

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Титова Алексея Александровича на тему «КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) И СЕРЕБРА(I) НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛОВ - СИНТЕЗ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия

Соединения, обладающие способностью к люминесценции, известны давно и вызывают неизменный интерес химиков-синтетиков, что связано, в первую очередь, со значительным потенциалом их практического применения. Материалы на основе подобных соединений могут быть использованы для создания эмиссионного слоя светоиспускающих устройств, светоиспускающих электрохимических ячеек, в качестве сенсоров на малые молекулы и источники загрязнения, а также в люминесцентной биовизуализации и фотокаталитических реакциях. Одним из подходов к созданию люминесцентных соединений является получение комплексов тех или иных металлов с органическими лигандами. Значительный интерес при этом представляет дизайн люминесцентных комплексов на основе одновалентных меди и серебра. Основными преимуществами комплексов на основе меди (I) и серебра (I) по сравнению с широко используемыми комплексами благородных металлов (Ir (III), Pt (II) и Ru (II)) является их низкая стоимость и безопасность для окружающей среды. Очевидно, что люминесцентные свойства таких координационных соединений во многом определяются не только катионом металла, но и природой органического лиганда, входящего в состав комплекса. Весьма интересными и перспективными гетероциклическими лигандами являются производные пиразола, способные к образованию циклических пиразолатных комплексов состава $[MPz]_3$ (ЦПК), обладающих плоским строением и проявляющих фотолюминесценцию в твердом состоянии. Пиразолы в нейтральной форме также способны координироваться к металлу за счет неподеленной пары иминового атома азота, при этом введение дополнительных координирующих заместителей открывает возможности получения аналогов лигандов 2,2'-бипиридинового типа. Эффективность фотолюминесценции подобных комплексов может достигать практически 100%, однако примеров комплексов меди (I) и серебра (I) с производными пиридин-1Н-пиразолов довольно немного. Необходимо также отметить, что на положение максимума эмиссии оказывает влияние множество факторов – заместители в пиразолатном лиганде, атом металла, температура и т.д. В случае растворов к этим факторам добавляются еще и природа растворителя, а также концентрация комплекса. Влияние растворителя и концентрации предполагает зависимость эмиссионного поведения от наличия межмолекулярных взаимодействий. В то же время, систематические исследования взаимодействия комплексов пиразола с катионами меди (I) и серебра (I) по типу хозяин-гость или взаимодействия этих комплексов с вспомогательными N,P-лигандами практически не проводились, несмотря на очевидную важность подобных данных. С учетом вышесказанного, диссертационная работа Титова А.А., направленная на определение принципов формирования молекулярных систем и супрамолекулярных агрегатов комплексов меди (I), серебра (I) на основе пиразола с основаниями различной природы, а также установление взаимосвязи строения полученных соединений с их физико-химическими, фотофизическими и каталитическими свойствами и выявление закономерности «структура-свойство», безусловно, обладает и актуальностью, и фундаментальной и практической значимостью.

В ходе проведенных исследований автором осуществлено систематическое изучение взаимодействия циклических пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I) с основаниями различной природы, такими как π -электронные системы, кето-группы, производные пиридина. Определены условия образования, составы, термодинамические характеристики, структуры комплексов и сформулированы основные принципы формирования нековалентных комплексов ЦПК с донорами электронной плотности в растворах и кристаллах. К интересным находкам можно отнести первый пример термически активированной замедленной флуоресценции (ГАЗФ) в ряду циклических пиразолатных комплексов металлов II группы, обнаруженный для ряда пиразолатных комплексов меди(I) с производными бис(фосфино)метана. Весьма перспективными в качестве новой платформы для супрамолекулярного дизайна за счет нековалентного связывания с основаниями различной природы или взаимодействия с фосфор-

и азотсодержащими лигандами следует признать впервые полученные автором смешаннолигандные пиразолат-этинидные комплексы серебра(I) – аналоги циклических пиразолатных комплексов.

Принципиальных вопросов к существу работы после прочтения автореферата диссертации Титова А.А. не возникает. Тем не менее, имеются следующие замечания:

1. На стр. 10, при обсуждении структуры бифенильных комплексов **5a-7a** автор отмечает, что основными центрами координации бифенильного лиганда являются атомы углерода 1 и 2 как в твердом состоянии, так и в растворе. На наш взгляд, взаимодействие катиона металла с π -системой ароматического цикла в целом представляется более логичным, нежели координация по какому-то конкретному атому углерода этого цикла, особенно в растворе. К сожалению, в тексте автореферата не указывается, на основании каких экспериментальных данных определялись центры координации (и структура комплекса в целом) в растворе.

2. При описании каталитических свойств пиразолатных комплексов меди (I) (стр. 12-13) в реакции азид-алкинового циклоприсоединения стоило бы сравнить каталитическую активность описываемых комплексов с активностью уже известных катализаторов, тем более что недостаток в литературных данных подобного рода не имеется.

Вышеуказанные замечания не влияют на общее благоприятное впечатление от работы. Диссертация Титова Алексея Александровича на тему «КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) И СЕРЕБРА(I) НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛОВ - СИНТЕЗ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА» представляет собой законченное исследование, результаты которого представляют несомненный теоретический и практический интерес. Диссертационное исследование по актуальности, поставленной задаче, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29.03.2024 г.», а его автор – Титов Алексей Александрович – заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории Элементоорганического синтеза им А.Н. Пудовика 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», доктор химических наук
1.4.3. (02.00.03) Органическая химия



Газизов Альмир Сабиорович



Газизов Альмир Сабиорович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика 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», 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8, e-mail: agazizov@iopc.ru, тел.: (843)272-73-24