

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук **Баранова Андрея Юрьевича** «Комплексы металлов подгруппы меди с трис(гетероарил)фосфиновыми лигандами: синтез и фотофизическое исследование» 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 **Соколова Максима Наильевича**, членов комиссии – доктора химических наук, профессора РАН **Брылева Константина Александровича** 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 **Баранова Андрея Юрьевича** 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 «Комплексы металлов подгруппы меди с трис(гетероарил)фосфиновыми лигандами: синтез и фотофизическое исследование» 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 8 статьях, опубликованных Барановым Андреем Юрьевичем 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 89% 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 исследованы координационные свойства и потенциал использования трис(гетарил)фосфинов типа  $[2\text{-Pu}(\text{CH}_2)_n]_3\text{P}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) и трис(5-пиримидил)фосфина для дизайна люминесцентных соединений металлов(I) одиннадцатой группы. В результате проделанной работы были получены и охарактеризованы 33 ранее неизвестных координационных соединения. Систематически изучено взаимодействие  $[2\text{-Pu}(\text{CH}_2)_n]_3\text{P}$  ( $n =$

0, 1, 2) с галогенидами Cu(I), солями Ag(I) и [Au(tht)Cl]. Для трис(2-пиридил)фосфина и трис(2-пиколил)фосфина получены новые гомо- и гетерометаллические кластеры с металлами одиннадцатой группы. Отработана методика синтеза ранее неизвестного трис(5-пиримидил)фосфина, исследовано его взаимодействие с галогенидами Cu(I) и AgNO<sub>3</sub>.

В работе было продемонстрировано, что природа атома галогена в двухъядерных комплексах [Cu<sub>2</sub>{(2-Py)<sub>3</sub>P}<sub>2</sub>Hal<sub>2</sub>] критически влияет на механизм их люминесценции. Так, при переходе от [Cu<sub>2</sub>{(2-Py)<sub>3</sub>P}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] к [Cu<sub>2</sub>{(2-Py)<sub>3</sub>P}<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] происходит увеличение вклада термоактивированной замедленной флуоресценции в общую эмиссию, делая этот способ излучения доминирующим.

Было показано, что взаимодействие (2-PyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P с галогенидами меди(I), в зависимости от соотношения реагентов, приводит либо к цепочечным полимерам [Cu<sub>4</sub>Hal<sub>4</sub>{(2-PyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P}<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, либо к дискретным комплексам [Cu<sub>3</sub>{(2-PyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P}Hal<sub>3</sub>]. В серии трехъядерных комплексов [Cu<sub>3</sub>{(2-PyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P}Hal<sub>3</sub>] наблюдается μ<sub>3</sub>-мостиковая координация атома фосфора. Эти комплексы являются первым примером такого способа координации атома фосфора в третичных фосфинах. Помимо необычных структурных особенностей, данная серия соединений обладает интересными для практических применений фотофизическими свойствами. В частности, 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, проявляя обратимое изменение цвета эмиссии при растирании кристаллического образца данного соединения. Квантовый выход трехъядерного комплекса [Cu<sub>3</sub>{(2-PyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P}Br<sub>3</sub>] близок к 100%, а максимум его эмиссии лежит в темно-синей области, востребованной для изготовления органических светоизлучающих диодов.

В работе были представлены подходы к синтезу оригинальных гетерометаллических кластеров на основе (2-Py)<sub>3</sub>P с тетраэдрическим металлическим ядром Au@M<sub>4</sub> (M = Cu, Ag). Для их синтеза использовался подход, заключающийся в замещении центрального атома серебра на атом золота в гомометаллических кластерах Ag@Ag<sub>4</sub>. Другой путь к данным гетерометаллическим соединениям состоял в предварительном получении металлолигандов [Au{(2-Py)<sub>3</sub>P}<sub>4</sub>]X (X = PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>) и их последующем взаимодействии с четырьмя эквивалентами соответствующей соли Cu(I) или Ag(I).

На основе трис(2-пиколил)фосфина осуществлен синтез гомо- и гетерометаллических кластеров с редким ядром Ag@Ag<sub>4</sub> и Au@Ag<sub>4</sub>. Синтез гетерометаллических кластеров Au@Ag<sub>4</sub> осуществлен с использованием металлолигандов [Au{(2-Pic)<sub>3</sub>P}<sub>2</sub>]X (X = PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>). Продемонстрировано, что кластеры Au@Ag<sub>4</sub>, в отличие от своих гомометаллических аналогов, обладают хорошими фотофизическими характеристиками, проявляя фотолюминесценцию в сине-фиолетовой области и высокий квантовый выход.

Показано, что трис(5-пиримидил)фосфин при обработке AgNO<sub>3</sub> образует только слоистый полимер [Ag{(5-Pm)<sub>3</sub>P}]<sub>n</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, тогда как реакция с CuI протекает неселективно, приводя к цепочечному и слоистому полимерам с общей формулой [Cu{(5-Pm)<sub>3</sub>P}I]<sub>n</sub>.

**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 **Баранова Андрея**

**Юрьевича** «Комплексы металлов подгруппы меди с трис(гетероарил)фосфиновыми лигандами: синтез и фотофизическое исследование».

2. Утвердить официальными оппонентами:

– **Казанцева Максима Сергеевича**, кандидата химических наук, заведующего Лабораторией органической электроники «Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)».

– **Шубину Елену Соломоновну**, профессора, доктора химических наук, зав. Лабораторией гидридов металлов «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова», г. Москва.

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 Соколов Максим Наильевич

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

д.х.н., доцент Потапов Андрей Сергеевич

Подпись Сокколова М.И., Брылева К.А., Потапова А.С.  
заверяю Гр. Герасимо О.А.  
ученый секретарь ИНХ СО РАН  
28 09 2022 г.