

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ХИСАМОВА Радмира  
Мухаметовича

«СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ  
ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНО-2,1,3-БЕНЗОТИАЗОЛА и КОМПЛЕКСОВ d-МЕТАЛЛОВ С  
НИМИ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 1.4.1 - Неорганическая химия

Диссертация Хисамова Р.М. посвящена разработке эффективных методик синтеза новых фосфор-азотных производных из класса аминофосфинов с амино- бензотиadiaзольным фрагментом и исследование реакций комплексообразования этих производных с солями Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II), Au(I), изучение строения образующихся комплексов, а также установление взаимосвязи строение-люминесцентные свойства. Работа выполнена на базе Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. *Актуальность* выбранной диссертантом темы исследования обусловлена возрастающим интересом к органическим и гибридным полупроводниковым и светоизлучающим материалам, применяющимся в качестве активных сред в органических светоизлучающих диодах (OLED), устройствах фотовольтаики, транзисторах и хемосенсорах. В рамках данной диссертационной работы предложены *новые* фотоактивные фосфоразотные соединения на основе 2,1,3-бензотиadiaзола (1,2-аминофосфин, аминобисфосфин, бисаминофосфин и 1,3-аминофосфин) и изучены их координационные и фотофизические свойства.

Диссертационная работа изложена на 140 страницах. Состоит из введения, литературного обзора (глава 1), основных результатов работы и их обсуждения (глава 2), экспериментальной части (глава 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 139 источников, и приложения. Работа содержит 74 рисунка, 51 схему и 9 таблиц. Библиографический список литературных источников состоит из 139 наименований, что говорит о глубокой проработке диссертантом научной литературы. Во введении приводится обоснование актуальности и формулируются цели и задачи диссертационного исследования. В первой главе литературного обзора описываются методы синтеза производных 2,1,3-аминобензотиadiaзола, об их координационных соединениях и применении, о методах синтеза и свойствах 1,2- и 1,3-аминофосфинов и их производных и их комплексов с металлами; Во второй части литературного обзора кратко

рассматриваются квантово-химические методы исследования фотофизических свойств органических веществ и обосновывается выбор расчетной схемы к объектам исследований. Литературный обзор хорошо структурирован, написан понятным языком и логично вписывается в диссертационное исследование. Вторая глава диссертационной работы состоит из трех частей и посвящена обсуждению основных результатов исследования; подробно обсуждается синтез аминоксфинов с на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола (1,2-аминоксфин, аминоксбисксфин, бисаминоксфин и 1,3-аминоксфин), доказательства строения исследуемых лигандов. Полученный 1,2-аминоксфин обладает PL QY 100%, с явным агрегационно-индуцированным усилением люминесценции и послесвечением. Охарактеризованы 27 индивидуальных комплексов Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II), Au(I) с синтезированными аминоксфинами, выявлены закономерности в способах их координации. Подробно изучены структурные особенности и эмиссионные свойства комплексов, в том числе времяразрешенными и температурно-зависимыми методами. С применением методов функционала плотности исследована электронная структура граничных орбиталей и характер электронных переходов полученных комплексов.

Обнаружено, что при координации лигандов как минимум одним из атомов N гетероцикла в соединениях наблюдается батохромный сдвиг полосы эмиссии по сравнению со свободными аминоксфинами, тогда как при координации лигандов только атомом P существенного сдвига не происходит, или наблюдается гипсохромный сдвиг. Обнаружено, что комплексы золота с 1,2- и 1,3-аминоксфином обладают исключительно флуоресцентным характером эмиссии, что является следствием большого энергетического зазора между  $S_1$  и  $T_1$  возбужденными состояниями. С помощью квантово-химических расчетов показано, в случаях с координацией атомом N гетероцикла электронные переходы коррелируют с наличием переноса заряда с металла на лиганд или межлигандного, а в случаях с координацией только атомом P – имеют лиганд-центрированный характер.

Третья глава диссертационной работы представляет собой экспериментальную часть где приведены методики синтезов и физико-химические методы исследований. В последней части диссертационной работы приводятся резюмирующие выводы по проделанной работе, список сокращений и использованных литературных источников.

В целом работа характеризуется высокой научной значимостью, мультидисциплинарностью и большим спектром проведенных исследований. Из замечаний по диссертации хотелось бы отметить следующие:

- (1) Не совсем корректно говорить о агрегационно-индуцированном усилении люминесценции при изучении растворов разной концентрации. Более правильным

будет осаждение агрегатов и изучение их эмиссии в системе, вода-ТГФ или любой другой подходящей системе.

- (2) На всех схемах с синтетическими превращениями не указаны выходы целевых соединений;
- (3) На графиках фотолюминесценции не указана длина волны возбуждения;
- (4) Как и в любой другой большой работе в тексте встречаются незначительные ошибки и опечатки различного характера, однако их количество незначительно.

Отмеченные замечания носят больше технический характер и не влияют на высокую оценку диссертационной работы Хисамов Р.М., которая выполнена на очень высоком экспериментальном и теоретическом уровне с применением современных методов синтеза и комплекса физико-химических исследований. В диссертации присутствуют необходимые ссылки на работы диссертанта в соавторстве, заимствования и материалы без ссылок отсутствуют. Основные результаты работы опубликованы в 5 статьях в высокорейтинговых рецензируемых зарубежных и российских научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, апробированы на международных научных конференциях. Автореферат по своей структуре и сути полностью соответствует обсуждению основных результатов в тексте диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Хисамова Р.М. «СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНО-2,1,3-БЕНЗОТИАЗОЛА И КОМПЛЕКСОВ d-МЕТАЛЛОВ С НИМИ» соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия. По всем необходимым параметрам, включая актуальность, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, данная работа полностью соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в действующей редакции), а её автор, Хисамов Радмир Мухаметович, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Официальный оппонент:

к.х.н. (02.00.03 – органическая химия),

заведующий лабораторией низкоуглеродных химических технологий

Федерального государственного автономного

образовательного учреждения высшего образования  
«Новосибирский национальный  
исследовательский государственный университет»

**Мостович Евгений Алексеевич**



28 августа 2023 г.

Адрес: 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Телефон: +79138902543; e-mail: chemmea@gmail.com

Подпись Мостовича Е.А. заверяю

Начальник отдела кадров Белых Л.Ю.

Подпись Мостовича Е.А. заверяю  
Специалист Управления кадров НГУ  
Андреева Ю.О.  
« 28 » 08 20 23 г.

