

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

«21» августа 2022 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Диссертация Баранова Андрея Юрьевича на тему «Комплексы металлов подгруппы меди с трис(гетероарил)фосфиновыми лигандами: синтез и фотофизическое исследование» 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 Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В 2018 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с 2018 по 2022 г.г. Баранов Андрей Юрьевич обучался в очной аспирантуре. С 2018 г. и по настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории металл-органических координационных полимеров ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» (ИНХ СО РАН).

Научный руководитель – доктор химических наук, главный научный сотрудник ИНХ СО РАН Артемьев Александр Викторович.

На семинаре отдела присутствовали: 46 сотрудников отдела и приглашенные, в том числе 8 докторов наук, членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н. Артемьев А.В., д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Костин Г.А., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.), 4 доктора наук (д.х.н. Гуцин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Конченко С.Н. Шестопалов М.А.) и 18 кандидатов наук (к.х.н. Артемкина С.Б., к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Воротников Ю.А., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Кальный Д.Б., к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Матвеевская В.В., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Михайлов М.А., к.х.н. Родионова Т.В., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Усольцев А.Н., к.х.н. Самсоненко Д.Г., к.х.н. Садыков Е.Х., к.х.н. Чеплакова А.М., к.х.н. Шапаренко Н.О.).

Слушали: доклад соискателя Баранова Андрея Юрьевича по диссертационной работе «Комплексы металлов подгруппы меди с трис(гетероарил)фосфиновыми лигандами: синтез и фотофизическое исследование».

Рецензент – д.х.н., г.н.с. Гуцин Артем Леонидович (ИНХ СО РАН).

Вопросы задавали: **д.х.н. Федин В.П.** (Есть ли какие-то предположения о механизме реакции замещения атома серебра на атом золота, приведенной на 8 слайде? Насколько характерно тетраэдрическое координационное окружение для атома золота как в мооядерном комплексе на слайде 10, проявляются ли люминесцентные свойства для данного комплекса?); **д.х.н. Соколов М.Н.** (Почему в качестве пиримидилфосфинового лиганда был выбран именно трис(5-пиримидил)фосфин, а не другой изомер? В данном случае хотели получать именно координационные полимеры, или это связано с какими-то другими моментами?); **д.х.н. Лавренова Л.Г.** (В каком виде получают соединения, монокристаллическом или поликристаллическом? К какой фазе относится выход продуктов и как выращиваете монокристаллические образцы? Есть ли какое-то объяснение механохромизма люминесценции для трехъядерного комплекса иодида меди? Воспроизводимы ли результаты?); **д.х.н. Потапов А.С.** (Если посмотреть на дифрактограмму комплекса полученного механохимическим способом, то видно, что она не очень хорошо соответствует симулированной. Как соотносятся между собой порошковые образцы полученных в растворе и механохимическим способом синтеза? В чем была идея использования механохимического способа синтеза, почему он был использован только на одном примере? Что значит высокая константа скорости излучения?); **д.х.н. Брылев К.А.** (Что означает быстрая скорость излучения?); **к.х.н. Иванов А.А.** (Можно ли получить гетерометаллические комплексы с другим соотношением атомов серебра и золота? Что вы можете сказать о стабильности полученных соединений? Почему были выбраны именно такие соли серебра, пробовали ли использовать сразу несколько солей серебра?); **к.х.н. Березин А.С.** (Войдут ли данные по масс-спектрометрии в основную работу? Может ли соотношение интенсивностей сигналов в масс-спектрах коррелировать с соотношением форм комплекса?); **д.х.н. Соколов М.Н.** (Делались ли в квантовохимических расчетах акценты относительно энергии металлофильных взаимодействий?); **д.х.н. Дыбцев Д.Н.** (Какой фактор является ключевым в механохимическом методе синтеза, важен факт перетирания или измельчения? Есть ли данные насколько симметрична структура трехъядерного комплекса иодида меди в растворе?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Комплексы металлов подгруппы меди с трис(гетероарил)фосфиновыми лигандами: синтез и фотофизическое исследование» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Баранова А.Ю. 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 гг.

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 РНФ №18-73-10086 и №21-73-10110 (руководитель А.В. Артемьев), РФФИ №20-33-90141 (руководитель А.В. Артемьев). Исследование было поддержано стипендией Правительства РФ студентам и аспирантам (2021-2022 уч. г.).

Личный вклад автора. При участии автора были поставлены цели и задачи исследования. Непосредственно автором выполнен анализ литературных данных по теме диссертации, осуществлена разработка методов синтеза указанных в экспериментальной части комплексов и трис(5-пиримидил)фосфина, получены монокристаллы, пригодные для РСА, проведена подготовка проб для аналитических процедур. Интерпретация результатов ТГА, ИК,

ЯМР, элементного СНN-анализа, РФА, проводилась автором. Обсуждение других экспериментальных данных и подготовка статей проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Окончательная обработка полученных данных, обсуждение результатов работы и формулировка выводов выполнены непосредственно автором.

Актуальность темы исследования. Интенсивное исследование координационных соединений с *P,N*-гибридными фосфиновыми лигандами обусловлено интересом как с фундаментальной, так и с практической стороны. Возможность варьирования пространственного расположения *P*- и *N*-донорных атомов в этих лигандах, позволяет получать координационные соединения с широким разнообразием структурных мотивов. Наличие «мягких» (атом *P*) и более «жестких» (атом/атомы *N*) донорных центров в структуре этих фосфинов позволяет использовать их для синтеза разнообразных гетерометаллических комплексов. По этой причине *P,N*-лиганды активно используются сейчас для дизайна координационных соединений, обладающих различными функциональными свойствами. На сегодняшний день значительная часть работ в этой области посвящена изучению люминесцентных металлокомплексов, что вызвано необходимостью в создании недорогих эмиссионных материалов, которые могут быть использованы как более эффективная замена существующим люминофорам на основе редких и благородных металлов.

P,N,N',N''-Донорные гетероарилфосфины являются представителями *P,N*-гибридных фосфиновых лигандов и поэтому также являются актуальным объектом для исследования. Выгодным отличием *P,N,N',N''*-донорных гетероарилфосфинов является то, что на настоящий момент комплексы на их основе исследованы в гораздо меньшей степени, чем с несимметрично-замещенными *P,N*-гибридными фосфинами. Например, в КБСД свыше 940 структур на основе дифенил(2-пиридил)фосфина, тогда как количество структур с трис(2-пиридил)фосфином составляет около 135. Подобная закономерность наблюдается и для пиридилфосфинов с $-(\text{CH}_2)_n$ -линкером между атомом фосфора и пиридиновым ядром.

Научная новизна и практическая значимость проведенного исследования.

В рамках диссертационной работы были получены и охарактеризованы всем необходимым набором физико-химических методов 33 координационных соединения неизвестных ранее. Отработана методика синтеза ранее неизвестного трис(5-пиримидил)фосфина, исследовано его взаимодействие с галогенидами Cu(I) и AgNO_3 . Систематически изучено взаимодействие $[\text{2-Py}(\text{CH}_2)_n\text{P}]_3$ ($n = 0, 1, 2$) с галогенидами Cu(I) , солями Ag(I) и $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$. Для трис(2-пиридил)фосфина и трис(2-пиколил)фосфина получены новые гомо- и гетерометаллические кластеры с металлами 11 группы.

В серии трехъядерных комплексов $[\text{Cu}_3\{(\text{2-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}\text{Hal}_3]$ наблюдается μ_3 -мостиковая координация атома фосфора. Эти комплексы являются первым примером такого способа координации атома фосфора в третичных фосфинах.

Некоторые представители полученных комплексных соединений обладают заслуживающими особого внимания фотофизическими характеристиками. Серия гетерометаллических кластеров Au@Ag_3 обладает ФЛ в фиолетовой области и высоким квантовым выходом ФЛ. Трехъядерный комплекс $[\text{Cu}_3\{(\text{2-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}\text{I}_3]$ в кристаллическом состоянии обладает ярко выраженным механохромизмом ФЛ. Квантовый выход трехъядерного комплекса $[\text{Cu}_3\{(\text{2-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}\text{Br}_3]$ составляет 100%, а максимум его эмиссии лежит в востребованной синей области.

Методология и методы диссертационного исследования.

Работа выполнена в области синтетической координационной химии фосфиновых лигандов. Значительную часть работы составляет разработка методов синтеза координационных соединений и получение их монокристаллических образцов. Работа

включает в себя изучение строения координационных соединений методами РСА, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Для подтверждения фазовой чистоты в ряде случаев использовался метод порошковой дифракции и элементный анализ (СНН). Наличие сольватных и координированных молекул растворителей подтверждалось методом ТГ-ДТА. Для изучения ФЛ свойств использовался метод люминесцентной спектроскопии.

На защиту выносятся:

- результаты исследования координационного поведения металлов(I) 11 группы с трис(пиридил)фосфинами и трис(5-пиримидил)фосфином и методы синтеза координационных соединений на основе этих лигандов;
- структурные данные полученных координационных соединений;
- данные о фотофизических свойствах отдельных представителей координационных соединений;

Степень достоверности результатов исследований. Данные, полученные в результате работы, были надежно подтверждены рядом физико-химических методов. Данные, полученные различными методами, согласуются между собой и являются воспроизводимыми. Большая часть работы была опубликована в международных рецензируемых журналах и признана научным сообществом.

Результаты могут быть использованы для получения новых гомо- и гетерометаллических комплексов на основе родственных лигандов, для применения в качестве высокоэффективных люминофоров.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует пункту 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», пункту 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», пункту 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», пункту 6 «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные», пункту 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Полнота опубликования результатов

Результаты работы опубликованы в виде 8 статей в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. По теме работы в материалах российских конференций опубликованы тезисы 5 докладов.

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. A. Baranov, A. Berezin, D. Samsonenko, A. Mazur, P. Tolstoy, V. Plyusnin, I. Kolesnikov, A. Artem'ev. New Cu(I) halide complexes showing TADF combined with room temperature phosphorescence: the balance tuned by halogens // Dalton Trans., 2020, 49, 3155.
2. A. Artem'ev, A. Baranov, A. Berezin, U. Lapteva, D. Samsonenko, I. Bagryanskaya. Trigonal Planar Au@Ag₃Clusters Showing Exceptionally Fast and Efficient Phosphorescence in Violet to Deep-Blue Region // Chem. Eur. J., 2022, DOI:10.1002/chem.202201563.
3. A. Baranov, S. Slavova, A. Berezin, S. Petrovskii, D. Samsonenko, I. Bagryanskaya, V. Fedin, E. Grachova, A. Artem'ev. Controllable synthesis and luminescence behavior of tetrahedral Au@Cu₄ and Au@Ag₄ clusters supported by tris(2-pyridyl)phosphine // Inorg. Chem., 2022, 61, 10925.
4. A. Baranov, E. Pritchina, A. Berezin, D. Samsonenko, V. Fedin, N. Belogorlova, N. Gritsan, A. Artem'ev. Beyond Classical Coordination Chemistry: The First Case of a Triply Bridging Phosphine Ligand // Angew. Chem. Int. ed. 2021,60, 12577.

5. A. Artem'ev, A. Baranov, M. Rakhmanova, S. Malysheva, D. Samsonenko. Copper(I) halide polymers derived from tris[2-(pyridin-2-yl)ethyl]phosphine: halogen-tunable colorful luminescence spanning from deep blue to green // *New J. Chem.*, 2020, 44, 6916.
6. A. Baranov, M. Rakhmanova, D. Samsonenko, S. Malysheva, N. Belogorlova, I. Bagryanskaya, V. Fedin, A. Artem'ev. Silver(I) and gold(I) complexes with tris[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphine // *Inorg. Chim. Acta.* 2019, 494, 78.
7. A. Artem'ev, A. Baranov, I. Bagryanskaya. Trigonal planar clusters Ag@Ag₃ supported by (2-PyCH₂)₃P ligands // *Inorg. Chem. Commun.*, 2022, 109478.
8. A. Baranov, A. Ryadun, T. Sukhikh, A. Artem'ev. Luminescent Cu(I) and Au(I) complexes based on diphenyl(5-pyrimidyl)phosphine // *Polyhedron*, 2022, 211, 115549.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. А. Ю. Баранов. Комплексы металлов подгруппы меди с C₃-симметричными 2-пиридил- и 5-пиримидилфосфинами: синтез и люминесцентные свойства // XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». 2021 г. – Томск, 2021. С.165.
2. А. Ю. Баранов, Н.А. Белогорлова, С.Ф. Малышева, А.В. Артемьев. Координационные полимеры Cu(I) и Ag(I) на основе трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина: синтез и фотолюминесцентные свойства // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. – Москва, 2020. С.176.
3. А. Ю. Баранов. Синтез и люминесцентные свойства комплексов на основе галогенидов меди(I) и трис(2-пиридил)фосфина // XX международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке». 20-23 мая 2019 г. –Томск, 2019. С.148.
4. А. Ю. Баранов. Комплексы галогенидов Cu(I) с трис(2-пиридил)фосфином // V Школа-конференция «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2019)». 30 сентября – 4 октября 2019 г. – Новосибирск, 2019. С.29.
5. У. А. Лаптева, А. Ю. Баранов, М. И. Рахманова, С. Ф. Малышева, А. В. Артемьев. Координационные полимеры Ag(I) на основе трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина // V Школа-конференция «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2019)». 30 сентября – 4 октября 2019 г. – Новосибирск, 2019. С.50.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации А.Ю. Баранова. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Ценность научных работ соискателя заключается в получении фундаментальных знаний о строении и кристаллических структурах новых комплексных соединений металлов(I) 11 группы, установлении их физико-химических свойств. Кроме того, ценность обусловлена тем, что ряд соединений обладает весьма хорошими фотофизическими характеристиками. В работе продемонстрирована зависимость фотофизических характеристик от природы атома галогена. Особую значимость имеет впервые продемонстрированный μ_3 -мостиковый способ координации атома фосфора в фосфиновых лигандах. Значимость подтверждает тот факт, что все материалы работы опубликованы в высокорейтинговых зарубежных журналах.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Баранов А.Ю. является сложившимся исследователем и квалифицированным работником, способным успешно проводить сложные и разносторонние исследования, обладает высоким уровнем практических навыков, хорошо ориентируется в научной литературе, способен к критическому анализу и оценке современных научных достижений. Андрей Юрьевич самостоятельно решает поставленные научные задачи по

разработке новых методов синтеза комплексных соединений, фосфиновых лигандов и исследованию их свойств. Баранов А.Ю. характеризуется целеустремленностью, настойчивостью, трудолюбием, ответственностью и способностью довести исследование до логического конца. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Барановым А.Ю., 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. Гушин А.Л., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Конченко С.Н., Евтушок Д.В., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Баранова Андрея Юрьевича является важным исследованием, выполненном на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. Работа является полноценным научным исследованием и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. В ходе работы получен ряд новых соединений и важных результатов, имеющих большую значимость для координационной химии. Соискатель выполнил самостоятельно синтетическую часть, а также занимался обработкой данных и интерпретацией результатов, полученных широким набором физико-химических методов. Диссертация содержит достаточный объем материала и посвящена синтезу и исследованию комплексов металлов(I) подгруппы меди с трис(гетероарил)фосфиновыми лигандами.

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

В качестве замечания высказано пожелание скорректировать выводы.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «**Комплексы металлов подгруппы меди с трис(гетероарил)фосфиновыми лигандами: синтез и фотофизическое исследование**» БАРАНОВА АНДРЕЯ ЮРЬЕВИЧА 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 46 человек. Результаты голосования «за» – 46 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет протокол № 268 от 24 июня 2022 г.

Председатель семинара

зав. отделом химии координационных, кластерных

и супрамолекулярных соединений

чл.-к. РАН, д.х.н.

Секретарь семинара

с.н.с. лаборатории химии комплексных

соединений

к.х.н.

Владимир Петрович Федин

Евгения Васильевна Макотченко