

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Хисамова Радмира Мухаметовича
«Синтез и люминесцентные свойства фосфорсодержащих производных
4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и комплексов d-металлов с ними»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Металлокомплексные соединения являются предметом интенсивных исследований в связи с широким спектром их практического применения в различных областях прикладной химии, в том числе в качестве высокоэффективных катализаторов различных процессов или молекулярных компонент различных устройств и материалов нового поколения. Использование элементоорганических соединений различной природы в качестве лигандов в комплексах переходных металлов позволяет варьировать как химические (стабильность, реакционную способность), так и физические (фотофизические, магнитные и др.) свойства получаемых металлокомплексов. В последние десятилетия для применения в оптоэлектронных устройствах (например, органических светодиодах (OLED), солнечных батареях (OPV), органических полевых транзисторах (OFET)), в качестве люминесцентных агентов в аналитической химии и для биовизуализации широко исследуются производные 2,1,3-бензотиадиазола, где 2,1,3-бензотиадиазольный (btd) фрагмент проявляет свои электроноакцепторные свойства. При этом в координационных соединениях с d- и f-металлами чаще всего используются 4- или 4,7-замещенные производные btd, что обусловлено легкостью получения исходных органических соединений. С точки зрения координационной химии наибольший интерес представляют производные btd, включающие гетероатомные функциональные группы, способные к взаимодействию с атомом металла. Интересно, что несмотря на активные исследования в данном направлении, в том числе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола ($\text{NH}_2\text{-btd}$), работы по получению и исследованию аминофосфинов на основе $\text{NH}_2\text{-btd}$ и их комплексов с переходными металлами не проводились. В связи с этим **актуальность и научная новизна** работы Р.М. Хисамова, посвященной синтезу новых аминофосфинов с амино-бензотиадиазольным фрагментом, исследованию комплексообразования этих производных с солями Cu(I), Zn(II),

Pt(II), Pd(II), Au(I), изучение строения и люминесцентных свойств образующихся комплексов, не вызывает сомнений. Проведённые исследования фотофизических свойств новых органических соединений и металлокомплексов, некоторые из которых оказались нетривиальными, установление взаимосвязи типа координации, упаковки молекул в кристаллах и фотофизических свойств могут быть перспективными для дизайна светоизлучающих материалов, что обуславливает **практическую значимость** представленной работы.

Диссертационная работа Р.М. Хисамова изложена на 140 страницах машинописного текста и включает 9 таблиц, 51 схему и 74 рисунка. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 139 наименований.

В обзоре литературы (первая глава) рассмотрены общие подходы к синтезу о производных 2,1,3-аминобензотиадиазола и их координационных соединений, о методах синтеза и свойствах 1,2- и 1,3-аминофосфинов и соответствующих координационных соединений, а также о применении обсуждаемых веществ. Отдельный раздел посвящен особенностям применения квантово-химических методов для исследования фотофизических свойств органических веществ. Обсуждение результатов – вторая глава диссертации – делится на три раздела, в которых описаны синтез и характеристика лигандов и металлокомплексов, проведен анализ их строения и структуры, обсуждаются результаты исследования фотофизических свойств. В экспериментальной части (третья глава) приведено описание методик синтеза лигандов и металлокомплексов, их физико-химические свойства, а также детали физико-химических исследований и проведения квантово-химических расчётов. Все экспериментальные работы, и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными рентгеноструктурного и элементного анализа и не вызывают сомнений.

Сделанные соискателем **выводы обоснованы, значимы и достоверны**. Они отражают большой объем, научную новизну и практическую значимость проведенного диссертационного исследования. По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в международных и российских рецензируемых журналах, полученные результаты были представлены на 4 международных и российских конференциях. Автореферат и опубликованные работы в достаточной мере отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа изложена четко и аргументированно, однако содержит достаточно большое количество опечаток. В работе отсутствуют серьезные недостатки, тем не менее, при её прочтении возникает ряд вопросов и замечаний:

На рисунке 2.3 показаны различные межмолекулярные взаимодействия (π - π , $S \cdots N$, $NH \cdots O$) в кристаллах N-дифенилфосфанил-2,1,3-бензотиадиазол-4-амина (**PN**) и $Ph_2P(O)NH-btd$, но соответствующие расстояния лишь выборочно приведены в тексте. Из приведенного рисунка остается неясным, участвует ли N-H группа неокисленного N-дифенилфосфанил-2,1,3-бензотиадиазол-4-амина (**PN**) в каких-либо взаимодействиях? Выводы о наличии или отсутствии водородных связей с участием аминогруппы можно было бы сделать из анализа положений полос колебаний в ИК спектрах в толуоле и в твердом виде, однако приведенных в экспериментальной части частот для образцов в KBr (отнесение не сделано) для этого недостаточно. Вызывает удивление и наличие интенсивной ("сильной") полосы $\nu = 3450 \text{ см}^{-1}$ в спектре $Ph_2P(O)NH-btd$ – слишком большое значение для $\nu(NH)$, вовлеченной в водородную связь с $P=O$.

Для этого же аминофосфина **PN** в работе показано изменение природы эмиссии с флуоресцентной на фосфоресцентную при агрегации молекул в растворе и существенная зависимость интенсивности от растворителя (уменьшение интенсивности в ряду *n*-гексан – толуол – ТГФ – MeCN). Однако отсутствует даже предположение о причинах такого влияния растворителя.

Какова структура фрагмента из двух молекул **PN**, использованная в TD-DFT расчете?

Каково влияние модификации (введения фосфиновых заместителей) на фотофизические свойства лигандов по сравнению со свойствами NH_2-btd ?

Описание условий образования комплекса **23** в реакции N,N- бис(дифенилфосфанил)-2,1,3-бензотиадиазол-4-амина (**PNP**, **2**) с $ZnCl_2$ в обсуждении результатов расходятся с описанием этого синтеза в экспериментальной части, из которого следует, что данный комплекс образуется практически мгновенно (в процессе растворения реагентов и последующего концентрирования), а не в течение 5 суток. При этом автор оставляет открытым вопрос, что именно приводит к изомеризации бисфосфиноаминного лиганда (**PNP**) в бисфосфиноимин (**PPN**) и почему ДМСО способствует обратной реакции, а $CuCl$ препятствует изомеризации?

Непонятно каким образом "более «компактная» геометрия металлоцикла" в комплексах **20** и **21** объясняет возможность для *btd*-фрагмента располагаться копланарно с фрагментом {**PNP**}? Была ли проанализирована кристаллическая упаковка в соединениях, данные для

которых собраны в таблице 2.1 и обсуждаются на стр. 68-69 диссертации? Что означает величина двугранного угла между плоскостями, образованными фрагментами и {btd}, при учете локальной C_{2v} симметрии металлоцикла?

Сделанные замечания, однако, носят скорее дискуссионный характер и не снижают общей оценки диссертационной работы Р.М. Хисамова, которая представляет собой интересное междисциплинарное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости представленная диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и критериям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а её автор – Радмир Мухаметович Хисамов – заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
ФГБУН Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук
Профессор РАН

Белкова Наталия Викторовна

28 августа 2023 г.

Москва, ул. Вавилова 28 стр.1

тел: +7-499-1350061

e-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru

Доктор химических наук, 02.00.08 – химия элементоорганических соединений
(химические науки), 02.00.04 – физическая химия (химические науки)

Подпись Н.В. Белковой заверяю

Ученый секретарь Института
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН
к.х.н.

Е.Н. Гулакова