

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Хисамова Радмира Мухаметовича «СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНО-2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И КОМПЛЕКСОВ d-МЕТАЛЛОВ С НИМИ», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Фосфиновые лиганды, содержащие хромофорные гетероциклические фрагменты, в том числе бензотиодиазольные, привлекают внимание исследователей в качестве основы для создания новых координационных соединений, обладающих практически полезными люминесцентными свойствами. Введение различных функциональных групп, содержащих дополнительные донорные центры, расширяет координационные возможности бензотиодиазолов, и позволяет получать соединения с новыми или значительно улучшенными характеристиками люминесценции. Поэтому разработка методов синтеза новых лигандов, содержащих флуорофорные группы и их комплексов является актуальной задачей. Работа Хисамова Р.М. представляет собой комплексное исследование, включающее разработку методов синтеза новых полидонорных лигандов – аминобензотиодиазолов, функционализированных дифенилфосфиновым фрагментом, и их комплексов с ионами металлов, широко используемых для конструирования люминесцентных комплексов, и изучение люминесцентных свойств с целью выявления закономерностей «структура-свойство».

В результате автором синтезированы новые фосфорилированные аминобензотиодиазольные лиганды с P-N, P-C-N, N-P-N, или P-N-P комбинациями донорных центров в аминофосфиновых фрагментах. Синтезировано 27 новых комплексов Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II) и Au(I) разной нуклеарности с различной координацией лигандов: P-монодентатной, P,P- или N,P-хелатной, P,P,N-хелатно-мостиковой и N,N- или P,N-мостиковой, при этом в координацию вовлекаются атомы азота бензотиодиазольных фрагментов, тогда как атомы азота аминофосфиновых фрагментов не участвуют в образовании координационной связи. Одним из примечательных результатов работы является обнаруженная автором перегруппировка аминобисфосфина с фрагментом {PNP} в присутствии $ZnCl_2$, сопровождающаяся миграционным внедрением одной дифенилфосфиновой группы по связи P-N и образованием комплекса цинка с лигандом с фрагментом {PPN}. Для полученных соединений изучены фотофизические свойства, выявлены закономерности «структура – свойство», и их интерпретация была дополнена квантово-химическими расчетами, что усиливает эту часть исследований. Работа производит хорошее впечатление и отличается методичностью исполнения: разработка методов получения и выделения, исследование структуры комплексов физико-химическими методами и изучение свойств. Полученные научные результаты являются новыми, и, безусловно, имеют практическую и научную значимость. Диссертационная работа Хисамова Радмира Мухаметовича выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием современных методов исследования, поэтому полученные результаты и сделанные выводы являются достоверными и обоснованными.

К автореферату имеются отдельные замечания:

- 1) Стр. 16. Автор констатирует, что способ связывания аминофосфинового лиганда и металла зависит от природы последнего (цинк склонен координировать атомы N, а остальные металлы – атом P). В общем понимании это утверждение верно согласно принципу ЖМКО. Однако, в рамках диссертационного материала данное утверждение не совсем корректно, поскольку в диссертации нет примеров координации ионов металлов атомом азота аминофосфинового фрагмента.

- 2) Возможно, некоторое сопоставление данных по координационной химии фосфиновых лигандов и аминфосфиновых лигандов позволило бы автору лучше продемонстрировать роль аминного азота в аминометилфосфине. В частности, плоско-квадратные комплексы платины **11** (стр.11) и **28** (стр. 15) на схемах изображены в виде цис-изомеров. Как известно, фосфиновые лиганды обладают большим транс-эффектом, чем хлоро-лиганды, и с монодентатными фосфинами, как правило, образуются транс-комплексы. Является ли образование цис-комплексов следствием более слабого транс-эффекта аминфосфина? Из автореферата не ясно, является ли выделенный цис-изомер преобладающим или это единичный кристалл (есть ли данные PXRD для кристаллической фазы, каковы характеристичные константы $^1J_{\text{PtP}}$ в спектрах ЯМР ^{31}P в растворах).
- 3) Комплексы золота с фосфиновыми лигандами зачастую существуют в виде димеров за счет ауорофильного взаимодействия. В какой форме существуют комплексы **32a** и **32b** в растворе и в кристалле?
- 4) Как уже отмечалось, интересный результат получен при синтезе комплекса цинка с (бис(дифенилфосфино)амино)бензотиазолом. Известно, что такой PPN лиганд выделяется в качестве побочного продукта (с достаточно большим выходом) в синтезе аминфосфина. Насколько чистым был исходный лиганд? Является ли перегруппировка лиганда катализируемой ZnCl_2 или данный процесс характерен только для комплекса? Из автореферата непонятна структура первоначального комплекса цинка.
- 5) Одним из недостатков автореферата является практически полное отсутствие данных ЯМР-спектроскопии как для лигандов, так и для комплексов, которые являются весьма информативными для установления структуры.
- Все приведенные замечания не являются существенными и не снижают ценности работы, представляющей собой целенаправленное, важное и интересное исследование, имеющее фундаментальное и практическое значение. Представленная диссертационная работа по своей актуальности, объёму выполненной работы, научной новизне, теоретической и практической значимости, уровню обсуждения, достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов полностью соответствует пунктам 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для неорганической химии, а её автор Хисамов Радмир Мухаметович заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН ФИЦ КазНЦ РАН доктор химических наук (специальность 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), доцент

Россия, Республика Татарстан, 420088,
г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8,
тел.: (843) 273-48-93, e-mail: elli@iopc.ru
23.08.2023

Подпись Мусина Э. И.
Заверяю без документов от 23.08.2023
авт. - Радат Мусина
" 23 " августа 2023 г.

Мусина Эльвира Ил

