

О Т З Ы В

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

Последнее десятилетие комплексы металлов подгруппы меди привлекают огромное внимание как перспективные люминесцентные материалы, выгодно отличающиеся богатым структурным разнообразием и способностью проявлять высокоэффективную фосфоресценцию или термически-активированную флуоресценцию (TADF) в широком спектральном диапазоне (410–900 нм). Кроме того, эти соединения способны к обратимому изменению своих эмиссионных характеристик при внешних воздействиях (температура, давление, летучие органические соединения), что делает их перспективными сенсорами и “умными” материалами. В этой связи дизайн новых структурно-оригинальных комплексов Cu(I), Ag(I) и Au(I) является актуальной задачей современной химии.

Именно в русле этой тематики и выполнено данное диссертационное исследование, продолжающее блестящую серию работ казанской химической школы по синтезу и изучению циклических аминометилфосфинов. Целью этой работы было получение люминесцентных комплексов Cu(I) и Au(I) на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с гетероарилэтильными заместителями при атомах фосфора. Рукопись изложена на 173 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения собственных результатов, экспериментальной части и списка литературы (150 источников). Во введении дана общая характеристика работы, сформулирована ее цель и задачи, обоснована научная новизна и практическая значимость. Отличным вступлением в тему исследований является литературный обзор, дающий читателю информацию о синтезе, строении и люминесцентных свойствах известных комплексов меди(I) и золота(I) с полидентатными фосфиновыми лигандами.

В соответствии с поставленной целью, диссертантом были синтезированы новые 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктананы, содержащие 2-PyCH₂CH₂ и 2-ThCH₂CH₂ заместители при атомах фосфора. Впервые проанализированы и выявлены структурные отличия в ряду N,N-диарил- и N,N-дибензилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, определяющие их координационные свойства по отношению к ионам Cu(I) и Au(I). Синтезированные 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктананы были систематически изучены в реакциях с солями Cu(I) и Au(I) и на этой основе синтезировано большое семейство гомо- и гетерометаллических комплексов Cu(I), Au(I) и Cu(I)-Au(I). Так, в реакциях с Au(tht)Cl

получены нейтральные и катионные биядерные комплексы золота(I), проявляющие фосфоресценцию в области 435–573 нм. Для нейтральных комплексов $L(AuCl)_2$ [$L = 1,5$ -ди(*p*-толил)-3,7-бис(пиридин-2-илэтил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан] обнаружен выраженный отклик люминесценции на молекулы растворителя. Синтезированные на основе указанных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов моно- и полиядерные комплексы $Cu(I)$ проявили люминесценцию в синей и зеленой области спектра ($\lambda_{\text{макс.}} = 410\text{--}570$ нм), обусловленную электронными переходами с переносом заряда с металла на лиганд. Катионные и нейтральные комплексы состава $L_2M_2X_2$ (где $M = Cu, Au, X = Cl, I$) на основе *P*-пиридилсодержащих лигандов L были использованы в качестве металлолигандов для синтеза новых гомо- и гетерометаллических комплексов с двумя ранее неизвестными MCu_2I_3 структурными фрагментами. Для гексаядерных комплексов $Cu(I)$ 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 растворителя, ведущий к изменению люминесценции. Наблюдаемое термически зависимое перераспределение двух полос эмиссии с максимумами при 465–466 и 610–615 нм является причиной появления белой люминесценции при комнатной температуре.

Перечисленные достижения соискателя составляют предмет научной новизны работы. Ее практическая сторона состоит в разработке новых методик синтеза перспективных полидентатных лигандов и комплексов на их основе. Кроме того, полиядерные комплексы меди(I), проявляющие двойную эмиссию с суммарным белым излучением, представляют интерес для специалистов в области материаловедения.

Сама рукопись изложена грамотным химическим “языком”, что свидетельствует о высокой квалификационной подготовке соискателя. При знакомстве с работой у меня возникло несколько незначительных замечаний и вопросов:

1. На Схеме 15 литературного обзора неверно отображена структура одного из лигандов.
2. На с. 119 диссертации отмечается, что “Энергетическая щель между высокоэнергетическими и низкоэнергетическими триплетными возбужденными состояниями комплексов **47a** и **48a** оказалась более 5000 см^{-1} ”, при этом, однако, не указывается, как была определена эта величина.
3. Рассматривалась ли термически-активированная замедленная флуоресценция (TADF) как возможный механизм люминесценции комплексов **44–46** при комнатной температуре?

4. Величины Стоксовых сдвигов соискателем приведены в нанометрах, а не в обратных сантиметрах (что более информативно ввиду нелинейной зависимости энергии фотона от длины волны).
5. Квантовые выходы фотолюминесценции синтезированных соединений желательно бы приводить с указанием длины волны возбуждающего света, использованного для измерений.
6. В тексте работы встречаются стилистически-неверные или некорректные выражения, например: “твёрдофазные спектры”, “твёрдотельные спектры”, “спад времени жизни” (с. 115), “Красная линия соответствует наилучшей посадке” (рис. 38), “триплетная структура” (с. 123), “Кластер-центрированное переходное состояние” (с. 121), “(магнета)” (рис. 12).

Перечисленные замечания, однако, никак не влияют на общее положительное впечатление о диссертации. Все ее положения и выводы полностью обоснованы и не противоречат общехимическим знаниям и представлениям. Особо хочется отметить большой объем и мультидисциплинарность выполненной работы, удачно организованной на стыке элементоорганической и координационной химии, а также фотофизики. Большого одобрения заслуживает также систематическое использование соискателем методов квантовой химии для интерпретации природы наблюдаемой фотолюминесценции. Достоверность результатов не подлежит сомнению: все они получены с использованием современных физических и физико-химических методов исследования.

По результатам исследования опубликовано 6 статей в ведущих международных журналах, что служит убедительным подтверждением высокого качества работы И.Р. Даяновой. Помимо журнальных публикаций, материалы диссертации были многократно апробированы и на конференциях международного уровня. Автореферат диссертации полно и адекватно отражает ее основное содержание.

Таким образом, рассматриваемая диссертационная работа полностью удовлетворяет требованиям пп. 9–11,13,14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года, а соискатель, Даянова И.Р., достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент – главный научный сотрудник лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук, доктор химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений