

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Рогового Максима Игоревича «**Люминесцентные комплексы серебра(I) на основе 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорных лигандов**» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Комиссия диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя – доктора химических наук, профессора РАН **Брылева Константина Александровича**, членов комиссии – доктора химических наук, профессора РАН **Соколова Максима Наильевича** и доктора химических наук, доцента **Потапова Андрея Сергеевича** в соответствии с п. 31 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093 (в ред. от 07.06.2021 г.), на основании ознакомления с диссертацией на соискание ученой степени кандидата химических наук **Рогового Максима Игоревича** и состоявшегося обсуждения приняла **следующее заключение:**

1. Соискатель ученой степени кандидата химических наук соответствует требованиям п.п. 2-4 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.02.2013 г. № 842 в ред. от 20.03.2021 г.), необходимым для допуска его диссертации к защите.
2. Диссертация на тему «Люминесцентные комплексы серебра(I) на основе 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорных лигандов» в полной мере соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), к защите по которой представлена работа.
3. Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 7 статьях, опубликованных **Роговым Максимом Игоревичем** в российских и международных журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и индексируемых в международных информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также в тезисах 5 докладов на российских и зарубежных научных конференциях. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.
4. Оригинальность текста диссертации составляет 92 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, но без ссылок на соавторов, не выявлено. Текст диссертации, представленной в диссертационный совет, идентичен тексту диссертации, размещенной на официальном сайте ИНХ СО РАН.
5. В диссертации систематически исследовано взаимодействие солей Ag(I) с редкими 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными лигандами, и на этой основе синтезирован широкий ряд молекулярных комплексов и координационных полимеров. Для каждой серии соединений выявлены характерные структурные особенности и исследованы люминесцентные свойства. На примере реакции 2-(алкилтио)азинов и 2-(алкилтио)азолов с различными солями Ag(I) продемонстрировано влияние соотношения реагентов, растворителя и стерического объема

1,3-N,S лигандов на структуру образующихся комплексов и координационных полимеров. Большинство из них содержит 8-членные фрагменты  $[Ag(\overset{S}{N})Ag]$  с короткими металлофильными контактами  $Ag \cdots Ag$ , образованию которых способствует геминальное расположение донорных атомов азота и серы в данных лигандах. Показано, что кристаллические образцы синтезированных комплексов  $Ag(I)$  с 1,3-N,S лигандами характеризуются слабой многополосной люминесценцией, обусловленной одновременным проявлением внутрелигандной флуоресценции и фосфоресценции. На основе дифенил(2-пиразил)- и дифенил(2-пиримидил)фосфинов получен ряд комплексов  $Ag(I)$  различной мерности: от гомо- и гетерометаллических кластеров до 3D металл-органических координационных полимеров. В составе большинства из них обнаружены характерные фрагменты  $[Ag(\overset{P}{N})M]$ , в которых проявляются металлофильные взаимодействия  $Ag \cdots M$  ( $M = Ag, Pt, Pd$ ). Показано, что соли  $Ag(I)$  со слабо координируемыми противоионами ( $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $TfO^-$ ) наиболее предпочтительны для дизайна ярко люминесцирующих комплексов  $Ag(I)$  на основе указанных фосфинов. Впервые на примере реакции  $Ag(I)$  и дифенил(2-пиразил)фосфина показана возможность дизайна серии изоретикулярных фосфоресцентных  $Ag(I)$ -фосфиновых МОКП, проявляющих интенсивную внутрелигандную эмиссию в желто-зеленой области спектра, а также выраженный термохромизм люминесценции. На примере МОКП на основе дифенил(2-пиразил)фосфина продемонстрирована обратимая десольватация, сопровождающаяся значительным изменением эмиссионных свойств. Показано также, что МОКП  $\{[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot 1.2CH_3CN\}_n$  при удалении координированных и сольватных молекул  $MeCN$  обратимо превращается в комплекс  $[Ag_4(PyrPPh_2)_4(ClO_4)_4]$ , что сопровождается разгоранием фотолюминесценции и гипсохромным сдвигом ее максимума на 35 нм. Для МОКП на основе дифенил(2-пиримидил)фосфина и  $AgNO_3/AgOTf$  выявлена синезеленая фосфоресценция при 298 К, наиболее эффективно проявляющаяся для 2D МОКП  $[Ag_3(PymPPh_2)_2(OTf)_3]_n$  и 1D МОКП  $[Ag_3(PymPPh_2)_2(CH_3CN)_2(OTf)_3]_n$ . Показано также, что последние в мягких условиях (298 К, пары  $CH_2Cl_2$  или  $MeCN$ ) способны к обратимому взаимопревращению  $1D \leftrightarrow 2D$ , сопровождающемуся ярко выраженным изменением наблюдаемой фотолюминесценции.

**Комиссия рекомендует:**

1. Принять к защите на диссертационном совете 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук **Рогового Максима Игоревича** «Люминесцентные комплексы серебра(I) на основе 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорных лигандов».

2. Утвердить официальными оппонентами:

– **Третьякова Евгения Викторовича**, доктора химических наук, заведующего Лабораторией парамагнитных материалов и молекулярных спиновых систем, заместителя директора по научной работе ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского» Российской академии наук, г. Москва;

– **Кузнецову Ольгу Васильевну**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории многоспиновых координационных соединений ФГБУН Институт

«Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

3. Утвердить в качестве ведущей организации **Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».**

д.х.н., профессор РАН Брылев Константин Александрович

д.х.н., профессор РАН Соколов Максим Наильевич

д.х.н., доцент Потапов Андрей Сергеевич

Подпись Брылева К.А., Соколова М.И., Потапова А.С.  
заверяю Г. Герасимов О.А.  
Ученый секретарь ИИХ СО РАН  
"21" 06 2022 г.

