

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 ноября 2022 г., протокол № 22

о присуждении Галимовой Миляуше Фанисовне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Люминесцентные комплексы циклических арсиновых лигандов с переходными металлами подгруппы меди» по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений, принята к защите 24 июня 2022 года, протокол № 11, 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, **Галимова Миляуша Фанисовна**, 27.04.1994 года рождения, в 2018 г. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по специальности «Химическая технология». В период подготовки диссертации соискатель **Галимова Миляуша Фанисовна** 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). С 2018 года по настоящее время 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:

Логинов Дмитрий Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории пи-комплексов переходных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,

Соколов Максим Наильевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией синтеза комплексных соединений 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 общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)**, в своем положительном заключении, составленном и подписанном доктором химических наук, главным научным сотрудником ИОНХ РАН Сидоровым Алексеем Анатольевичем, указала, что «по актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Галимовой Миляуши Фанисовны полностью соответствует требованиям п.9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением

Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения 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, координационной химии, особенно в области синтеза и исследования физико-химических свойств комплексов переходных металлов и кластеров, в том числе обладающих люминесцентными свойствами, 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 3 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 в растворе, причинах различного пространственного расположения лигандов в комплексах меди состава $Cu_2I_2L_4$;*
- 2) д.х.н. Грачевой Е.В. (Санкт-Петербургский государственный университет); *отзыв содержит вопросы, касающиеся обсуждения фотофизических характеристик полученных комплексов;*
- 3) д.х.н. Артемьева А.В. (Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН); *без замечаний.*

Соискатель является соавтором 8 статей, из них 6 статей по теме диссертации, которые опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России. 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. Sattarova, L. 10-(Aryl)phenoxarsines as ligands for design of polynuclear Cu(I) complexes / L. Sattarova, T. Wittmann, **M. Galimova**, R. Musin, E. Musina, A. Karasik, O. Sinyashin // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. - 2016. - V. 191 (11 -12). P. 1587 - 1588.
2. Musina, E. A Series of Cu₂I₂ Complexes of 10-(Aryl)phenoxarsines: Synthesis and Structural Diversity / E. Musina, **M. Galimova**, R. Musin, A. Dobrynin, A. Gubaidullin, I. Litvinov, A. Karasik, O. Sinyashin // *ChemistrySelect*. - 2017. - Vol. 2 (35). - P. 11755 -11761.
3. **Galimova, M.** Synthesis of Cu(I) complexes of 10-(*m*-(*R*)-phenyl)phenoxarsines / M. Galimova, A. Dobrynin, E. Musina, R. Musin, F. Garieva, A. Karasik // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. - 2019. - Vol. 194 (4-6). - P. 480 - 481
4. **Galimova, M.** Cu₄I₄-cubane clusters based on 10-(aryl)phenoxarsines and their luminescence / M. Galimova, E. Zueva, A. Dobrynin, A. Samigullina, R. Musin, E. Musina, A. Karasik // *Dalton Transactions*. - 2020. - Vol. 49 (2). - P. 482 - 491.
5. Добрынин, А. Структурные особенности биядерных комплексов меди (I) с 10-м-(арил)феноксарсинами / А. Добрынин, **М. Галимова**, Э. Мусина, С. Мингалеева, А. Карасик // *Журнал структурной химии*. - 2020. - Т. 61 (12). - С. 2039 -2044.
6. **Galimova, M.** Luminescent Cu₄I₄-cubane clusters based on *N*-methyl-5,10-dihydrophenarsazines / M. Galimova, E. Zueva, A. Dobrynin, I. Kolesnikov,

R. Musin, E. Musina, A. Karasik // *Dalton Transactions*. - 2021. - Vol. 50 (38). - P. 13421-13429.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. **Разработаны** методики синтеза новых 10-пиридилзамещенных феноксарсинов и выявлены структурные особенности циклических арсиновых лигандов, в частности феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов, в растворе и кристаллическом состоянии.
2. **Установлены** закономерности положения химических сдвигов протонов трициклического фрагмента феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов в спектрах ЯМР ^1H в зависимости от природы гетероатома и заместителей при атоме мышьяка: усиление донорных свойств арильного заместителя при атоме мышьяка приводит к смещению сигнала протона, находящегося в *орто*-положении к атому мышьяка, в сильные поля; протоны, находящиеся в *мета*-положении к атому мышьяка, для 5,10-дигидрофенарсазинов регистрируются в более сильных полях, чем для феноксарсинов.
3. **Определены** углы Толмана феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов, являющиеся количественными характеристиками стерического объема лигандов, составляющие 131° – 144° для *пара*-замещенных лигандов, и достигающие 151° для *орто*- и *мета*-замещенных лигандов.
4. **Выявлены** синглетная эмиссия феноксарсинов при 418–480 нм и необычная двухполосная синглет-триплетная эмиссия 5,10-дигидрофенарсазинов при 420 нм и 540 нм соответственно.
5. **Разработаны** методики синтеза широкого ряда моно-, би- и тетраядерных комплексов золота (I), серебра(I) и меди (I), а также 1D координационных полимеров меди(I) и серебра (I) на основе циклических арсиновых лигандов с различными заместителями при атоме мышьяка и установлена их структура. Показано влияние противоиона,

стехиометрического соотношения реагентов, условий проведения синтеза, природы растворителя на структуру образующихся комплексов.

6. Показано, что биядерные комплексы золота(I) и серебра(I) на основе 10-пиридилфеноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов обладают триплетной эмиссией в области 510–565 нм. Биядерные комплексы меди(I) состава $\text{Cu}_2\text{I}_2(5,10\text{-дигидрофенарсазин})_4$, $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{Pu}_2\text{L}_2$ (L = фенокарсин, 5,10-дигидрофенарсазин) и тетрадерные комплексы с Cu_4I_4 ядром, поддерживаемые монодентатными или бидентатными мостиковыми лигандами, проявляют интенсивную люминесценцию в широком диапазоне максимумов эмиссии от 405 до 597 нм с квантовыми выходами, достигающими 25%. Обнаружено, что комплексы меди с Cu_4I_4 ядром на основе 5,10-дигидрофенарсазинов и метилзамещенных 10-пиридилфеноксарсинов обладают термохромизмом люминесценции.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **выявлены** структурные особенности и установлены характеристические спектральные признаки строения феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов;
- **выявлены** структурные и электронные факторы, влияющие на люминесцентные свойства комплексов подгруппы меди(I) с циклическими арсиновыми лигандами (L), а именно: 1) наличие хромофорных со-лигандов или внутрилигандных хромофорных заместителей, координирующих ион меди(I), а также кластерная структура комплекса повышают интенсивность эмиссии комплексов меди и серебра; 2) меньшая конформационная гибкость феноксарсиновых лигандов по сравнению с их азотсодержащими аналогами – 5,10-дигидрофенарсазинами, является причиной более высоких квантовых выходов их биядерных $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{Pu}_2\text{L}_2$ и тетрадерных $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$, $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_3(\text{CH}_3\text{CN})$ комплексов меди(I); 3) в комплексах с Cu_4I_4 ядром на основе 5,10-дигидрофенарсазинов и метилпиридилсодержащих феноксарсинов реализуется двухполосная эмиссия, обусловленная

кластер-центрированными и внутрилигандными или металл-лигандными переносами заряда, являющаяся причиной термохромного поведения комплексов.

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

- **Разработаны** методики синтеза новых циклических арсиновых лигандов – 10-пиридилфеноксарсинов и выявлено, что феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины являются органическими эмиттерами. 5,10-Дигидрофенарсазины, являющиеся триплетными органическими люминофорами, могут иметь перспективу применения в OLED устройствах.
- **Разработаны** методики синтеза моно-, би- и полиядерных комплексов феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов с ионами металлов подгруппы меди. Синтезированные комплексы являются эмиттерами в желтом и зеленом диапазоне видимого света.
- **Обнаружен** термохромизм люминесценции комплексов меди с Cu_4I_4 ядром на основе метилзамещенных 10-пиридилфеноксарсинов, что делает их перспективной основой для конструирования новых люминесцентных материалов и сенсоров.

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 2 ноября 2022 года диссертационный совет принял решение присудить Галимовой Миляуше Фанисовне ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи, заключающейся в получении люминесцентных комплексов феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов с (гетеро)арильными заместителями при атомах мышьяка, изучении их структур и фотофизических свойств, интерпретации наблюдаемых явлений и выявлении закономерностей «структура – люминесцентные свойства».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 20, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя диссертационного
совета, д.х.н., профессор

Литвинов Игорь Анатольевич

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Торопчина Асия Васильевна

02.11.2022