

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Даяновой Ирины Ришатовны «Люминесцентные комплексы 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с переходными металлами подгруппы меди», представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

В последние несколько десятилетий синтез, изучение структуры и свойств комплексов переходных металлов с органическими лигандами, обладающих люминесцентными свойствами, вызывают значительный интерес, вызванный возможностью создания на их основе практически полезных материалов и устройств, в частности, органических светоэмиссионных устройств (OLED), люминесцентных сенсоров различного назначения и т.д., причем многие такие материалы и приборы уже находят реальное применение. Среди соединений различных групп переходных металлов, и особенно комплексов благородных металлов 18 группы периодической системы, комплексы металлов подгруппы меди привлекательны сравнительно невысокой стоимостью и большей доступностью, так и меньшей токсичностью и относительной экологичностью. Но главное -они обладают уникальными фотофизическими свойствами. Комплексы меди(I) и золота(I) демонстрируют интенсивную люминесценцию и способность к люминесцентному отклику на внешние факторы, в частности, благодаря лабильным связям металл-металл, ответственным за металлофильные взаимодействия и гибко реагирующими даже на небольшие изменения в структуре комплекса за счет внешних воздействий. Этим обусловлен интенсивный интерес к дизайну и исследованию комплексов данных металлов с разнообразными лигандами, в частности моно- и полифосфинами, содержащими хромофорные ароматические и гетероароматические фрагменты. Как правило, в качестве лигандов выступают фосфины с относительно гибкой структурой, тогда как сравнительно редко используются структурно-жесткие би- и полидентатные лиганды, либо лиганды с ограниченной подвижностью, способные предорганизовать структуру ядра комплекса. Поэтому в качестве лигандов для получения комплексов металлов подгруппы меди безусловно **актуальным** является предлагаемое в данной работе применение достаточно структурно-

жестких циклических дифосфинов – 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, содержащих периферийные пиридилэтильные и тиенилэтильные группы. В этих лигандах, сочетающих два фосфиновых донорных центра, включенных в сравнительно конформационно-жесткую циклическую систему, и подвижные периферийные фрагменты с дополнительными донорными центрами, создается баланс между жесткостью и подвижностью, что расширяет координационные возможности и доступные типы структур комплексов, а также возможности металлофильных взаимодействий, и в целом создает предпосылки для создания комплексов с необычными фотофизическими свойствами.

Диссертационная работа И.Р. Даяновой имеет традиционное строение, изложена на 173 страницах, включающих введение, литературный обзор, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, в конце работы представлено заключение, результаты и выводы, список сокращений и список литературы, включающий 150 ссылок, и приложение на 1 странице.

В литературном обзоре рассмотрены моно-, би- и полиядерные комплексы Cu(I) и Au(I) на основе различных би- и полидентатных лигандов, содержащих атомы азота и фосфора. Описаны методы их синтеза, строение, а также фотофизические свойства.

В обсуждении результатов представлены несколько разделов, которые посвящены синтезу и изучению структурных особенностей новых 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, синтезу новых комплексов Cu(I) и Au(I) на основе полученных лигандов, и изучение их фотофизических свойств.

Представленные результаты обладают **научной новизной, теоретической и практической значимостью**. Так, впервые синтезированы новые 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны, содержащие 2-(пиридин-2'-ил)этильные и 2-(тиофен-2'-ил)этильные заместители при атомах фосфора, причем впервые обнаружено, что наряду с типичными изомерами данных гетероциклов, имеющими *син*-ориентацию НЭП фосфора (*цис*-изомеры), в значительных количествах образуются изомеры с *анти*-ориентацией данных НЭП (*транс*-изомеры).

Впервые выявлены и проанализированы структурные отличия *цис*-изомеров N,N-диарил- и N,N-добензилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, определяющие их координационные свойства по отношению к ионам Cu(I) и Au(I).

Впервые синтезированы люминесцентные нейтральные и катионные биядерные комплексы галогенидов золота(I) с Р-пиридилэтил- и Р-тиенилэтилсодержащими 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, координирующими ионы золота по мостиковому μ^2 -Р-типу. Указанные комплексы люминесцируют в области 435-573 нм, причем нейтральные комплексы состава $L(AuCl)_2$ ($L = 1,5$ -диаза-3,7-дифосфациклооктан) демонстрируют люминесцентный отклик на молекулы растворителя,

Впервые синтезированы люминесцентные моно- и полиядерные комплексы иодида и тетрафторбората меди(I) с Р-пиридилэтил- и Р-тиенилэтилсодержащими 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами. Лиганды, содержащие тиенилэтильные заместители при атомах фосфора, образуют только моноядерные комплексы с Р,Р-хелатной координацией дифосфинового лиганда. Лиганды, содержащие пиридилэтильные группы, обладают значительно более широкими координационными возможностями и образуют как моноядерные, так и полиядерные комплексы, стабилизированные за счет вовлечения в координацию атомов азота периферийных пиридилных заместителей. Полученные комплексы $Cu(I)$ проявляют люминесценцию в синей и зеленой области спектра при 410-570 нм.

Впервые показана способность катионных и нейтральных комплексов состава $L_2M_2X_2$ (где $M = Cu, Au$; $X = Cl, I$) на основе Р-пиридилэтилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов выступать в качестве металлолигандов для синтеза новых гомо- и гетерометаллических гексаядерных комплексов, включающих две молекулы лиганда и два MCu_2I_3 ядра, причем металлгалогенидное ядро данной структуры обнаружено впервые. Показано, что гексаядерные комплексы меди(I) могут быть получены и непосредственно из соответствующих лигандов при соотношении металл-лиганд 3: 1. Гексаядерные комплексы меди(I) проявляют люминесценцию в области 462-528 нм. Для гексаядерных комплексов меди(I) на основе 1,5-бис(арил)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов обнаружен переход из одной кристаллической фазы в другую, связанный с потерей молекул растворителя, ведущий к изменению люминесценции. Наблюдаемое термически зависимое перераспределение двух полос эмиссии с максимумами при 465-466 и 610-615 нм является причиной белой люминесценции при комнатной температуре.

Практическая значимость работы заключается в разработке методов синтеза новых би- и тетрадентатных циклических бисфосфиновых лигандов – функционализированных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, и их моно-, би- и полиядерных комплексов с солями золота(I) и меди(I). Полученные комплексы проявляют фосфоресценцию в синем и зеленом диапазоне; в случае биядерных монолигандных комплексов золота показаны перспективы их использования в качестве люминесцентных сенсоров малых органических молекул, тогда как полиядерные комплексы меди(I), проявляющие двухполосную эмиссию с термически зависимым нелинейным перераспределением интенсивности полос, имеют перспективы использования в качестве молекулярных термометров.

Автором была проведена очень большая и кропотливая синтетическая работа. Следует отметить, что значительную ценность может представлять разработка и оптимизация методов синтеза не только многочисленных конечных соединений (лигандов и комплексов), но и промежуточных, в частности неизвестных ранее О,О-диэтил-тиенилэтилфосфоната и тиенилэтилфосфина. Структура всех выделенных соединений надежно доказана комплексом физических методов, во многих случаях установлена методом РСА (как монокристалльного, так и порошкового в случае необходимости подтверждения однородности образцов либо изучения фазовых переходов) и тщательно исследована. Кроме того, в ряде случаев структуру удалось надежно установить даже для соединений, которые не были выделены, в частности для *транс*-изомеров 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов. Фотофизические свойства полученных комплексов тщательно изучены экспериментально и интерпретированы с помощью квантово-химических расчетов, причем удалось исследовать тонкие изменения люминесцентных свойств полученных комплексов в результате фазовых переходов. Таким образом, **достоверность** полученных результатов и **обоснованность** выводов не вызывают сомнения.

Работа в целом хорошо написана, но тем не менее к ней имеются небольшие замечания, причем некоторые носят технический характер:

- 1) В работе не указано, по какой причине в работе не получены и не изучены свойства комплексов серебра с выбранными лигандами. Между

тем, в литературе, в том числе процитированной в литературном обзоре такие примеры есть (№№ 25, 86, 94 и др.).

- 2) Из таблицы 1 (стр. 68) и из экспериментальной части не вполне понятно, относятся ли приведенные в ней и в соответствующих методиках выходы 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов к смеси их изомеров (что более вероятно), либо к выделенному основному изомеру. Следовало бы четко указать это в пояснении к таблице или в тексте. Не обсуждены возможные причины разных соотношений получаемых количеств изомеров от 1:1 для соединения 17 до 10:1 для соединения 11, какие факторы могут их изменить.
- 3) В работе не обсуждается возможность использовать донорные возможности НЭП атомов азота центрального кольца лигандов. Возможно ли с их использованием многообразить архитектуру комплексов, добиться новых свойств?

- 4) Встречаются несоответствия нумерации соединений в тексте и в схемах:

Стр.76: имеется сбой в нумерации соединений, в одной и той же фразе сказано, что из лигандов **7, 10, 11, 15, 18, 19** получены комплексы **18-23** (в реальности это комплексы **21-26**). Стр.81: имеются несоответствия между текстом и нумерацией соединений на схеме 5 (хотя в общей таблице на следующей схеме 6 номера соединений приведены правильно).

- 5) Во многих случаях (даже во введении диссертации) тиенильная группа называется то тиенильной, то тиофенильной.

Есть несколько замечаний, которые являются скорее пожеланиями для дальнейшей работы. Во-первых, большой интерес представляло бы выделение необычного *транс*-изомера какого-либо 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана – если не в виде самого дифосфина, то в виде производных (оксида либо сульфида). Это не входило в основные задачи работы, но такие лиганды тоже могли бы стать новой и необычной платформой для синтеза металлокомплексов с потенциально ценными свойствами. Во-вторых, Синтезированные комплексы имеют ограниченную растворимость (главным образом, ДМСО и ДМФА). В свете перспективности «зеленой» химии рекомендую рассмотреть возможность перевода

их в водную фазу с использованием микрогетерогенных систем на основе ПАВ или водорастворимых полимеров.

Все приведенные замечания не носят существенного характера и не снижают ценности работы.

Автореферат диссертации соответствует ее содержанию. По результатам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, входящих в перечень, рекомендуемый ВАК и 6 тезисов докладов. Работа апробирована на российских и международных научных конференциях.

На основании вышеизложенного можно заключить, что по своей актуальности, новизне, объему и достигнутым результатам диссертационная работа работу Даяновой Ирины Ришатовны «Люминесцентные комплексы 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с переходными металлами подгруппы меди» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена проблема создания новых люминесцентных комплексов на основе циклических дифосфиновых лигандов, имеющая существенное значение для химии элементоорганических соединений. Работа отвечает требованиям, установленным в разделе II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, а ее автор Даянова Ирина Ришатовна заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент

Доктор химических наук (02.00.01 – Неорганическая химия),
заведующий кафедрой неорганической химии
Химического института им. А.М. Бутлерова
Казанского федерального университета

Амиров Рустэм Рафаэлевич
11.01.2022

420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Телефон: +7(843)2337145
e-mail: Rustem.Amirov@kpfu.ru