

УТВЕРЖДАЮ
директор ИНЭОС РАН
чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов



«11» июля 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолов - синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства», представляемая на соискание ученой степени доктора химических наук, выполнена в лаборатории Гидридов металлов (№119) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН). В период подготовки диссертационной работы Титов Алексей Александрович работал в лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН в должности инженера-исследователя (ноябрь 2011 г. – май 2015 г.), научного сотрудника (май 2015 г. – март 2017 г.) и старшего научного сотрудника (апрель 2017 г – н. вр.).

В 2011 г. Титов А.А. окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» с присуждением квалификации «Химика» по специальности «Химия». В 2014 г. Титов А.А. окончил аспирантуру ИНЭОС РАН и защитил кандидатскую диссертацию на тему «Комплексообразование тримерных макроциклических пиразолов серебра(I) и меди(I) с органическими и

металлоорганическими основаниями» по специальностям 02.00.08 – «Химия элементоорганических соединений» и 02.00.04 – «Физическая химия»

В ходе обсуждения доложенных результатов диссертационного исследования были заданы следующие вопросы:

- д.х.н. Моисеев С. К. Как вы интерпретируете строение гетероциклических лигандов в трехчленном пиразолатном комплексе, какие длины связей азот-углерод? Как влияет координация дополнительных лигандов к металлу на строение пиразолатного кольца?

- к.х.н. Кочетков К. А. Какие перспективы использования трехчленных пиразолатных комплексов в каталитических процессах, например реакциях нитрилов или изонитрилов?

- д.х.н. Перекалин Д. С. Расскажите подробнее, как реализуется межсистемный переход синглет-триплет в ароматических кетонах?

- д.х.н. Федорова О. А. Наблюдаются ли изменения в спектрах люминесценции в растворе при образовании межмолекулярных комплексов пиразолатов меди и серебра с π -электронными системами и карбонильными соединениями?

- д.х.н. Логинов Д. А. Поясните, в чем состоит практическая значимость полученных результатов, каковы перспективы использования пиразолатных комплексов для создания электролюминесцентных устройств. Возможно ли применение их в качестве сенсоров на ароматические соединения в растворе?

- д.х.н. Годовиков И. А. Почему в спектрах ЯМР ^{13}C происходит смещение сигналов углеродов сэндвичевых комплексов рутения, координированных с металлом в пиразолатном комплексе, в сильное поле, а не участвующих во взаимодействии в слабое поле?

По итогам обсуждения было сделано заключение о том, что диссертационная работа Титова Алексея Александровича «Комплексы

меди(I) и серебра(I) на основе пиразолов - синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства» вносит весомый вклад в развитие химии эмиссионных металлокомплексов на основе гетероциклических лигандов. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений. Выводы, сформулированные автором, обоснованы теоретически и экспериментально, их достоверность не подлежит сомнению. Решенные в работе задачи представляют интерес для фундаментальной и прикладной науки в области физической и неорганической химии.

Актуальность темы исследования определяется необходимостью разработки новых высокоэффективных материалов для создания передовых оптоэлектронных устройств передачи данных, создания изображений, освещения, медицинской диагностики и других областей. Комплексы на основе меди(I) и серебра(I) обладают широким потенциалом практического применения и могут быть использованы для создания эмиссионного слоя светоиспускающих устройств (англ. LED) или светоиспускающих электрохимических ячеек (англ. LEC), в качестве сенсоров на малые молекулы и источники загрязнения, а также в биосенсоринге и фотокаталитических реакциях. Основными преимуществами комплексов на основе меди(I) и серебра(I) по сравнению с широко используемыми комплексами благородных металлов (Ir(III), Pt(II) и Ru(II)) является низкая стоимость и безопасность для окружающей среды, что важно с точки зрения принципов устойчивого развития и зеленой экономики.

Металлы 11 группы с пиразолат-анионом образуют циклические соединения состава, где размер цикла зависит от типа заместителей и атома металла. Наиболее интересными оказались трехядерные циклические пиразолатные комплексы состава (ЦПК), которые демонстрируют плоское строение. В твердом состоянии ЦПК образуют

бесконечные колонны за счет межмолекулярных металлофильных взаимодействий, что обуславливает их фотолюминесценцию за счет образования эксиплексов. Показано, что положение максимума эмиссии меняется в зависимости от заместителей в пиразолатном лиганде, атома металла, температуры, растворителя и концентрации. Влияние растворителя и концентрации предполагает зависимость эмиссионного поведения от наличия межмолекулярных взаимодействий, но к моменту начала диссертационной работы систематических исследований взаимодействия ЦПК по типу хозяин-гость или взаимодействия с вспомогательными N,P-лигандами практически не проводилось. Системный подход, охватывающий изучение комплексообразования в растворе и твердом состоянии позволяет установить взаимосвязь «состав-структура-свойство». Получение новых комплексов, анализ их строения требуется для определения факторов, оказывающих основное влияние на полезные свойства, что в дальнейшем открывает путь к созданию материалов с контролируемым поведением. Отсюда следует важность и актуальность направления исследований – а именно изучения комплексообразования циклических пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I) по типу “хозяин-гость”.

Личный вклад автора состоит в выборе направления исследования, выборе объектов, постановке задач исследования и разработке подходов к их решению, интерпретации, обобщении полученных результатов и формулировке выводов. Все синтетические и методологические работы выполнены либо лично автором, либо в сотрудничестве с коллегами и дипломниками лаборатории Гидридов металлов. По материалам диссертационной работы опубликовано 23 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК (21 научная статья и 2 авторских обзора), из которых 18 в журналах первого и второго квартилей

Научная новизна работы и практическая значимость работы

подтверждается тем, что диссертационное исследование является первым примером систематического изучения взаимодействия циклических пиразолатных комплексов (ЦПК) меди(I) и серебра(I) с основаниями различной природы, такими как π -электронные системы, кето-группы, производные пиридина. Определены условия образования, составы комплексов, термодинамические характеристики, структуры и сформулированы основные принципы формирования нековалентных комплексов ЦПК с донорами электронной плотности в растворах и кристаллах. Полученные данные позволили внести вклад в развитие направления по созданию комплексов с контролируемыми фотофизическими свойствами на основе ЦПК. Установлено, что при комплексообразовании ЦПК с органическими соединениями (производные 1,1'-бифенила, ароматические халконы), которые в свободном состоянии демонстрируют слабую флуоресценцию, возможна активация триплетной эмиссии. В этом случае ЦПК играет роль стабилизирующей матрицы, что позволяет снижать колебательно-вращательную релаксацию и повышать эффективность испускания. Впервые для ЦПК металлов 11 группы установлен эффект термически активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ) на примере ряда пиразолатных комплексов меди(I) с производными бис(фосфино)метана. Впервые было показано, что ЦПК Ag(I) и Cu(I) вступают во взаимодействие с терминальными алкинами в отсутствие основания, при этом направление реакции кардинально зависит от атома металла в ЦПК. Пиразолатные комплексы меди(I) демонстрируют π -координацию металла к тройной связи, а образующийся комплекс является активной каталитической частицей реакции азид-алкильного циклоприсоединения. Установлено, что пиразолатный лиганд выступает в роли основания, что делает комплекс меди бифункциональным катализатором. При взаимодействии фенилацетилена

с серебрoсoдepжaющим ЦПК впервoе пoлучeн смeшaннoлигaндный пирaзoлaт-этинидный кoмплeкс зa счeт oбpaтимoй рeaкции oбмeнa мoстиковым aниoнным лигaндoм ($Pz^- \rightarrow PhC \equiv C^-$). Пoкaзaнa вoзмoжнoсть упрaвлeния свeтoиcпyскaниeм тeтрaэдричeских кoмплeкcoв мeди(I) и сeрeбрa(I) с *1H*-пирaзoл-пиридинaми и фoсфoрoсoдepжaщими лигaндaми зa счeт измeнeния прoстpaнствeннoгo oкpyжeния кooрдинaциoннoй сфeры мeтaллa. Увeличeниe стeричeскoй нaгpyжeннoсти нe тoлькo зa счeт мoдификaции N^N лигaндa, нo и зa счeт хeлaтиpyющeгo бисфoсфинa пoзвoляeт знaчeтeльнo пoвышaть эффeктивнoсть свeтoиcпyскaния. Пpeдстaвлeннoe иcслeдoвaниe интeрeснo с приклaднoй тoчки зpeния, т.к. впервoе былa выявлeнa кaтaлитичeскaя aктивнoсть мeдьсoдepжaщeгo ЦПК в рeaкциях aзид-aлкинoвoгo циклoприсoeдинeния в мeгких yслoвиях. Этo пoслужилo тoлчкoм для изyчeния дaннoгo клaссa сoeдинeний в дpyгих вaжнoх кaтaлитичeских пpoцeссax. Фoтoлюминeсцeнция пoлучeннoх сoeдинeний и ee вoзмoжнaя нaстрoйкa зa счeт кoмплeкcooбpaзoвaния мoгyт быть иcпoльзoвaны в oблaсти мaтeриaлoвeдeния, фoтoники и дизaйнa oптoэлектpoннoх систeм.

Диссeртaциoннaя рaбoтa Титoвa Aлeкceя Aлeкcaндрoвичa «Кoмплeксы мeди(I) и сeрeбрa(I) нa oснoвe пирaзoлoв - синтeз, сyпpaмoлeкyлярный дизaйн и фoтoфизичeские свoйствa» являeтся зaкoнчeнным иcслeдoвaниeм и пoлнoстью сooтвeтствyeт трeбoвaниям пoлoжeния «O пoрядкe присyждeния yчeных стeпeнeй», yтвeрдeннoгo пoстaнoвлeниeм Пpaвитeльствa Poccийскoй Фeдeрaции oт 24 сeнтeбря 2013 гoдa №842 в дeйствyющeй рeaкции, пpeдъявляeмым к нaучнo-квaлификaциoнным рaбoтaм нa сoискaниe yчeнoй стeпeни дoктoрa химичeских нaук, и рeкoмeндyeтся к зaщитe нa Диссeртaциoннoм сoвeтe 24.1.161.01 при Инститyтe элeмeнтooргaничeских сoeдинeний им. A.Н. Нeсмeянoвa Poccийскoй aкaдeмии нaук нa сoискaниe yчeнoй стeпeни

доктора химических наук по специальностям 1.4.4. – физическая химия и 1.4.1 – неорганическая химия.

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума Лаборатории Гидридов металлов, Лаборатории Аллюминий- и борорганических соединений, Лаборатории пи-комплексов переходных металлов и Лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем с участием членов диссертационного совета ИНЭОС РАН от 10 июля 2024 года.

На заседании присутствовали 25 человек: чл.-корр. РАН, д.х.н. Трифонов А.А. (член совета), д.х.н. Брегадзе В.И. (член совета), д.х.н. Белкова Н.В. (член совета), д.х.н. Брель В.К. (член совета), д.х.н. Волошин Я. З. (член совета) д.х.н. Логинов Д.А. (член совета), д.х.н. Моисеев С.К., к.х.н. Буяновская А.Г., д.х.н. Фёдорова О.А. (член совета), д.х.н. Фёдоров Ю.В., д.х.н. Шубина Е.С. (член совета), д.х.н. Осипов С.Н. (член совета), д.х.н. Любимов С.Е. (член совета), д.х.н. Локшин Б.В. (член совета), д.х.н. Кочетков К.А. (член совета), д.х.н. Перекалин Д.С., д.х.н. Годовиков И.А., к.х.н. Тютюнов А.А., д.х.н. Филиппов А.О., д.х.н. Муратов Д.В., д.х.н. Биляченко А.Н., к.х.н. Токарев С.Д., к.х.н. Гулакова Е.Н., к.х.н. Зарубин Д.Н., к.х.н. Гуцул Е.И.

Результаты голосования:

«За» - 25 чел., «Против» - 0 чел., «Воздержались» - 0 чел.

Председатель коллоквиума

д.х.н. Биляченко А.Н.

Секретарь коллоквиума

к.х.н. Гуцул Е.И.

Подписи д.х.н. Биляченко А.Н. и к.х.н. Гуцула Е.И. заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н. Е.Н. Гулакова.

