

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации

Галимовой Миляуши Фанисовны

### «ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ АРСИНОВЫХ ЛИГАНДОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПОДГРУППЫ МЕДИ»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Дизайн лигандов, направленный на последующее создание новых комплексных соединений для конструирования молекулярных эмиттеров, обладающих заданными характеристиками, является актуальной фундаментальной задачей, с одной стороны. С другой стороны, решение этой задачи представляет собой непосредственный вклад в создание предпосылок для разработки новых технологий в области управления светом. Сегодня вряд ли можно переоценить эту область знаний, включающую в себя разработки органической, элементоорганической и неорганической химии, физики и фотоники, поскольку список технологически значимых применений триплетных молекулярных эмиттеров включает в себя несколько десятков пунктов от визуализации молекулярных объектов различного генеза до сенсорики, фотокатализа, генерации излучения с заданными характеристиками и проч.

Арсиновые лиганды, несущие ароматические или гетероароматические хромофорные фрагменты, являются относительно новыми объектами в дизайне люминесцентных комплексов переходных металлов и составляют конкуренцию классическим фосфиновым лигандам, благодаря тому, что уровень развития современной элементоорганической химии позволяет управлять стереохимическими и электронными свойствами этих соединений и подстраивать их структуру и свойства под конкретную задачу.

Работа Галимовой М.Ф. направлена на разработку методов направленного синтеза феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов с различными (гетеро)арильными заместителями при атоме мышьяка и синтез люминесцентных комплексов металлов подгруппы меди M(I) (M = Cu, Ag, Au) на их основе. В результате проведенных исследований были разработаны методы синтеза новых феноксарсинов с различными азот-гетерофункциональными заместителями при атомах мышьяка и однозначно установлена структура полученных 10-(арил)феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов в растворе и в твердой фазе. Показано, что люминесцентные свойства феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов существенным образом зависят от природы второго гетероатома в составе молекулы.

На основе вновь полученных циклических арсиновых соединений в качестве лигандов, синтезирован внушительный набор комплексов металлов подгруппы меди. Показано, что состав и пространственное строение полученных комплексных соединений зависит от природы металла, стереохимических свойств арсинов, стехиометрии реакционной смеси. Показано, что люминесцентные свойства полученных комплексов зависят от природы металлоцентра, состава металлофрагмента и способа координации циклических арсиновых лигандов. При этом все эти параметры являются взаимозависимыми. Все вновь полученные соединения полностью охарактеризованы комплексом современных спектральных методов (масс-спектрометрия, поляядерная спектроскопия ЯМР), молекулярная структура некоторых соединений в твердой фазе

подтверждена методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА) и полностью подтверждает описание структуры и строения аналогов, сделанные на основании спектральных данных. Фотофизические характеристики полученных соединений исследованы преимущественно в твердой фазе. Для полученных молекулярных эмиттеров измерены спектры возбуждения и фотоэмиссии (для систем, проявляющих фотолюминесценцию в диапазоне видимого излучения), квантовые выходы люминесценции и времена жизни возбужденных состояний.

Замечания и вопросы по тексту автореферата:

1. Стр. 4 и 9. Автор утверждает, что 5,10-дигидрофенарсазины обладают двухполосной эмиссией. Это довольно редкий феномен для малой органической молекулы, причина возникновения которого никак не прокомментирована в тексте.
2. Стр. 5. Усиление интенсивности триплетной эмиссии и гипсохромное смещение энергии эмиссии при снижении температуры представляет собой фундаментальное свойство фосфоресценции.
3. Стр. 5 и далее по тексту. Автор несколько раз акцентирует внимание на том, что полученные в работе феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины и их комплексы могут быть использованы в качестве рабочего тела для создания органических электролюминесцентных устройств, но нигде не указывается и не обсуждается термическая стабильность этих соединений – одна из принципиальных характеристик для применения в подобной технологии.
4. Стр. 13. Исходя из приведенного изображения молекулярной структуры комплекса **42**, геометрия координационного окружения атома Ag(I) должна быть описана, как T-образная.
5. Стр. 13 и 14. Описание формы полосы эмиссии соединений **28, 29** приведенное в тексте выглядит спорно. Эта полоса, по-видимому, должна быть описана, как полоса, имеющая колебательную структуру. Также сложно согласиться с утверждением, что комплексы **39-41** демонстрируют «одинаковые спектры эмиссии, обусловленные внутрелигандными переходами». Очевидно, что структура полос, показанных на Рисунке 9 различна, а отсутствие выраженной колебательной структуры говорит о наличии процессов переноса заряда.
6. Стр. 14. Весьма любопытным является описанный в работе момент о том, что введение электрон-донорного метильного заместителя в молекулу пиридинного фрагмента (комплекс **43**) приводит к гипсохромному сдвигу полосы эмиссии. Как автор интерпретирует полученный результат при условии, что в подавляющем большинстве случаев введение донорного заместителя приводит к батохромному сдвигу эмиссии за счет повышения энергии ВЗМО?
7. Стр. 15. Обычно координация переходного металла вызывает красный сдвиг энергии эмиссии. Как автор объясняет синий сдвиг энергии эмиссии комплексов **55, 56** по сравнению с энергией эмиссии лигандов-родоначальников?
8. В подписях к Рисункам 14 и 16 не указано агрегатное состояние, в котором измерены спектры эмиссии.
9. В спектрах эмиссии, приведенных на Рисунках 4 (слева), 9, 12, 14, 16 и 19, визуализируется коротковолновая полоса эмиссии в районе 400 нм. Есть ли уверенность, что эта полоса не является артефактом прибора или результатом фоторазложения соответствующих комплексов в процессе измерения?

Все вопросы и замечания носят технический и/или дискуссионный характер и не снижают общего положительного впечатления от представленной работы. Достоверность полученных в работе результатов не ставится под сомнение, поставленная задача выполнена, защищаемые положения обоснованы. Результаты исследований представлены в 6 статьях в рецензируемых журналах, которые входят в перечень индексируемых изданий в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus, и в тезисах 7 докладов на профильных конференциях. Структура и объем автореферата соответствует общепризнанным требованиям, список опубликованной литературы достоверно отражает содержание работы.

В диссертационной работе Галимовой М.Ф. содержится решение научной задачи, имеющей важное значение для развития элементоорганической химии, как отрасли знаний. По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости, представленная работа соответствует требованиям п.п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к научно-квалификационным работам, представленным на соискание степени кандидата наук, а ее автор, Галимова Миляуша Фанисовна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Доктор химических наук  
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия  
профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии  
Федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский  
государственный университет»

Грачева Елена Валерьевна

« 24 » октября \_\_\_\_\_ 2022 г.

Университетский пр., д. 26  
198504, г. Санкт-Петербург, Старый Петергоф  
тел: +7 (911) 280 9327  
e-mail: e.grachova@spbu.ru  
web: <https://go.spbu.ru/egrachova>

ПОДПИСЬ РУКИ  
ЗАВЕРЯЮ  
ВЕДУЩИЙ СПЕЦИАЛИСТ  
ОТДЕЛА КАДРОВ  
ПОЛСТЯНОВА

Грачевой Э.В.



Текст документа размещен  
в открытом доступе  
на сайте СПбГУ по адресу  
<http://spbu.ru/science/expert.htm>