

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе

Галимовой Миляуши Фанисовны

на тему: «**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

Диссертационная работа Галимовой Миляуши Фанисовны посвящена синтезу, исследованию строения и люминесцентных свойств арсиновых лигандов и комплексов, которые они образуют с переходными металлами подгруппы меди с d^{10} конфигурацией.

Актуальность темы исследования. Химия люминесцентных комплексов переходных металлов привлекает большое внимание благодаря широким возможностям применения данных соединений в аналитической химии, оптоэлектронике, биологии, медицине и других областях. Преимущества применения люминесцентных комплексных соединений связано, как правило, с триплетной природой их эмиссии – фосфоресценцией. Так, коэффициент полезного действия светодиодов и дисплеев на основе фосфоресцентных координационных соединений в несколько раз выше, чем для приборов с применением органических флуорофоров. Большой диапазон эмиссии фосфоресцентных координационных соединений определяет разнообразие областей их применения.

Наряду с хорошо зарекомендовавшими люминесцентными комплексами на основе рения(I), рутения(II), осмия(II), иридия(III), платины(II) внимание исследователей привлекают комплексы на основе более доступных ионов металлов подгруппы меди с d^{10} конфигурацией. В качестве структурообразующих лигандов в этих комплексах используют пниктогеновые (N, P, реже As, Sb) и халькогеновые (S) донорные лиганды. Природа донорного центра и их количество в лиганде, а также непосредственно структура являются ключевыми характеристиками, определяющими фотофизические свойства образующихся комплексов. Поэтому поиск новых лигандов, открывающих возможности для синтеза новых

координационных соединений и конструирования люминесцентных систем, обладающих заданными характеристиками, является актуальной задачей.

Научная новизна. Синтезированы феноксарсины с различными N-гетерофункциональными заместителями при атомах мышьяка на основе реакции гетероариллирования соответствующих хлорфеноксарсинов и установлена структура 10-(арил)феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов в растворе и кристаллическом состоянии. Впервые установлено, что феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины обладают люминесценцией, причем природа второго гетероатома оказывает существенное влияние на эмиссионные свойства.

Синтезирован широкий ряд моно- и полиядерных комплексов на основе циклических арсиновых лигандов с ионами Cu(I), Ag(I), Au(I). Показано, что арилзамещенные феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины с ионами металлов подгруппы меди ведут себя как As-донорные монодентатные лиганды. При взаимодействии с хлоридом золота образуются димерные комплексы, с солями Ag(I) - моноядерные комплексы с координацией двух, трех или четырех циклических арсиновых лигандов, а с иодидом меди биядерные комплексы с Cu₂I₂, либо тетраядерные комплексы, в том числе с кубоидным Cu₄I₄ ядром. As-пиридилзамещенные феноксарсины с ионами серебра и меди преимущественно выступают в качестве As,N-бидентатных лигандов.

Установлено, что эмиссия комплексов d¹⁰ ионов металлов подгруппы меди на основе феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов зависит от природы второго гетероатома в арсиновом фрагменте, участия в координации с ионом металла хромофорных со-лигандов или хромофорных заместителей, наличия/отсутствия металлофильных взаимодействий и структуры полиметаллического ядра. Люминесценция комплексов серебра и меди на основе фенокарсинов реализована за счет замены арильного заместителя у атома мышьяка на пиридилный, способный к координации, либо за счет введения пиридина в качестве со-лиганда в биядерные комплексы меди. Показано, что кластерные комплексы меди(I) с циклическими арсиновыми лигандами всех типов обладают люминесценцией в широком диапазоне максимумов эмиссии (492 - 598 нм). Тетраядерный комплекс с октаэдрическим Cu₄I₂ металлостовомом показывает необычные термохромные свойства, проявляющиеся не только в усилении интенсивности при снижении температуры, но и в смещении полосы эмиссии в синюю область.

Практическая значимость работы. Результаты диссертационной работы являются фундаментальной основой для проведения дальнейших исследований с целью получения функциональных материалов на основе полученных люминесцентных комплексов. Обнаруженные термохромные свойства комплексов меди и серебра в дальнейшем могут стать основой для конструирования новых люминесцентных материалов и сенсоров. Люминесцентные свойства 5,10-дигидрофенарсазинов, являющихся триплетными люминофорами, делают их прекрасными кандидатами для модификации с целью последующего использования в OLED устройствах. Разработанные эффективные методики

синтеза феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов и комплексов с металлами подгруппы меди на их основе делают перспективы практического использования полученных результатов вполне реальными.

По результатам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, входящих в перечень, рекомендуемый ВАК, и 7 тезисов докладов.

Диссертация изложена на 198 страницах, состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, списка сокращений, приложения и списка литературы. Работа содержит 20 таблиц, 10 схем и 44 рисунка. Библиографический список насчитывает 135 ссылок.

Во **введении** обоснованы актуальность, сформулирована цель и задачи диссертационной работы, представлены научная новизна проведенных исследований, их теоретическая и практическая значимость. **Глава 1** представляет собой литературный обзор, где рассматриваются известные люминесцентные комплексы золота(I), серебра(I) и меди(I) с монодентатными пниктогеновыми лигандами. **Глава 2** содержит обсуждение экспериментальных результатов. **Глава 3** представляет собой экспериментальную часть.

Объектами исследования в качестве структурообразующих лигандов для конструирования люминесцентных комплексов выбраны циклические арсиновые лиганды с конденсированными бензофрагментами, в частности, 10-(R)-феноксарсины и 10-(R)-5,10-дигидрофенарсазины (R = арил, гетероарил).

Эти соединения обладают потенциалом для конструирования люминесцентных комплексов с d^{10} ионами металлов подгруппы меди благодаря наличию 1) «мягкого» донорного центра, способного связывать эти ионы; 2) достаточно жесткой циклической структуры, препятствующей тушению люминесценции за счет безызлучательных переходов; 3) конденсированных бензофрагментов, обеспечивающих лучший перенос заряда с металла на лиганд и способствующих люминесценции.

Структура 13 циклических арсинов в кристаллическом состоянии была установлена методом РСА. Во всех случаях гетероцикл имеет конформацию "ванна". Атом мышьяка имеет пирамидальную конфигурацию, атом азота в 5,10-дигидрофенарсазинах практически плоский.

Фотофизические свойства феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов заметно отличаются. В спектрах эмиссии феноксарсинов регистрируется одна полоса эмиссии при 420-500 нм с наносекундными временами жизни, что свидетельствует о синглетной природе люминесценции. 5,10-Дигидрофенарсазины проявляют визуально детектируемую эмиссию, которая спектрально характеризуется двумя максимумами эмиссии при ≈ 420 нм и ≈ 540 нм. Низкоэнергетическая полоса эмиссии лигандов характеризуется микросекундными временами жизни, что свидетельствует о ее триплетной природе.

С галогенидами золота(I) использование циклических арсинов с небольшим коническим углом Толмана приводило к образованию димерных комплексов, ряд

которых был охарактеризован методом РСА. В случае увеличения угла Толмана до 150° образовывался моноядерный комплекс.

При взаимодействии циклических арсиновых лигандов с различными солями серебра с использованием разных соотношений лиганд:металл были получены катионные комплексы различного состава и строения, мостиковая координация нитратного аниона приводила к формированию координационных полимеров.

Введение в циклический арсиновый лиганд пиридинного заместителя, привело к образованию биядерных комплексов, в которых лиганд выступал в качестве As,N-мостикового.

Моноядерные комплексы серебра и биядерные комплексы золота на основе феноксарсинов практически не люминесцируют. В отличие от них, димерные комплексы золота $(\text{LAuCl})_2$ ($L = 10$ -метоксифенил)-5,10-дигидрофенарсазины) в твердом состоянии при 293 К демонстрируют два выраженных максимума эмиссии при 510 – 515 и ~ 550 нм. В отличие от моноядерных комплексов серебра на основе 10-(арил)феноксарсинов, биядерные комплексы серебра на основе пиридилсодержащих феноксарсинов при комнатной температуре в твердом состоянии демонстрируют широкую полосу эмиссии с максимумами эмиссии при 565 и 520 нм, соответственно.

Были получены комплексы с циклическим Cu_2I_2 металлоостовом. При таком же составе соединение с 10-(*n*-этоксифенил)феноксарсином было 1D координационным полимером на основе цепочки $\{-\text{Cu-I}-\}_n$. Биядерные комплексы меди на основе феноксарсиновых лигандов, как и их комплексы золота и серебра, не люминесцируют.

Однако согласно литературным данным, введение хромофорных π -ненасыщенных со-лигандов, в частности молекул пиридина, в состав комплекса способствует появлению люминесцентных свойств даже при комнатной температуре. С использованием пиридина были получены соответствующие гетеролигандные комплексы меди(I) состава $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_2\text{Py}_2$, которые обладают люминесценцией в диапазоне максимумов эмиссии 520 - 578 нм с квантовыми выходами до 13%.

Известно, что эффективную люминесценцию с интересными фотофизическими свойствами (механо-, термо-, вапохромизм и др.) проявляют кластеры с кубоидным Cu_4I_4 остовом, стабилизированным различными органическими лигандами. Такие тетраядерные комплексы были получены при взаимодействии циклических арсиновых лигандов с иодидом меди в эквимолярном соотношении в ацетонитриле либо механохимическим синтезом.

Тетраядерные кластерные комплексы в твердом состоянии обладают фосфоресценцией с микросекундными временами жизни и квантовыми выходами до 25 %. Для отдельных комплексов выявлен термохромизм, что визуализируется изменением цвета эмиссии с желтовато-зеленого до желтого, и подтверждено спектрально.

При взаимодействии иодида меди(I) и соответствующих пиридилсодержащих арсиновых лигандов в мольном соотношении 1:1 в ацетонитриле образовались комплексы, которые имели состав $Cu_4I_4L_2$ и $Cu_4I_4L_4$. Автор справедливо отмечает, что структура комплексов на основе пиридилзамещенных феноксарсинов зависит от размера и положения заместителя в пиридилном фрагменте при атоме мышьяка. Тетраядерные комплексы меди (I) на основе 10-пиридилсодержащих арсиновых лигандов обладают эмиссией в широком диапазоне максимумов эмиссии от 495 нм до 597 нм. Некоторые комплексы обладают термохромизмом.

Выводы хорошо отражают главные достижения диссертанта.

При ознакомлении с работой возникло несколько замечаний:

1. На стр. 7 автореферата (стр.63 диссертации) приведены структурные формулы арсиновых лигандов при этом 10-(R)-феноксарсины охарактеризованы как лиганды с одним координационным центром. Строго говоря, в данной работе и 10-(R)-5,10-дигидрофенарсазины с арильным заместителем, которые охарактеризованы как лиганды с двумя координационными центрами, проявляли себя как монодентатные As-донорные лиганды. Имеет смысл говорить о поведении лигандов в конкретных условиях данной работы. При действии на полученные диссертантом соответствующими соединениями щелочных, щелочноземельных или редкоземельных металлов достаточно велика вероятность, что они трансформировали бы полученные соединения в координационные полимеры за счет связывания их через атомы кислорода.

2. В работе неоднократно встречается фраза о том, что данные рентгенофазового анализа подтвердили гомогенность структурно охарактеризованного соединения. Сам по себе метод РФА ничего подобного не подтверждает. Присутствие достаточно большой примеси аморфного вещества он просто «не увидит». Речь в работе идет об идентичности поликристаллического продукта и монокристалла, с которого был снят РСА эксперимент. В большинстве случаев этого вполне достаточно. Хотя может быть проведено и более корректное (но излишнее в данном случае) подтверждение полной идентичности монокристалла и порошкообразного продукта.

3. Не очень удачна запись формул **42-EtOH** и **44-CH₃CN** (в автореферате) **42·EtOH** и **44·CH₃CN** (в диссертации). Правильнее было написать **42(EtOH)₂** и **44(CH₃CN)₂**. Потом еще и сообщается, что в **42·EtOH** присутствует кристаллизационная вода. Разобраться не сложно, но лучше писать правильные стандартные формулы.

4. Одним из успехов данной работы является подтвержденная диссертантом возможность появления люминесцентных свойств у биядерных комплексов меди с арсиновыми лигандами при использовании в качестве со-лиганда пиридина. На фоне очень большого количества полученных комплексов несколько странно выглядит отсутствие данных об использовании изохинолина и хинолина. Которые могли бы повлиять и на люминесцентные характеристики и дать дополнительную информацию о влиянии стерических факторов в гетеролигандных комплексах.

5. При описании четырехъядерных комплексов (стр.19 автореферата и 122 диссертации) автор сообщает, что они по данным элементного анализа имели состав $Cu_4I_4L_2$ и $Cu_4I_4L_4$. Элементный анализ может показать только соотношение элементов ($CuIL_{0,5}$ или Cu_2I_2L и $CuIL$, соответственно), но никак не состав полиядерного комплекса. Более того в данном случае обсуждение данных элементного анализа излишне, поскольку строение и состав комплексов обсуждается далее на основании не подлежащих сомнению данных РСА.

Сделанные замечания не снижают высокой оценки большой и трудоемкой работы, результаты работы прошли достаточную апробацию на научных конференциях различного уровня и опубликованы в 6 статьях журналов из перечня ВАК.

Результаты могут быть использованы в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Международном Томографическом центре СО РАН, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институте неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и Санкт-Петербургского государственного университета.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.8. Химия элементорганических соединений в пунктах: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений. 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементорганических соединений. 4. Развитие теории химического строения элементорганических соединений. 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство». 7. Выявление практически важных свойств элементорганических соединений.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Галимовой Миляуши Фанисовны полностью соответствует требованиям п.9-11, 13,14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор

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

Отзыв о диссертации обсуждён и одобрен на заседании секции учёного совета ИОНХ РАН «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» (протокол № 5 от 10 октября 2022 г.)

Главный научный сотрудник Лаборатории
химии координационных полиядерных соединений
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
доктор химических наук, профессор

Сидоров Алексей Анатольевич

12 октября 2022 г.

19991, Москва, Ленинский просп., 31.

Тел.: 8 (495) 952-07-87; e-mail: sidorov@igic.ras.ru

Я согласен на обработку моих персональных данных.