

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук



д.х.н., профессор РАН  К.А. Брылев

«11» мая 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семинара отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Хисамова Радмира Мухаметовича на тему «Синтез и люминесцентные свойства фосфорсодержащих производных 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и комплексов d-металлов с ними» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с октября 2019 г. по настоящее время Хисамов Радмир Мухаметович обучается в очной аспирантуре и работает младшим научным сотрудником в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН. В 2019 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.04.01 Химия.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов и периоде обучения выдана 24 апреля 2023 г. в ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН на основании подлинных протоколов кандидатских экзаменов, хранящихся в архиве института.

Научный руководитель – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНХ СО РАН Сухих Таисия Сергеевна.

На семинаре отдела присутствовали: 47 сотрудников отдела, в том числе 6 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н. Артемьев А.В., д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Потапов А.С.), 3 доктора наук (д.х.н. Гущин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 24 кандидата наук (к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Баширов Д.А., к.ф.-м.н. Берёзин А.С., к.х.н. Баранов А.Ю., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Демаков П.А., к.х.н.

Давыдова М.А., к.х.н. Иванова М.Н., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Пронина Е.В., к.х.н. Пронин А.С., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Савков Б.Ю., к.х.н. Самсоненко Д.Г., к.х.н. Садыков Е.Х., к.х.н. Сухих Т.С., к.х.н. Шапаренко Н.О., к.х.н. Филатов Е.Ю., к.х.н. Чеплакова А.М.).

Слушали: доклад соискателя Хисамова Радмира Мухметовича по диссертационной работе «Синтез и люминесцентные свойства фосфорсодержащих производных 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и комплексов d-металлов с ними».

Рецензент – к.х.н., Петров Павел Алексеевич (ИНХ СО РАН).

Вопросы задавали: **к.ф.-м.н. Березин А.С.** (Почему различаются спектры с задержкой при концентрации 10^{-5} и 10^{-4} М? При какой длине волны возбуждения записывались спектры люминесценции? Какое собственное время затухания источника, использованного в работе? Как проводилось измерение спектров послесвечения? Расчеты возбужденных уровней проводились с учетом спин-орбитального взаимодействия? В случае комплексов золота какая величина констант скоростей перехода между синглетными и триплетными уровнями?); **Руднева Ю.В.** (Какие люминесцентные свойства демонстрирует различие спектров эмиссии с задержкой 30 мкс по сравнению с спектрами в стационарном режиме?); **д.х.н. Лавренова Л.Г.** (Вы получаете соединения в поликристаллическом виде? В случае поликристаллических фаз, дифрактограммы совпадают с теоретическими для монокристаллов? Задумывались ли вы о биологической активности ваших соединений и были ли попытки их изучения? Насколько ваши соединения устойчивы?); **к.х.н. Филатов Е.Ю.** (К чему относятся малоинтенсивные полосы в спектре ЯМР?); **д.х.н. Артемьев А.В.** (В ЯМР спектре исходного лиганда были ли дополнительные пики от примесей? Можете ли рассказать подробнее про вывод 5, к чему приводит большой зазор между возбужденными уровнями? Можете ли рассказать, какой механизм у реакции на слайде 10? Почему образуется такой цикл?); **д.х.н. Корнев С.В.** (Можете ли сделать общие выводы по поведению комплексов Zn(II)? Что определяет, будут ли образовываться димерные анионы с цинком, либо к цинку будут координированы атомы азота лигандов?); **д.х.н. Потапов А.С.** (Что представляет собой димер на слайде 16? Рассматривались ли другие варианты димеров или только те, в которых между молекулами осуществляется стэкинг-взаимодействие? Почему с ростом концентрации квантовый выход люминесценции растет, а затем падает? Почему квантовый выход люминесценции достигает 100%, если в димерах осуществляется эффективная интеркомбинационная конверсия?); **д.х.н. Брылев К.А.** (Почему выбраны такие металлы в исследованиях? Почему в работе не исследовались Ni^{2+} и Cd^{2+} ?); **к.х.н. Демаков П.А.** (Что такое спектры с задержкой 30 мкс? Как изменились бы спектры при изменении времени задержки?);

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Синтез и люминесцентные свойства фосфорсодержащих производных 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и комплексов d-металлов с ними» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Хисамова Р.М. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2019 по 2023 гг.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой

фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе» и поддержана грантами Российского научного фонда (проект РНФ № 19-73-00030 и 21-73-10096).

Личный вклад автора. Диссертантом лично проводились все синтезы аминоксидов и координационных соединений, а также подготовка образцов для всех видов исследований, использованных в диссертации. Кроме того, лично проводились все квантово-химические расчеты и часть фотофизических экспериментов (на спектрометрах Agilent Cary 60 и Agilent Cary Eclipse), а также запись ИК-спектров. Совместно с научным руководителем проводилось планирование работы и постановка задач исследования. Анализ и подготовка к публикации результатов исследований проводилась совместно с научным руководителем и соавторами статей.

Актуальность темы исследования.

В последние десятилетия исследование люминесцентных соединений вызывает широкий интерес научного сообщества благодаря перспективным сферам применения: в электронике в качестве светоизлучающих элементов, в аналитических приборах в качестве сенсоров и в качестве различных красителей, например, для биовизуализации или для антиконтрафактных меток. В качестве люминесцентных соединений широко используются гетероциклические органические производные, а также их координационные соединения с переходными металлами.

Одним из перспективных классов соединений являются производные 2,1,3-бензотиадиазола, поскольку они проявляют нетривиальные фотофизические и электроакцепторные свойства. Если сравнивать чисто органические соединения и комплексы переходных металлов с ними же, выступающими в качестве лигандов, то можно отметить, что последние потенциально могут дать ряд преимуществ, например, повысить стабильность работы светоизлучающих диодов за счет более высокой термической, химической и фотохимической устойчивости, а также снять ограничение на квантовую эффективность. Функционализация производных 2,1,3-бензотиадиазола, в частности, 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола, открывает возможность варьирования как непосредственного координационного окружения металлов в соответствующих комплексах, так и кристаллической упаковки соединений, что оказывает влияние на их фотофизические свойства. В таком случае $\text{NH}_2\text{-btd}$ может рассматриваться как флуорофорный фрагмент, который в сочетании с другими функциональными группами, входящими в состав лиганда, обеспечивает донорные «сайты» для координации ионов металлов. В качестве такой функциональной группы предлагается использовать фосфорсодержащий фрагмент PPh_2 , выступающий перспективным дополнением к координационным свойствам бензотиадиазольных лигандов.

Аминоксиды являются перспективным классом бидентных лигандов, способных прочно координировать различные ионы металлов – как жесткие, так и мягкие кислоты Льюиса. Координационные соединения переходных металлов с такими фосфорорганическими лигандами представляет интерес с точки зрения их функциональных свойств, находящихся применение в различных областях науки о материалах, катализа и медицинской химии.

Помимо органических лигандов, ключевую роль в дизайне люминесцентных координационных соединений играет выбор металлоцентра. Так, координационные

соединения металлов с закрытой оболочкой d^{10} (Cu(I), Zn(II) и Au(I)) и металлов d^8 (Pd(II), Pt(II)), широко исследуются в качестве люминесцентных соединений, так как их люминесценция в основном обусловлена лиганд-центрированными переходами или их комбинацией с частичным вкладом орбиталей металла.

Таким образом, разработка эффективных методик синтеза новых фосфор-азотных производных из класса аминокосфинов с амино-бензотиадиазольным фрагментом позволит получить фундаментальную информацию о новых соединениях, сочетающих разные донорные группы, способные к координации. 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 является актуальной фундаментальной задачей, создающий задел для дальнейшего развития подходов к люминесцентным материалам.

Научная новизна. Разработаны методики синтеза четырех аминокосфиновых производных бензотиадиазола и комплексных соединений с ними. Полученные аминокосфины содержат атомы различной донорности («мягкий» фосфор и «жесткий» азот), благодаря чему выделены 27 новых координационных соединений Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II) и Au(I) разной нуклеарности с большим разнообразием способов координации лигандов: хелатным (P,P- или N,P-координация), хелатно-мостиковым (P,P,N-координация) и мостиковым (N,N- или P,N-координация). Обнаружена изомеризация аминокосфидина в присутствии Zn(II) – миграция дифенилфосфинового фрагмента по связи P–N.

Изучены фотофизические свойства полученных соединений с помощью методов спектроскопии и квантовой химии. На основании полученных данных установлена корреляция способа координации лиганда и положения полос в электронных спектрах поглощения и люминесценции синтезированных комплексов. При координации лигандов как минимум одним из атомов N гетероцикла в соединениях, как правило, наблюдается bathochromic сдвиг полосы эмиссии по сравнению со свободными аминокосфидами. При координации лигандов только атомом P существенного сдвига не происходит.

Практическая значимость. Получена фундаментальная информация о методах получения аминокосфинов на основе бензотиадиазола и о вариативности их строения в твердой фазе. Изучена зависимость строения образующихся координационных соединений Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II), Au(I) с аминокосфиновыми лигандами от условий реакций. Результаты рентгеноструктурного исследования кристаллических фаз включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (CSD). Некоторые из полученных соединений обладают нетривиальными фотофизическими свойствами, благодаря которым могут быть перспективными для дизайна светоизлучающих материалов. Например, 1,2-аминокосфин в твердом виде и в растворах обладает квантовыми выходами фотолюминесценции, близкими к 100 %. Также полученные в ходе работы данные по корреляции типа координации, упаковки молекул в кристаллах и фотофизических свойств могут быть использованы для расширения возможностей дизайна эмиссионных материалов. Проведенные квантово-химические расчеты могут служить основой для предсказания свойств родственных систем.

Методология и методы диссертационного исследования. Данная работа представляет собой синтетическое исследование в области координационной химии. Помимо синтеза координационных соединений большое внимание уделено разработке методов получения фосфорорганических соединений и их свойствам. Полученные

соединения были выделены в виде твердых фаз и охарактеризованы набором физико-химических методов: рентгеноструктурным и рентгенофазовым анализом (РСА и РФА), элементным анализом (С, Н, N, S), ИК- и ЯМР-спектроскопией. Проведено изучение фотофизических свойств в твердых фазах и в растворах с использованием спектроскопии диффузного отражения, ЭСП и люминесцентных методов, включающих определение времен жизни возбужденного состояния, квантовых выходов и температурных зависимостей. Полученные данные интерпретированы с привлечением современных методов квантовой химии для построенных молекулярных и периодических моделей.

Положения, выносимые на защиту:

– Методики синтеза аминокосфинов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и координационных соединений Zn(II), Cu(I), Pd(II), Pt(II) и Au(I) с ними.

– Результаты изучения структурных особенностей синтезированных соединений

– Результаты изучения фотофизических свойств полученных соединений методами электронной спектроскопии поглощения и люминесценции и интерпретация методами квантовой химии.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность исследований подтверждена на основании совокупности физических и физико-химических методов анализа и обеспечивается согласованностью результатов, полученных разными независимыми методами. Основная часть результатов работы опубликована в рецензируемых научных журналах, что свидетельствует о признании достоверности результатов сторонними исследователями.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки): п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов».

Полнота опубликования результатов

По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, из них 1 статья – в российском журнале и 4 статьи – в международных. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 4 докладов.

Ценность научных работ соискателя ученой степени подтверждается статьями, опубликованными в рецензируемых научных журналах, которые входят в международные базы цитирования Web of Science, из которых четыре статьи в международных журналах и одна в российском журнале:

1. Sukhikh, T. S., Khisamov, R. M., Bashirov, D. A., Komarov, V. Y., Molokeyev, M. S., Ryadun, A. A., Benassi, E., Konchenko, S. N. Tuning of the coordination and emission properties of 4-amino- 2,1,3-benzothiadiazole by introduction of diphenylphosphine group. // Cryst. Growth Des. – 2020. – Vol. 20. – N. 9. – P. 5796–5807.

2. Khisamov, R., Sukhikh, T., Bashirov, D., Ryadun, A., Konchenko, S. Structural and photophysical properties of 2,1,3-benzothiadiazole based phosph(III)azane and its complexes. // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25. – N. 10. – 2428.
3. Khisamov, R. M., Ryadun, A. A., Konchenko, S. N., Sukhikh, T. S. Molecular environment effects that modulate the photophysical properties of novel 1,3-phosphinoamines based on 2,1,3- benzothiadiazole. // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – N. 12. – 3857.
4. Khisamov, R. M., Ryadun, A. A., Konchenko, S. N., Sukhikh, T. S. Fluorescence vs. phosphorescence: which scenario is preferable in Au(III) complexes with benzothiadiazoles? // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – N. 23. – 8162.
5. Хисамов, Р.М., Конченко, С.Н., Сухих, Т.С. Синтез, структура и полиморфизм люминесцентных комплексов меди(І) с 1,3-аминофосфином на основе бензотиадиазола // *Журн. структ. химии*. – 2022. – Т. 63, № 12. – 2113.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Sukhikh T.S., Khisamov R.M., Pylova E. K., Bashirov D.A., Komarov V.Yu., Konchenko S.N. “Noncovalent interactions in benzothiadiazole derivatives and their coordination compounds” // 16th Conference of the Asian Crystallographic Association AsCA 2019 Сингапур, 17 – 20 декабря 2019
2. Р.М. Хисамов, Т.С. Сухих, Д.А. Баширов, С.Н. Конченко. Синтез и исследование фотофизических свойств фосфиноаминов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и их комплексов с d-металлами // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 03 - 08 октября 2021 года, Туапсе.
3. Р.М. Хисамов. Синтез и исследование фотофизических свойств фосфиноаминов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и их комплексов с d-металлами // Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый 85-летию д.х.н., профессора Станислава Васильевича Ларионова. 22 декабря 2021 года, Новосибирск.
4. Р.М. Хисамов, Т.С. Сухих, Д.А. Баширов, С.Н. Конченко. Синтез и исследование фотофизических свойств фосфиноаминов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и их комплексов с d-металлами // VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022. 27–30 сентября 2022 года, Новосибирск.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Хисамова Р.М. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Хисамов Р.М. является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе и имеет необходимые практические навыки. Хисамов Р.М. способен решать поставленные научные задачи, планировать и осуществлять исследования, связанные с синтезом и характеристикой фосфорорганических и координационных соединений. Радмир Мухаметович обладает высокой работоспособностью, дисциплинированностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Хисамовым Р.М., не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

В обсуждении работы выступили: научный руководитель к.х.н. Сухих Т.С., рецензент к.х.н., Петров П.А., д.х.н., Артемьев А.В., д.х.н. Конченко С.Н.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Хисамова Радмира Мухаметовича является завершённым исследованием, выполненном на высоком современном экспериментальном уровне. Работа выполнена в области синтетической координационной химии и посвящена синтезу новых аминокосфинов и комплексов некоторых поздних переходных металлов (Cu, Zn, Pd, Pt, Au) с ними, а также исследованию люминесцентных свойств полученных соединений.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

В качестве замечания высказано пожелание скорректировать доклад и уделить большее внимание структурным особенностям координационных соединений.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «Синтез и люминесцентные свойства фосфорсодержащих производных 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и комплексов d-металлов с ними» ХИСАМОВА РАДМИРА МУХАМЕТОВИЧА рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИХХ СО РАН. Присутствовало на заседании 47 человек. Результаты голосования «за» – 47 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 282 от 28 апреля 2023 г.

Председатель семинара
г.н.с. Лаборатории химии полиядерных
металл-органических соединений
д.х.н., доцент



Сергей Николаевич Конченко

Секретарь семинара
с.н.с. Лаборатории химии комплексных
соединений
к.х.н.



Евгения Васильевна Макотченко