

Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу **Баранова Андрея Юрьевича**
«КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ С
ТРИС(ГЕТЕРОАРИЛ)ФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И
ФОТОФИЗИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.1 – Неорганическая химия

Координационные соединения на основе P,N-фосфиновых лигандов представляют широкий интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения благодаря возможности варьировать пространственную структуру, гибкость, морфологию и конформацию лигандов таких соединений. Это позволяет получать материалы с различными функциональными свойствами, в частности – соединения обладающие люминесцентными, сенсорными, каталитическими и сорбционными свойствами.

Актуальность исследования. В настоящее время существенные усилия научного сообщества направлены на синтез и исследование металлокомплексов на основе переходных металлов и фосфиновых лигандов благодаря их выдающимся люминесцентным свойствам, в частности, термически-активируемой замедленной флуоресценции (ТАЗФ) и высокоэффективной фосфоресценции, в том числе короткоживущей. Кроме того, комплексы и координационные полимеры на основе фосфиновых лигандов способны проявлять каталитическую активность и сенсорные свойства, в частности изменение оптических свойств в ответ на воздействия стимулов внешней среды, в частности, термо-, вапо-, механо- и сольватохромизм. Такие свойства чрезвычайно востребованы в области сенсорики, органической оптоэлектроники и катализа. Таким образом, синтез и физико-химическое исследование координационных соединений с P,N-гибридными фосфиновыми лигандами, безусловно, является **актуальным и перспективным** направлением в неорганической химии и материаловедении.

Научная новизна диссертационной работы Баранова А.Ю. заключается в разработке подходов к синтезу, физико-химической характеристике с использованием современного комплекса физико-химических методов и исследовании люминесцентных свойств серии из 33 координационных соединений на основе P,N-гибридных фосфиновых лигандов и переходных металлов. В ходе работы автором систематически изучено взаимодействие данных лигандов и солей Cu(I), Au, Ag, в результате чего разработаны эффективные синтетические методики для получения целевых соединений. В серии трехъядерных комплексов $[Cu_3\{(2-PyCH_2CH_2)_3P\}Hal_3]$ впервые обнаружена μ_3 -мостиковая координация

атома фосфора в третичных фосфинах. Изучена фотолюминесценция полученных соединений, обнаружены соединения-лидеры, обладающие выдающимися фотофизическими характеристиками, в частности: эффективной фотолюминесценцией в сине-фиолетовой области, термически-активируемой задержкой флуоресценции, высокими квантовыми выходами фотолюминесценции, а также механо- и термо-хромизмом.

Теоретическая значимость диссертации заключается в разработке эффективных синтетических подходов для получения целевых соединений, что является ценным вкладом в координационную химию, а также получении новых знаний о дизайне и свойствах координационных соединений на основе P,N-гибридных фосфиновых лигандов.

Практическая значимость диссертации заключается в разработке и исследовании целой библиотеки соединений из которой можно выделить ряд материалов, обладающих востребованными свойствами для применений в таких областях, как органические светоизлучающие устройства (в том числе основанные на эффекте ГАЗФ), механо-оптические сенсоры, термолюминесцентные метки.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа изложена в классическом стиле на 125 страницах и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, заключения, списка литературы, включающего 127 наименований (большинство из которых – престижные зарубежные современные журналы) и приложения.

Во **введении** к диссертационной работе четко сформулированы актуальность темы исследования, его научная новизна, степень разработанности темы, цель и задачи работы. В данном разделе также изложены теоретическая и практическая значимость исследования, краткая методология выполнения работы, положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов исследований, апробация работы, соответствие специальности 1.4.1 – неорганическая химия и указан личный вклад автора.

Литературный обзор диссертации Баранова А.Ю. разбит на несколько разделов по типу используемых лигандов: трис(пиридил)фосфинов, трис(пиримидил)фосфинов и трис(азолил)фосфинов. В первой части литературного обзора описаны литературные методики синтеза трис(пиридил)фосфиновых лигандов и их использование для получения координационных соединений на основе меди, серебра и золота. В данном разделе также подробно описываются структура и функциональные свойства широкого ряда полученных ранее соединений на основе пиридилфосфинов. Второй раздел литературного обзора посвящен производным трис(пиримидил)фосфинов и комплексам на их основе. Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют примеры комплексных соединений на основе трис(пиримидил)фосфинов. Что, по всей видимости связано с сложностями в синтезе

трис(2-пиримидил)фосфина и применением достаточно дорогого и пирофорного реагента – $P(SiMe_3)_3$. Последний раздел литературного обзора посвящен синтезу и исследованию функциональных свойств комплексов на основе трис(азолил)фосфиновых лигандов. Детально обсуждаются имеющиеся в литературе подходы к получению данных лигандов и комплексов меди и золота на их основе. В целом, следует отметить, что литературный обзор достаточно хорошо структурирован и позволяет в полной мере ознакомиться с имеющимися литературными данными по синтезу, структуре и люминесцентным свойствам комплексных соединений на основе фосфиновых лигандов.

Вторая глава диссертационной работы представляет собой экспериментальную часть и содержит подробное описание используемых синтетических методик и первичные данные характеристики соединений методами ЯМР и ИК спектроскопии и элементного анализа. Все синтетические методики достаточно подробно описаны и позволяют воспроизвести проделанные эксперименты. Практически все исследуемые соединения были получены с высокими выходами и детально охарактеризованы. В качестве **замечания к экспериментальной части** можно выделить отсутствие данных о температурах плавления полученных соединений, что позволило бы сделать предварительные выводы о их стабильности и, возможно, фазовом поведении. Кроме того, отсутствуют данные о методиках и образцах для измерения спектров поглощения исследуемых соединений.

Третья глава диссертации содержит четыре раздела, посвященных синтезу комплексных соединений на основе арилфосфиновых лигандов и исследованию их функциональных свойств. В первом разделе 3 главы описан синтез и исследование фотофизических свойств комплексов серебра, золота и меди с трис(2-пиридил)фосфином, а также гетерометаллических комплексов содержащих ядро $Au@M_4$. Для получения целевых соединений автором использовались как литературные методики, так и собственные наработки по оптимизации растворителя и состава реагентов. Кроме того, ряд соединений был получен с помощью механохимического способа простым перетиранием реагентов в ступке в присутствии нескольких капель растворителя. Преимуществами данного метода являются простота, высокий выход, и использование небольших количеств растворителя. Показано, что комплексы меди с трис(2-пиридил)фосфином и галогенидными лигандами проявляют достаточно выдающиеся фотофизические характеристики, в частности, высокие квантовые выходы фотолюминесценции, термически-активируемую задержку флуоресценции и относительно низкие времена жизни ФЛ, что востребовано для применения полученных материалов в качестве эмиттеров в светодиодах. Кроме того, интересным результатом является зависимость разницы энергии синглетных и триплетных состояний от атомного номера галогена, что позволяет варьировать вклад ТАЗФ в общую эмиссию

материала. Второй раздел третьей главы диссертации посвящен синтезу, структурной характеристике и исследованию фотофизических свойств комплексов на основе металлов 11 группы и трис[(2-пиридил)метил]фосфина. Установлено, что для производных трис[(2-пиридил)метил]фосфина и солей серебра, независимо от соотношения реагентов, происходит образование четырехъядерных комплексов, содержащих в своей основе катионное ядро $[Ag@Ag_3(Pic_3P)_2]^{4+}$. Путем замещения атомов серебра в полученных соединениях на золото удалось получить также гетерометаллические комплексы на основе кластеров $Au@Ag_4$, однако такой метод был не очень эффективным ввиду низкого выхода. Альтернативным способом получения данных комплексов являлся двухстадийный синтез соединений Au(I), через промежуточный двухъядерный катионный комплекс $[Au_2(Pic_3P)_2](BF_4)_2$, что позволило соискателю решить синтетические проблемы возникающие из-за низкой растворимости моноядерных комплексов $[Au(Pic_3P)_2]X$. Полученные соединения были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции и твердотельной фотолуминесценции. В полученной библиотеке комплексов были выявлены лидеры, проявляющие максимальный квантовый выход люминесценции и короткие времена жизни ФЛ, что перспективно для использования в качестве активных слоев светодиодов. Третий раздел третьей главы посвящен комплексам металлов 11 группы на основе трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина. Соискателем получен ряд новых комплексных соединений на основе меди, золота, а также координационные полимеры Ag(I). Наиболее интересным результатом работы является синтез, характеристика и детальное физико-химическое исследование комплексов на основе трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина и галогенидов меди. Полученная серия соединений обладает уникальной структурой с редкими структурными фрагментами $Cu_3(\mu_2-Cl)_3$, содержащими мостиковую координацию атома галогена. Для комплекса 26 на основе йодида меди обнаружены выдающиеся фотофизические характеристики – обратимый механофлуорохромизм и двойной спектр эмиссии, который можно контролировать под воздействием температуры и паров растворителя. Такие материалы чрезвычайно востребованы для оптоэлектроники и сенсорики для таких устройств, как механооптические сенсоры и переключатели. Четвертый раздел третьей главы посвящен синтезу и исследованию комплексов металлов 11 группы на основе трис(5-пиримидил)фосфина. Автором получен и структурно охарактеризован ряд координационных полимеров на основе данных лигандов и галогенидов меди(I) и серебра. Однако, по всей видимости, каких-либо интересных фотофизических характеристик для данного класса полимеров не обнаружено.

Выводы диссертации основываются на полученных результатах, достоверность которых сомнений не вызывает.

Диссертация производит общее положительное впечатление: текст диссертации написан простым и понятным языком, содержит незначительное количество опечаток, а литературный обзор и обсуждение результатов хорошо отражают достижения соискателя в контексте современной науки, новизну и значимость проведенных исследований.

В качестве **замечаний** к диссертационной работе можно выделить следующее:

- 1) В качестве растворителя для проведения синтезов во многих экспериментах использовался ацетонитрил; не совсем ясно с чем связан выбор данного растворителя и, если он работает лучше всего (в частности, как указано в диссертации, для комплексов 1-3), то есть ли какая-то корреляция между выходом и полярностью растворителя, растворимостью целевых соединений/реагентов?
- 2) Для многих соединений исследовано термохромное поведение и изменение люминесцентных свойств при охлаждении, а что известно о фотофизических параметрах при нагреве выше комнатной температуры (учитывая границы стабильности исследуемых соединений)?
- 3) Интересным представляется вопрос о стабильности исследуемых комплексов по отношению к нагреву в атмосфере воздуха, влажной атмосфере и фоточувствительности; для ряда соединений в тексте диссертации упоминается быстрое окисление на воздухе, например, для КП 21, или фоточувствительность для комплексов 14 и 15, однако не совсем ясно, что происходит и какие продукты при этом образуются.
- 4) На мой взгляд вывод 2 следовало бы сформулировать несколько более конкретно - какая именно зависимость фотофизических свойств от типа атома галогена наблюдается. Это является ценной информацией для дизайна новых систем с требуемыми люминесцентными параметрами.

Указанные замечания **не снижают** качества и значимости диссертационной работы Баранова А.Ю., во многом носят частный характер и могут служить, скорее, направлением для дальнейшего развития исследований соискателя и соавторов.

Публикации. Результаты диссертации представлены в 8 статьях в рецензируемых престижных зарубежных научных журналах высокого рейтинга. Кроме того, автором опубликованы 5 тезисов докладов на профильных международных и российских конференциях.

В заключение хотелось бы отметить высокое качество экспериментальной работы и подготовки диссертации. Работа Баранова Андрея Юрьевича на тему «Комплексы металлов

подгруппы меди с трис(гетероарил)фосфиновыми лигандами: синтез и фотофизическое исследование» представлена в виде завершенной научно-квалификационной работы, изложена хорошим литературным языком и снабжена понятными схемами, рисунками и таблицами. **Выводы** к работе соответствуют поставленной цели и решаемым задачам, подкреплены детальным описанием выполненных синтетических и фотофизических экспериментов, **достоверность которых сомнений не вызывает**. Автореферат диссертации достаточно полно отражает содержание исследования. Таким образом, в научно-квалификационной работе Баранова Андрея Юрьевича решается задача разработки подходов к дизайну и синтезу библиотеки комплексных соединений на основе металлов подгруппы меди и трис(гетероарил)фосфиновых лигандов, являющихся перспективными функциональными материалами для оптоэлектроники и сенсорики. Это, безусловно, имеет важное значение для развития неорганической химии и современной науки о материалах. Представленная работа по новизне, научной и практической значимости, объему и полученным результатам **соответствует** требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., а ее автор, Баранов Андрей Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент

Кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия),

Заведующий лабораторией органической электроники

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9

Тел. +7(383)3307387

e-mail: kazancev@nioch.nsc.ru

Казанцев Максим Сергеевич

31.10.2022

Подпись Казанцева М.С. заверяю
Ученый секретарь НИОХ СО РАН, к.х.н.



Бредихин Р.А.

« 31 » октября 2022 г.