

Отзыв ведущей организации на диссертацию
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

Дизайн люминесцентных комплексов переходных металлов - одна из наиболее популярных, стремительно развивающихся областей экспериментальной химии. Диссертационная работа Даяновой Ирины Ришатовны затрагивает ее важный раздел - синтетическую химию макроциклических фосфор-азотистых лигандов и комплексов переходных металлов на их основе. Несмотря на то, что эта тематика представлена в мировой литературе большим количеством статей и обзоров, исследования фосфор-азотистых лигандов и их комплексов идут с неослабевающими темпами и дают яркие результаты.

Комплексы переходных металлов с P,N-лигандами представляют большой интерес в плане их дальнейшего использования в качестве эмиттеров в органических свето-эмиссионных диодах и создании молекулярных сенсоров. Работа И.Р. Даяновой нацелена на поиск новых эффективных свето-эмиссионных систем, из чего и вытекает ее **несомненная актуальность**.

Работа И.Р. Даяновой обладает высокой **научной значимостью и новизной**, в ходе ее выполнения впервые получены новые полидентатные лиганды - 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны, содержащие пиридилэтильные заместители при атомах фосфора, и многочисленные нейтральные и катионные комплексы меди и золота на их основе. Особого внимания заслуживают уникальные гомо- и гетерометаллические гексаядерные комплексы, содержащие в своей структуре трехъядерные Cu_3I_3 и $AuCu_2I_3$ металл-галогенидные фрагменты. Некоторые из полученных комплексов обладают редкой белой двухполосной люминесценцией с высокими квантовыми выходами, достигающими 40%, которая обусловлена переходами с переносом заряда с металл-галогенидного ядра на лиганд. Высокая интенсивность эмиссии комплексов,

проявление белой люминесценции, а также температурная чувствительность относительной интенсивности двух полос несомненно делает перспективным **практическое применение** исследуемых комплексов.

Диссертационная работа И.Р. Даяновой имеет классическую структуру: она состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части, и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 173-х страницах машинописного текста, включает 41 рисунок, 11 схем и 16 таблиц.

Во **введении** диссертации обозначается актуальность выбранной темы исследования, цель и содержание поставленных задач, научная и практическая значимость полученных диссертантом результатов. Диссертационная работа представлена шестью статьями в международных реферируемых высокорейтинговых журналах (*Inorganic Chemistry*, *Polyhedron*, *Pure Appl. Chem.* и др.), и шестью тезисами докладов российских и международных конференций.

Первая глава диссертации, занимающая 56 из 173 страниц, представляет собой литературный обзор, в котором рассматриваются синтез, структура, и люминесцентные свойства комплексов Cu (I) и Au (I) с полидентатными P,N-лигандами. При написании литературного обзора автор не ставил перед собой цели исчерпывающего описания известных на сегодняшний день комплексов Cu (I) и Au (I) с P,N-лигандами, так как этим классам соединений посвящены достаточно много разноплановых публикаций. Небольшой литературный обзор достаточно полно и грамотно освещает современное состояние проблем в области синтеза и люминесцентных характеристик названных объектов. Приведенные автором в литобзоре сведения органически дополняются данными, полученными ранее в лаборатории фосфорорганических лигандов ИОФХ, что позволяет понять общую картину сложной и разносторонней химии указанных комплексов и перспективу применения их люминесцентных свойств.

Во **второй главе** диссертации (62 страницы) приведены основные результаты экспериментальных и теоретических исследований, и их обсуждение. Вторая глава включает шесть подразделов, посвященных исследованиям в области синтеза, доказательства строения комплексов Cu(I), Au(I) с замещенными 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами и изучению их люминесцентных свойств.

Описан детальный синтез 13-и новых фосфоразотистых лигандов на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, и 28 металлокомплексов, строение 14 из которых подтверждено рентгеноструктурным анализом. Метод ^1H и ^{31}P ЯМР использовался как для доказательства строения, так и для исследования поведения полученных макроциклов в растворах.

Все приводимые автором аргументы свидетельствуют о том, что диссертантом проведена кропотливая и глубокая синтетическая работа, в которой строение каждого из заявленных в диссертации веществ аргументировано подтверждается. Совокупность использованных диссертантом физических методов исследования не вызывает сомнений в **достоверности результатов**, изложенных в диссертации, и выводов, сформулированных на их основе.

Из замечаний по второй главе диссертации следует отметить употребление некоторых интересных выражений, таких как:

- ...недорогие доступные ионы меди и золота (с. 3)
- ...полиядерное ядро (с. 6)
- ...различные координационные структуры (с. 33)
- ...флуоресценция в темно-красной области (с. 43)
- ... делокализованы с π -системой (с. 65)
- ... более сильнополюное положение сигнала (с. 67)
- ... протоны ...выписываются в виде двух мультиплетов (с. 81)
- ... В комплексах..., выращенных из ацетонитрила (с. 96).

На стр. 80 автор пишет: «Важно отметить, что проведение реакции в дихлорметане сопровождается образованием неразделимой смеси неидентифицированных продуктов. Вероятно, быстрая кристаллизация комплексов **27-32** из ацетона способствует смещению равновесия сторону образования только одного катионного комплекса».

К описанию этого интересного наблюдения можно добавить то, что хлористый метилен способствует, очевидно, быстрой пирамидальной инверсии конфигурации атома фосфора. Здесь были бы полезны низкотемпературные исследования ЯМР. Изучению механизма такого влияния дихлорметана, на наш взгляд, имеет смысл посвятить отдельное исследование.

С. 85, рис 11. Максимумы возбуждения и эмиссии на рисунке имеют одинаковую интенсивность. В тексте диссертации не сказано при каких длинах волн проводилось возбуждение. Изучались ли спектры возбуждения флуоресценции (зависимость интенсивности излучения в максимуме испускания флуорофора от длины волны возбуждающего света)?

С. 87. В комментарии к стр. 80, было отмечено, что дихлорметан способствует пирамидальной инверсии атома фосфора. Если это действительно так, то перекристаллизация образца 22, побывавшего в хлористом метиле, из других растворителей будет уже не совсем чистым экспериментом. Не случайно спектр эмиссии образца 22, побывавшего в хлористом метиле демонстрирует самую широкую и несимметричную полосу (рис. 12 на стр. 86). "Высокая степень кристалличности" говорит о том, что образец все же не однороден.

С. 90. На рис 16 приведены оптимизированные структуры синглетного и триплетного состояний комплекса **34**. Однако не говорится об энергетических различиях этих состояний, что было бы важно для выводов.

В третьей главе диссертационной работы (изложена на 23 страницах) приводятся методики проведения экспериментов, разработанные лично автором, и физико-химические константы синтезированных веществ. Экспериментальная часть диссертационной работы написана подробно и не позволяет усомниться в достоверности выводов автора. **Однако**, следует отметить, что при описании спектральных характеристик автор практически не использует данные ИК-спектроскопии, которые, в сумме, могли бы дать дополнительную информацию о продуктах. Отсутствуют также кристаллографические данные, по которым можно судить о качестве рентгеноструктурного эксперимента.

Выводы и результаты работы, сформулированные на основании материала второй и третьей глав вполне обоснованны.

Список литературы, состоящий из **150** наименований, оформлен по правилам ГОСТа, предъявляемым к квалификационным работам.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают научной значимости и практической ценности полученных автором результатов. В диссертации Даяновой Ирины Ришатовны содержится совокупность новых научных результатов и положений, выдвигаемых автором для публичной защиты, которые можно квалифицировать как решение актуальной задачи, имеющей существенное значение для органической химии и химии элементоорганических соединений.

Результаты диссертационной работы могут быть полезны для организаций, работающих в области химии элементоорганических соединений: ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Южный федеральный университет.

Диссертационная работа И.Р. Даяновой **соответствует** специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений. Следует особо отметить, что диссертационная работа И.Р. Даяновой прошла серьезную апробацию, ее результаты неоднократно обсуждались на конференциях самого высокого уровня. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности диссертационная работа удовлетворяет требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК России, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Даянова Ирина Ришатовна, достойна присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Отзыв обсужден на семинаре в секторе фосфорорганических соединений ИМХ РАН и утвержден на заседании Ученого совета ИМХ РАН (протокол № 1 от 11 января 2022 года).

Ведущий научный сотрудник ИМХ РАН,
Руководитель сектора фосфорорганических соединений ИМХ РАН,
доктор химических наук
(02.00.08 – Химия элементоорганических соединений)

Александр Николаевич Корнев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603950, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.
Эл. почта: akornev@iomc.ras.ru