

ОТЗЫВ

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

Диссертация Сулеймановой А.Ф. посвящена разработке и исследованию новых высоколюминесцентных материалов на основе комплексов Pt(II) и Ag(I) с *орто*- и *нидо*-карборанилсодержащими лигандами обладающих эффективной эмиссией в видимом спектральном диапазоне и проявляющих эффект термически активируемой отложенной флуоресценции (TADF). Работа выполнена на базе Института Органического Синтеза им. И.Я. Постовского, Уральского Федерального Университета им. первого Президента России Ельцина Б.Н. и Университета Регенсбурга (Universität Regensburg). *Актуальность* выбранной диссертантом междисциплинарной темы исследования обусловлена возрастающим интересом к органическим и гибридным полупроводниковым и светоизлучающим материалам, применяющимся в качестве активных сред в органических светоизлучающих диодах (OLED), устройствах фотовольтаики, транзисторах и хемосенсорах. В рамках данной диссертационной работы предложена *новая* стратегия дизайна высоколюминесцентных материалов учитывающая структурную жесткость и электронные особенности *орто*- и *нидо*-карборановых кластеров. Такой подход позволил получить ряд комплексов с Pt(II) и Ag(I) обладающих рекордными фотофизическими характеристиками.

Диссертация изложена на 124 страницах, состоит из введения, литературного обзора (глава 1), основных результатов работы и их обсуждения (глава 2), экспериментальной части (глава 3), списка сокращений и условных обозначений, заключения и списка литературы. Работа содержит 23 схемы, 7 таблиц, 34 рисунка. Библиографический список литературных источников состоит из 355 наименований, что говорит о глубокой проработке диссертантом научной литературы. Во введении приводится обоснование актуальности и формулируются цели и задачи диссертационного исследования. В первой главе литературного обзора описываются методы синтеза и химической модификации производных карборанов, в частности их арил-, гетероарил- и фосфиновых производных и их комплексов с металлами; практические аспекты применения данных комплексов в качестве люминесцентных

материалов; подробно обсуждается связь строения карборановых лигандов с проявляемыми их комплексами люминесцентными свойствами. Вторая часть обзора литературы строится на обсуждении основ фотофизики комплексов переходных металлов, включая детальное рассмотрение механизмов фотовозбуждения и тушения люминесценции, а также механизмов светоизлучения в OLED устройствах, в том числе приводятся сведения о TADF механизме. Литературный обзор хорошо структурирован, написан понятным языком и логично вписывается в диссертационное исследование. Вторая глава диссертационной работы состоит из трех частей и посвящена обсуждению основных результатов исследования; подробно обсуждается синтез, доказательства строения исследуемых лигандов и фотофизические свойства их комплексов с Pt(II) и Ag(I). Структура каждой части второй главы начинается с обоснования выбранной стратегии дизайна карборановых лигандов, их синтеза, получения комплексов на их основе и продолжается детальным исследованием их оптических свойств. В первой части второй главы описан синтез, доказательства строения и фотофизические свойства трех высоколюминесцентных комплексов Pt(II) с жестким C^NC-циклометаллирующим лигандом на основе 3,6-ди(4-метоксифенил)-2-карборанилпиридина; показана применимость данных комплексов, на примере Pt-3, в качестве матричного оптического сенсора на кислород в широком диапазоне; на основании полученных люминесцентных свойств сделан вывод о высоком потенциале полученных комплексов в качестве эмиттеров для OLED. Вторая часть описывает дизайн, синтез, анализ строения и фотофизические исследования органических мооядерных комплексов Ag(I) со структурно жестким электронодонорным бис(дифенилфосфин)-*нидо*-карбораном и хромофорным лигандом на основе замещенных 1,10-фенантролинов; с применением методов функционала плотности исследована жесткость, электронная структура граничных орбиталей и характер электронных переходов полученных комплексов; показано, что ВЗМО в данных комплексах локализована на 1,10-фенантролиновом лиганде, как в геометрии основного состояния, так и возбужденного T₁; возбужденные S₁ и T₁ состояния, образованные в основном переходом ВЗМО->НСМО несут характер переноса заряда; показано, что наличие заместителей в положениях 2- и 9- фенантролинового фрагмента способствует увеличению геометрической жесткости комплекса, что положительно сказывается на фотофизических свойствах; показана корреляция Φ_{PL} с увеличением жесткости комплексов; для комплексов Ag-3 и -4 определена энергетическая разница ΔE(S₁-T₁)=650 см⁻¹, более того для комплекса Ag-4 обнаружено рекордное время затухания TADF (τ(300 К) = 1.4 мкс) и Φ_{PL} = 100% для TADF процесса. Третья часть описывает дизайн, синтез и фотофизические исследования биядерного комплекса Ag(I) с 1,2,4,5-

тетра(дифенилфосфин)-бензолом в качестве мостикового и 1,2-бис(дифенилфосфин)-нидокарбораном в качестве терминального бидентатного лигандов. Автор мотивирует выбор такой стратегии дизайна тем, что в данном высоко-симметричном комплексе будет происходить локализация ВЗМО на электрондонорных 1,2-бис(дифенилфосфин)-нидокарборановых фрагментах, а НСМО будет локализована на менее электронодонорном центральном 1,2,4,5-тетра(дифенилфосфин)-бензоле, что приведет к разделению граничных орбиталей в пространстве, что в совокупности с характером переноса заряда низших возбужденных состояний усилит проявление TADF-свойств. И действительно, исследование фотофизических параметров комплекса Ag-5 позволило определить значение $\Delta E(S_1-T_1)=480 \text{ см}^{-1}$, время затухания TADF ($\tau(300 \text{ K}) = 1.9 \text{ мкс}$) и $\Phi_{\text{PL}} = 70\%$ для TADF процесса. Третья глава диссертационной работы представляет собой экспериментальную часть где приведены методики синтезов и физико-химические методы исследований. В последней части диссертационной работы приводятся резюмирующие выводы по проделанной работе, список сокращений и использованных литературных источников.

В целом работа характеризуется высокой научной значимостью, мультидисциплинарностью и большим спектром проведенных исследований. Из замечаний по диссертации хотелось бы отметить следующие:

- (1) Не обсуждается выбор вспомогательного лиганда в комплексах Pt-1,2 и 3. Каково влияние этих лигандов на фотофизические свойства полученных комплексов;
- (2) В главе 2.2.1 к схеме 2.7, на мой взгляд, приводится излишне детальное описание синтеза 2,9-ди-*n*-бутил-1,10-фенантролина;
- (3) Вывод 4 содержит опечатку. Вместо комплекса «Ag-4» должно быть «Ag-5»;
- (4) Как и в любой другой большой работе в тексте встречаются незначительные ошибки и опечатки различного характера, однако их количество незначительно.

Отмеченные замечания носят больше технический характер и не влияют на высокую оценку диссертационной работы Сулеймановой А.Ф., которая выполнена на очень высоком экспериментальном и теоретическом уровне с применением современных методов синтеза и комплекса физико-химических исследований. В диссертации присутствуют необходимые ссылки на работы диссертанта в соавторстве, заимствования и материалы без ссылок отсутствуют. Основные результаты работы опубликованы в 5 статьях в высокорейтинговых рецензируемых зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, в главе в книге, апробированы на международных научных конференциях. Автореферат по своей структуре и сути полностью соответствует обсуждению основных результатов в тексте диссертации.

