

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию **Галимовой Миляуши Фанисовны** «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.

Диссертация М.Ф. Галимовой посвящена поиску новых мышьякорганических лигандов, синтезу их комплексов с металлами подгруппы меди и изучению фотофизических свойств полученных соединений.

Диссертация изложена на 198 страницах, состоит из введения, трех глав (литературный обзор, обсуждение результатов и экспериментальная часть), выводов, списка цитируемой литературы (135 источников), 44 рисунков, 11 таблиц, 10 схем и приложения.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показаны научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту. Актуальность темы вызвана наметившимися перспективами применения люминесцентных комплексов в различных областях (аналитика, биология и медицина, оптоэлектроника, материаловедение). При этом комплексы металлов с d^{10} оболочкой (Cu(I), Ag(I), Au(I)) имеют ряд преимуществ по сравнению с известными люминесцентными комплексами на основе низкоспиновых комплексов металлов с d^6 и d^8 электронной конфигурацией (Re(I), Ru(II), Os(II), Ir(III), Pt(II)). Медь является гораздо более дешевым комплексообразователем, а серебро и золото гораздо легче могут быть подвергнуты рециклизации, чем рений или металлы платиновой группы. Кроме того, в отличие от кинетически инертных d^6 и d^8 – металлов, реакции замещения в координационной сфере металлов подгруппы меди протекают с большой скоростью и могут обеспечить количественные выходы комплексов. Большинство работ в этом направлении охватывает коммерчески доступные азот- и фосфорсодержащие лиганды. В то же время производные мышьяка гораздо менее чувствительны к воздуху, по

сравнению с органофосфинами, дают сопоставимые по устойчивости комплексы и способствуют повышению квантовых выходов эмиссии. Следует отметить, что малолетучие арильные производные мышьяка, содержащие только относительно инертные связи As-C, существенно менее токсичны, чем неорганические соединения этого элемента. Поэтому выбор в данной работе As,O- и As,N-гетероциклических лигандов с конденсированными бензофрагментами – 10-феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов полностью оправдан. **В качестве замечания не могу не отметить, что формулировка цели не очень удачна и по сути, совпадает с задачей 1. Более уместно было бы фразу «для создания» заменить в ней фразой «и создания».**

Литературный обзор посвящен рассмотрению известных люминесцентных комплексов золота, серебра и меди с монодентатными пниктогеновыми лигандами. Подробно описаны методы их синтеза и строение. Приводятся данные по фотофизическим свойствам комплексов. В заключении делается вывод о том, что более высокая константа спин-орбитального взаимодействия для мышьяка приводит к более коротким временам затухания эмиссии, что ставит вопрос о предпочтительности арсиновых лигандов для разработки материалов, обладающих термически активированной замедленной флюоресценцией. Для изучения в диссертационной работе были выбраны 10-(R)-феноксиарсины и 10-(R)-дигидрофенарсазины, представляющие собой практически плоские трициклические арсины с двумя хромофорными конденсированными бензофрагментами. В то же время различная природа второго атома в гетероцикле (азот или кислород) может влиять на координационные свойства лигандов, на состав и строение полученных комплексов и на их фотофизические свойства. Обзор весьма информативный – рассмотрено примерно 150 соединений из более чем 80 работ. **Вместе с тем обилие информации по фотофизике легче воспринималось бы, если бы приводились, хотя бы на качественном уровне, диаграммы Яблонского для разных типов эмиссии. Тогда проще было бы понять, например, утверждения о зависимости эмиссии от ауорофильных взаимодействий или от размеров ядра Cu_4I_4 .**

В экспериментальной части приведены методики синтеза лигандов и комплексов на их основе. Все соединения охарактеризованы стандартным набором методов, включая элементный анализ, ЯМР, РСА для большинства соединений, масс-спектрометрию. Всего получено 78 новых соединений (вместе с лигандами). Хотя методики синтеза и характеристики продуктов приведены достаточно подробно и

позволяют воспроизвести и идентифицировать описанные продукты, хотелось бы указать на отсутствие ссылок на источник «первоматерии» данной работы – а именно, на происхождение исходных 10-хлорфеноксиарсина и 10-хлор-5,10-дигидрофенарсазина. Кроме того, при использовании различных магнийорганических соединений (с. 145 и 148) опять-таки отсутствуют ссылки на метод их получения или хотя бы на типовую методику (при этом, требуется ли разное время реакции и температура для разных арилбромидов?). Что касается элементного анализа, то в экспериментальной части упоминается только C,H,N,S-анализатор, хотя из приводимых методик видно, что нередко проводилось определение других элементов – мышьяка, галогенов, металлов. Какие методы анализа при этом использовались?

На первом этапе работы был синтезирован и подробно охарактеризован представительный ряд феноксарсинов и дигидрофенарсазинов, содержащих арильные заместители при атоме мышьяка (20 соединений). Впервые было показано, что сами эти лиганды обладают люминесценцией. Кроме того, получены уникальные As,N-гибридные лиганды, содержащие альфа-пиридильные заместители при атоме мышьяка (4 новых соединения). На основе синтезированных лигандов получен большой ряд моно- и полиядерных комплексов с Cu(I), Ag(I), Au(I). Для синтеза использовались как реакции комплексообразования в растворе, так и механохимический подход. В качестве источников металлов 11 группы использовались стандартные реагенты – Au(tht)Cl, простые соли серебра (AgNO₃, AgBF₄), CuI. Следует отметить, что именно CuI дает большое структурное разнообразие из-за склонности к образованию полиядерных соединений с иодидными мостиками. Оказалось, что каждый металл 11 группы ведет себя индивидуально, в соответствии с известными закономерностями: для золота характерно образование мономерных комплексов с линейной координацией и дополнительными ауروفильными взаимодействиями, для серебра возможна координация вплоть до четырех арсиновых лигандов, в то время как в случае меди фрагменты CuI агрегируют между собой либо в биядерные комплексы в конформации «ромб» или «бабочка», либо в тетраядерные комплексы с лестничными, кубановыми или псевдооктаэдрическими Cu₄I₄-каркасами. Такое структурное разнообразие создает исключительно благоприятные предпосылки для изучения фотофизических свойств и изучения зависимости эмиссии от различных факторов, что и было с большой тщательностью выполнено в данной работе. К числу таких факторов, как было

установлено, относится природа некоординирующегося гетероатома в гетероциклическом фрагменте (комплексы с феноксарсинами, как правило, не люминесцируют, хотя введение со-лиганда – производного пиридина - делает люминесценцию возможной). Кроме того, люминесценция весьма чувствительна к металлофильным взаимодействиям, а в случае полиядерных комплексов на основе иодида меди – к тонким отличиям в структуре ядер Cu_2I_2 и Cu_4I_4 . Особенно интересным оказалось поведение комплексов с альфа-пиридилзамещенными производными, которые выступают не в качестве хелатирующих, а в качестве мостиковых лигандов, стягивая на короткое расстояние два иона меди или серебра. При этом становится возможной температурно-зависимая эмиссия и необычные термохромные свойства, заключающиеся в усилении интенсивности при снижении температуры и гипсохромном сдвиге полосы эмиссии. Все полученные результаты подробно обсуждаются в соответствующей главе. По этой части работы хотелось бы высказать несколько замечаний. На с. 82 (глава 2.2) утверждается, что координация более мягких, по Пирсону, лигандов к золоту будет способствовать ауροфильным взаимодействиям. На чем основано это утверждение? В таблице 7 в той части, где анализируются литературные данные, отсутствуют ссылки на источники. На с. 89 приводятся данные квантовохимических расчетов, указывающие на существенную (33 ккал/моль) стабилизацию димерных форм комплексов золота по сравнению с мономерными. В то же время энергия аурофильного взаимодействия, по самой благоприятной оценке, не превышает 10 ккал/моль (с. 9). Что же обеспечивает такой выигрыш? Для сольватов 42 и 44 с этанолом и ацетонитрилом, соответственно (с. 98-99) было бы полезно также привести соответствующие расстояния Ag-O и Ag-N. При обсуждении УФ-спектров (с. 134) следует приводить величины молярных коэффициентов экстинкции вместо поглощения, поскольку именно они являются характеристикой вещества, и именно их величина помогает относить и сопоставлять электронные переходы разных типов. И, наконец, было бы желательно предпослать всем главам список используемых сокращений.

Эти замечания не снижают положительного впечатления от высокого уровня работы диссертанта. Диссертация написана хорошим научным языком и содержит минимум опечаток (не более 10 почти на 200 страниц текста), что свидетельствует о высокой ответственности соискателя. Все полученные в диссертационной работе результаты являются достоверными, а сделанные выводы – научно обоснованными.

Основные результаты работы докладывались на 12 национальных и международных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в международных журналах из списка ВАК Минобрнауки РФ, а также 7 тезисов докладов.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация Галимовой Миляуши Фанисовны соответствует специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений, по объему проведенных исследований, их научной новизне и практической значимости отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (в текущей редакции).

Диссертант заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Отзыв составил:

Главный научный сотрудник ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

Доктор химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия), проф. РАН
Соколов Максим Наильевич

630090 г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН

Тел. +7 (383) 330-9490

E-mail: caesar@niic.nsc.ru

12 октября 2022 г.