

Отзыв официального оппонента

о диссертационной работе Демьянова Яна Владиславовича «**Новые люминесцентные комплексы меди(I) на основе арсиновых лигандов**», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Светоизлучающие материалы характеризуются чрезвычайно широким спектром применений как в повседневной жизни человека, так и при решении промышленных задач различной степени сложности. Несмотря на повсеместное использование различных устройств, в основу конструкции которых положены органические светодиоды, дизайн новых люминесцентно-активных молекул до сих пор остаётся одной из важнейших фундаментальных задач химии и наук о материалах. Получение комплексов на основе катиона меди(I) и лигандов фосфинового типа является одним из наиболее распространённых подходов к рациональному дизайну люминесцирующих координационных соединений. Диссертационная работа Демьянова Яна Владиславовича посвящена разработке способов синтеза олигодерных комплексных соединений и координационных полимеров меди(I) на основе лигандов арсинового типа. В работе использован нестандартный подход – совершён принципиально важный шаг от фосфора к мышьяку – осуществлён синтез серии лигандов арсинового типа, а затем комплексов меди(I) на их основе. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна этой работы заключается в разработке подходов к синтезу систематических серий люминесцентно-активных координационных соединений галогенидов меди(I) и триариларсинов, а также в определении факторов, приводящих к реализации моно-, биядерной, тетраядерной кубановой или полимерной структуры.

Теоретическая и практическая значимость.

Результаты диссертационного исследования Я.В. Демьянова вносят значимый вклад в развитие химии координационных соединений d^{10} -металлов на основе As- и As,N-донорных лигандов. Убедительно продемонстрирован потенциал практического применения тетраядерного комплекса $[Cu_4I_4(Ph_3As)_3]$ в качестве как сцинтилляционного материала для детектирования ионизирующего излучения, так и люминофора для создания органических светоизлучающих устройств. Полученные знания могут послужить основой для дальнейшего исследования комплексных соединений Cu(I) с арсиновыми лигандами и разработки прототипов функциональных материалов на их основе.

Объём и структура диссертации.

Диссертация изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 40 таблиц, 43 рисунка и 39 схем, список литературы включает 188 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, даёт информацию о степени разработанности этой темы, обозначает цель и задачи диссертационной работы, формулирует научную новизну, а также теоретическую, практическую значимость работы, структурирует методологию и методы исследования, а также выносимые на защиту положения, приводит информацию о своём личном вкладе в работу, степени достоверности и апробации результатов проведённого исследования, а также о структуре диссертации и источниках финансирования.

В **литературном обзоре** обобщён и систематизирован представительный набор данных

по комплексам меди(I) с фосфиновыми, арсиновыми и стибинновыми лигандами. В рамках систематизации литературных данных по каждому из этих классов соединений автор рассматривает моно-, би-, трёх-, тетраядерные и полимерные координационные соединения, а также редкие примеры шести- и семиядерных комплексов. Обзор затрагивает методы синтеза и структурные аспекты указанных классов соединений, однако, основной акцент сделан на рассмотрении их фотофизических свойств.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приводится вся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе, а также общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении синтетической части работы и технике эксперимента. Методики проведения всех экспериментов по синтезу комплексов описаны достаточно подробно. Возможность их воспроизведения по этим методикам не вызывает сомнений. Большинство соединений надёжно охарактеризовано комплексом физических методов исследования (элементный анализ, ЯМР на ядрах ^1H , ИК спектроскопия, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ).

В главе **результаты и их обсуждение** проанализированы и грамотно систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых исследований. Эта глава состоит из трёх разделов. Первый раздел (3.1) посвящён получению и характеристике соединений меди(I) с трис(арил)арсиновыми лигандами. Этот раздел состоит из двух частей: в первой рассматриваются молекулярные комплексы Cu(I) с этим типом лигандов; во втором – координационные полимеры. Во втором разделе (3.2) проводится анализ результатов исследования строения и фотофизических свойств комплексов Cu(I) с бис(2-пиридил)фениларсином. В третьем разделе (3.3) систематизированы результаты исследования комплексов Cu(I) с трис(2-пиридил)арсином. Обсуждение результатов проведено на очень высоком научном уровне с привлечением данных квантово-химических расчётов. Отдельно стоит отметить высокое качество и информативность графического материала, приведённого в автореферате и диссертационной работе.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы Я.В. Демьянова не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза молекулярных комплексов и координационных полимеров, изучению химических и физических свойств новых соединений с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **замечания, комментарии и вопросы**:

1. В литературном обзоре обозначение соединений преимущественно проведено посредством формул в квадратных скобках, однако, на с. 17 диссертации автор впервые вводит нумерацию соединений, начиная её с единицы. В дальнейшем эта ситуация повторяется на с. 27-28, 30, 41 и других. При этом нумерация соединений каждый раз начинается с единицы, но при сравнении формул пронумерованных соединений между собой становится ясно, что одними и теми же номерами в разных частях текста

обозначены совершенно разные соединения. Такое положение дел существенно затрудняет понимание материала обзора.

2. В экспериментальной части указано, что реакции, чувствительные к действию факторов окружающей среды, проводились в атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка. В дальнейшем автор не акцентирует внимание на том, какие именно это были реакции. Об этом остаётся догадываться лишь по косвенным признакам в описании методик синтезов. Точно так же автор лишь иногда вскользь упоминает об устойчивости или неустойчивости образцов некоторых соединений к действию воздуха. Эта информация является весьма важной для планирования как потенциальных применений полученных соединений, так и дальнейших путей исследования их реакционной способности и физико-химических свойств.
3. Из материалов экспериментальной части (с. 70 диссертационной работы) следует, что рентгеноструктурный анализ монокристаллов новых соединений проводился при относительно высоких температурах (200 и 296 К). С учётом наличия в молекулах комплексных соединений фрагментов, склонных к разупорядочению, логично предполагать, что рентгеноструктурные эксперименты следовало проводить при более низких температурах. С чем связаны относительно высокие температуры проведения РСА?
4. В работе показано, что взаимодействие CuI с трис(*n*-анизил)арсином в среде EtCN или *i*- PrCN приводит к образованию тетраядерных комплексов, тогда как трис(*n*-трифторметилфенил)арсин по утверждению автора в подобные реакции не вступает (с. 8 автореферата, с. 79-80 диссертации). Наблюдал ли автор выделение исходных соединений из реакционных смесей? Имеются ли литературные данные о донорной способности трис(*n*-трифторметилфенил)арсина?
5. Комплексные соединения **8** – **10** демонстрируют относительно высокие значения квантового выхода, тогда как комплекс **11**, в котором терминальные атомы галогенов замещены молекулами ацетонитрила, показывает слабую люминесценцию. Для лучшего понимания природы основного и возбуждённого состояния комплексов **8** – **10** были проведены квантово-химические расчёты. По какой причине аналогичные расчёты не проведены для соединения **11**?

Высказанные замечания не снижают качества диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация Я.В. Демьянова является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора в достаточной мере отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы Я.В. Демьянова могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, МГУ

им. М.В. Ломоносова, Южном федеральном университете.

Проведённое исследование соответствует формуле специальности 1.4.1. Неорганическая химия и направлениям исследований по пунктам: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

По материалам диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 4 статьи в журналах «Dalton Transactions», «Molecules» и «Mendeleev Communications», соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа Демьянова Яна Владиславовича «**Новые люминесцентные комплексы меди(I) на основе арсиновых лигандов**» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 (в действующей редакции), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент – старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Николаёвский Станислав Александрович



07.03.2024 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН.

Телефон: 8(495)775-65-75 (доб. 4-02); E-mail: sanikel@igic.ras.ru

