

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН  К.А. Брылев

«27» _____ мая _____ 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семинара отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Рогового Максима Игоревича на тему «Люминесцентные комплексы серебра(I) на основе 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорных лигандов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с августа 2018 г. по настоящее время Роговой Максим Игоревич обучается в очной аспирантуре и работает младшим научным сотрудником в лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН. В 2018 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности «Фундаментальная и прикладная химия».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов и периоде обучения выдана 19 мая 2022 г. в ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» (ИНХ СО РАН) на основании подлинных протоколов кандидатских экзаменов и удостоверения, хранящихся в архиве института.

Научный руководитель – доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН Артемьев Александр Викторович.

На семинаре отдела присутствовали: 65 сотрудников отдела и приглашенные, в том числе 7 докторов наук, членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н. Артемьев А.В., д.х.н. Булавченко А.И., д.х.н. профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Миронов Ю.В., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н. Федин В.П.), 4 доктора наук (д.х.н. Гуцин А.Л., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н. Лавренова Л.Г., д.х.н. Шестопапов М.А.) и 30 кандидатов наук (к.х.н. Артемкина С.Б., к.ф.-м.н. Березин А.С., к.х.н. Баширов Д.А., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Воротников Ю.А., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Воробьева С.Н., к.х.н. Губанов А.И., к.х.н. Давыдова М.П., к.х.н. Демидова М. Г., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Иванова М.Н., к.х.н. Кальный Д.Б., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Колодин А.Н., к.х.н. Коренев В.С., к.х.н. Леднева А.Ю., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Макотченко В.Г., к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Поповецкий П.С., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н.

Садыков Е.Х., к.х.н. Сухих Т.С., к.х.н. Савков Б.Ю., к.х.н. Чеплакова А.М., к.х.н. Шапаренко Н.О.)

Слушали: доклад соискателя Рогового Максима Игоревича по диссертационной работе «Люминесцентные комплексы серебра(I) на основе 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорных лигандов».

Рецензент – д.х.н., зав. лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Конченко Сергей Николаевич (ИНХ СО РАН).

Вопросы задавали: **Чл.-к. д.х.н. Федин В.П.:** Что подразумевалось под высокой лабильностью серебра(I)? Правильно ли, что в большей части соединений люминесценция происходит за счет внутрелигандных переходов? Обладают ли сами лиганды люминесцентными свойствами? Сравнивали ли другие лиганды [кроме дифенил(2-пиразил)фосфина] с комплексами серебра(I)? Оказывают ли влияние металлофильные взаимодействия на фотофизические свойства [комплексов] и что известно об этом в литературе? **д.х.н. Гушин А.Л.:** Что такое металлофильное взаимодействие? Что можно сказать о вкладе металлофильных взаимодействий в эмиссионные свойства? Есть ли корреляция между расстоянием металл-металл и положением максимума эмиссии? Действительно ли у серебра наблюдается координационное число 5? **д.х.н. Лавренова Л.Г.:** В реакциях на слайде 6 несколько продуктов образуются одновременно или же есть возможность их разделения? Не является ли соединение серебра(I) с большим количеством азота и перхлорат-ионов взрывоопасным? Есть ли какие-либо особенности работы с таким веществом и если да, то какие? Есть ли примеры соединений с триазиолами в вашей работе? **д.х.н. Потапов А.С.:** Почему вы пишете BF_4 во внутренней сфере? Предполагается координация аниона? Почему в некоторых реакциях не приведены выходы? Это связано с тем, что их фазовая не подтверждена? Измерения эмиссии проводились только для фотостабильных комплексов? А если нет, не может ли разложение приводить к появлению, например, длинных времен жизни? Почему в списке статей фигурируют соединения платины, а в докладе этот материал не представлен? **д.х.н., профессор Корнев С.В.:** Насколько прочная координация трифлат-, перхлорат- и нитрат-иона к атому серебра? **д.х.н. Конченко С.Н.:** Зачем использовать нагревание в вакууме при 130 °С, если использование хлористого метилена так же приводит к десольватации, но в более мягких условиях? Возможна ли десольватация на воздухе?

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Люминесцентные комплексы серебра(I) на основе 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорных лигандов» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Рогового М.И. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2018 по 2022 г.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», базовый проект лаборатории V.44.4.1. Синтез, строение и функциональные свойства новых супрамолекулярных и комплексных соединений, в том числе координационных полимеров (№ 0300-2019-0013). Также работа проводилась в рамках проектов РФФИ № 18-73-10086 (руководитель – А.В. Артемьев), РФФИ № 20-33-90253_Аспиранты (руководитель – А.В. Артемьев), РФФИ № 20-43-543039 $r_{\text{мол}}_a$ совместно с Правительством Новосибирской области (руководитель М.И. Роговой).

Личный вклад автора. Автором лично проводились синтезы комплексных соединений и лигандов-предшественников, подбирались условия для выращивания монокристаллов, а также пробоподготовка для спектров диффузного отражения и люминесценции. Также диссертант самостоятельно проводил анализ и интерпретацию структурных, спектральных и физико-

химических данных синтезированных соединений. В ходе исследования и работы над диссертацией было проанализировано большое количество литературных данных по люминесценции в комплексах серебра(I). Совместно с научным руководителем проводилось планирование и постановке синтетических задач и люминесцентных исследований, а также подготовка материалов статей и тезисов конференции.

Актуальность темы исследования. Последнее десятилетие ознаменовалось бурным ростом исследований, связанных с созданием эффективных люминесцентных материалов на основе координационных соединений металлов подгруппы меди (далее – $^{11}\text{M(I)}$). Такие соединения перспективны для многих современных технологий, например, в качестве материалов эмиссионного слоя OLED-устройств, а также оптических сенсоров и датчиков. Наибольшее число исследований с комплексами $^{11}\text{M(I)}$ посвящено электролюминесцентным материалам, так как в будущем именно они могут стать более дешевой альтернативой используемым сейчас комплексам платиновых металлов.

Самыми изученными с точки зрения люминесцентных свойств в подгруппе меди являются комплексы Cu(I) , что связано с их яркой фотолюминесценцией, обусловленной эффективным переноса заряда металл-лиганд. В то же время количество примеров люминесцентных комплексов серебра(I) сравнительно невелико. Это может быть связано с фоточувствительностью многих комплексов серебра(I), лабильностью иона Ag(I) , а также высоким потенциалом ионизации Ag^+ , что делает эмиссию комплексов серебра(I) малоэффективной.

Тем не менее, немногочисленные примеры эмиссионных соединений на основе серебра(I) показывают их незаурядные люминесцентные свойства. Так, в отличие от люминофоры Cu(I) , для комплексов Ag(I) часто характерна яркая эмиссия в синей области – ценное свойство для OLED технологий. Кроме того, излучение часто происходит по механизму термически активированной замедленной флуоресценции, что позволяет создавать электролюминесцентные материалы со 100% квантовой эффективностью. Другими необычными свойствами комплексов Ag(I) является чувствительность люминесценции к внешним стимулам, например к изменению температуры, механическому воздействию либо присутствию паров органических веществ. Таким образом, соединения Ag(I) с быстрым и выраженным люминесцентным откликом также перспективны для создания люминесцентных сенсоров и датчиков.

Получение соединений серебра(I) с яркой фотолюминесценцией и функциональными свойствами подразумевает использование сильных электронодонорных лигандов. Такими лигандами могут быть 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорные лиганды – фосфины и сульфиды с гетероароматическими заместителями. Геминальное расположение донорных атомов разной жесткости может способствовать не только необычным структурным характеристикам и яркой эмиссии, но также различным свойствам люминесцентных сенсоров.

Таким образом, развитая координационная химия серебра(I) наряду с незаурядными люминесцентными свойствами его комплексов не только поддерживает научный интерес для создания фундаментальных основ дизайна новых эмиссионных материалов. Именно поэтому введение новых классов лигандов в химию люминесцентных комплексных соединений серебра(I) является важной и актуальной задачей.

Научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

Впервые нами было проведено систематическое исследование координационной химии Ag(I) с 2-(алкилтио)азинами и -азолами с 1,3-расположением донорных атомов серы и азота. Новая серия лигандов приводят к комплексам с металлоциклом $[\text{Ag}(\text{SCN})\text{Ag}]$ в основе, а также содержат короткие расстояния $\text{Ag(I)}-\text{Ag(I)}$, подразумевающие металлофильные взаимодействия.

Получен ряд комплексов Ag(I) на основе ранее не изученных дифенил(2-пиразил) (PyrPPh₂) и (2-пиримидил)фосфина (PymPPh₂). С использованием данных фосфинов был структурно охарактеризован ряд гетерометаллических комплексов, а также металл-органических координационных полимеров Ag(I), построенных на известных ранее структурных фрагментах [Ag(^{PCN}_{NCP})M] (M = Ag, Pt, Pd).

В ходе работы была синтезирована серия изоретикулярных фосфоресцентных Ag(I)-фосфиновых МОКП с жёлто-зелёной эмиссией и квантовым выходом до 22%, что является одним из рекордных значений для фосфоресцентных МОКП Ag(I). Также комплекс {[Ag₂(PyrPPh₂)₂(CH₃CN)₂](BF₄)₂·0.6CH₃CN}_n демонстрирует обратимую десольватацию, сопровождающуюся резким изменением эмиссионных свойств.

В каждой серии комплексов с 1,3-N,P донорными лигандами показаны необычные обратимые превращения в присутствии паров либо при суспензировании в растворителях, вызванные потерей координированных молекул растворителя и сопровождающиеся резким изменением цвета и интенсивности люминесценции.

Описанные обратимые превращения, сопровождающиеся резким изменением эмиссионных свойств, в перспективе могут быть использованы для получения люминесцентных сенсоров и датчиков, чувствительных к парам органических веществ.

Методология и методы диссертационного исследования.

Данная работа представляет собой синтетическую исследовательскую работу в области координационной химии. Основная доля работы приходится на разработку синтеза каждого из комплексных соединений, а также эксперименты по выращиванию монокристаллов продуктов для установления строения методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Кроме того, с использованием стандартных методов органического синтеза были получены некоторые из исходных органических лигандов. Последующая характеристика и подтверждение чистоты всех синтезируемых соединений проводились с использованием рентгенофазового анализа (РФА), элементного (С, Н, N) анализа, термогравиметрического анализа (ТГА), а также ИК и ЯМР-спектроскопии. С целью определения оптических и люминесцентных свойств для твердых соединений были записаны спектры диффузного отражения, возбуждения и эмиссии, а также времена жизни, квантовые выходы люминесценции и их температурные зависимости. В некоторых случаях были записаны спектры поглощения, возбуждения и эмиссии растворов.

На защиту выносятся:

- методы синтеза новых комплексов и координационных полимеров серебра(I) 1,3-N,P и 1,3-N,S гетероароматическими лигандами;
- результаты систематического изучения структурных особенностей полученных соединений;
- результаты детального исследования фотофизических свойств комплексов в твердом состоянии методами оптической и люминесцентной спектроскопии;
- функциональные эмиссионные характеристики синтезированных соединений – термо-, вапо- или сольватохромизм люминесценции.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность исследований подтверждена на основании совокупности физико-химических и/или спектроскопических методов анализа и обеспечивается сходимостью результатов, полученных разными независимыми методами. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, что указывает на признание достоверности в научном сообществе.

Результаты могут быть использованы для дизайна новых соединений с заданными люминесцентными свойствами и дальнейшей разработки люминесцентных сенсоров, датчиков и других материалов на их основе.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия: «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов»

Полнота опубликования результатов

По теме диссертации было опубликовано 7 статей в журналах, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, из них 5 статей – в международных журналах и 2 в российском журнале. Опубликованы тезисы 5 докладов на российских конференциях.

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Rogovoy M. I., Berezin A. S., Samsonenko D. G., Artem'ev A. V. Silver(I)-Organic Frameworks Showing Remarkable Thermo-, Solvato- And Vapochromic Phosphorescence As Well As Reversible Solvent-Driven 3D-to-0D Transformations // *Inorganic Chemistry* – 2021 – V. 60 – N. 9 – P. 6680-6687.
2. Rogovoy M. I., Davydova M. P., Bagryanskaya I. Y., Artem'ev A. V. Efficient one-pot synthesis of diphenyl (pyrazin-2-yl) phosphine and its Ag^I, Au^I and Pt^{II} complexes // *Mendeleev Communications* – 2020 – V. 30 – N. 3 – P. 305-307.
3. Artem'ev A. V., Rogovoy M. I., Samsonenko D. G., Rakhmanova M. I. Heterobimetallic Pt^{II}-Ag^I complex supported by diphenyl(2-pyrimidyl)phosphine: Synthesis and thermochromic photoluminescence // *Inorganic Chemistry Communications* – 2020 – V. 115 – P. 107862.
4. Rogovoy M. I., Tomilenko, A. V. Samsonenko, D. G. Nedolya N. A., Rakhmanova M. I., Artem'ev A. V. New silver(I) thiazole-based coordination polymers: structural and photophysical investigation // *Mendeleev Communications* – 2020 – V. 30 – N. 6 – P. 728-730.
5. Rogovoy M. I., Frolova T. S., Samsonenko D. G., Berezin A. S., Bagryanskaya I. Y., Nedolya N. A., Artem'ev A. V. 0D to 3D Coordination Assemblies Engineered on Silver(I) Salts and 2-(Alkylsulfanyl)azine Ligands: Crystal Structures, Dual Luminescence, and Cytotoxic Activity // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2020 – V. 2020 – N. 17 – P. 1635-1644.
6. Rogovoy M. I., Berezin A. S., Kozlova Y. N., Samsonenko D. G., Artem'ev A. V. A layered Ag(I)-based coordination polymer showing sky-blue luminescence and antibacterial activity // *Inorganic Chemistry Communications* – 2019 – V. 108 – P. 107513.
7. Rogovoy M. I., Samsonenko D. G., Rakhmanova M. I., Artem'ev A. V. Self-assembly of Ag(I)-based complexes and layered coordination polymers bridged by (2-thiazolyl)sulfides // *Inorganica Chimica Acta* – 2019 – V. 489 – P. 19-26.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Роговой М.И., Артемьев А.В. Координационные полимеры Ag(I) с 2-пиримидил- и пиразилфосфинами: фосфоресценция и сольватохромизм // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 2021 г., г. Москва. Диплом за лучший устный доклад.
2. Роговой М.И., Артемьев А.В. Люминесцентные координационные полимеры на основе Ag(I) и P^N-лигандов // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 2020 г., г. Москва.

3. Роговой М.И. Люминесцентные комплексы Ag(I) на основе 1,3-N^S лигандов // V Школа-конференция молодых ученых: Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019, 2019 г., г. Новосибирск.
4. Роговой М.И., Артемьев А.В. Дизайн люминесцентных комплексов серебра(I) на основе 1,3-N,S лигандов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 9–13 сентября 2019 г., г. Санкт-Петербург.
5. Роговой М.И. Молекулярные комплексы и координационные полимеры Ag(I) с (2-тиазолил)сульфидами: синтез и люминесцентные свойства // Конференция «Химия и химическая технология в XXI веке», 19-23 мая, 2019 г., г. Томск

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации М.И. Рогового. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Ценность научных работ соискателя подтверждается публикациями в международных журналах, рецензируемых в базах данных Scopus, Web of Science и др., а также цитированием в научных работах международным научным сообществом.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Роговой М.И. является сложившимся исследователем, имеет высокие теоретические и практические навыки, хорошо ориентируется в научной литературе, способен к критическому анализу и оценке современных научных достижений; уверенно решает поставленные научные задачи, планирует и осуществляет оригинальные исследования, связанные с синтезом и характеризацией координационных соединений серебра(I), а также исследованием их свойств. Роговой М.И. является исполнителем проекта РФФИ, его характеризует высокая работоспособность, ответственность и дисциплинированность. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Роговым М.И., не вызывают сомнения. Диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

В обсуждении работы выступили: научный руководитель д.х.н. Артемьев А.В., рецензент д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа **Рогового Максима Игоревича** выполнена на теоретическом и экспериментальном уровне, соответствующем мировому, что подтверждается публикациями в международных журналах. Работа посвящена получению и исследованию новых люминесцентных материалов серебра(I) на основе 1,3-N,S- и 1,3-N,S-донорных лигандов. В ходе работы получены не только соединения с эффективной люминесценцией, но также представлено несколько примеров обратимых превращений комплексов серебра(I), сопровождающихся визуально наблюдаемым изменением эмиссии. Актуальность работы четко сформулирована и соответствует поставленным целям и задачам работы. Личный вклад соискателя включает синтез координационных соединений и некоторых исходных лигандов, а также анализ люминесцентных характеристик. Диссертация хорошо структурирована и включает синтетическую часть, описание структур, а также дополняется исследованием люминесцентных свойств.

В качестве замечаний предложено расширить доклад, поскольку часть материала отражена только результатах и выводах.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «**Люминесцентные комплексы серебра(I) на основе 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорных лигандов**» РОГОВОГО МАКСИМА ИГОРЕВИЧА рекомендуется

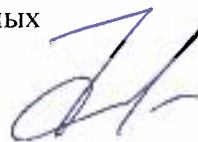
к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 65 человек. Результаты голосования «за» – 65 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет.

Протокол № 264 от 27 мая 2022 г.

Председатель семинара

зав. отделом химии координационных, кластерных
и супрамолекулярных соединений
чл.-к. РАН, д.х.н., профессор



Владимир Петрович Федин

Секретарь семинара

с.н.с. лаборатории химии комплексных
соединений
к.х.н.



Евгения Васильевна Макотченко