

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Федеральный исследовательский центр

«Казанский научный центр Российской академии наук»

Диссертация Галимовой Миляуши Фанисовны «Люминесцентные комплексы циклических арсиновых лигандов с переходными металлами подгруппы меди» выполнена в лаборатории фосфорорганических лигандов ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН).

В период подготовки диссертации и по настоящее время соискатель Галимова М.Ф. является 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 2018 г. Галимова М. Ф. окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ») по специальности 18.04.01 Химическая технология.

Справка об обучении и сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2022 г. 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 Галимовой М.Ф. обсуждалась на заседании расширенного научного семинара ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению «Элементоорганическая и координационная химия» 07 июня 2022 г. (протокол № 1 от 07 июня 2022 г.). На заседании присутствовали 32 сотрудника института, в их числе члены диссертационного совета 24.1.225.01: д.х.н., проф. Карасик А.А.; д.х.н., проф. Бредихин А.А.; д.х.н., проф. Литвинов И.А.; д.х.н. Балакина М.Ю.; д.х.н. Будникова Ю.Г.; д.х.н. Губайдуллин А.Т.; д.х.н., доцент, проф. РАН Яхваров Д.Г., д.х.н. Мустафина А.Р., д.х.н. Хаматгалимов А.Р., д.х.н., доцент Мусина Э.И., а также сотрудники института.

В ходе обсуждения диссертации соискателю были заданы следующие вопросы:

Литвинов И.А. Насколько я помню, была серия работ Виттманн Т. по феноксарсинам. Что из этой серии работ Вы позаимствовали, может быть, что-то свое внесли? Как-нибудь опирались на эти работы?

Бредихин А.А. Вы несколько раз употребили слово пниктогеновые лиганды, не могли бы Вы пояснить, что это такое? Почему они так называются? У Вас была модификация гетероциклических систем, откуда взялись исходные соединения для их синтеза?

Романова И.П. На 7 сл. Вы говорили, что в 70-х годах эти соединения были известны, но их структура недостаточно изучена. Прокомментируйте, пожалуйста.

Будникова Ю.Г.: В данной работе Вы ввели пиридинные заместители в феноксарсиновый фрагмент, в кислородсодержащий цикл, а почему бы Вам не ввести их в азотсодержащий цикл, чтобы было два азота. Можете ли Вы сказать, вот здесь ввели один пиридинный заместитель и фотофизические свойства улучшились? А если ввести бипиридинные заместители? Куда Вы хотите смещать полосу эмиссии? Вам все равно куда смещается? Влияют ли заместители на стабильность и устойчивость соединений?

Литвинов И.А.: Пытались ли Вы отодвинуть пиридинный фрагмент от мышьяка одной или двумя метиленовыми группами, поскольку с известными

восьмичленными фосфорными циклами получают полиядерные хелатные структуры с такими заместителями?

Мустафина А.Р. Расскажите о стабильности Ваших соединений, например, какова стабильность в растворах? Особенно меня интересует те, где есть связь золото-золото. Вся эта структура сохранится в растворе? Наблюдали ли в масс-спектре пики ионов состава два серебра на лиганд?

Карасик А.А.: А в спектрах ЯМР не видели расщепления от серебра?

Губайдуллин А.Т.: Сейчас наблюдается общая тенденция уходить от мышьяка, а Вы собираетесь делать светодиоды с мышьяком? Они токсичны?

Карасик А.А.: Вы проверяли их токсичность? Как Вы объясняете смещение пика люминесценции в высокоэнергетическую область. Вряд ли это ригидохромизм, смещение большое. Есть ли там перестройка люминесценции?

Литвинов И.А.: В кристаллических фазах температурных переходов не может наблюдаться?

Карасик А.А.: Обладают ли хиральностью лиганды в комплексах серебра? Вы не смотрели?

На все поставленные вопросы соискатель Галимова М.Ф. дала исчерпывающие ответы.

С рецензией на работу выступил д.х.н., профессор РАН Яхваров Д.Г.

Разработка методов синтеза люминесцентных комплексов переходных металлов, образованных элементоорганическими лигандами, в течение нескольких последних десятилетий находится в тренде современной химической науки вследствие широких возможностей применения данных соединений в различных областях аналитической химии, оптоэлектроники, биологии, медицины, компьютерных технологий. В последние годы особое внимание исследователей уделяется получению новых типов элементоорганических соединений, способных образовывать комплексы с ионами металлов подгруппы меди с d^{10} конфигурацией, которые представляют собой высокоэффективную альтернативу дорогим комплексам иридия, рутения и платины. Одним из преимуществ таких комплексов является их значительно меньшая стоимость, богатое структурное разнообразие, и, как следствие, широкий диапазон максимумов эмиссии. Для комплексов металлов подгруппы меди

люминесценция обуславливается, как правило, переходами, связанными с переносом заряда от металла к лиганду, от лиганда к металлу, а также металл-центрированными и внутрелигандными переходами, которые могут быть легко настроены при изменении природы заместителей в элементоорганическом лиганде. Поэтому выбор лиганда для конструирования люминесцентных комплексов является одной из главных задач, поскольку последний выполняет не только структурообразующую функцию, но также участвует в формировании граничных орбиталей, ответственных за люминесценцию. Природа донорного центра и их количество в лиганде, а также непосредственно структура и собственные фотофизические свойства являются ключевыми характеристиками, определяющими структуру и фотофизические свойства образующихся комплексов. Среди широкого спектра элементоорганических соединений наиболее широко используются пниктогеновые и халькогеновые лиганды. При этом лиганды пниктогеновой группы представлены преимущественно азот- и фосфорсодержащими соединениями, тогда как их более «тяжелые» представители - As, Sb, представлены единичными примерами, которые, однако, демонстрируют высокий потенциал этих лигандов. Таким образом, работа Галимовой М.Ф., посвященная синтезу 10-(арил)феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов и их комплексов с переходными металлами подгруппы меди, обладающих люминесцентными свойствами, несомненно является актуальной.

Целью работы является синтез и установление структуры феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов с различными (гетеро)арильными заместителями при атоме мышьяка для создания новых люминесцентных комплексов Cu(I), Ag(I) и Au(I) на их основе. Для достижения цели автором были разработаны методы синтеза новых феноксарсинов, содержащих пиридилные заместители при атоме мышьяка. В ходе выполнения работы автором впервые установлена структура 10-(арил)феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов в растворе и кристаллическом состоянии. Впервые обнаружено, что феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины обладают эмиссией, причем природа второго гетероатома оказывает существенное влияние на эмиссионные свойства. Автором синтезирован широкий ряд моно- и полиядерных заряженных и нейтральных комплексов Cu(I), Ag(I), Au(I). Установлено, что моноядерные комплексы серебра и комплексы золота на основе феноксарсинов практически не люминесцируют. В отличие от них, 5,10-дигидрофенарсазины

демонстрируют двухполосную эмиссию, а комплексы золота и серебра на их основе обладают эмиссией в зеленой области спектра. Показано, что хромофорные солиганды или внутрелигандные хромофорные заместители, координирующие ион меди(I), а также кластерная структура комплекса улучшают люминесцентные свойства комплексов серебра и меди на основе феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов. Особенно интересно отметить, что впервые обнаружена новая конформация Cu_4I_4 ядра с необычным расположением двух бидентатных As,N-лигандов по смежным сторонам октаэдра в комплексе меди на основе 10-(6-метоксипиридин-2-ил)феноксарсина, который эмитирует при 517 нм, и проявляет необычные термохромные свойства, проявляющиеся не только в усилении интенсивности при снижении температуры, но и смещении полосы эмиссии в синюю область.

Галимовой М.Ф. удалось провести целенаправленный синтез люминесцентных комплексов подгруппы Cu(I) на основе циклических арсиновых лигандов, в частности 10-(арил)феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов. Автор в рамках диссертационной работы достиг поставленной в работе цели.

Однако, в работе существует ряд недостатков, на которые хотелось бы акцентировать внимание автора.

1. В тексте диссертационной работы было бы неплохо уточнить, какой тип эмиссии и какая длина волны получаемого спектра лучше с практической точки зрения и где это может быть применено.
2. Для читателя было бы также неплохо указать, какой тип эмиссионного эффекта – стоксовый или антистоксовый сдвиг – более интересен и является более желательным.
3. При обозначении структуры комплексов для наглядности образования координационных связей можно указывать их стрелкой.
4. В тексте диссертационной работы, например на стр. 8, автором отмечается смещение максимума эмиссии в красную область, хотя приведенное численное значение длины испускаемой волны ($\lambda_{em} = 496$ нм) указывает на сине-голубую область спектра.

5. При обсуждении рентгеноструктурных данных комплексов желательно приводить рисунок их структуры с обозначением нумерации атомов в соединении.
6. В список сокращений и условных обозначений желательно добавить все сокращения и аббревиатуры, используемые в тексте диссертации.
7. По тексту диссертации следует использовать единую номенклатуру для обозначения атомов галогена (Hal или X).
8. Желательно подредактировать название диссертации и перефразировать цель работы, сделав акцент на синтезе новых элементоорганических соединений, используемых в качестве лигандов для получения новых комплексов металлов подгруппы меди, проявляющих люминесцентные свойства.
9. При обсуждении результатов и спектральных данных полученных соединений желательно привести рисунки самих спектров для более легкого и понятного восприятия научных рассуждений и выводов автора о структуре полученных соединений.
10. Внести все собственные публикации автора по теме диссертационной работы в список литературы диссертации.
11. В Приложении желательно использовать нумерацию рисунков, отличную от нумерации рисунков в основном тексте диссертации для избежания дублирования.
12. При обсуждении результатов желательно также обосновать, какой эффект и что в практическом плане дают проведенные эксперименты и полученные результаты по исследованию температурной зависимости спектров эмиссии синтезированных соединений.

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 195 страницах, включает в себя введение, три главы (литературный обзор, экспериментальная часть и обсуждение результатов), содержит 120 наименований источников в списке используемой литературы. Работа содержит 20 таблиц, 10 схем и 44 рисунка. Выдвигаемая на соискание ученой степени кандидата наук диссертация соответствует требованиям паспорта специальности 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.

Полученные результаты полно и подробно отражены в публикациях в реферируемых журналах. Автором опубликовано 13 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.

По итогам обсуждения принято следующее **Заключение**.

Работа актуальна.

Разработка методов получения люминесцентных комплексов переходных металлов, содержащих органические лиганды, является актуальной задачей современной химии, так как такие комплексы являются основой для конструирования практически значимых материалов и объектов, применимых в различных областях: оптоэлектронике (создание различных OLED-устройств), биологии и медицине (люминесцентные метки, биоимиджинг, люминесцентные сенсоры), технологии (сенсорные и светящиеся покрытия, светотрансформирующие материалы), аналитической химии. Люминесценция металлокомплексов, имеет, как, правило, триплетную природу, что обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с

флуоресценцией, присущей большинству органических люминофоров, а именно: значительно более широкий диапазон эмиссии, большее время жизни возбужденных состояний, высокие квантовые выходы. Данные преимущества расширяют возможную сферу применения металлокомплексных люминофоров. Кроме того, проявляемые многими металлокомплексами сольвато-, вапо- и термохромизм, а также тушение триплетной люминесценции данных соединений кислородом позволяют создавать на их основе различные сенсорные материалы и устройства.

В настоящее время среди люминесцентных комплексов переходных металлов особенно перспективными считаются комплексы ионов металлов подгруппы меди с d^{10} конфигурацией, более доступные по сравнению с дорогостоящими комплексами рения, рутения, осмия, иридия и платины. Поэтому поиск лигандов в ряду элементоорганических соединений, содержащих пниктогеновые (N, P, реже As, Sb) и халькогеновые (S) донорные центры для синтеза новых координационных соединений и создания на их основе систем, обладающих заданными люминесцентными характеристиками, является актуальной задачей. До настоящей работы большинство известных комплексов металлов подгруппы меди с пниктогеновыми лигандами было получено на основе коммерчески и синтетически доступных азот- и фосфорсодержащих лигандов, а примеры использования лигандов с более тяжелыми пниктогеновыми донорными центрами (As, Sb) очень немногочисленны, что связано в первую очередь с низкой синтетической доступностью данных соединений. Однако, арсиновые и стибинные лиганды обладают большими перспективами в конструировании люминесцентных комплексов, так как соединяют в себе общие положительные свойства хорошо изученных фосфиновых лигандов (образование стабильных комплексов, повышение квантовых выходов эмиссии при координации d^{10} металлов к атому мышьяка за счет снижения способности неподеленной пары электронов при донорном центре гетероатома участвовать в процессах безызлучательной релаксации) с более высокой конфигурационной и конформационной стабильностью и меньшей чувствительностью к окислению. Предлагаемые в данной работе в качестве структурообразующих лигандов As,O- и As,N-гетероциклы – 10-(R)-феноксарсины и -10-(R)-5,10-дигидрофенарсазины представляют собой практически плоские трициклические арсины с двумя хромофорными конденсированными бензофрагментами и являются близкими

аналогами феноксафосфинов и 5,10-дигидрофосфазин, используемых в конструировании OLED в качестве эффективного дырочного транспортного слоя. Несмотря на то, что 10-(R)-феноксарсины и 10-(R)-5,10-дигидрофенарсазины как классы соединений известны еще с прошлого века, данные об их структуре в растворах и кристаллическом состоянии, и тем более о фотофизических свойствах, за исключением нескольких УФ-спектров, практически отсутствовали. Комплексообразование 10-(R)-феноксарсинов и 10-(R)-5,10-дигидрофенарсазинов по отношению к переходным металлам также не было изучено и было ограничено единичным примером синтеза комплексов платины и палладия. Несмотря на структурное сходство феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов, их координационные свойства могут значительно отличаться из-за различной природы второго донорного центра в гетероцикле, также потенциально способного к участию в координации с ионом металла. Кроме того, наличие дополнительных донорных центров на периферии циклических арсиновых лигандов также может повлиять на структуру образующихся комплексов и их фотофизические свойства. Вышеизложенное обуславливает актуальность представляемой работы, целью которой является синтез и установление структуры феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов для создания новых люминесцентных комплексов с d^{10} ионами металлов подгруппы меди, ее высокую практическую значимость и научный потенциал.

Работа обладает научной новизной.

Гетероариллированием соответствующих хлорфеноксарсинов впервые синтезированы феноксарсины с различными N-гетероароматическими заместителями при атомах мышьяка. Впервые установлена структура 10-(арил)феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов в растворах и кристаллическом состоянии, доказана схожесть структуры данных классов мышьякорганических соединений и выявлены спектральные признаки характерные для трициклического фрагмента. Впервые проведен расчет углов Толмана для данных арсинов, составляющих $131-143^\circ$ и достигающих $150-151^\circ$ при наличии заместителя в *орто*-положении ароматического заместителя при атоме мышьяка, что позволяет отнести данные соединения к лигандам небольшого объема. Впервые изучены люминесцентные свойства

феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов и установлено, что природа второго гетероатома оказывает существенное влияние на эмиссионные свойства, а именно, феноксарсины проявляют эмиссию в области 418-498 нм, а 5,10-дигидрофенарсазины наряду с аналогичной полосой в области 409-498 нм демонстрируют интенсивную полосу при 538-543 нм с микросекундным временем жизни, что позволяет отнести их к триплетным люминофорам.

Впервые синтезирован широкий ряд моно- и полиядерных заряженных и нейтральных комплексов на основе феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов с ионами Cu(I), Ag(I), Au(I). Показано, что данные феноксарсины с арильными заместителями при атомах мышьяка и 5,10-дигидрофенарсазины по отношению к ионам металлов подгруппы меди выступают как As-монодентатные лиганды, тогда как второй донорный центр гетероцикла и периферийные донорные атомы не участвуют в координации. Установлено, что при взаимодействии с хлоридом золота образуются димерные комплексы состава $(\text{LAuCl})_2$ (L = феноксарсин или 5,10-дигидрофенарсазин), что согласуется с небольшим объемом лигандов, благоприятным для реализации аурофильного взаимодействия. Впервые показано, что с солями серебра (I) феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины образуют моноядерные комплексы с координацией двух, трех или четырех циклических арсиновых лигандов; кроме того, на основе феноксарсина впервые получен 1-D-координационный полимер $(\text{L}_2\text{AgONO}_2)_n$. Установлено, что с иодидом меди данные циклические арсины в зависимости от соотношения реагентов и растворителя образуют либо биядерные комплексы с Cu_2I_2 ядром в конформации «ромб» или «бабочка», либо тетраядерные комплексы с кубоидным Cu_4I_4 ядром; в единичном случае впервые зафиксировано образование полиядерного 1-D-координационного полимера с «открытым» зигзагообразным Cu_2I_2 ядром.

Впервые установлено, что феноксарсины с пиридинными заместителями при атомах мышьяка при комплексообразовании с ионами серебра и меди преимущественно выступают в качестве As,N-бидентатных лигандов, образуя в случае Ag(I) мостиковые биядерные комплексы с практически плоским восьмичленным металлоциклом, в которых реализуется аргентофильное взаимодействие между двумя атомами серебра, а в случае Cu(I) – тетраядерные комплексы с ядром Cu_4I_4 , структура которых зависит от размера и положения

заместителя в пиридинильном фрагменте при атоме мышьяка: для незамещенного пиридилфеноксарсинового лиганда образуется комплекс с открытой лестничной структурой состава $Cu_4I_4L_4$, где два лиганда являются As,N-бидентатными, а два - N-монодентатными; в случае 10-(6-метилпиридин-2-ил)феноксарсина и 10-(4-метилпиридин-2-ил)феноксарсина независимо от стехиометрии образуются комплексы состава $Cu_4I_4L_2$ соответственно с открытой лестничной геометрией Cu_4I_4 ядра и впервые обнаруженной новой конформацией Cu_4I_4 ядра с необычным расположением двух бидентатных As,N-лигандов по смежным сторонам октаэдра в комплексе меди. Показано, что введение более объемной метоксигруппы в орто-положение к атому азота пиридинильного фрагмента препятствует координации этого донорного центра.

Впервые исследованы люминесцентные свойства комплексов феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов с d^{10} ионами металлов подгруппы меди и установлено, что эмиссия данных комплексов зависит от: (1) природы второго гетероатома в гетероциклическом арсиновом фрагменте, (2) участия в координации с ионом металла хромофорных со-лигандов или заместителей, (3) наличия/отсутствия металлофильных взаимодействий и структуры полиметаллического ядра. Комплексы золота и серебра, а также биядерные гомолептические комплексы меди на основе 5,10-дигидрофенарсазинов проявляют эмиссию, тогда как их аналоги на основе феноксарсинов не люминесцируют. Установлено, что замена арильного заместителя у атома мышьяка феноксарсинов на пиридинильный приводит к появлению люминесценции комплексов серебра и меди на основе данных лигандов при участии атомов азота пиридинильных фрагментов в координации с ионом металла. Показано, что введение пиридина в качестве со-лиганда в биядерные комплексы меди также приводит к появлению люминесценции. Установлено, что кластерные комплексы меди (I) с циклическими феноксарсиновыми и 5,10-дигидрофенарсазиновыми лигандами обладают люминесценцией в широком диапазоне максимумов эмиссии (492-598 нм), при этом кубановые комплексы меди на основе 5,10-дигидрофенарсазинов, кубановые и лестничные комплексы As-пиридилзамещенных феноксарсинов проявляют температурно-зависимую двухполосную эмиссию, а комплексы на основе феноксарсинов демонстрируют более высокие квантовые выходы (до 25 %). Впервые обнаружены необычные термохромные свойства тетраядерного

комплекса с октаэдрическим Cu_4I_4 ядром уникальной структуры, который проявляет эмиссию при 517 нм и демонстрирует не только усиление интенсивности эмиссии при снижении температуры, но и смещение полосы эмиссии в синюю область.

Практическая значимость.

Разработаны эффективные методики синтеза 10-(R)-феноксарсинов с пиридинными фрагментами (в том числе несущими дополнительные заместители) при атоме мышьяка, позволяющие получать последние с высокими выходами. Разработаны методики синтеза комплексов феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов с металлами подгруппы меди, включающие как реакции в растворах, так и механосинтез. Исследованные феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины, а также их металлокомплексы обладают выраженными люминесцентными свойствами, причем ряд из них проявляет термохромизм, что позволяет использовать данные соединения в качестве люминофора в органических свето-эмиссионных диодах, для создания низкотемпературных термометров, люминесцентных меток, красок и других устройств.

Ценность научных работ соискателя заключается в том, что выводы и результаты исследований значительно расширяют представления о структуре и фотофизических свойствах циклических дибензоконденсированных арсинов и их комплексах с переходными металлами подгруппы меди (меди(I), серебра(I) и золота(I)). Выявленные люминесцентные свойства феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов открывают возможности создания новых триплетных органических люминофоров за счет их дальнейшей модификации. Полученные результаты и выявленные закономерности в структуре и свойствах феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов и их комплексов позволяют прогнозировать структуру и фотофизические свойства комплексов меди, серебра и золота с другими арсиновыми лигандами в зависимости от природы дополнительных гетероатомов в арсациклах, а также структуры периферийных заместителей, в особенности от наличия в них дополнительных донорных центров. Разработанная методология синтеза функционализированных феноксарсинов, моно-, би- и полиядерных комплексов

золота, серебра и меди с феноксарсинами и 5,10-дигидрофенарсазинами может применяться для синтеза других гетероциклических арсинов и их металлокомплексов.

Личное участие автора.

Автором диссертационной работы самостоятельно проведен анализ литературы, выполнена экспериментальная часть работы, осуществлен анализ и обработка данных физических и физико-химических методов исследования. Также соискатель принимала участие в постановке цели работы и разработке плана исследований, обобщении результатов проделанной экспериментальной работы, формулировке основных положений, выносимых на защиту и выводов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Результаты работы обоснованы и достоверны.

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

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

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. - 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**. – V. 2. - 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**. – V. 194. - 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 Trans.* – **2020**. – V. 49. - 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. - 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 Trans.* – **2021**. – V. 50. - P. 13421–13429.

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 7 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Галимовой М.Ф. соответствует паспорту специальности 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 Галимовой М.Ф. 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 07.06.2022) рекомендовал Ученому совету выдать Заключение по диссертационной работе Галимовой М.Ф. Присутствовали: 32 чел. Итоги голосования: «за» – 32, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Заключение рекомендовано к утверждению на заседании Ученого Совета ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (протокол № 5 от 15.06.2022). Из 24 членов списочного состава Ученого совета присутствовали 20 человек. Рекомендации и замечания, высказанные на научном семинаре, диссертантом учтены, и соответствующие изменения внесены в текст диссертации. Итоги голосования: «за» – 20, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Руководитель ИОФХ им. А.Е. Арбузова –
обособленного структурного подразделения
ФИЦ КазНЦ РАН,

Председатель научного семинара по направлению
«Элементоорганическая и координационная химия»,
доктор химических наук, профессор

А.А. Карасик

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

И.П. Романова