

## УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской  
академии наук»

член-корреспондент РАН Калачев А.А.



17 ноября 2022 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 (химические науки)

### Актуальность темы исследования

Одним из бурно развивающихся направлений современной химии является разработка рациональных методов дизайна и синтеза соединений, обладающих выдающимися люминесцентными свойствами. Такие соединения являются ключевыми для создания функциональных материалов, широко применяемых в качестве эмиттеров для устройств на основе органических светодиодов (OLED), сенсibilизаторов для солнечных батарей, а также разнообразных сенсоров и меток для биологических систем.

Последние годы, в связи с глобальным распространением энергоэффективных OLED технологий, особенно актуальным становится поиск более эффективных эмиссионных материалов. Огромный интерес в этом отношении представляют

комплексы металлов подгруппы меди(I). В качестве дополнительного преимущества Cu(I), Ag(I) и Au(I) эмиттеров стоит отметить сравнительно легкую настройку их фотофизических и физико-химических свойств за счет модификации лигандного окружения металлоцентра. Кроме того, люминесцентные характеристики комплексов Cu(I), Ag(I) и Au(I) могут обратимо изменяться под действием температурных, механических и химических воздействий, что позволяет рассматривать эти комплексы в качестве “умных” (“stimuli-responsive”) материалов.

В этой связи диссертационная работа Баранова А.Ю., посвященная синтезу и исследованию новых люминесцентных комплексов металлов подгруппы меди на основе фосфиновых лигандов, содержащих пиридилные заместители, типа  $[2\text{-Py}(\text{CH}_2)_n]_3\text{P}$ , где Py – пиридил,  $n = 0\text{-}2$ , является актуальной для развития неорганической химии.

### **Структура и содержание работы**

Диссертация изложена на 125 страницах, содержит 40 рисунков, 45 схем и 8 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, а также списка цитируемой литературы, который насчитывает 127 наименований.

В литературном обзоре диссертантом собраны и обсуждены известные данные о комплексах металлов II группы на основе трис(гетероарил)фосфинов. Для удобства данная глава разделена на три части, посвященных трис(пиридил)фосфинам, трис(пиримидил)фосфинам и трис(азолил)фосфинам. Большое внимание автор уделяет синтезу самих трис(гетероарил)фосфинов, а также функциональным свойствам их металлокомплексных производных.

Обсуждение собственных результатов состоит из четырех частей, в которых обсуждается координационная химия каждого исследуемого лиганда и фотофизические свойства полученных комплексов. Кроме того, в этих разделах представлены результаты теоретических расчетов. Из текста обсуждения результатов можно сделать вывод о большом объеме проделанной работы. Материал изложен логично и четко.

В экспериментальной части достаточно подробно описаны все экспериментальные методики синтеза координационных соединений, а также их основные спектрально-аналитические характеристики.

По теме диссертации автором опубликовано 8 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в научных базах данных Scopus и Web of Science. Основные результаты работы также докладывались на различных конференциях. Содержание публикаций в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы.

Автореферат представляет собой сжатое изложение результатов диссертационной работы и полностью соответствует диссертации.

### **Научная новизна, теоретическая и практическая значимость**

Из представленного диссертантом литературного обзора следует, что P,N,N',N''-донорные лиганды и их ближайшие структурные аналоги представляют значительный исследовательский интерес для создания функциональных металлокомплексов на их основе. Основной идеей диссертации являлось применение представителей этого класса лигандов – фосфинов типа  $[2\text{-Py}(\text{CH}_2)_n]_3\text{P}$ , где Py – пиридил,  $n = 0-2$  для получения координационных соединений металлов(I) 11 группы. Таким образом, на защиту вынесены результаты исследования координационного поведения металлов(I) 11 группы с трис(пиридил)фосфинами и трис(5-пиримидил)фосфином, структурные данные и фотофизических свойствах полученных координационных соединений. В результате были получены и охарактеризованы 33 ранее неизвестных координационных соединения. На основе трис(2-пиридил)фосфина и трис(2-пиколил)фосфина получены новые гомо- и гетерометаллические кластеры с металлами 11 группы. Синтезирован ранее неизвестный трис(5-пиримидил)фосфин и исследовано его взаимодействие с галогенидами Cu(I) и AgNO<sub>3</sub>. В серии трехъядерных комплексов  $[\text{Cu}_3\{(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}\text{Hal}_3]$  наблюдается  $\mu_3$ -мостиковая координация атома фосфора. Эти комплексы являются первым опубликованным примером такого способа координации атома фосфора в третичных фосфинах. Некоторые представители полученных соединений обладают очень интересными с практической точки зрения фотофизическими характеристиками. Например, гетерометаллические кластеры

Au@Ag<sub>3</sub> на основе P<sub>ic</sub>3P обладает сине-фиолетовой фотолюминесценцией с высоким квантовым выходом. Трехъядерный комплекс [Cu<sub>3</sub>{(2-PyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P}I<sub>3</sub>] в кристаллическом состоянии обладает ярко выраженным механохромизмом фотолюминесценции. Квантовый выход комплекса [Cu<sub>3</sub>{(2-PyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P}Br<sub>3</sub>] составляет 100%, а максимум его эмиссии лежит в востребованной для OLED темно-синей области. Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что впервые систематически изучено координационное поведение фосфинов типа [2-Py(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sub>3</sub>P (n = 0, 1, 2) по отношению к металлам(I) 11 группы. Полученные в результате работы теоретические и практические данные могут служить в качестве опорной точки для дизайна и синтеза комплексов с родственными лигандами.

### **Достоверность основных положений и выводов**

Работа выполнена на высоком научно-методическом уровне. В диссертации представлен большой материал, полученный с использованием современных физико-химических методов исследования, в полной мере соответствующих поставленным задачам. Это не позволяет усомниться в достоверности полученных данных. Достоверность результатов подтверждается подробно описанными в экспериментальной части методиками и подходами. Результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах и докладывались на научных конференциях различного уровня.

### **Замечания и вопросы по диссертационной работе**

1. В экспериментальной части диссертант не приводит массы синтезированных продуктов, ограничиваясь лишь величиной их выхода в процентах.
2. Спектры поглощения обсуждаются и интерпретируются теоретическими методами лишь для ограниченного числа типичных представителей синтезированных комплексов.
3. Диссертантом успешно синтезированы комплексы хлорида, бромиды и иодида меди(I). Возможно ли синтезировать комплексы фторида меди(I) на основе лигандов типа [2-Py(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sub>3</sub>P с n = 1 или 2?
4. Делались ли попытки синтезировать комплексы типа [AuAg<sub>3</sub>L<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> с использованием фосфина [2-Py(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>P ?

5. В рукописи имеются некорректные фразы и опечатки. Например, «салицилового альдегила», «неразрешенные полосы», «однозаселенные орбитали», «трис(2-пиримимидил)фосфина» и др.

Следует отметить, что указанные замечания являются скорее пожеланиями и не затрагивают существа диссертационной работы Баранова А.Ю. и не снижают общую высокую положительную оценку данного исследования. Автор выполнил значительное по объёму оригинальное исследование. Полученные результаты детально проанализированы и обобщены. Опубликованные работы и автореферат полностью отражают содержание диссертации.

Полученные в диссертации результаты представляют интерес в области координационной химии и фотофизики, а также имеют ценность для дальнейшей разработки люминесцентных систем на основе изученных фосфинов и других металлов.

Полученные результаты могут быть использованы в МГУ им. М.В.Ломоносова, СПбГУ, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, КФУ, Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН и др. учреждениях.

Оценивая работу в целом, можно заключить, что представленная диссертация является актуальной, логически завершенной научной работой, содержащей принципиально новые, важные для науки и практики результаты. Автореферат полностью отражает содержание диссертации и отвечает требованиям ВАК РФ.

Таким образом, рассматриваемая диссертационная работа по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор, Баранов Андрей Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Настоящий отзыв обсужден и одобрен на научном семинаре лаборатории Металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (протокол № 8 от 24 октября 2022 г.).

Отзыв подготовил:

Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией Металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Яхваров Дмитрий Григорьевич



Почтовый адрес ФИЦ КазНЦ РАН:

420111, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31

телефон: +7(843) 292-75-97

факс: +7(843) 292-77-45

e-mail: presidium@knc.ru

yakhvar@iopc.ru