

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Галимовой Миляуши Фанисовны** по теме «Люминесцентные комплексы циклических арсиновых лигандов с переходными металлами подгруппы меди», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Поиск и исследование новых органических, элементоорганических и металлокомплексных люминофоров **являются приоритетными задачами** современной химии и технологии. В частности, такие люминофоры находят широкое применение в оптоэлектронике (создание светодиодов, дисплеев), биологии (люминесцентные метки), медицине (биоимиджинг), и др. областях. Использование комплексов переходных металлов благодаря наличию у них триплетной эмиссии позволяет значительно повысить энергоэффективность электролюминесценции. В этой связи в последние годы наибольшее внимание уделяется комплексам металлов подгруппы меди благодаря их более низкой стоимости по сравнению с производными иридия, а также более широкими возможностями тонкой настройки структуры вследствие повышенной склонности к образованию связей металл-металл. Кроме того, для достижения требуемых фотофизических свойств важное значение играет структура лигандов. Диссертационная работа Галимовой Миляуши Фанисовны затрагивает не только фундаментальные аспекты синтеза лигандов и комплексов подгруппы меди, но и дает предварительную оценку люминесцентных свойств полученных соединений и устанавливает корреляции структура-свойство, что и **обуславливает высокую практическую значимость работы.**

Диссертация построена по классической схеме и состоит из введения, обзора литературы (Глава 1), обсуждения результатов (Глава 2) и экспериментальной части (Глава 3).

Литературный обзор соответствует теме диссертационного исследования и хорошо отражает картину современного состояния в данной области. В частности, он охватывает как известные методы синтеза комплексов Au(I), Ag(I) и Cu(I) с монодентантными пниктогеновыми лигандами, так и их структурные особенности и фотохимические свойства. Особое внимание уделено анализу взаимосвязи структура – люминесцентные свойства. Заканчивается литературный обзор развернутым выводом, подчеркивающим принципиальные различия между

строением и фотофизическими свойствами комплексов в зависимости от природы металла, а также раскрывающим основные направления тонкой настройки люминесценции за счет модификации лигандов. Литературный обзор написан хорошим языком и значительно облегчает понимание полученных в работе результатов. Кроме того, показано, что до работы автора лиганды, содержащие в качестве донорного атома мышьяк, использовались для получения комплексов металлов подгруппы меди не так часто, как производные азота и фосфора, а их люминесцентные свойства практически не изучены.

Основные результаты диссертационного исследования изложены автором в трех основных частях:

- Синтез и структура циклических арсиновых лигандов

В данной части работы автором был синтезирован ряд 10-(арил)-феноксарсинов и 10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазинов путем арилирования соответствующих хлорпроизводных с помощью реактивов Гриньяра или литийорганических соединений. Причем если синтезы с применением реактивов Гриньяра были выполнены по известным в литературе методикам, то использование литийорганики автор считает собственным достижением. Однако необходимость и преимущества такой модификации никак в работе не комментируется. Между тем, автором детально была исследована структура синтезированных лигандов – строение 14 соединений установлено методом РСА. Кроме того, для всех примеров были рассчитаны конические углы Толмана, которые не превышают 151° , что позволило отнести данные соединения к лигандам среднего объема. Интересной находкой является присутствие у 5,10-дигидрофенарсазинов фосфоресценции при комнатной температуре.

- Изучение координационных свойств циклических арсиновых лигандов по отношению к ионам золота(I), серебра(I) и меди(I)

В этом разделе автором были успешно использованы синтезированные арсиновые лиганды для получения разнообразных координационных комплексов. В соответствии с рассмотренными в литературном обзоре закономерностями, золото образует биядерные комплексы со связью Au-Au за исключением одного примера образования моноядерного соединения в случае наиболее стерически затрудненного 10-(6-метилпиридин)феноксарсина. С солями серебра 10-(арил)феноксарсины образуют моноядерные комплексы с координацией двух, трех или четырех арсиновых лигандов в зависимости от природы противоиона и соотношения реагентов. Напротив, 5,10-дигидрофенарсазины всегда образуют

четырёхлигандные тетраэдрические комплексы. Для бидентантных пиридин-замещенных феноксарсинов удалось синтезировать биядерные комплексы. В случае иодида меди, автору удалось синтезировать широкий круг гомо-и гетеролептических биядерных и тетраядерных комплексов. Интересной находкой является пример использования механосинтеза в случае 4-метил и 4-бромфенилзамещенных феноксарсинов для предотвращения нежелательного образования биядерных комплексов. Методом РСА было исследовано более 40(!) синтезированных комплексов.

- Фотофизические свойства лигандов и их комплексов

В действительности, фотофизические свойства лигандов детально обсуждаются в одном из предыдущих разделов вместе с их синтезом. Здесь же проведен анализ данных для комплексов. В плане очередности представления материала лучше всего воспринимается читателем автореферат данной диссертации, где фотофизические свойства представляются сразу после обсуждения синтеза каждого из типов комплексов. В ходе работы автором было обнаружено множество различных фотофизических эффектов, присущих лишь к отдельным типам соединений и их обсуждение в общей массе затрудняет восприятие. Тем не менее, это не умаляет значимости представленных в данном разделе результатов. Среди них следует особо подчеркнуть значительные термохромные эффекты для тетраядерных комплексов меди, для которых при изменении температуры разница в максимуме эмиссии может достигать 142 нм.

Экспериментальная часть диссертации наглядно демонстрирует большой объем выполненной автором работы. В общей сложности Галимовой М.Ф. получено около 80 новых соединений, структура более 50(!) из которых установлена методом РСА. При таком количестве РСА сомнений в правильности представленных в диссертации структур не остается несмотря на отсутствие данных ЯМР ^{13}C . Однако чистота и однородность фаз для отдельных примеров вызывает вопросы (см. замечания, касающиеся элементного анализа).

В целом, работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с применением современных физико-химических методов исследования, что гарантирует **надежность полученных результатов. Все поставленные задачи выполнены.** Диссертация и автореферат отличаются ясностью и логичностью изложения материала. Сделанные автором выводы хорошо обоснованы и не вызывают сомнений. Автореферат и публикации **в значительной степени отражают содержание работы.** Результаты исследования изложены в 13

печатных работах, в том числе в 6 статьях, опубликованных в отечественных и зарубежных журналах (Dalton Transactions, ChemistrySelect, Журнал структурной химии и др.).

Диссертационная работа Галимовой М.Ф. является законченным исследованием и существенных недостатков не содержит. Однако в ней можно выделить некоторые недочеты:

1. Как в диссертации, так и ее автореферате, на схемах не представлены выходы продуктов, что затрудняет быструю оценку эффективности предложенных автором методик при прочтении. Каждый раз заглядывать в экспериментальную часть не совсем удобно.
2. На странице 91 при обсуждении спектров ЯМР для комплексов серебра 34 и 35 автор пишет следующее: «Наряду с сигналами протонов координированного феноксарсинового лиганда зарегистрированы сигналы одной молекулы координированного диэтилового эфира (триплет при 1.13 м.д. и квартет при 3.42 м.д.)». Данная фраза не совсем корректна, особенно если учесть, что спектры снимались в таком сильно координирующемся растворителе как CD_3CN . В действительности, здесь наблюдаются сигналы свободного диэтилового эфира, о чем говорит близость наблюдаемых сигналов к литературным данным для свободного эфира (триплет при 1.12 м.д. и квартет при 3.42 м.д.). В том, что в твердой фазе эфир координирован сомнений нет (это установлено PCA), однако при растворении в ацетонитриле совершенно однозначно происходит замещение в координационной сфере эфира на ацетонитрил.
3. В конце страницы 93 автор делает некорректный вывод «...регистрируется ион состава $[M-L-BF_4]^+$, что свидетельствует о координации атома мышьяка к иону серебра.» Из данных масс-спектров нельзя однозначно сказать, каким атомом координируются арсиновые лиганды. В данном случае в качестве потенциальных центров координации могут выступать и атомы азота или кислорода.
4. В ряде случаев идентификация пиков в масс-спектрах вызывает сомнения.
 - а) На странице 97 указано, что «В масс-спектрах комплексов ESI соединений **42** и **43** регистрируются осколочные масс-ионы, соответствующие составу $[M-AgL-2BF_4]^+$ ». В действительности, по своему составу катион $[M-AgL-2BF_4]^+$ может оказаться дикатионом состава $[M-2BF_4]^{2+}$, что вполне можно допустить, учитывая мягкий способ проведения анализа (ESI). Чтобы прояснить это, необходимо рассмотреть общую картину масс-спектра, которая в обоих случаях будет иметь богатое изотопное распределение.

б) На странице 116 при перечислении наблюдаемых ионов в масс-спектрах тетраядерных комплексов меди указаны ионы $[M-2Cu-4I-3L]^+$ и $[M-Cu-3I-AN]^+$. Из общих соображений такие ионы также должны быть двухзарядными. Интересно, что в публикациях автора, где были опубликованы эти комплексы, данные масс-спектров не приводятся.

5. Элементные анализы в отдельных случаях также вызывают вопросы.

а) В начале экспериментальной части написано, что элементные анализы для обсуждаемых в работе соединений были выполнены на приборе «CHNS анализатор EuroEA3028-НТ-ОМ», который позволяет определять только элементы С, Н, N и S. Методики по которым определяли содержание таких элементов как Cu, Ag, Au, As, В, F, Cl, Br и I не указано.

б) На странице 160 при представлении данных элементного анализа для бистетрафтороборатных комплексов серебра **42-44** неверно указаны брутто-формулы, использованные для расчета теоретических значений содержания элементов - $C_{36}H_{28}Ag_2As_2BF_4N_2O_2$, $C_{34}H_4Ag_2As_2BF_4N_2O_2$ и $C_{36}H_{28}Ag_2As_2BF_4N_2O_4$. Комплексы **42-44** должны содержать в своем составе два аниона BF_4 , в то время как в указанных брутто-формулах присутствует только один. При этом для всех соединений, удивительным образом, наблюдается очень близкое соответствие экспериментальных и теоретических значений по всем семи(!) элементам.

6. В тексте диссертации присутствует небольшое количество опечаток. Например, на странице 101 автор пишет «...комплексы **53** и **54** были выделены в виде единичных кристаллов в результате растворения комплексов **65** и **68** в ацетонитриле и медленного упаривания растворителя.» В действительности комплексы **65** и **68** содержат в своем составе совсем другие лиганды, и соответственно, комплексы **53** и **54** никак не могут быть получены таким способом, даже в виде единичных кристаллов.

Вместе с тем указанные замечания не умаляют значимости результатов диссертационного исследования. **Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений** в части пунктов 1, 2, 4, 6 и 7, а также **требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям** (п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842) как научно-квалификационная работа в которой содержится решение задач, имеющих важное значение для химии элементоорганических соединений.

Таким образом, соискатель **Галимова Миляуша Фанисовна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности **1.4.8. Химия элементоорганических соединений.**

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

Ведущий научный сотрудник отдела металлоорганических соединений, 102
лаборатории пи-комплексов переходных металлов

ЛОГИНОВ Дмитрий Александрович

10 октября 2022 г.

Контактные данные:

тел.: +7(965)3907510, e-mail: dloginov@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН)

Тел.: +7(499)1359308; e-mail: larina@ineos.ac.ru

