

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Сулеймановой Альфии Флюоровны «Дизайн *орто*- и *нидо*-карборанилсодержащих лигандов для высоколюминесцентных комплексов Pt(II) и Ag(I)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия

Дизайн и направленный синтез координационных соединений, обладающих выдающимися люминесцентными характеристиками, является одним из активно развивающихся направлений химической науки. Такие соединения являются ключевыми для создания различных функциональных материалов: эмиттеров для OLED-устройств, сенсibilизаторов для солнечных батарей, разнообразных сенсоров, меток для биологических систем и других высокотехнологичных продуктов. Особенно привлекательны в этом отношении металлокомплексы с эффектом термически активированной отложенной флуоресценции (TADF), позволяющим достигать 100% квантовой эффективности электролюминесценции в OLED-ах последнего поколения.

Именно в рамках этой актуальной проблематики выполнена диссертационная работа Альфии Флюоровны, посвященная дизайну органических лигандов для высоколюминесцентных комплексов Pt(II) и Ag(I), а также детальному исследованию их фотофизических свойств. Общий объем работы составляет 124 страницы, она имеет традиционное представление: введение, литературный обзор, затем описание экспериментальных подробностей и обсуждение собственных результатов. Завершается рукопись выводами и списком цитируемой литературы из 355 источников. Во введении обоснована актуальность и практическая значимость работы, сформулирована цель и задачи исследования. Отличным вступлением в тему исследований является литературный обзор, где описываются методы получения и свойства дикарба-клозо-додекаборанов, а также их использование для дизайна металлокомплексов. В конце литературного обзора приводится очень полезный для химиков экскурс в основы фотофизики люминесцентных материалов.

Основу собственных результатов соискателя составляют несколько связанных между собой общей целью частей. Одна из них посвящена исследованию комплексов Pt(II), синтезированных циклоплатинированием 3,6-ди(4-метоксифенил)-2-карборанилпиридина. Для введения *орто*-карборанильного остова в 5-положение 1,2,4-триазинового цикла одного из интермедиатов в синтезе прелиганда была успешно использована методология нуклеофильного ароматического замещения водорода (S_N^H),

получившая мировую известность благодаря работам школы академика О.Н. Чупахина. Далее диссертантом показано, что карборановая группа в составе циклоплатинированных 3,6-ди(4-метоксифенил)-2-карборанилпиридинов препятствует образованию ассоциатов как в растворе, так и в твердой фазе. В результате чего синтезированные циклоплатинированные комплексы проявляют очень высокие квантовые выходы фотолюминесценции в полимерных матрицах и даже в растворе. Фотофизические измерения показали, что люминесценция этих соединений имеет триплетную природу и характеризуется относительно долгими временами затухания.

В следующем разделе продемонстрировано использование дифосфин-*нидо*-карборанового лиганда для дизайна гетеролептических комплексов Ag(I), проявляющих TADF. Показано, что бис(дифенилфосфино)-*орто*-карборан (P2-оCB) при взаимодействии с AgPF₆ и 1,10-фенантролином (или его диалкильными производными) трансформируется в анион бис(дифенилфосфино)-*нидо*-карборана (P2-нCB). При этом происходит образование нейтральных тетраэдрических комплексов [Ag(P2-нCB)(phen)], демонстрирующих высокоэффективную TADF при комнатной температуре. Для комплекса с 2,9-ди-*н*-бутил-1,10-фенантролином квантовый выход фотолюминесценции близок к 1, что является сейчас рекордным значением для комплексов серебра. Тщательное исследование эмиссионных характеристик полученных комплексов при различных температурах в сочетании с квантово-химическим моделированием их S₀, S₁ и T₁ состояний позволило выявить ряд важных закономерностей, а именно:

- за счет сильных электронодонорных свойств бис(дифенилфосфино)-*нидо*-карборана происходит дестабилизация d-орбиталей иона Ag, что, при правильном подборе π-акцепторного солиганда позволяет получить состояния S₁ и T₁ с характером переноса заряда – важным условием проявления TADF эффекта;
- положение алкильных заместителей в фенантролиновом «ядре» оказывает критическое влияние на эффективность фотолюминесценции;
- геометрия координационного узла в комплексах Ag(I), проявляющих TADF, оказывает значительный эффект на величину силы осциллятора перехода S₀ ↔ S₁. Наибольшее значение $f(S_0 \leftrightarrow S_1)$ достигается при относительно небольшой реорганизации молекулярной геометрии в испускающем состоянии.

Бис(дифенилфосфино)-*орто*-карборановый пролиганд оказался очень перспективным для дизайна еще одного ярко-люминесцирующего комплекса серебра с TADF. На этот раз в качестве солиганда был использован 1,2,4,5-тетра(дифенилфосфино)бензол, который, по замыслу диссертанта, должен обеспечить образование симметричного двухъядерного комплекса Ag(I). И действительно,

взаимодействие пролиганда P2-оСВ, AgPF₆ и 1,2,4,5-тетра(дифенилфосфино)бензола (tpbz) в соотношении 2:2:1 привело к целевому нейтральному комплексу [Ag₂(tpbz)(P2-nCB)₂] с хорошим выходом. То есть в данной реакции происходит аналогичное превращение исходного *клозо*-карборана (P2-оСВ) в анион 1,2-бис(дифенилфосфино)-*нидо*-карборана (P2-nCB). Исследования комплекса [Ag₂(tpbz)(P2-nCB)₂] показали, что он является высокоэффективным TADF эмиттером с величиной зазора $\Delta E(S_1-T_1) = 480 \text{ см}^{-1}$. При низких температурах его люминесценция представлена долгоживущей фосфоресценцией ($\tau = 1845 \text{ мкс}$), тогда как при комнатной температуре наблюдается TADF с очень коротким временем жизни (1.9 мкс).

Перечисленные достижения соискателя составляют предмет научной новизны работы. Ее практическая значимость заключается в создании новой методологии дизайна высокоэффективных люминофоров (в том числе с TADF свойствами) путем введения карборановых кластеров в структуру лигандов, что позволяет ограничить скорость безызлучательной релаксации и тушение эмиссии. Опираясь на полученные фундаментальные данные, диссертанту с ее руководителем удалось разработать первый TADF эмиттер [на основе комплекса Ag(I)], превосходящий по своим фотофизическим характеристикам ($\Phi_{\text{фл}} = 100\%$, $\tau = 1.4 \text{ мкс}$) реально используемые в OLED-ах комплексы Ir(III). Эти результаты представляют значительный интерес для специалистов, занимающихся созданием осветительных панелей на основе OLED-технологии. Отдельного упоминания заслуживают также комплексы Pt(II) с высоким квантовым выходом фосфоресценции при длительном времени затухания. Удачное сочетание таких свойств позволяет рассматривать эти соединения в качестве перспективных оптических сенсоров на молекулярный кислород.

В целом, можно констатировать, что работа Сулеймановой А.Ф. является ярким примером современного многоцелевого исследования, сочетающего в себе как синтез исходных лигандов и металлокомплексов на их основе, так и исследование фотофизических свойств последних. Сама рукопись очень грамотно изложена и практически безукоризненно оформлена. Чувствуется хорошая квалификационная подготовка соискательницы, продемонстрировавшей высокое экспериментальное мастерство и умелое владение физическими методами исследования.

При знакомстве с диссертацией возникло всего лишь несколько незначительных замечаний и вопросов:

1. Автором очень убедительно обоснован выбор карборанилсодержащих лигандов для дизайна новых комплексов. В тоже время никак не комментируется, с какой

целью были введены метокси-группы в структуру пролиганда для комплексов Pt(II).

2. В растворах комплексов Ag(I), ввиду их лабильности, зачастую наблюдаются сложные равновесия между частицами различного состава. По этой причине исследование фотоабсорбционных свойств синтезированных комплексов Ag(I) было бы корректнее проводить для твердых образцов, а не для растворов.
3. При обсуждении данных рентгеноструктурного анализа, автор ограничивается описанием строения координационного узла. Однако было бы полезным обсудить и другие важные (с точки зрения фотофизики) кристаллографические особенности, например, наличие или отсутствие межмолекулярных π - π взаимодействий.
4. Как известно, к потенциальным эмиссионным материалам для OLED-ов предъявляются жесткие требования, два из которых – фотостабильность и устойчивость в растворе, необходимая для нанесения из него тонких пленок (именно этого же вещества). Что можно сказать о фотостабильности представленных в работе комплексов Ag(I)? Выделяются ли они в неизменном виде из раствора после удаления из него растворителя?
5. Экспериментальная часть:
 - использованные методики синтеза фосфиновых лигандов, вероятно, следовало бы сопроводить ссылками на соответствующие оригинальные источники.
 - Хотелось бы видеть отнесение двух констант ССВ в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплексов **Ag1** – **Ag4**.
 - Наблюдаются ли в $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектре комплекса **Pt-2** сателлиты с характерной КССВ $^1J_{\text{Pt-P}}$?

6. В тексте рукописи встречаются опечатки и стилистически неверные выражения, которых, впрочем, совсем немного. Например: «протоны, связанные с атомом углерода, относительно кислые» (с. 12), «дифенилфосфинхлорид» (с. 68), «1,2,4,5-тетра(дифенилфосфин)-бензол» [с. 68, по номенклатуре – «1,2,4,5-тетра(дифенилфосфино)бензол»] «дифенилфосфинид натрия» [с. 68, корректнее – «дифенилфосфид»].

Указанные замечания имеют, в основном, дискуссионный характер и несколько не влияют на общее качество работы. Все ее положения и выводы полностью обоснованы, а их достоверность не подлежит сомнению. Синтез и аттестация исходных лигандов и координационных соединений выполнены на современном уровне с использованием совокупности физико-химических методов анализа (РСА, полядерная ЯМР

спектроскопия, масс-спектрометрия, химический анализ). Фотофизическая часть работы безукоризненно выполнена на высочайшем научном уровне. Сопровождающие ее квантово-химические расчеты проведены в рамках теории функционала плотности с использованием хорошо зарекомендовавших себя функционалов и базисов, учитывающих релятивистские поправки.

Особо стоит отметить высокий уровень опубликованных по теме диссертации работ: 4 «полнокровных» статьи в высокорейтинговых журналах (*J. Am. Chem. Soc.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, *Chem. Mater.*, *Inorg. Chem.*), обзор (*ChemPhysChem.*), а также глава в престижной монографии (издательство Wiley-VCH). Материалы работы также представлялись на двух международных конференциях. Таким образом, все полученные результаты прошли очень хорошую апробацию. Автореферат диссертации адекватно отражает ее основные положения.

На основании изложенного, считаю, что рассматриваемая диссертационная работа полностью соответствует специальности 02.00.03 – Органическая химия и удовлетворяет требованиям ВАК (пп. 9–14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 «О порядке присуждения ученых степеней»), предъявляемым кандидатским диссертациям, а автор работы, Сулейманова Альфия Флюровна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Официальный оппонент: д.х.н. Артемьев Александр Викторович
Должность: Ведущий научный сотрудник лаборатории металл-органических координационных полимеров
Название организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
Адрес: 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3.
Телефон: +7-96
E-mail: chemisufarm@yandex.ru

31 мая 2018 года

А.В. Артемьев

Подпись А.В. Артемьева заверяю

И.о. ученого секретаря ИНХ СО РАН

Е.Ю. Филатов

