

ЗАКЛЮЧЕНИЕ диссертационного совета **24.1.225.01**,  
созданного на базе Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской академии наук»  
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 02 февраля 2022 г., протокол № 01

о присуждении Даяновой Ирине Ришатовне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Люминесцентные комплексы 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с переходными металлами подгруппы меди» по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений принята к защите 30 ноября 2021 года, протокол № 33, диссертационным советом 24.1.225.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Даянова Ирина Ришатовна**, 08.11.1994 года рождения, в 2017 г. окончила федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ) по специальности «Химия». В период подготовки диссертации соискатель **Даянова Ирина Ришатовна** 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 настоящий момент является младшим научным сотрудником лаборатории фосфорорганических лигандов ИОФХ им. АЕ Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории фосфорорганических лигандов ИОФХ им. АЕ Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

**Научный руководитель** – доктор химических наук, доцент Мусина Эльвира Ильгизовна, ведущий научный сотрудник лаборатории фосфорорганических лигандов ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

**Официальные оппоненты:**

**Амиров Рустэм Рафаэльевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ,

**Артемьев Александр Викторович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН), в своем положительном заключении, составленном и подписанном доктором химических наук, ведущим научным сотрудником, руководителем сектора фосфорорганических соединений ИМХ РАН Корневым Александром Николаевичем, указала, что «в диссертационной работе Даяновой Ирины Ришатовны содержится совокупность новых научных результатов и положений, ... которые можно квалифицировать как решение актуальной задачи, имеющей существенное значение для органической химии и химии элементоорганических соединений. Диссертационная работа И.Р. Даяновой соответствует специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений. По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности диссертационная работа удовлетворяет требованиям Положения о порядке присуждения ученых

степеней ВАК России, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Даянова Ирина Ришатовна, достойна присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений».

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в области химии элементоорганических соединений, в частности, химии фосфинов, и координационной химии, особенно в области синтеза и исследования физико-химических свойств комплексов, в том числе люминесцентных, обосновывался их публикационной активностью в области координационной и элементоорганической химии и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

На автореферат диссертации поступило **4** отзыва, все положительные. Отзывы получены от:

- 1) д.х.н. Скатовой А.А. и к.х.н. Москалева М.В. (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН); *отзыв содержит вопросы, касающиеся доказательства существования димерной формы комплексов золота, возможности получения биядерных производных меди действием лиганда на гексаядерный комплекс, доказательства фазовых превращений комплексов меди;*
- 2) д.х.н. Филиппова О.А. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН); *без замечаний;*
- 3) д.х.н. Верещагиной Я.А. (Казанский (Приволжский) федеральный университет); *отзыв содержит вопросы, касающиеся методов, использованных для квантово-химических расчетов;*
- 4) к.х.н. Кривобородова Е.Г. (Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева); *отзыв содержит вопросы, касающиеся методик квантово-химических расчетов.*

Соискатель является соавтором 11 статей, из них 6 статей по теме диссертации, которые опубликованы в зарубежных рецензируемых научных

изданиях, входящих в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объём опубликованных по теме диссертации работ составляет 52 стр. Работы написаны соискателем в соавторстве с другими исследователями, личный вклад диссертанта заключается в выполнении основной части экспериментальной работы, в анализе литературных данных и обобщении полученных результатов. Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Опубликованные работы соискателя:

1. Strelnik I., **Dayanova I.**, Krivolapov D., Litvinov I., Musina E., Karasik A., Sinyashin O. 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, *Polyhedron*, **2018**, 139, 1-6
2. Strelnik I., **Dayanova I.**, Kolesnikov I., Fayzullin R., Litvinov I., Samigullina A., Gerasimova T., Katsyuba S., Musina E., Karasik A. The assembly of unique hexanuclear copper(I) complexes with effective white luminescence, *Inorganic Chemistry*, **2019**, 58, 1048-1057
3. Karasik A., Musina E., Strelnik I., **Dayanova I.**, Elistratova J., Mustafina A., Sinyashin O. Luminescent complexes on a scaffold of P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-ligands: design of materials for analytical and biomedical applications, *Pure Appl. Chem.*, **2019**, 91, 839-849
4. **Dayanova I.**, Shamsieva A., Strelnik I., Kolesnikov I., Fayzullin R., Musina E., Hey-Hawkins E., Karasik A. Assembly of heterometallic AuCu<sub>2</sub>I<sub>2</sub> cores on the scaffold of NPPN-bridging cyclic bisphosphine, *Inorganic Chemistry*, **2021**, 60, 7, 5402–5411

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. **Разработаны** методики синтеза новых 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, содержащих пиридилэтильные и

тиофенилэтильные заместители при атомах фосфора, и выявлены структурные особенности полученных соединений в растворах и кристаллическом состоянии: 1) N-арилзамещенные диазидифосфациклооктаны в растворах существуют в виде равновесной смеси *цис*- и *транс*-изомеров, где первый имеет конформацию «кресло-кресло» с *син*-ориентацией НЭП атомов фосфора, а второй - конформацию «твист-кресло-кресло» с *анти*-ориентацией НЭП атомов фосфора; 2) в кристаллическом состоянии 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны находятся в виде *цис*-изомеров, при этом для соединений с N-арилалкильными группами НЭП атомов фосфора направлены друг к другу, а с N-арильными заместителями –НЭП атомов фосфора направлены друг от друга, что оказывает существенное влияние на их координационное поведение.

2. **Разработаны** методики синтеза моно- и полиядерных комплексов меди (I) и золота (I), в том числе гексаядерных гомо- и гетерометаллических, содержащих неизвестное ранее  $MSu_2I_3$  ядро, с тиофенилэтильными и пиридилэтильными производными 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов.
3. **Выявлено** существенное влияние взаимного расположения НЭП атомов фосфора и наличия периферийных атомов азота пиридилэтильных фрагментов, стабилизирующих металлоцентр, в 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанах, на структуру образующихся комплексов (мостиковая или хелатная координация лиганда, реализация ауорофильных взаимодействий).
4. **Показано**, что моно- и биядерные комплексы меди(I) и золота (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктами с тиофенилэтильными и пиридилэтильными заместителями при атомах фосфора проявляют умеренную и интенсивную люминесценцию в диапазоне 440-560 нм с квантовыми выходами, достигающими 40%. **Обнаружено**, что гомометаллические гексаядерные комплексы меди(I) на основе N,N-диарилзамещенных 1,5,3,7-диазидифосфациклооктанов обладают двухполосной люминесценцией с нелинейным изменением соотношения

интенсивностей полос эмиссии при изменении температуры, визуализирующейся в редком белом цвете при комнатной температуре.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

- выявлены особенности строения *цис*-изомеров новых 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов с гетероарилэтильными заместителями при атомах фосфора и арильными или арилалкильными заместителями при атомах азота гетероцикла в твердом состоянии, заключающиеся в ориентированном друг от друга или друг к другу взаимном расположении неподеленных электронных пар атомов фосфора, влияющем на координационное поведение лигандов.
- впервые установлена структура *транс*-изомеров новых 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов с гетероарилэтильными заместителями при атомах фосфора и арильными заместителями при атомах азота в растворах.
- **выявлены** структурные и электронные факторы, определяющие люминесцентные свойства комплексов меди и золота с 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанами с пиридилэтильными и тиофенилэтильными заместителями при атомах фосфора (L): 1) введение бифенильного заместителя к атомам азота аминометилфосфинового фрагмента приводит к существенному батохромному сдвигу полосы эмиссии независимо от структуры комплекса; 2) нейтральные биядерные макроциклические комплексы золота (I) ( $L_2Au_2X_2$ ) ( $X = Hal$ ) демонстрируют значительно более высокие квантовые выходы по сравнению с катионными аналогами; 3) способность к образованию биядерными комплексами золота (I) ( $L(AuCl)_2$ ) супрамолекулярных структур по типу «гость-хозяин» приводит к изменению эмиссии.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

- **Разработаны** методики синтеза новых циклических би- и тетрадентатных бисфосфиновых лигандов и их моно- и полиядерных

комплексов с металлами подгруппы меди(I). 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(п-толил)-3,7-бис(пиридин-2-илэтил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан) в качестве люминесцентных сенсоров 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, имеют перспективы для использования в качестве молекулярных термометров.

#### **Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

достоверность результатов подтверждается обоснованным использованием экспериментальных данных, полученных с применением комплекса физико-химических и физических методов исследования. Данные, полученные разными методами, не противоречат друг другу, взаимно согласованы и соответствуют литературным данным

**Личный вклад соискателя** заключается в выполнении основной части экспериментальной работы по диссертации; в анализе литературных данных и обобщении полученных результатов; участии в подготовке публикаций по теме диссертационного исследования; в апробации результатов.

В ходе заседания критических замечаний высказано не было. Соискатель аргументированно ответила на все заданные вопросы.

На заседании 02 февраля 2022 года диссертационный совет принял решение присудить Даяновой Ирине Ришатовне ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи, заключающейся в получении люминесцентных комплексов 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с гетероарилэтильными заместителями при атомах фосфора, изучении их структурных характеристик и закономерностей, получении фотофизических параметров и интерпретации наблюдаемых явлений.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.8.

Химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного  
совета, академик РАН

Синяшин Олег Герольдович

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Торопчина Асия Васильевна

02.02.2022