

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор
Южного федерального университета
д.э.н., профессор


М.В. Сероштан

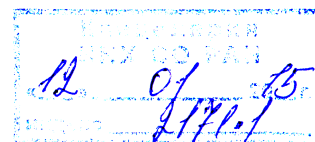
«25» декабря 2014 г.

Отзыв

ведущей организации – федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» о диссертационной работе **Виноградовой Екатерины Александровны** «Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов меди, цинка и кадмия с 4-(1H-пиразол-1-ил) пиримидинами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия

В последние годы бурно развивающимся направлением координационной химии является получение и исследование комплексов металлов с органическими лигандами, обладающими такими функциональными свойствами, как фото- и электролюминесценция.

Одной из главных проблем современной органической оптоэлектроники является создание сверхтонких полихромных систем отображения информации, а также разработка потенциально высокоэкономичных твердотельных источников освещения большой площади. Ключевым элементом в этих изделиях являются органические светоизлучающие диоды - organic light emitting diodes (OLED). В качестве активных слоев в таких устройствах



перспективным является использование хелатных комплексов d-металлов, вследствие их синтетической доступности, большого разнообразия, интересных фотохимических свойств и относительно низкой стоимости лигандов и солей металлов.

Диссертационная работа Виноградовой К.А., посвященная синтезу, изучению строения комплексов меди(I, II), цинка(II) и кадмия(II) с сравнительно мало изученным классом пиразолилпиримидиновых лигандов, в частности с производными 4-(1H-пиразол-1-ил)пиримидина, является безусловно важной и актуальной.

Тематика работы соответствует специальности 02.00.01-неорганическая химия.

В структурном отношении диссертационная работа Виноградовой К.А. включает 165 страниц, содержит 198 рисунков, 16 схем, 18 таблиц. Состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, насчитывающего 188 ссылок.

Во введении, в соответствии с требованиями, предъявляемыми к рукописи диссертации, автор раскрывает актуальность, цели и задачи исследования, формулирует научную новизну, практическую значимость работы и положения, которые выносятся на защиту.

Первая глава представляет собой хорошо структурированный обзор литературных данных по синтезу, люминесцентным свойствам комплексных соединений меди(I), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с пиразолилпиримидиновыми и пиразолилпиримидиновыми лигандами. Исходя из анализа литературы, автор приходит к заключению, что комплексы переходных металлов с пиразолилпиримидинами обладают каталитической и биологической, магнитной активностью, демонстрируют долгоживущую люминесценцию с высокими квантовыми выходами.

Отмечается, что комплексы с 4-(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами являются наименее изученным классом соединений, а люминесцентные

свойства комплексов Cu(I) и Zn(II) в литературе вообще не описаны. Это и обусловило выбор объектов исследования диссертационной работы.

Поскольку основная направленность диссертации – изучение люминесцентных свойств комплексов меди, цинка и кадмия, на наш взгляд рассмотренный на страницах 19-20 механизм фотолюминесценции комплексов Zn(II) Cd(II) описан очень сжато и его следовало бы расширить (всего 13 строк).

В экспериментальной части (глава 2) приведены методики синтеза комплексов Cu(II), Cu(I), Cu(I, II), Zn(II), Cd(II), РСА данные этих соединений, методы характеристики комплексов: РСА, ЭПР, РФА, магнитные измерения и методы исследования эмиссионных свойств в поликристаллическом состоянии и в растворе хлористого метилена.

Третья глава диссертации Виноградовой К.А. посвящена результатам исследования и их обсуждению.

Вначале автор обосновывает выбор лигандов для обладающих люминесценцией комплексов в первую очередь наличием в структуре пиримидинового фрагмента, являющегося природным флуорофором, а также пиразольных и фенильных группировок. В этом разделе строение используемых лигандов установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Взаимодействием 4-(3,5-дифенил-1Н-пиразол-1-ил)-6-замещенных (пиперидин, морфолин, фенкоси-) пиридинов с хлоридами, бромидами, йодидами, тетрафторборатами и тиоцианатами меди(II) при мольном соотношении компонентов 1:1 или 1:2 получены моно- и бис-хелатные моноядерные комплексы, строение которых доказано методом РСА.

С CuI при мольном соотношении 1:1 получены двухядерные комплексы состава $Cu_2(L^n)_2I_2$. Двухядерное строение за счет мостиковой функции йодид-иона надежно доказано методом РСА. В полученных комплексных соединениях молекулы L^n координируются к атомам меди бидентатно-циклическим способом атомом N^3 пиримидинового типа и атомом N^2 пиразольного цикла.

Подробно охарактеризованы ИК-спектры комплексов.

Эффективные магнитные моменты комплексов меди (II) порядка 1.80 М.Б. близки к чисто спиновому значению.

Для серии комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ проведены детальные фотохимические исследования – определены квантовые выходы, времена жизни и константы скорости излучательных и безызлучательных (k_{nr}) переходов из возбужденных состояний. В ряду $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ величина квантового выхода ϕ увеличивается и составляет 1.7%, 6,3 % и 24 % соответственно. В этом же ряду возрастает константа скорости излучательных и уменьшается константа скорости безызлучательных процессов. Из анализа рентгеноструктурных и спектроскопических данных делается вывод о том, что более симметричное строение координационного узла приводит к уменьшению k_{nr} , увеличению времен жизни возбужденных состояний и соответственно квантовых выходов ФЛ.

Комплексы Cu(I) обладают фотолюминесценцией и излучают в желтой области спектра ($\lambda_{\text{фл}}$ 570-580 см^{-1}) (исходные лиганды имеют голубое свечение). Во всех комплексах наблюдается однотипная зависимость интенсивности ФЛ от галогенид-иона и возрастает в ряду $[\text{CuL}^n\text{Cl}] < [\text{CuL}^n\text{Br}] < [\text{Cu}_2(\text{L}^n)_2\text{I}_2]$ и $[\text{CuL}^n(\text{PPh}_3)\text{Cl}] < [\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Br}] < [\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$.

Интенсивность ФЛ двудерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ превосходит ФЛ одностерного комплекса $[\text{CuL}^2\text{I}]$ и также возрастает при переходе от двустерных $[\text{Cu}_2(\text{L}^n)_2\text{I}_2]$ к разнотерными $[\text{CuL}^n(\text{PPh}_3)\text{I}]$.

Введением в положения 6 пиримидинового фрагмента фенокси- или 2-гидроксибензильных групп получены соединения L^4 и L^5 и комплексы меди(I) на их основе $[\text{Cu}(\text{HL}^n)_2\text{I}_2]$ $[\text{Cu}(\text{HL}^n)_2(\text{PPh}_3)\text{I}]$, строение которых установлено методом РСА. В комплексе с L^4 гидрокси- группа согласно данным РСА не координирует к металлу.

Изучены ФЛ свойства этих комплексов. Комплексы меди(I) с HL^4 обладают фосфоресценцией в оранжевой области спектра. Квантовые выходы ФЛ этих комплексов превышают на два порядка квантовые выходы для HL^4 и составляют 10-15%.

Замена фенильных групп на метильные в пиразольном цикле HL^4 , HL^5 , как показано в работе, приводит к резкому уменьшению ф комплексов $Cu(I)$.

Один из разделов посвящен синтезу и изучению строения смешанновалентных комплексов меди(I, II). Структура этих комплексов так же установлена методом РСА.

Методом непосредственного взаимодействия галогенидов $Zn(II)$ и $Cd(II)$ с 4-(1Н-пиразол-1-ил)пиримидином получены комплексы этих металлов. Методом РСА показано, что во всех комплексах молекулы лигандов координируются к атому металла бидентатно-циклическим способом. В комплексах в зависимости от стехиометрии $M:L$ образуются искаженно-тетраэдрические или искаженно-октаэдрические структуры. Комплексы проявляют яркую синюю люминесценцию. Интенсивность ФЛ комплексов $Zn(II)$ превосходит ФЛ аналогичных комплексов $Cd(II)$.

Интенсивность ФЛ возрастает в ряду: $[CdL'Cl_2] < [ZnL'Cl_2] < [Cd(L')_2Cl_2] < [Cd(L')_2Cl_2]$ и так же зависит от галогенид-иона: $[ZnL'I_2] < [ZnL'Br_2] < [ZnL'Cl_2]$.

Необычная для комплексов цинка (II) красная люминесценция наблюдается для $[Zn(HL^4)Cl_2]$ ($\lambda_{фл}=611$ нм) с 2-гидроксифенильным заместителем в положении 6 пиримидинового фрагмента.

На наш взгляд, для рассмотренных выше комплексов $Zn(II)$ и $Cd(II)$ следовало бы провести более детальные фотофизические исследования или хотя бы определить квантовые выходы ФЛ.

Проведенный в работе комплексный подробный анализ строения полученных соединений различными методами (строение 40 комплексов и 5 лигандов установлено методом РСА) обуславливает достоверность всех полученных результатов.

В ходе проведенного исследования, интерпретации полученных результатов Виноградова К.А. показала себя высокопрофессиональным химиком, способным ставить и решать сложные научные задачи.

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако необходимо обозначить некоторые вопросы и пожелания, возникшие при ознакомлении с работой.

- В экспериментальной части следовало бы привести методики синтеза лигандов или соответствующие ссылки на их получение;

- Следовало бы однотипные методики синтеза комплексных соединений объединить в одну общую методику;

- Очень важной характеристикой комплексов при использовании их в качестве эмиссионных слоев в OLED-устройствах является их термическая устойчивость. Ни в экспериментальной части, ни при обсуждении результатов работы такие сведения не приводятся;

- Для идентификации лигандов, комплексов меди(I), цинка(II), кадмия(II) следовало бы привести ^1H ЯМР спектры. Метод ЯМР спектроскопии почему то в работе не используется.

- В структурах соединений HL^4 и HL^5 и комплексов $[\text{Cu}_2(\text{HL}^4)_2\text{I}_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2\text{I}_2]$, $[\text{Cu}(\text{HL}^4)(\text{PPh}_3)\text{I}] \cdot \text{MeCN}$ и $[\text{Cu}(\text{HL}^5)(\text{PPh}_3)\text{I}]$ наблюдается короткая водородная связь $\text{OH} \dots \text{N}$. В тексте диссертации не сказано, как она проявляется в ИК-спектрах.

- В тексте диссертации и в автореферате неоднократно отмечается рост интенсивности фотолюминесценции в ряду «хлорид-бромид-иодид» для галогенидных комплексов меди(I) и обсуждаются его возможные причины. Вместе с тем, для серии галогенидных комплексов Zn(II) с лигандом L^1 – $[\text{ZnL}^1\text{Cl}_2]$, $[\text{ZnL}^1\text{Br}_2]$, $[\text{ZnL}^1\text{I}_2]$ – была обнаружена обратная зависимость интенсивности фотолюминесценции от галогенид-иона – интенсивность возрастает в ряду «иодид-бромид-хлорид». В отличие от серии комплексов меди(I), причины этого никак не обсуждаются в работе.

- Для серии комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ были получены данные о временах жизни возбуждённых состояний, константах скорости излучательных и безызлучательных переходов из возбуждённых состояний (k_r и k_{nr}) и квантовых выходах. В ряду $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$,

$[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ наблюдается уменьшение k_{nr} и рост k_r , оба этих фактора влияют на увеличение квантового выхода в этом ряду комплексов. Автор обсуждает возможные причины уменьшения k_{nr} (степень искажения координационного узла, уменьшение колебательных частот в комплексах), но при этом никак не комментируется второй фактор – возрастание k_r в этом ряду.

Вышеуказанные замечания носят частный характер и не влияют на общее хорошее впечатление о работе и на существе и значимости полученных соискателем результатов никак не сказываются.

Автореферат данной диссертации точно отражает ее существо и соответствует содержанию самой диссертации.

Практическая значимость работы безусловна и обусловлена предложенными подходами к синтезу комплексов меди(I), цинка(II) и кадмия(II), а так же предложенным подходом к улучшению эмиссионных свойств комплексов цинка (II).

Результаты диссертации очень хорошо освещены в научной печати: в числе публикаций 5 статей в авторитетных зарубежных журналах с весьма высокими импакт-факторами. В этих публикациях, без сомнения, отражено основное содержание диссертации.

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы в научных центрах, работающих в области синтеза, фотохимии координационных соединений металлов: МГУ (г. Москва), СПбГУ (г. Санкт-Петербург), НИИ физической и органической химии ЮФУ (г. Ростов-на-Дону), Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва), Институте металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород), Институте металлорганической и физической химии им. А.Е. Арбузова (г. Казань), ИНЭОС РАН (г. Москва) и других организациях и учреждениях.

Основная часть работы была хорошо апробирована и представлена на ряде Международных и Всероссийских конференций.

Рецензируемая работа соответствует п. 9 Положения «О присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, является значимым научным исследованием, отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Виноградова Катерина Александровна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.**

Отзыв на диссертационную работу Виноградовой К.А. составлен заведующим отделом химии координационных соединений НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, доцентом, кандидатом хим. наук Анатолием Сергеевичем Бурловым (344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ ФОХ ЮФУ, E-mail: anatoly.burlov@yandex.ru, Тел. 8(863) 2434776).

Отзыв обсужден и утвержден на заседании отдела химии координационных соединений НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета (протокол № 603.05/03 от 24 декабря 2014 г.)

Зав. отделом химии координационных соединений

НИИ Физической и органической химии

Южного федерального университета

главный научный сотрудник, доцент,

кандидат хим. наук



А.С. Бурлов

