

Утверждаю
Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный
исследовательский центр «Казанский научный
центр Российской академии наук»
профессор д.б.н. Чернов В.М.

24.08.2022



Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу **Рогового Максима Игоревича** на тему “Люминесцентные комплексы серебра(I) на основе 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорных лигандов”, представленную в диссертационный совет 24.1.086.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В.Николаева Сибирского отделения Российской академии наук на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.1. Неорганическая химия.

Дизайн люминесцентных комплексов переходных металлов является современным трендом неорганической химии. Среди многообразия работ, посвященных этой тематике, в последнее время особую значимость приобретают исследования комплексов недорогих монетных металлов – меди, серебра и золота, что связано с их способностью проявлять эффективную фосфоресценцию и термически активированную замедленную флуоресценцию (TADF), которые являются основой функционирования современных OLED устройств. В то же время, люминесцентные свойства в ряду комплексов переходных металлов подгруппы меди исследованы в большей степени на представителях меди(I) и золота(I), тогда как комплексы серебра только недавно продемонстрировали свою перспективность в этой области за счет способности проявлять эмиссию в синем диапазоне, наиболее востребованном для OLED технологий. Диссертационная работа Рогового М.И. затрагивает вопросы поиска новых люминофоров на основе комплексов серебра, где в качестве лигандов используются азот, сера- и азот, фосфорсодержащие соединения с геминальным положением донорных центров, что несомненно является **актуальной задачей**.

Диссертационная работа Рогового М.И. обладает высокой **научной значимостью** и **новизной**. В ходе ее выполнения впервые проведено систематическое исследование координационной химии Ag(I) с 2-(алкилтио)азидами и –азолами и дифенил(2-пирозил)- и дифенил(2-пиримидил)фосфинами с 1,3-расположением донорных атомов и был получен

широкий ряд молекулярных комплексов серебра(I) и гомо- и гетерометаллических координационных полимеров (КП) с металлоциклическим остовом $[Ag(\overset{E}{N})M]$ ($E = S, P, M = Ag, Pt, Pd$). Особого внимания заслуживает серия изоретикулярных металлоорганических координационных полимеров (МОКП) серебра на основе дифенил(2-пиразил)фосфина, обладающих высокоэффективной, рекордной среди МОКП серебра, флуоресценцией со значением квантового выхода 22%. Продемонстрировано, что квантовый выход сине-зеленой эмиссии КП на основе трифлата серебра и дифенил(2-пиримидил)фосфина достигает 65%. Некоторые из полученных соединений обладают обратимым сольвато- и вапохромизмом, обусловленными структурной перестройкой комплексов или КП. Вышеуказанные свойства полученных соединений создают перспективу их **практического применения** в качестве эмиттеров для OLED технологий и люминесцентных сенсоров к парам некоторых органических растворителей

Диссертация Рогового М.И. имеет классическую структуру: она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы (158 источников). В начале диссертационной работы приведен список сокращений, что облегчает чтение диссертации. Работа изложена на 136 страницах, содержит 92 рисунка, 19 схем и 12 таблиц.

Во *введении* раскрыта актуальность выбранной тематики, поставлена цель и определены задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Диссертация представлена в 7 публикациях в высокорейтинговых журналах российского и международного уровня (Inorg.Chem., Inorg.Chem. Comm., Inorg. Chim.Acta, Eur. J. Inorg. Chem., Mendeleev Comm.).

Первая глава диссертации, занимающая 43 страницы, представляет собой литературный обзор, в котором отражены важнейшие достижения в области дизайна, синтеза и люминесценции молекулярных комплексов серебра(I). Последние систематизированы по типу проявляемой ими эмиссии (флуоресценция, фосфоресценция или термически активированная замедленная флуоресценция). Приведенный автором литературный обзор позволяет понять общую картину сложной и разносторонней химии комплексов серебра и перспективы их использования.

Экспериментальная часть диссертации включает достаточно подробное описание методик получения комплексов и координационных полимеров и их физико-химические характеристики. Также в данной главе содержится описание оборудования и методов исследования, применяемых для характеристики и исследования свойств полученных соединений – рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, элементный анализ, спектроскопия люминесценции. Комплексный подход при

проведении исследований, использование высокоточного новейшего оборудования и современных методологий позволяет сделать заключение о **достоверности** полученных данных и обоснованности сделанных выводов.

Обсуждение результатов состоит из двух основных разделов, в которых автор обсуждает комплексы на основе азот, сера- и азот, фосфор содержащих лигандов. Каждый раздел содержит по несколько подглав, сформированных по типам комплексов на основе конкретных лигандов, и хорошо структурирован: последовательно обсуждаются синтез комплексов, их строение и люминесценция. В качестве доказательств строения практически для всех соединений автор приводит данные рентгеноструктурного анализа. Для большинства комплексов Ag(I) с фосфинами детально изучена люминесценция, в т.ч. продемонстрирован сольвато- и вапохромизм люминесценции, вызванный обратимыми взаимопревращениями координационных соединений серебра(I).

В *заключении* диссертационной работы сформулированы основные результаты и выводы и перспективы дальнейших исследований комплексов серебра с фосфор- и серосодержащими гетероароматическими лигандами. Выводы в полной мере соответствуют проведенному исследованию и адекватно описывают полученные результаты.

Хотелось бы выделить наиболее интересные, на наш взгляд, результаты:

Роговым М.И. проведено систематическое исследование взаимодействия разнообразных солей серебра с азот, фосфор- и азот, сера-содержащими лигандами с геминальным расположением гетероатомов и получен широкий ряд молекулярных комплексов и координационных полимеров, что позволило выявить факторы, влияющие на конечную структуру образующихся соединений (соотношение реагентов, тип растворителя, противоион и т.д.). Для комплексов серебра на основе пиримидилфосфина и пиразилфосфина определено выраженное влияние противоиона на эффективность люминесценции. Для фосфиновых комплексов серебра(I) был продемонстрирован ряд обратимых структурных перестроек, вызванных парами либо жидкими растворителями и сопровождающихся изменением люминесцентных характеристик, что указывает на возможное применение соединений в качестве вапохромных/сольватохромных сенсоров. Несмотря на высокое качество экспериментальной работы и глубину анализа полученных данных, к работе имеется **ряд вопросов и замечаний**:

- 1) хотя небольшой по объему обзор достаточно полно и грамотно освещает современное состояние проблем синтеза и фотофизических свойств комплексов серебра, автор не представил развернуто сведения о близких к объектам исследования известных

комплексах серебра с N,S- и N,P-лигандами, лишь вкратце упомянув о них во введении к обсуждению результатов.

- 2) поскольку в литературном обзоре обсуждаются комплексы на основе полиидентатных лигандов, отсутствие структурных формул комплексов с типом координации и участвующими в координации донорными центрами значительно осложняет восприятие
- 3) использование сквозной нумерации соединений как в литературном обзоре, так и в обсуждении результатов, значительно бы упростило как текст диссертации, так и общее восприятие.
- 4) Практически все координационные соединения охарактеризованы методом РСА монокристалльных образцов. В то же время, автор не обсуждает соответствие этих данных порошковой дифрактограмме основного вещества, особенно в случае выделения кристаллов из маточного раствора после отделения основной массы. Какими методами оценивалась гомогенность образцов и их соответствие монокристаллу?
- 5) Полученные комплексы и координационные полимеры охарактеризованы исключительно в твердой фазе. Из диссертации не ясно, являются ли полученные соединения труднорастворимыми или их растворение сопровождается существенными изменениями в структуре или разложением и т.д., и, как следствие, нет данных об их физико-химических характеристиках в растворе. В частности, практически отсутствуют данные ЯМР спектроскопии, хотя в комплексообразовании участвуют органические лиганды. Кроме того, в случае фосфиновых лигандов, данные ЯМР ^{31}P спектроскопии (хим. сдвиги, а в некоторых случаях константы P-Ag) позволяют установить координацию серебра по атому фосфора.
- 6) Основные результаты работы автора опубликованы в 7 статьях высокого уровня, перечисленных во введении диссертации. Однако в тексте обсуждения результатов ссылки на собственные или выполненные в соавторстве работы отсутствуют, что сильно усложняет возможность связать результаты работы с публикациями автора.

Приведенные замечания и возникшие вопросы не затрагивают основных положений и итогов представленной диссертации, которая в целом производит прекрасное впечатление как по актуальности решаемых проблем, так и по уровню применяемых подходов, и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных. Достоверность полученных результатов также подтверждается их апробацией на большом количестве авторитетных научных мероприятий, где были представлены результаты диссертации. Результаты, полученные в диссертации, могут быть рекомендованы для

применения в научно-исследовательских организациях, в которых проводятся исследования в области неорганического синтеза, создания новых материалов, обладающих практически полезными, в том числе люминесцентными, свойствами, металлокомплексного катализа.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

На основании вышеизложенного можно заключить, что представленная диссертационная работа “ Люминесцентные комплексы серебра(I) на основе 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорных лигандов” представляет собой научно-квалификационную работу, которая вносит существенный вклад в развитие современной неорганической химии. По уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов полностью соответствует требованиям Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Работа полностью соответствует паспорту специальности ВАК 1.4.1. Неорганическая химия, а ее автор, Роговой Максим Игоревич, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по указанной специальности.

Диссертационная работа Рогового М.И. и настоящий отзыв обсуждены на расширенном научном семинаре по направлению «Элементоорганическая и координационная химия» Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (протокол № 3 от 17.08.2022)

Ведущий научный сотрудник

лаборатории фосфорорганических лигандов

Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова-

обособленного структурного подразделения

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр

«Казанский научный центр Российской академии наук»

доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений)

доцент, Мусина Эльвира Ильгизовна

420088, Казань, ул.Академика Арбузова, 8,

Тел. +7(843)273-48-93,

e-mail: elli@iopc.ru

