

Отзыв на автореферат диссертации

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

Создание практически значимых объектов и материалов в области фотохимии, органической оптоэлектроники, включая разработку органических свето-эмиссионных устройств (OLED) и люминесцентных сенсоров технологического или биомедицинского применения, напрямую зависит от дизайна люминесцентных комплексов переходных металлов, содержащих органические лиганды. Диссертационная работа Даяновой И.Р., посвященная получению люминесцентных комплексов Cu (I) и Au (I) на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с гетероарилэтильными заместителями при атомах фосфора, выполнена именно в этой актуальной области.

Работа обладает **научной новизной, теоретической и практической значимостью**. Среди полученных результатов можно выделить следующие.

Даянова И.Р. **впервые** синтезировала среднециклические дифосфины – 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктананы, содержащие 2-(пиридин-2'-ил)этильные и 2-(тиофен-2'-ил)этильные заместители при атомах фосфора; выявила и проанализировала структурные отличия *N,N*-диарил- и *N,N*-дибензилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, определяющие их координационные свойства по отношению к ионам меди (I) и золота (I).

Автор **впервые** синтезировала люминесцентные нейтральные и катионные биядерные комплексы золота(I) с *P*-этилпиридил- и *P*-этилтиенилсодержащими 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктананами, координирующими ионы золота по мостиковому μ_2 -*P*-типу и фосфоресцирующими в области 435-573 нм. Выявлен отклик люминесценции нейтральных комплексов состава $L(AuCl)_2$ ($L = 1,5$ -ди(*n*-толил)-3,7-бис(пиридин-2'-илэтил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан) на молекулы растворителя, обусловленный особенностями строения комплексов. **Впервые** синтезированы люминесцентные моно- и полиядерные комплексы меди (I) с *P*-этилпиридил- и *P*-этилтиенилсодержащими 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктананами. Лиганды, содержащие тиофенильные заместители при атомах фосфора, образуют только моноядерные комплексы с *P,P*-хелатной координацией дифосфинового лиганда, причем пиридилсодержащие лиганды обладают значительно более широкими координационными возможностями и способны стабилизировать полиядерное ядро комплекса за счет вовлечения в координацию атомов азота периферийных пиридилных заместителей. Полученные комплексы меди (I) проявляют люминесценцию в синей и зеленой области спектра при 410-570 нм, которая обусловлена электронными переходами с переносом заряда с металла на лиганд.

Автором разработан метод синтеза гексаядерных гомо- и гетерометаллических комплексов состава $L_2M_2X_2$ (где $M = Cu, Au, X = Cl, I$) на основе *P,P*-мостиковых биядерных металломакроциклических комплексов и иодида меди, структура которых обнаружена впервые. Гексаядерные комплексы меди (I) проявляют люминесценцию в области 462-528 нм, для 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 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.

К несомненным **достоинствам** работы следует отнести изучение структурных особенностей и свойств полученных соединений комплексом методов: спектроскопии ЯМР (^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) и ИК, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии, спектрофлуориметрии, что позволило получить интересные и достоверные результаты.

Диссертация выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, результаты работы широко представлены в печати: опубликовано 6 статей в рецензируемых изданиях, хорошо апробирована на Всероссийских и международных конференциях.

По автореферату диссертации имеются следующие вопросы и пожелания, не влияющие на общую положительную оценку работы.

1. Автор не указывает, какие методы были использованы для квантово-химических расчетов, и не конкретизирует полученные с их помощью данные (страницы 8 и 13).

2. Выводы 2 и 3 можно было бы объединить.

3. В тексте встречаются ошибки и неточности: правильно называть заместители *P-этилтиридил-* и *P-этилтиенил-* (например, страницы 4, 14, 16); в химической литературе – *иод*, не *йод*; на странице 8 речь идет, видимо, о сравнении *N-алкиларил-* и *N-арилзамещенных* соединений; на схеме 8 не указаны выходы соединений.

Считаю, что по актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования и практической значимости диссертационная работа соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, **Даянова Ирина Ришатовна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности **1.4.8. Химия элементоорганических соединений**.

Профессор кафедры физической химии
Химического института им. А.М. Бутлерова
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессор

Верещагина Яна Александровна
24.01.2022 г.

КФУ, ул. Кремлевская, 18, г. Казань, 420008. Тел. (843)2337606; e-mail: jveresch@kpfu.ru