

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию РОГОВОГО Максима Игоревича

«ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА(I) НА ОСНОВЕ 1,3-N,S- И 1,3-N,P-
ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ», представленной на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности

1.4.1. Неорганическая химия

Современный мир не мыслим без эффективных люминесцентных материалов. Их поиск, в том числе в ряду координационных соединений металлов подгруппы меди, привлекает внимание многих исследовательских групп. Связано это с тем, что люминесцентные материалы на основе комплексов металлов подгруппы меди перспективны для многих современных технологий, например, в качестве материалов эмиссионного слоя OLED-устройств, оптических сенсоров и датчиков. Особую важность здесь приобрели работы, связанные с разработкой электролюминесцентных материалов на основе соединений металлов подгруппы меди, поскольку их рассматривают альтернативой используемых в настоящее время комплексов платиновых металлов.

В ряду комплексов подгруппы меди наиболее хорошо изучены люминесцентные свойства соединений Cu(I), что связано с их яркой фотолюминесценцией, обусловленной эффективным переносом заряда металл-лиганд. Число же работ, посвященных синтезу и изучению люминесцентных свойств комплексов серебра(I) сравнительно невелико. Интрига в том, что имеющиеся немногочисленные примеры эмиссионных соединений на основе серебра(I) показывают их незаурядные люминесцентные свойства: для комплексов Ag(I) часто характерна эмиссия в синей области, причем излучение часто происходит по механизму термически активированной замедленной флуоресценции, что в перспективе позволяет создавать электролюминесцентные материалы с высокой квантовой эффективностью. Кроме того, люминесценция комплексов Ag(I) чувствительна к внешним воздействиям: к изменению температуры, к механическому воздействию, к присутствию паров определенных органических веществ. Очевидно, что соединения Ag(I) с быстрым и выраженным люминесцентным откликом могут быть перспективны для создания люминесцентных материалов для сенсоров и датчиков. Создание таких материалов с яркой фотолюминесценцией и функциональными свойствами путем развития координационной химии соединений серебра(I), введения в область исследований новых классов перспективных лигандов, несомненно, является важной и актуальной задачей.

С целью поиска путей ее решения Максим Игоревич Роговой в своей диссертационной работе сконцентрировался на разработке новых эффективных люминофоров на основе комплексов серебра(I) с 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными лигандами, представляющих собой 2-алкилтиопроизводные азинов и азолов, либо 2-дифенилфосфино-замещенные азины. Работа предполагала проведение полного цикла исследований, включая характеризацию комплексов структурными (РСА, РФА), спектроскопическими (ЭСР, ИК) и физико-химическими методами (ТГА, элементный анализ), и детальное исследование фотофизических характеристик синтезированных комплексов.

С поставленными задачами Максим Игоревич справился блестяще. Ключом к решению стало систематическое исследование взаимодействия солей Ag(I) с 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными лигандами, приведшее к получению широкого ряда молекулярных комплексов и координационных полимеров. Для каждой группы родственных соединений выявлены характерные структурные особенности и исследованы люминесцентные свойства. Если характеризовать работу в целом, то она выполнена на высочайшем уровне, полученные в ней результаты носят новаторский и пионерский характер в области координационной химии серебра(I), они открывают новые перспективы практических приложений люминесцентных соединений Ag(I).

Рецензируемая диссертация имеет следующее формальное построение: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение собственных результатов, состоящее из нескольких разделов, и выводы. Общий объем диссертации 136 страниц, список цитируемой литературы содержит 158 наименований. Диссертационная работа Максима Игоревича Рогового великолепно написана, в ней есть практическая составляющая и интрига, и эта работа, несомненно, станет настольным пособием последующих поколений химиков, работающих в области дизайна люминесцентных комплексов серебра(I).

Литературный обзор посвящен ключевым достижениям в области дизайна, синтеза и люминесценции молекулярных комплексов серебра(I). Последние систематизированы по типу проявляемой ими эмиссии (флуоресценция, фосфоресценция или термически активированная замедленная флуоресценция). Отдельное внимание уделено типам излучательных переходов, эмиссионным характеристикам комплексов, а также функциональным свойствам люминофоров. По причине полноты охвата материала, тщательности проработки литературных данных и сделанным заключениям он безусловно будет широко востребован химиками, работающими в области дизайна люминесцентных материалов на основе координационных соединений.

Основная часть диссертационной работы Максима Игоревича посвящена изложению и обсуждению результатов, которые были получены автором при решении поставленных задач. Максимом Игоревичем впервые проведено систематическое исследование координационной химии Ag(I) с использованием в качестве лигандов 2-алкилтио-замещенных азинов и азолов. Показано, что реакция солей Ag(I) с 2-(алкилтио)азинами или -азолами приводит к образованию комплексов с металлоциклическим остовом $[Ag(\overset{SCN}{\underset{NCS}}{Ag})]$ и с короткими расстояниями Ag(I)⋯Ag(I), свидетельствующими о реализации металлофильных взаимодействий.

Автором впервые синтезирован ряд гомо- и гетерометаллических комплексов Ag(I) с новым типом лигандов: дифенил(2-пиразил)- и дифенил(2-пиримидил)фосфинами. Установлено, что комплексы представляют собой металл-органические координационные полимеры Ag(I), построенные на структурных фрагментах $[Ag(\overset{PCN}{\underset{NCP}}{M})]$ (M = Ag, Pt, Pd). Показано, что координационные полимеры Ag(I) с дифенил(2-пиразил)фосфином обладают жёлто-зелёной эмиссией и квантовым выходом до 22%, что является одним из рекордных значений для фосфоресцентных полимерных комплексов Ag(I). Установлено, что координационные полимеры на основе трифлата серебра(I) с дифенил(2-пиримидил)фосфином обладают эффективной люминесценцией с квантовыми выходами до 48–65% в области 470–505 нм. Подобные соединения перспективны для повышения энергоэффективности синих люминофоров в электролюминесцентных материалах. Кроме того, впервые для фосфиновых комплексов серебра(I) обнаружены соединения, претерпевающие обратимую сольватацию-десольватацию, сопровождающуюся резким изменением эмиссионных свойств.

Работа Рогового Максима Игоревича вносит заметный вклад в развитие химии комплексов серебра(I) с 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными лигандами, обладающих люминесцентными свойствами. Полученные в данной работе результаты представляют собой не только новые примеры люминесцентных материалов на основе комплексов металлов 11 подгруппы, но и обеспечивают дальнейшее развитие дизайна эмиссионных материалов. Особую ценность представляют металл-органические координационные полимеры на основе комплексов Ag(I) с дифенил(2-пиразил)- или дифенил(2-пиримидил)фосфинами, которые претерпевают обратимые превращения в присутствии паров CH₃CN и CH₂Cl₂, что сопровождается визуальными изменениями цвета и интенсивности люминесценции.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Автором проделано крупное систематическое исследование, продемонстрировавшее высокую

квалификацию автора, мастерское использование спектральных методов и рентгеноструктурного анализа.

Основные результаты работы в полной степени отражены в научной печати. По теме диссертации опубликовано 7 статей в журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, из которых 5 статей – в международных журналах и 2 в российском журнале. Опубликованы тезисы 5 докладов на российских конференциях. Основные теоретические положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержатся в вышедших публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа тщательно подготовлена, в ней практически отсутствуют опечатки, принципиальных замечаний по работе нет. Автору можно адресовать ряд вопросов дискуссионного характера.

1. Обсуждая короткие расстояния между атомами металлов в комплексах, автор в каких-то случаях пишет, что они (расстояния) подразумевают металлофильные взаимодействия, указывают на возможные аргентофильные взаимодействия или предполагают слабое аргентофильное взаимодействие, являются аргентофильными контактами, слабыми или сильными аргентофильными контактами. При этом автор, рассуждая о силе металлофильного взаимодействия, апеллирует к разнице расстояний между атомами и суммами ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Какую систему ван-дер-ваальсовых радиусов использует автор? Как соотносятся кратчайшие расстояния между атомами металлов и суммы их ковалентных радиусов? Проводился ли квантово-химический анализ связей $\text{Ag} \dots \text{Ag}$ с определением топологических дескрипторов для критических точек, который мог бы дать количественную оценку энергии связей металл-металл?

2. Известны ли комплексы меди(I) с 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными лигандами, использованными в работе, или их аналогами? Если таковые есть, то как соотносятся структура и люминесцентные свойства медных комплексов и комплексов серебра, полученных в работе?

3. В чем заключалась идея, предпосылки получения гетерометаллических комплексов $\text{Pt(II)/Pd(II)-Ag(I)}$ с точки зрения люминесцентных свойств? Есть ли подобные гетерометаллические комплексы, в состав которых входит атом меди, и, если есть, то каковы особенности систем $\text{Pt(II)/Pd(II)-Ag(I)}$ по сравнению с аналогичными системами $\text{Pt(II)/Pd(II)-Cu(I)}$?

В заключении следует подчеркнуть, что диссертационная работа Рогового Максима Игоревича «Люминесцентные комплексы серебра(I) на основе 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорных лигандов» полностью соответствует современным требованиям ВАК России. Ее следует квалифицировать как добротную квалификационную работу в области неорганической химии, внесшую существенный вклад в развитие координационной химии Ag(I) с фосфиновыми и серосодержащими гетероароматическими лигандами и выявление корреляций между структурой комплексов Ag(I) и их люминесцентными характеристиками. Считаю, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация соответствует критериям раздела II "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., и ее автор Роговой Максим Игоревич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв подготовил

Заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией парамагнитных материалов и молекулярных спиновых систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктор химических наук

Третьяков Евгений Викторович

Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.
Тел.: +7 499 137-29-44
e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.
e-mail: ikk@ioc.ac.ru

И. К. Коршевец

11 августа 2022 г.

