

## ОТЗЫВ

официального оппонента Кузнецовой Ольги Васильевны

на диссертацию Рогового Максима Игоревича

**«ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА(I)**

**НА ОСНОВЕ 1,3-N,S- И 1,3-N,P-ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ»**,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Диссертационная работа Рогового Максима Игоревича посвящена получению и исследованию новых люминофоров на основе комплексов Ag(I) с 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными лигандами.

**Актуальность** данного направления исследований обусловлена растущим в последнее время интересом к изучению физико-химических свойств комплексов и координационных полимеров Ag(I), а также благодаря их способности к люминесценции, катализу и антимикробной активности.

Как известно, эмиссионные свойства преимущественно определяются структурными особенностями комплекса, его лигандного окружения, а также присутствием металлофильных взаимодействий. В этом отношении малоизученные соединения Ag(I), долгое время считавшиеся малоперспективным классом люминофоров, демонстрируют, с одной стороны, богатое структурное разнообразие комплексов (от молекулярного до полимерного строения), с другой стороны – большой потенциал для дизайна высокоэффективных эмиттеров, что может найти применение, например, для использования в органических светоизлучающих диодах (OLED), а также для создания сенсоров и датчиков, в случае, когда комплексы проявляют чувствительность к внешним воздействиям, реагируя быстрым и выраженным люминесцентным откликом.

В то же время количество примеров люминесцентных комплексов Ag(I) относительно невелико, большая часть из них была представлена в литературном обзоре и удобно систематизирована по типу эмиссии (флуоресценция, фосфоресценция и термически активированная замедленная флуоресценция).

Актуальной задачей и нерешенной проблемой в этой области, по всей видимости, является и сам дизайн люминофоров с определенными характеристиками учитывая, что большая часть люминесцентных комплексов серебра(I) характеризуется малоинтенсивной эмиссией и низким квантовым выходом. Поскольку люминесцентные свойства комплексов Ag(I) крайне интересны и мало изучены, соискателем были проведены исследования, связанные с синтезом люминофоров на основе Ag(I) с 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными лигандами (некоторые из которых были синтезированы самим автором). Как и предполагалось, данные лиганды действительно оказались перспективными для получения

комплексов с необычными эмиссионными свойствами. Таким образом, актуальность данных исследований не вызывает сомнений. Важность проблематики работы подтверждается также и тем, что исследования были финансово поддержаны различными программами и грантами.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

1) Впервые было проведено систематическое исследование координационной химии Ag(I) с 2-(алкилтио)азинами и -азолами с геминальным расположением атомов S и N. Новая серия лигандов приводит к комплексам с металлоциклическим остовом  $[Ag(\overset{SCN}{NCS})Ag]$  и с короткими расстояниями  $Ag(I)\cdots Ag(I)$ , подразумевающими металлофильные взаимодействия.

2) Был получен ряд гомо-, гетерометаллических комплексов, а также металл-органических координационных полимеров Ag(I) на основе дифенил(2-пиразил)- и дифенил(2-пиримидил)фосфинов, построенные на структурных фрагментах  $[Ag(\overset{PCN}{NCP})M]$  ( $M = Ag, Pt, Pd$ ).

3) В ходе работы была синтезирована серия изоретикулярных фосфоресцирующих металл-органических координационных полимеров Ag(I) с дифенил(2-пиразил)фосфином, обладающих жёлто-зелёной эмиссией и квантовым выходом до 22%, что является одним из рекордных значений для фосфоресцентных координационных полимеров Ag(I). Кроме того, впервые для фосфиновых комплексов Ag(I) на примере  $\{[Ag_2(PyPPh_2)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.6CH_3CN\}_n$  наблюдалась обратимая десольватация, сопровождающаяся резким изменением эмиссионных свойств.

4) Обратимые превращения с люминесцентным откликом были показаны на примере  $\{[Ag_2(PyPPh_2)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot 1.2CH_3CN\}_n$  и координационных полимеров  $[Ag_3(PymPPh_2)_2(OTf)_3]_n/[Ag_3(PymPPh_2)_2(CH_3CN)_2(OTf)_3]_n$ . Взаимопревращения происходили при действии растворителей и были связаны с потерей либо присоединением координированных молекул  $CH_3CN$ .

**Научная значимость** данной работы заключается в том, что разработанные методики синтеза комплексов Ag(I) с 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными лигандами приносят существенный вклад в координационную химию фосфиновых и сульфидных комплексов Ag(I), и полученные в данной работе результаты обеспечивают дальнейшее развитие дизайна эмиссионных материалов. **Прикладная значимость** – в том, что некоторые комплексы Ag(I) характеризуются обратимыми превращениями в присутствии паров  $CH_3CN$  и  $CH_2Cl_2$ , это сопровождается визуальными изменениями цвета и интенсивности люминесценции, что потенциально может быть использовано для обнаружения летучих органических веществ. Кроме того, 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, что может быть перспективно для повышения энергоэффективности синих люминофоров в электролюминесцентных материалах.

Поставленные в работе цели и задачи, касающиеся синтеза и исследования фотофизических характеристик новых люминофоров на основе комплексов Ag(I), успешно выполнены. Основные научные положения и выводы, изложенные соискателем в диссертации, достаточно **обоснованы** полученным экспериментальным материалом.

Для **достоверной характеристики** полученных комплексов в работе использовались методы РСА, ЯМР, РФА, элементный CHN анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ. Большая часть результатов работы опубликована в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, что указывает на признание достоверности в научном сообществе.

Литературный обзор является оригинальным, он довольно интересный и хорошо иллюстрированный, широко отражает объем работ в данной области. В нем рассматриваются основные достижения (основном за последние 10–15 лет) по исследованию разных типов люминесценции (флуоресценция, фосфоресценция и термически активированная замедленная флуоресценция), характерных для комплексов Ag(I) с различными донорными лигандами. В заключении к литературному обзору подведены основные итоги и четко сформулированы нерешенные проблемы в данной области. Все разделы диссертационной работы взаимосвязаны, логично дополняют друг друга, проведены на высоком квалификационном уровне. Однако, как мне кажется, в обсуждении результатов после каждого раздела, описывающего комплексы Ag(I) с каким-либо типом лигандов, не хватает небольших обобщающих заключений, касающихся влияния лигандов и анионов на проявление люминесцентных свойств. Хочется отметить большой объем подробно проведенного анализа структурных и люминесцентных характеристик и, конечно же, кропотливо выполненной синтетической работы, ведь работать с Ag наверняка не так просто из-за его светочувствительности.

В рецензируемой научно-квалификационной работе все поставленные задачи и цели достигнуты, полученные автором результаты и выводы по материалам исследований, **достоверны и обоснованы**.

Общий объем диссертации составляет 136 страниц, она имеет традиционную структуру: список сокращений, введение, литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и обсуждение, заключение, результаты и выводы, список цитируемой литературы (158 наименований) и благодарности. Материалы диссертации опубликованы в 7 статьях и 5 тезисах докладов на российских конференциях. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

В результате изучения диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний:

1) Любая синтетическая работа сопровождается своими тонкостями и трудностями, которые сами по себе любопытны, особенно для химиков-синтетиков, и целесообразно было бы отразить их в диссертационной работе особенно по специальности “Неорганическая химия”. Что касается ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЧАСТИ, немного смущает сам стиль написания – весьма краткое изложение самих методик и создается впечатление недосказанности, когда пропущены некоторые экспериментальные манипуляции. В разделе ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ информация о синтезе комплексов представлена лишь схемой и крайне ограниченным описанием условий их получения. На мой взгляд, недостаточно внимания уделено описанию синтетических моментов, например, чем обоснован выбор растворителей ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , но в отдельных случаях  $\text{EtOH}$  или  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), соотношений реагентов (в основном изучались соотношения 1:1 и 1:2, но, например, в случае с 2-(алкилтио)пиримидинами влияние соотношения вообще не упоминается). В подразделе “Реактивы” автор пишет, что некоторые реакции проводились в атмосфере аргона с дегазированными растворителями, но ни в одной методике про это не сказано.

2) В методике синтеза  $[\text{Ag}_2(\text{PhCbm})_2(\text{NO}_3)_2]_n$  говорится о бесцветном осадке, который отфильтровывали от маточного раствора. Изучался ли этот продукт реакции или он не представлял интереса? В его же методике описан интересный момент, когда из бирюзового раствора  $[\text{Ag}_2(\text{PhCbm})_2(\text{NO}_3)_2]_n$  выпадает продукт оранжевого цвета, что же придает окраску раствору?

3) Если комплекс  $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2]$  аналогичен по строению  $[\text{Ag}_2(2\text{-Mbt})_2(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2]$ , то почему только последний проявляет фотолюминесценцию, есть ли предположение, как влияет присутствие бензольного кольца в лиганде 2-Mbt?

4) Часто встречается фраза “при любом соотношении” реагентов или “независимо от изначальной стехиометрии” соли  $\text{Ag(I)}$  и лиганда. Это не совсем корректно, поскольку не понятно, о каком диапазоне соотношений идет речь (1:1, 1:2 или какие-то другие соотношения, например 1:10, при которых наверняка будет образоваться смесь фаз либо вовсе новое соединение).

5) Регулярно по тексту встречаются фразы, касающиеся того, что атом серебра или металлофрагмент координирован теми или иными лигандами.

6) В диссертационной работе хотелось бы видеть объяснение обоснованности выбора исходных солей  $\text{Ag(I)}$  для получения комплексов. Так, например, преимущественно  $\text{AgNO}_3$  был выбран для проведения реакций со **всеми** исследуемыми лигандами, при этом



для некоторых из этих же лигандов по непонятным причинам были исследованы и реакции с другими солями Ag(I).

7) Раздел 3.2.4. сразу начинается с описания синтеза и структуры гетерометаллических комплексов Pt(II)/Pd(II)-Ag(I). На мой взгляд, в данном разделе не хватает вводной части с предысторией и упоминанием подобных комплексов (если они были), а также их особенностей в литературном обзоре.

8) Тематика данной диссертационной работы – синтез и изучение комплексов с 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными лигандами, и в литературном обзоре желательно было бы написать главу, посвященную комплексам именно с данными типами лигандов. Лишь в подразделе “Степень разработанности темы исследования” (стр. 9) и в начале раздела “РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ” (стр. 70) этой, на мой взгляд, важной информации уделен всего один небольшой абзац с указанием литературных ссылок даже без структур самих лигандов и без описания их люминесцентных характеристик, что не совсем удобно.

Высказанные замечания не влияют на положительную оценку диссертационной работы и не подвергают сомнению сделанные научные результаты и выводы.

По итогам диссертационной работы разработан синтез ряда координационных соединений Ag(I) с 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными лигандами, определена их структура и подробно изучены люминесцентные свойства, среди которых были обнаружены довольно не тривиальные. Данное исследование фундаментального характера **решает задачи**, имеющие важное значение для **развития современной неорганической и координационной химии**, поскольку расширяет круг люминесцентных соединений, что крайне необходимо и важно для понимания влияния структуры на эмиссионные свойства комплексов Ag(I), и, безусловно, вносит вклад в дальнейшее развитие дизайна эмиссионных материалов.

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа «ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА(I) НА ОСНОВЕ 1,3-N,S- И 1,3-N,P-ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ» полностью соответствует пунктам **9-11, 13, 14** Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1. – неорганическая химия: п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов», а ее

автор, Роговой Максим Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 - неорганическая химия.

Кандидат химических наук (02.00.01 - неорганическая химия,  
02.00.04. - физическая химия)  
Старший научный сотрудник  
Лаборатории многоспиновых координационных соединений  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института «Международный томографический центр»  
Сибирского отделения РАН

Кузнецова Ольга Васильевна

1.08.22

630090, г. Новосибирск,  
ул. Институтская, 3а;  
Тел. +7 (383) 330 8114

Подпись Кузнецовой О.В. заверяю

Ученый секретарь Института  
МТЦ СО РАН

Кандидат химических наук



Яньшолё Людмила Владимировна

Я, Кузнецова Ольга Васильевна, даю согласие на обработку моих персональных данных.