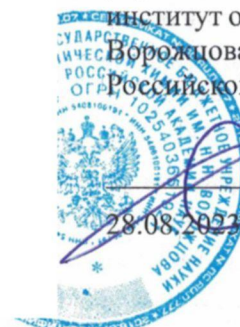


«УТВЕРЖДАЮ»

и.о. директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Новосибирский
институт органической химии им. Н.Н.
Воробьева Сибирского отделения
Российской академии наук, к.х.н.



Е.В. Суслов

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 (химические науки)

Диссертационная работа Хисамова Радмира Мухаметовича посвящена синтезу новых производных 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола, содержащих аминифосфиновые группы, способных выступать в качестве полидентатных лигандов, а также комплексов меди (I), цинка (II), золота (I), платины (II) и палладия (II) с этими лигандами, и изучению фотофизических свойств свободных лигандов и комплексов. Аминифосфиновые лиганды и их комплексы известны в литературе, однако в работе впервые синтезированы лиганды такого типа, содержащие бензотиадиазольный фрагмент, который одновременно может служить и σ -донором за счет атомов азота тиадиазольного кольца, и флюорофором за счет внутрелигандных и метал-лигандных возбуждений. Целью данной работы является разработка методов синтеза комплексных соединений, актуальных для оптоэлектронных применений, в первую очередь как компоненты светоизлучающих устройств (OLED). Синтезированы моноядерные, полиядерные, полимерные гомо- и гетерометаллические комплексы. В полученной серии комплексов реализуется разнообразие типов координации лигандов (монодентатная, хелатирующая, мостиковая), что обуславливает фотофизические свойства полученных соединений. Данная работа является поисковым исследованием на стыке химии и материаловедения в «горячей» области разработки материалов для оптоэлектронных устройств, в связи с чем обладает несомненной **актуальностью**.

Научная новизна данной работы заключается в получении и применении в координационной химии нового класса лигандов на основе аминифосфинов с бензотиадиазольным фрагментом. Впервые получены лиганды такого типа, и предложены пути получения комплексов различного строения с данными лигандами. Определены характерные типы координации лигандов. Так, показано, что лиганд **PN**, содержащий один дифенилфосфиновый фрагмент и один аминобензотиадиазольный фрагмент, склонен к образованию хелатных комплексов за счет координации атомом фосфора и атомом азота тиадиазола с образованием шестичленного цикла; лиганд **NPN**, содержащий два аминобензотиадиазольных фрагмента и один фенилфосфиновый, склонен к мостиковой

аминобензотиадиазольных фрагмента и один фенилфосфиновый, склонен к мостиковой координации; лиганд **PNP** склонен к мостиковой координации через атомы фосфора, а лиганд **PCN** продемонстрировал только монодентатную координацию. Обнаружена перегруппировка лиганда **PNP** в **PPN** в присутствии хлорида цинка в ТГФ, однако при добавлении соединений меди или платины данная перегруппировка предотвращается из-за прочного хелатного связывания с катионами меди или платины. Изучены фотофизические свойства полученных соединений. Показано, что в отличие от остальных лигандов, соединение **PN** обладает квантовым выходом эмиссии до 75% в твердом теле, и до 100% в растворе, причем это соединение проявляет свойство агрегационно-индуцированной эмиссии (AIE). Изучена взаимосвязь строения полученных комплексов (в первую очередь типа координации лиганда) с положением полосы эмиссии и механизмом излучательной релаксации. Обнаружены редкие примеры комплексов золота, обладающих исключительно флюоресцентной эмиссией.

Представленная работа обладает высокой **практической значимостью**, поскольку предлагает способы синтеза новых перспективных для координационной химии лигандов, на основе которых может быть получено большое количество комплексных соединений, интересных с точки зрения различных приложений, например, для получения оптоэлектронных устройств. Методики синтеза лигандов в целом дают высокие выходы и умеренно просты, что позволит заинтересованным исследователям получить их самостоятельно для дальнейших исследований. Приведенные первичные данные о стабильности некоторых из полученных соединений, также облегчат дальнейшую работу с ними. Полученные данные о координационной химии полученных лигандов, а также о взаимосвязи структура – фотофизические свойства, дают возможность исследователям целенаправленно разрабатывать пути синтеза комплексных соединений заданного строения и тем самым управлять фотофизическими свойствами потенциальных материалов.

Объем и структура диссертации. Диссертация построена по традиционному принципу и состоит из следующих разделов: введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть, заключение, основные результаты и выводы, список литературы, благодарности и приложение. Работа изложена на 140 страницах, содержит 74 рисунка, 51 схему и 9 таблиц, список литературы содержит 139 ссылок.

Во **введении** автор обосновывает актуальности темы исследования, характеризует степень разработанности, формулирует цель и задачи исследования, описывает научную новизну, теоретическую и практическую значимость, методологию исследования, приводит сведения о личном вкладе, публикациях и апробации работы на научных конференциях и степени достоверности результатов исследования. Стоит отметить, что автор лично выполнил не только синтетическую часть работы, но также весь объем квантово-химических расчетов, и часть фотофизических экспериментов, что положительно характеризует навыки соискателя, как исследователя, способного выполнять междисциплинарные исследования.

Литературный обзор на 40 страницах достаточно обширный и логически делится на 4 части: методы синтеза производных 2,1,3-бензотиадиазолов; синтез и свойства координационных соединений с лигандами, содержащими бензотиадиазольный фрагмент; синтез и свойства аминфосфинов и их комплексов с переходными металлами; квантово-химические методы исследования фотофизических свойств молекул. Каждый раздел логически связан с определенными частями диссертационного исследования: описание

методов синтеза двух классов органических соединений позволяют понять логику при выборе подхода к получению искомым лигандов, описание синтеза и свойств координационных соединений наиболее близких целевым комплексам в данной работе помещают основную часть работы в актуальный научный контекст, а описание квантово-химических методов обуславливает выбор расчетной методологии. Следует сказать, что в своей синтетической работе автор не задается целью построения триадиазольного цикла в конечном соединении, а использует известный 4-амино-2,1,3-бензотиадиазол как обычный ароматический амин. В этом смысле первая часть литературного обзора хоть и является полезной, но выглядит немного избыточной. В конце литературного обзора подведен краткий итог.

Глава **результаты и обсуждение** также логично разделяется на 3 раздела: синтез и изучение строения лигандов; синтез и изучение строения комплексных соединений; экспериментальное и теоретическое изучение фотофизических свойств полученных соединений.

В первых двух подразделах стиль изложения в основном фактологический. В результате исследования синтезированы 4 новых аминокислотных лиганда и 27 новых координационных соединений на их основе. Показано, что лиганд **PN** окисляется до соответствующего фосфиноксида кислородом воздуха. Странно, что в обсуждении никак не прокомментирован целенаправленный синтез этого фосфиноксида окислением фосфина перекисью водорода, хотя соответствующий эксперимент описан в экспериментальной части. Также показано, что лиганд **PCN** может быть окислен до соответствующих оксида, сульфида и селенида. Анализ строения полученных соединений практически полностью основан на данных монокристаллического РСА. Большой заслугой является определение строения одного из соединений по данным порошковой дифракции высокого разрешения, полученным с помощью источника синхротронного излучения. В то же время данные других методов, не считая оптической спектроскопии, которой посвящен отдельный раздел, таких как ЯМР, ИК спектроскопия использованы крайне скудно. Отчасти это оправдано тем, что потенциальные применения касаются в первую очередь соединений в кристаллическом состоянии, однако данные растворяемых методов позволили бы получить больше фундаментальных данных о строении соединений. В некоторых случаях экспериментальные данные подкреплены результатами квантово-химических расчетов, в том числе с учетом растворителя. В целом можно заключить, что строение полученных соединений установлено достаточно надежно.

Третья часть включает тщательный анализ фотофизических свойств свободных лигандов и комплексов, включая измерение спектров поглощения, эмиссии в стационарном состоянии и с задержкой, времени жизни возбужденного состояния. К сожалению, приходится признать, что комплексообразование как правило приводит к снижению квантового выхода люминесценции. С другой стороны, это позволяет управлять длиной волны эмиссии. Некоторые соединения продемонстрировали как фотолюминесценцию, так и фосфоресценцию. Автор предпринимает попытку объяснить наблюдаемые эффекты с помощью довольно большого количества квантово-химических расчетов структур и энергий основных и возбужденных состояний, и соответственно длин волн переходов между этими состояниями. Данный подраздел занимает чуть больше половины всей главы (24 из 46 страниц). С одной стороны, столь подробное описание фотофизических свойств

положительно характеризует стремление автора не только синтезировать новые соединения, но разобраться в их свойствах. С другой стороны кажется, что автору следовало несколько сократить третий подраздел в пользу первых двух, и больше уделить внимания обсуждению синтетической части.

Экспериментальная часть включает описание экспериментальных техник, физико-химических методов анализа, квантово-химических методов, а также синтетические протоколы и данные физико-химических методов анализа для синтезированных соединений. Следует отметить, что автором проделана достаточно трудоемкая экспериментальная работа: большая часть синтезов выполнена с применением техники Шленка. Эксперименты в целом воспроизводимы компетентным химиком, знакомым с данной техникой. Выходы в большинстве случаев хорошие и отличные. Соединения охарактеризованы данными РСА, химическая чистота полученных соединений подтверждается элементным анализом. Следует положительно отметить то, что все без исключений соединения охарактеризованы элементным анализом. Однако в некоторых случаях анализы по отдельным элементам не сходятся с рассчитанным значением и это никак не прокомментировано. В некоторых случаях приводятся данные ЯМР и ИК спектроскопии. Фазовая чистота в ряде случаев подтверждается данными порошковой дифрактометрии.

После экспериментальной части также приводится краткое **заключение**, которое резюмирует обсуждение результатов, и помогает читателю составить четкую картину проведенного исследования. Данный раздел следовало поместить непосредственно в конце главы «обсуждение результатов». После заключения формулируются **выводы**. Обоснованность и достоверность результатов диссертационной работы и сделанных выводов не вызывают сомнений и подтверждаются внутренней согласованностью, а также высоким уровнем журналов, в которых они опубликованы. Всего по материалам диссертации опубликовано 5 статей.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования в таких научных организациях как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институт элементарорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Международный томографический центр СО РАН, Московский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Казанский государственный университет, Новосибирский государственный университет, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

В целом диссертационная работа производит положительное впечатление как по объему, так и новизне полученных результатов. Однако при ознакомлении с текстом диссертации возникли следующие **вопросы и замечания**:

- 1) Текст диссертации содержит довольно много опечаток, ошибок, неточностей и жаргонных выражений. Например, на стр. 43 упомянута некая «реакция Кабанчика-Филдса»; стр. 16: при обсуждении проточных батарей «анод» вместо корректного «анолит»; стр. 41: речь про комплексы железа, тогда как на рисунке 1.20 справа изображен комплекс кобальта и т.д. В подписях к рисункам 2.18 и 2.19 (стр. 72) указано, что на рисунках изображены комплексы **27** и **28** с лигандом **NPN**, однако в действительности изображены комплексы **8** и **9** с лигандом **PN**, изображенные ранее

на рисунках 2.7 и 2.9. Также, литературный обзор содержит большое количество некорректно пронумерованных ссылок.

- 2) При обсуждении результатов на схемах не приведены выходы соединений, что усложняет работу с текстом. Указание выходов непосредственно при обсуждении результатов позволило бы сразу оценить «эффективность» предложенных синтетических методик, не отрываясь от чтения главы.
- 3) На странице 70 выдвинуто предположение о том, что тот или иной изомер (**25a** или **25b**) гипотетически можно выделить, если использовать для включения в полость макроцикла агенты, способные образовывать специфические взаимодействия с комплексом. В связи с этим также следует задаться вопросом о возможности нахождения изомеров в динамическом равновесии в растворе. Вопрос: можно ли отличить изомеры по каким-либо физико-химическим параметрам в растворе, например, по спектрам ЯМР, и не наблюдал ли автор признаков динамического равновесия между изомерными формами в растворе? В экспериментальной части спектры ЯМР для комплексов **25a** и **25b** отсутствуют.
- 4) Структура комплекса **29** обладает любопытной взаимной ориентацией двух катионных частиц. Является ли такое расположение эффектом упаковки, или можно предположить существование между двумя катионными частицами специфических нековалентных взаимодействий, приводящих к стабилизации именно такой архитектуры в кристалле, например связывающих контактов Pt...S? Каково межмолекулярное расстояние Pt...S относительно сумм ковалентных и Ван-дер-Ваальсовых радиусов?
- 5) При анализе фотофизических свойств автор практически не комментирует квантовые выходы комплексов. Хотелось бы видеть некоторый хотя бы поверхностный анализ взаимосвязи строения комплексов и квантового выхода эмиссии. Например, при анализе данных в таблице 2.5 возникает впечатление, что в тех случаях, когда тиадиазольный фрагмент не участвует в координации квантовый выход выше (соединения **8** и **13**). Как это соотносится с данными о подобных комплексах из данной работы и в литературе? Также, из приведенных данных следует, что комплексообразование как правило снижает квантовый выход эмиссии по сравнению со свободным лигандом. С чем связан повышенный квантовый выход эмиссии золотых комплексов с лигандом PCN по сравнению с индивидуальным лигандом и его медными комплексами?
- 6) Описание экспериментов иногда слишком поверхностно и может вызвать затруднения у читателей, не знакомых с конкретными методами работы в лаборатории соискателя. В первую очередь это касается работы в «двухсекционной ампуле»: часто всё описание выделения и / или очистки сводится к фразе «кристаллы, пригодные для PCA, получены медленной экстракцией ТГФ в двухсекционной ампуле».

Приведенные замечания носят технический характер и не затрагивают сути работы, её выводов и положений, выносимых на защиту, и не снижают общую положительную оценку работы. Диссертационное исследование Радыра Мухаметовича Хисамова является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по синтезу новых аминифосфиновых лигандов и координационных соединений меди

(I), цинка (II), платины (II), палладия (II) и золота (I) на их основе, проявляющих люминесцентные и/или фосфоресцентные свойства, что имеет важное значение для координационной химии и науки о материалах. Диссертация по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов 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, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 20.03.2021 г., а её автор, Хисамов Радмир Мухаметович достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Отзыв рассмотрен и утвержден на семинаре Лаборатории гетероциклических соединений НИОХ СО РАН, протокол №7 от 25.08.2023 г.

Отзыв подготовил:

Кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – органическая химия), заведующий лабораторией гетероциклических соединений федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Семенов Николай Андреевич
28.08.2023



630090, г. Новосибирск,
Пр. академика Лаврентьева, д.9;
Тел.: +7(383)330-96-64
e-mail: klaus@nioch.nsc.ru

Подпись к.х.н. Семенова Н.А. заверяю

ученой секретарь
НИОХ СО РАН



Бредихин Я.А.
28 августа 2023г.