

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертационную работу БАРАНОВА Андрея Юрьевича на тему: «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

Движущей силой развития современной химии является потребность в создании новых материалах с заданными физическими и физико-химическими свойствами. Одним из активно развивающихся актуальных направлений является поиск и создание эффективных люминофоров на основе переходных металлов 11 группы, обладающих необходимыми свойствами для последующего создания недорогих эмиссионных материалов, которые могут быть использованы как эффективная замена существующим люминофорам на основе редких и благородных металлов. Несмотря на то, что последнее десятилетие ознаменовалось бурным ростом исследований, связанных с созданием эффективных люминесцентных материалов на основе координационных соединений металлов подгруппы меди работ посвященных систематическому исследованию комплексов этих металлов с P, N, N', N'' -донорными лигандами остаются малоизученными. В связи с этим, исследования, представленные в данной диссертационной работе, относящаяся к созданию новых семейств гомо- и гетерометаллических комплексов и координационных полимеров на их основе, обладающих различными фотофизическими свойствами являются **востребованными и актуальными**.

Автором проведено комплексное исследование, которое включило синтез комплексных соединений металлов 11 группы, с различным P, N, N', N'' лигандным окружением, исследование строения полученных комплексов физическими и физико-химическими и теоретическими методами и их фотофизических свойств полученных соединений: спектров поглощения, возбуждения и люминесценции, времен жизни возбужденного состояния и квантового выхода люминесценции.

Научная новизна работы заключается в следующем:

В рамках настоящей работы были разработаны методы и подходы к синтезу координационных соединений металлов 11 группы с различным P, N, N', N'' лигандным окружением. Получены и охарактеризованы 33 ранее неизвестных координационных соединений с металлами 11 группы различной ядерностью в том числе гомо- и гетерометаллические кластеры. Выявлены особенности их строения. Ряд полученных комплексных соединений обладают интересными фотофизическими характеристиками. Серия гетерометаллических кластеров $Au@Ag_3$ на основе Pic_3P обладает ФЛ (фотолюминесценция) в сине-фиолетовой области и высоким квантовым выходом ФЛ.

Теоретическая значимость В ходе работы были получены важные теоретические результаты, а именно показано, что атом фосфора в третичных фосфинах способен к μ_3 -мостиковой координации. Серия комплексов галогенидов меди(I) на основе $(2\text{-Pu})_3\text{P}$ обладает ФЛ одновременно обусловленной фосфоресценцией и термически активированной замедленной флюоресценцией (ТАЗФ). Было показано, что соотношение ТАЗФ и фосфоресценции плавно варьируется в зависимости от природы атома галогена.

Практическая значимость полученных результатов вне сомнения.

Разработанные подходы к синтезу могут быть использованы для синтеза других новых классов соединений металлов 11 группы. Полученные в работе ряд гомо и гетерометаллических комплексы являются перспективными для создания новых эффективных и недорогих люминесцентных материалов. Координационные полимеры на основе комплексов перспективны для создания OLED/механооптических сенсоров и термолюминесцентных меток.

Диссертация построена традиционно. Она состоит из: введения, в котором дается краткая характеристика области исследования автора, ставится задача работы и приводятся основные достижения диссертанта, литературного обзора, экспериментальной части, раздела с обсуждением результатов, выводов списка цитируемой литературы и приложения, включающего дополнительный экспериментальный материал. В заключении приводятся основные результаты и выводы. Диссертация изложена на 125 страницах, содержит 40 рисунков, 45 схем, 8 таблиц. Список цитируемой литературы включает 127 наименований.

Литературный обзор. посвящен рассмотрению комплексов-металлов 11 группы на основе трис(гетероарил)фосфиновых лигандов. Большое внимание уделено синтезу самих трис(гетероарил)фосфинов, а также функциональным свойствам их металлокомплексных производных. Обзор полностью соответствует развитию данной области и свидетельствует об актуальности задач данной работы.

В экспериментальной части приведен перечень применяемого в работе оборудования, реактивов и программного обеспечения. Подробно описаны методики синтеза лигандов и комплексных соединений и способы получения кристаллов приведены спектральные данные для их характеристики различными физическими и физико-химическими методами (ИК, мультитядеонный ЯМР, элементный анализ).

Глава 3 «**Обсуждение результатов**» состоит из нескольких разделов.

Автором вполне обосновано разделена глава на четыре раздела согласно используемым лигандам. **Первый раздел** относится к координационным соединениям $(2\text{-Pu})_3\text{P}$ лигандом. Получены и рассмотрены биядерные комплексы меди (I) с галогенидами а также гетерометаллические кластеры состава $\text{Au}@M_4$ ($M = \text{Ag}, \text{Au}$). Биядерные комплексы

могут быть получены и механохимическим способом, преимуществами такого способа является простота выделения продукта, его количественный выход и использование незначительных объемов ацетонитрила. Комплексы являются изоструктурными проявляют аналогичные фотофизические свойства, имеют высокие квантовые выходы, количественные изменение которых связано с природой атома галогена и изменяется в ряду Cl, Br, I. Следует отметить, что переход от хлоридного комплекса (1) к иодидному комплексу (3) позволяет изменять относительный вклад двух механизмов эмиссии, делая преобладающим ТАЗФ в люминесценцию. Полученные гетерометаллические кластеры $Au@M_4$ ($M = Ag, Cu$) не обладают значительными фотофизическими свойствами, однако разработанные методы синтеза представляют несомненный интерес и имеют общий характер для получения новых гетерометаллических кластеров.

Во втором разделе рассмотрены координационные соединения на основе трис[(2-пиридил)метил]фосфина – Pic_3P с четырехчленным остовом $[Ag@Ag_3(Pic_3P)_2]^{4+}$. Стоит отметить разработанные подходы к синтезу, которые позволяют получать соединения с заданным строением.

Следующий раздел посвящен комплексам металлов 11 группы на основе трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина – $(2-PyCH_2CH_2)_3P$. Координационные полимеры $[Cu_4Hal_4(L)_2]_n$ были получены на при взаимодействии двух эквивалентов $CuHal$ ($Hal = Cl, Br, I$) с одним эквивалентом $(2-PyCH_2CH_2)_3P$ в ацетонитриле. Соединения изоструктурны, КП демонстрирует достаточно высокую термическую стабильность, после до $280^\circ C$, следует одноступенчатое разложение. Соединения обладают неплохими фотофизическими свойствами, которые зависят от природы атома галогены при переходе от Cl к I максимумы эмиссии значительно сдвигаются в синюю область, в ряду Cl–Br–I при 300 К наблюдается уменьшение времен жизни эмиссии; квантовые выходы ФЛ при 300 К в ряду Cl–Br–I падают, составляя 55, 53 и 51%.

Несомненной удачей автора являются комплексы $[Cu_3Hal_3L]$, содержащих лиганд $(2-PyCH_2CH_2)_3P$ (L). С теоретической точки зрения в них впервые обнаружена μ_3 -мостиковая координация атома фосфора фосфинового лиганда. Эти соединения, кроме того, обладают термо- и механохромизмом люминесценции, а также темно-синей фосфоресценцией со 100% квантовой эффективностью, что делает их перспективными для практического использования. **Последний раздел посвящен** комплексам металлов 11 группы на основе трис(5-пиримидил)фосфина – $(5-Pm)_3P$, которые изучены значительно меньше, чем комплексы с пиридилфосфинами. Была оптимизирована методика получения $(5-Pm)_3P$, которая была распространена на дифенил(5-пиримидил)фосфин. На основе данных лигандов получен класс координационных полимеров Cu и Ag, структура которых определена методом РСА, однако фотофизические свойства мало интересны.

Диссертация производит очень хорошее впечатление, работа выполнена на высоком научном экспериментальном уровне с привлечением квантовохимических расчётов, адекватного уровня поставленным задачам. Однако по работе имеются следующие вопросы и замечания:

1 по разделу экспериментальная часть не ясно почему не приведены ЯМР спектры для всех соединений, для комплексов приведены Ag/Ag жаль, что в приложении реальные ЯМР спектры не приведены и в дальнейшей работе ЯМР спектры мало используются, они были бы полезны не только для характеристики полученных соединений.

2. Для соединений **1-3** на стр. 62 указана границы устойчивости 250К, при этом фотофизические характеристики приводятся для 300К. Оказывает ли какое-либо влияние процесс разложения на фотофизические свойства? Это может быть опечатка; а если нет, тогда что может наблюдаться, если комплексы нагреть выше комнатной температуры?

3. Стр. 71 “Так, в ИК-спектрах соединений **4–13** присутствуют полосы колебаний координированных молекул (2-Рy)₃P, терминальных лигандов и противоионов” ИК спектры мало информативны для подтверждения строения.

4. Диссертант указывает, что “Максимумы кривых в спектрах возбуждения ФЛ лежат в диапазоне 330–380 нм, а при 400–470 нм интенсивность падает к нулевым значениям. Спектры эмиссии имеют широкие полосы, что является характерным для соединений, у которых люминесценция обусловлена переносом заряда. Максимумы эмиссии (λ_{\max}) Au@Ag₄ кластеров варьируются от 515 (для OTf), до 580 нм (для NO₃), для комплекса **10** максимум эмиссии приходится на 570 нм. Таким образом, не наблюдается явной корреляции между структурой соединений и их максимумами эмиссии, что может быть связано как с наличием дополнительных терминальных лигандов разной природы, так и с различной супрамолекулярной организацией этих соединений в кристаллическом состоянии.” Стоит отметить, однако, что отсутствие корреляции вполне естественно, так как не ясно, что с чем коррелировали и зачем.

Перечисленные замечания не влияют на общую положительную оценку работы, поскольку они не затрагивают основные положения и выводы автора. Диссертация является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным на высоком уровне и дающим существенный вклад в развитие современной неорганической координационной и физической химии органических и элементоорганических соединений. Новизна и научная значимость работы не вызывают сомнений. Её результаты достоверны, а выводы и научные положения представляются достаточно обоснованными. Результаты работы широко представлены научной общественности. По теме диссертации опубликованы 8 статей в высокорейтинговых международных изданиях, таких как *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Chem. Eur*

J. и Inorg. Chem. Результаты работы доложены на престижных российских и международных конференциях (5 тезисов докладов).

Результаты работы представляют интерес для сотрудников МГУ, КГУ (Казань), ИОФХ КНЦ РАН (Казань), МГАТХТ, ИОХ ИОНХ (Москва), ИНЭОС РАН (Москва), ИНХ СО РАН (Новосибирск), Института химической физики РАН (Москва), ИрИХ СО РАН (Иркутск) и ИМХ (Нижний Новгород) и др., а также для специалистов, работающих в области неорганической химии. Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1 Неорганическая химия (химические науки): «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» и «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов».

Таким образом, на основании проведенного анализа можно заключить, что диссертационная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и критериям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., в текущей редакции, а ее автор – Баранов Андрей Юрьевич – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Шубина Елена Соломоновна

доктор химических наук по специальностям 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и 02.00.04 физическая химия, профессор, главный научный сотрудник, зав. лабораторией гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Адрес: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Телефон: (499)-1351871

Электронный адрес: shu@ineos.ac.ru

Дата « 16 » ноября 2022 г

Подпись Е.С. Шубиной заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

к.х.н.



Е.Н. Гулакова