

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской академии наук»

Диссертация Даяновой Ирины Ришатовны «Люминесцентные комплексы 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с переходными металлами подгруппы меди» выполнена в лаборатории фосфорорганических лигандов Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ИОФХ им. АЕ Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН).

В период подготовки диссертации соискатель Даянова И.Р. являлась аспирантом очной формы обучения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) подготовки Химия элементоорганических соединений (02.00.08).

В 2017 г. Даянова И.Р. окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по специальности «Химия».

Справка об обучении и сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2021 году ФИЦ КазНЦ РАН.

Научный руководитель – д.х.н., доцент Мусина Эльвира Ильгизовна, ведущий научный сотрудник лаборатории фосфорорганических лигандов ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Диссертационная работа Даяновой И.Р. обсуждалась на заседании расширенного научного семинара ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению «Элементоорганическая и координационная химия» (протокол № 1 от 29.10.2021). На заседании присутствовали 33 сотрудника Института, в их числе члены диссертационного совета 24.1.225.01: д.х.н., проф. Карасик А.А.; д.х.н., проф. Бурилов А.Р.; д.х.н., доц. Мустафина А.Р.; д.х.н., доц. Соловьева С.Е., д.х.н. Газизов А.С., к.х.н. Торопчина А.В.

**В ходе обсуждения диссертации соискателю были заданы следующие вопросы:**

д.х.н. Соловьева С.Е.: В случае комплексов с ионами меди (I) есть влияние аниона, а что в случае ионов золота (I)? Использовали ли другие анионы? В случае ионов меди (I) всегда образуются комплексы одного типа? Как влияет структура комплекса на люминесценцию? Какова кристаллическая упаковка комплексов? Есть ли какие-то особенности? Чем различаются? Есть ли влияние кристаллической упаковки на люминесцентные свойства?

к.х.н. Заиров Р.Р.: Можно подробнее о кластер-центрированных переходах? Необходимо ли для реализации люминесценции формирование кластера, т.е. образование ауروفильных взаимодействий? Насколько важно расстояние между ионами золота? Почему обошли вниманием ионы серебра?

д.х.н. Бурилов А.Р.: Меняется ли степень окисления золота в комплексах? Как влияет на люминесцентные свойства координационное число золота? Какова устойчивость комплексов в водном растворе? Существует ли комплекс в растворе в таком же виде, что и в кристалле? Как доказываете структуру комплекса в твердой фазе и растворе? Что происходит, когда растворяете кристалл комплекса? Приведите пример практического использования конкретных фосфиновых комплексов? Влияние пиридинового и тиофенового заместителей на структуру и фотофизические свойства комплексов? Если уже известно, что пиридин будет координироваться, зачем вы это

делали? Вы фиксировали количество «гостей», которые могут внедряться в полость комплекса? Влияют ли эти растворители на люминесценцию комплексов?

к.х.н. Загидуллин А.А.: Есть ли ауروفильные взаимодействия в растворе? Насколько может отличаться люминесценция в растворе и твердой фазе? Почему вы исследуете люминесценцию в твердой фазе, а не в растворе? Почему этиленовый мостик, а не метиленовый?

д.х.н. Мустафина А.Р.: Как получали кристаллы гексаядерных комплексов с различными металлами в металл-галлоидном ядре?

к.х.н. Ахмадеев Б.С.: Наблюдается ли влияние заместителей при атомах азота на люминесценцию? Почему такой большой сдвиг в случае бифенильного заместителя?

к.х.н. Овсянников А.С.: Оценивали ли влияние анионов или заместителей в лигандах на расстояние между ионами металла? Как это влияет на люминесценцию этих комплексов?

На все поставленные вопросы соискатель Даянова И.Р. дала исчерпывающие ответы.

#### **С рецензией на работу выступил к.х.н. Загидуллин А.А.**

Работа Даяновой И.Р. посвящена синтезу новых 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов и люминесцентным комплексам на их основе с переходными металлами подгруппы меди. Дизайн люминесцентных комплексов переходных металлов, содержащих органические лиганды, является актуальной задачей современной химии, решение которой может привести к созданию практически значимых объектов и материалов в области фотохимии, органической оптоэлектроники, включая дизайн органических свето-эмиссионных устройств (OLED) и люминесцентных сенсоров технологического или биомедицинского применения. Среди переходных металлов в настоящее время большое внимание привлекают доступные ионы меди и золота с  $d^{10}$  конфигурацией. Комплексы меди (I) и золота (I) демонстрируют уникальные фотофизические свойства, а именно интенсивную люминесценцию и способность проявлять люминесцентный отклик на внешние факторы, в частности, благодаря лабильным металл-металл связям, ответственным за металлофильные взаимодействия. Для таких комплексов люминесценция обуславливается, как правило, переходами с переносом заряда с металла на лиганд, либо металл-центрированными переходами, что означает влияние

этих центров на эмиссионные свойства. Для реализации люминесценции моно- и полиядерных комплексов меди и золота часто используются моно- и бисфосфины, несущие в своей структуре непредельные ароматические или гетероароматические хромофорные фрагменты. Для наиболее эффективной передачи энергии от ароматического фрагмента на металлическое ядро комплекса используются *P,N*-лиганды, в которых атомы азота координируются к катионам переходных металлов.

В этом ряду находится и работа Ирины Ришатовны, целью которой является синтез люминесцентных комплексов  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Au(I)}$  на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с гетероарилэтильными заместителями при атомах фосфора. Для этого автором предложены методы синтеза новых 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, содержащих 2-(пиридин-2'-ил)этильные и 2-(тиофен-2'-ил)этильные заместители при атомах фосфора, а также моно- и полиядерные комплексы меди (I) и золота (I) на их основе. Впервые выявлены и проанализированы структурные отличия *N,N*-диарил- и *N,N*-добензилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, определяющие их координационные свойства по отношению к ионам меди (I) и золота (I). Полученные комплексы золота (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами фосфоресцируют в области 435-573 нм, при этом для комплексов с *N*-арильными заместителями полоса эмиссии располагается в более длинноволновой области по сравнению с аналогичными комплексами с *N*-(фенил)бензильными заместителями. Комплексы меди (I) с *P*-пиридилэтил- и *P*-тиенилэтилсодержащими 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами проявляют люминесценцию в синей и зеленой области спектра при 410-570 нм. Особенно интересно отметить, что для гексаядерных комплексов меди(I) на основе 1,5-бис(арил)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов обнаружен переход из одной кристаллической фазы в другую, связанный с потерей растворителя, ведущий к появлению термически зависимого перераспределения двух полос эмиссии с максимумами при 465-466 и 610-615 нм и появлению белой люминесценции при комнатной температуре.

Таким образом, Даяновой И.Р. удалось провести целенаправленный синтез люминесцентных комплексов  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Au(I)}$  на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с гетероарилэтильными заместителями при атомах фосфора. Автор в рамках диссертационной работы достиг поставленной им цели.

Однако, в работе существует ряд недостатков, на которые хотелось бы акцентировать внимание автора. В работе получены новые 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны и комплексы Cu(I) и Au(I) на их основе, однако в главе 2 (Обсуждение результатов) не приводятся данные о химических выходах при синтезе данных веществ. Возникает небольшая путаница при обсуждении кристаллических фаз **47a**, **47b**, **48a**, **48b**, гексаядерных комплексов меди (I), для которых обнаружен переход из одной кристаллической фазы в другую, которую необходимо устранить. В экспериментальной части отсутствуют данные об условиях синтеза, исходных химических реактивах; приборах, на которых проводились все физико-химические исследования и устанавливалась структура новых соединений. Отсутствие структурных формул соединений в экспериментальной части слегка затрудняет восприятие ЯМР-данных. В части «Результаты и выводы» приводится 8 основных выводов, которые можно сократить до шести (убрав вывод 1, объединив выводы 2 и 3), при этом, не теряя большую значимость полученных научных результатов. В тексте при прочтении был замечен также ряд орфографических и стилистических погрешностей.

Все недостатки, отмеченные выше несут рекомендательный характер, и не влияют на общее положительное впечатление о диссертационной работе. Полученные автором работы научные результаты, проделанная аналитическая работа по подбору и описанию литературных данных, а также логика изложения текста полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

Кандидатская диссертация изложена на 166 страницах, включает в себя введение, три главы (литературный обзор, экспериментальная часть и обсуждение результатов), содержит 131 наименование источников в списке используемой литературы. Работа содержит 16 таблиц, 11 схем и 41 рисунок. Выдвигаемая на соискание ученой степени кандидата наук диссертация соответствует требованиям паспорта специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (1.4.8. Химия элементоорганических соединений) по ряду пунктов: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений; 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; 6. Выявление закономерностей

типа «структура – свойство»; 7. Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений.

Полученные результаты полно и подробно отражены в публикациях в реферируемых журналах. Автором опубликовано 12 научных работ, в том числе 6 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации основных научных диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук. Опубликованные работы в полной мере отражают содержание и выводы диссертационной работы.

Основываясь на всем вышеизложенном, следует заключить, что кандидатская диссертация может быть представлена в диссертационный совет для дальнейшей защиты по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

**С поддержкой работы** выступили д.х.н., проф. Бурилов А.Р. и д.х.н. доц. Мустафина А.Р.

По итогам обсуждения принято следующее **Заключение**.

**Работа актуальна.**

Синтез люминесцентных комплексов переходных металлов, содержащих органические лиганды, является актуальной задачей современной химии, решение которой может привести к созданию практически значимых объектов и материалов в области фотохимии, органической оптоэлектроники, включая дизайн органических свето-эмиссионных устройств (OLED) и люминесцентных сенсоров технологического или биомедицинского применения. Среди переходных металлов в настоящее время большое внимание привлекают недорогие доступные ионы меди и золота с  $d^{10}$  конфигурацией, комплексы которых демонстрируют уникальные фотофизические свойства, а именно, интенсивную люминесценцию в широком диапазоне видимого света с большими временами жизни и квантовыми выходами. Зачастую такие комплексы способны проявлять люминесцентный отклик на внешние факторы – температуру, растворитель, механическое воздействие, воздействие химических соединений, что делает их перспективными с точки зрения создания новых материалов и сенсоров. Фосфиновые лиганды являются удобными лигандами для конструирования люминесцентных комплексов с ионами меди (I) и золота (I) благодаря близкому сродству к этим ионам и образованию достаточно прочных координационных связей. В литературе представлено два подхода к конструированию

люминесцентных комплексов с фосфинами: первый основан на введении лигандов, «поддерживающих» формирующееся ядро комплекса, второй, значительно реже встречающийся в литературе, основан на использовании структурно-жестких би- и полидентатных лигандов, которые сами способны задавать структуру ядра комплекса. В данной работе в качестве структурно-жестких лигандов предлагаются среднециклические дифосфины - 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны, несущие гетероароматические пиридилэтильные и тиофенилэтильные группы у атомов фосфора. Уникальность предлагаемых лигандов заключается в заданном расположении двух атомов фосфора, включенных в достаточно конформационно-жесткую циклическую систему, определяющих положение металлоцентров в комплексах. В то же время, в этих лигандах соблюдается баланс между конформационной жесткостью и подвижностью, что в соответствующих условиях может способствовать реализации металлофильных взаимодействий между металлоцентрами. Введение в структуру 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов гетероароматических фрагментов на гибких этиленовых мостиках, способных координировать ионы металла, способствует расширению возможных структур металлокомплексов, обладающих практически значимыми люминесцентными свойствами. Несомненным преимуществом для этого класса лигандов является также доступный метод синтеза, позволяющий легко варьировать различные заместители при гетероатомах, тем самым тонко настраивать люминесцентные свойства. Вышеизложенное обуславливает актуальность представляемой работы, высокую практическую значимость и ее научный потенциал.

#### **Работа обладает научной новизной.**

В ходе проведенных исследований впервые синтезированы новые 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны, содержащие 2-(пиридин-2'-ил)этильные и 2-(тиофен-2'-ил)этильные заместители при атомах фосфора. Впервые выявлены и проанализированы структурные отличия N,N-диарил- и N,N-добензилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, определяющие их координационные свойства по отношению к ионам меди(I) и золота (I).

Впервые синтезированы люминесцентные нейтральные и катионные биядерные комплексы золота (I) с R-пиридилэтил- и R-тиенилэтилсодержащими 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, координирующими ионы золота по мостиковому  $\mu^2$ -R-типу.

Выявлен отклик люминесценции нейтральных комплексов состава  $L(AuCl)_2$  ( $L = 1,5$ -ди(*n*-толил)-3,7-бис(пиридин-2-илэтил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан) на молекулы растворителя, обусловленный особенностями строения комплексов.

Впервые синтезированы люминесцентные моно- и полиядерные комплексы меди (I) с *P*-пиридилэтил- и *P*-тиенилэтилсодержащими 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами. Лиганды, содержащие тиофенильные заместители при атомах фосфора, образуют только моноядерные комплексы с *P,P*-хелатной координацией дифосфинового лиганда. Лиганды, содержащие пиридилные группы, обладают значительно более широкими координационными возможностями, и способны стабилизировать полиядерное ядро комплекса за счет вовлечения в координацию атомов азота периферийных пиридилных заместителей. Полученные комплексы меди(I) проявляют люминесценцию в синей и зеленой областях спектра.

Показана способность катионных и нейтральных комплексов золота(I) состава  $L_2M_2X_2$  (где  $M = Cu, Au, X = Cl, I$ ) на основе *P*-пиридилэтилсодержащих лигандов выступать в качестве металлолигандов для синтеза новых гомо- и гетерометаллических комплексов с двумя  $MCu_2I_3$  ядрами ( $M = Cu, Au$ ), строение которых обнаружено впервые. Гексаядерные комплексы меди(I) проявляют люминесценцию в области 462-528 нм. Для гексаядерных комплексов меди(I) с 1,5-бис(арил)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами обнаружен переход из одной кристаллической фазы в другую, связанный с потерей растворителя, ведущий к изменению люминесценции. Наблюдаемое термически зависимое перераспределение двух полос эмиссии с максимумами при 465-466 и 610-615 нм является причиной белой люминесценции при комнатной температуре.

#### **Практическая значимость.**

Разработаны методы синтеза новых циклических би- и тетраденатных бисфосфиновых лигандов и их моно- и полиядерных комплексов с металлами подгруппы меди. Синтезированные комплексы являются эмиттерами в синем и зеленом диапазоне видимого света. Показаны перспективы использования биядерных комплексов золота(I) состава  $L(AuCl)_2$  ( $L = 1,5$ -ди(*n*-толил)-3,7-бис(пиридин-2-илэтил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан) в качестве объектов, проявляющих люминесцентный отклик на молекулы растворителей. Полиядерные комплексы меди(I), проявляющие двухполосную эмиссию, которая визуализируется белым



цветом, и является температурно-чувствительной благодаря нелинейному изменению интенсивности двух полос эмиссии, могут быть использованы в качестве молекулярных термометров.

**Ценность научных работ соискателя** заключается в том, что выводы и результаты исследований значительно расширяют представления о координационной химии восьмичленных циклических дифосфиновых лигандов по отношению к ионам меди(I) и золота(I). Полученные результаты и выявленные закономерности в структуре образующихся комплексов позволяют прогнозировать структуру и фотофизические свойства комплексов меди и золота с циклическими дифосфиновыми лигандами в зависимости от природы заместителей при гетероатомах. Разработанная методология синтеза моно-, би- и полиядерных гомо- или гетерометаллических комплексов золота и меди с 1,5,3,7-дизадифосфациклооктанами может применяться для синтеза комплексов на основе других циклических дифосфинов.

#### **Личное участие автора.**

Автором диссертационной работы самостоятельно проведен анализ литературных данных, выполнена экспериментальная часть работы, анализ и обработка данных физико-химических методов исследования. Также соискатель принимал участие в постановке цели работы и разработке плана исследований, обсуждении результатов и формулировке выводов, подготовке статей и апробации результатов диссертационной работы.

#### **Результаты работы обоснованы и достоверны.**

Достоверность исследования и его результатов подтверждается обширным экспериментальным материалом с использованием современных физико-химических методов анализа.

**Основные результаты работы достаточно полно отражены в 6 научных статьях**, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ.

1. Strel'nik, I. Unpredicted concurrency between P,P-chelate and P,P-bridge coordination modes of 1,5-diR-3,7-di(pyridine-2-yl)-1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane ligands in copper(I) complexes / I. Strel'nik, I. Dayanova, D. Krivolapov, I. Litvinov, E. Musina, A. Karasik, O. Sinyashin // *Polyhedron*. – 2018. – V.139.- P. 1-6

2. Strel'nik, I The assembly of unique hexanuclear copper(I) complexes with effective white luminescence / I. Strel'nik, **I. Dayanova**, I. Kolesnikov, R. Fayzullin, I. Litvinov, A. Samigullina, T. Gerasimova, S. Katsyuba, E. Musina, A. Karasik // *Inorganic Chemistry*. - **2019**. – V.58. – P.1048-1057
3. Karasik, A. Luminescent complexes of 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctanes with coinage metals / A. Karasik, I. Strel'nik, E. Musina, **I. Dayanova**, J. Elistratova, A. Mutafina, O. Sinyashin // *Phosphorus, Sulfur And Silicon*. - **2019**. – V.194. – P.410-414
4. Karasik, A. Luminescent complexes on a scaffold of P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-ligands: design of materials for analytical and biomedical applications / A. Karasik, E. Musina, I. Strel'nik, **I. Dayanova**, J. Elistratova, A. Mutafina, O. Sinyashin // *Pure Appl. Chem.* – **2019**. – V.91. – P.839-849
5. Elistratova, J. Reversible temperature-responsive emission in solutions within 293–333 K produced by dissociative behavior of multinuclear Cu(I) complexes with aminomethylphosphines / J. Elistratova, B. Faizullin, **I. Dayanova**, I. Strel'nik, A. Strel'nik, T. Gerasimova, R. Fayzullin, V. Babaev, M. Khrizanforov, Y. Budnikova, E. Musina, S. Katsyuba, A. Karasik, A. Mustafina, O. Sinyashin // *Inorganica Chimica Acta*. – **2019**. – V.498. – P.1-10
6. **Dayanova, I.** Assembly of heterometallic AuICu<sub>2</sub>I<sub>2</sub> cores on the scaffold of NPPN-bridging cyclic bisphosphine / **I. Dayanova**, A. Shamsieva, I. Strel'nik, I. Kolesnikov, R. Fayzullin, E. Musina, E. Hey-Hawkins, A. Karasik // *Inorganic Chemistry*. – **2021**. V.60(7). – P.5402–5411

В диссертации соискатель ссылается на собственные опубликованные работы. В тексте диссертации отсутствуют материалы без ссылки на автора или источник заимствования.

По материалам диссертации также опубликованы тезисы 6 докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Специальность, которой соответствует диссертация.** Диссертационная работа Даяновой И.Р. соответствует паспорту специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (1.4.8. Химия элементоорганических соединений) по ряду пунктов: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений; 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических

соединений; 4. Развитие теории химического строения элементоорганических соединений; 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 7. Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений.

Расширенный научный семинар ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению «Элементоорганическая и координационная химия» считает, что по актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему, целостности и законченности диссертационная работа Даяновой И.Р. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Расширенный научный семинар по направлению «Элементоорганическая и координационная химия» (протокол № 1 от 29.10.2021) рекомендовал Ученому совету выдать Заключение по диссертационной работе Даяновой И.Р. Присутствовали: 33 чел. Итоги голосования: «за» – 33, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Заключение рекомендовано к утверждению на заседании Ученого совета ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (протокол № 8 от 10.11.2021 г.). Из 24 членов списочного состава Ученого совета присутствовали 23 человека. Рекомендации и замечания, высказанные на научном семинаре, диссертантом учтены, и соответствующие изменения внесены в текст диссертации. Итоги голосования: «за» – 23, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Руководитель ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного  
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН  
доктор химических наук, профессор

А.А. Карасик

Председатель научного семинара по направлению  
«Элементоорганическая и координационная химия»  
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного  
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН  
доктор химических наук, профессор

А.Р. Бурилов

Ученый секретарь  
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного  
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,  
доктор химических наук, доцент

И.П. Романова