

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Титова Алексея Александровича «Комплексы меди (I) и серебра (I) на основе пиразолов – синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Диссертационная работа Титова А.А. посвящена изучению принципов формирования молекулярных систем и супрамолекулярных агрегатов комплексов одновалентных меди и серебра на основе пиразолов с основаниями Льюиса разной природы. Одной из главных целей работы было установление взаимосвязей строения полученных соединений с их физико-химическими, фотофизическими и каталитическими свойствами.

Актуальность работы в значительной степени обусловлена привлекательностью комплексов металлов 11 группы в качестве материалов для создания эмиссионного слоя светоиспускающих устройств, сенсоров на малые молекулы и вредные вещества, для применения в биовизуализации, для создания катализаторов и особенно фотокатализаторов.

Особенности координации пиразола включают сравнительно легкое депротонирование с переходом пиразолат- иона в мостиковую функцию, что в купе с типичными для металлов 11 группы низкими координационными числами приводит к формированию чрезвычайно интересных олигомерных структур, преимущественно тримерных макроциклов типа $M_3(N_2)_3$, хотя в целом размер макроцикла зависит от природы металла и заместителей в пиразольном кольце. Такие макроциклы обладают высокой устойчивостью. При этом металл 11 группы в их составе сохраняет выраженную Льюисову кислотность, что создают возможность дизайна самых разнообразных «надмолекулярных» структур с различными основаниями Льюиса. Состав, строение и фотофизические свойства таких структур могут варьировать в широком диапазоне.

В ходе выполнения работы получен обширный и представительный набор аддуктов макроциклических пиразолатов меди и серебра с основаниями Льюиса различной природы - π -комплексами, алкинами, изокумаринами, халконами и др., которые были всесторонне охарактеризованы. Были предложены различные пути управления фотофизическими свойствами, включая модификацию пиразолатного лиганда и введение дополнительных лигандов в координационную сферу меди и серебра. Следует отметить большое внимание к изучению взаимодействий в растворе, включая определение констант комплексообразования и изучение динамического поведения комплексов. Описание

фотофизики проводилось с привлечением теории функционала плотности и включало идентификацию орбиталей, участвующих в фотофизических процессах, а также определение природы электронного переноса. Это очень важно, так как природа ВЗМО и НВМО в исследуемых комплексах отличается большим разнообразием.

Впечатляет широта и тщательность подхода к заявленной проблеме. Синтезировано и подробно охарактеризовано несколько десятков новых соединений. Получены пиразолатные производные на основе пиразолов, несущих заместители-люминофоры – остатки трифениламина и N-этилкарбазола. Найдены интересные трансформации лежащего в основе изучаемого класса соединений макроцикла $M_3(N_2)_3$ путем включения ацетиленидного фрагмента. При координации 1,1'-диметил-2,2'-бис(бензимидазола) происходит расширение макроцикла (превращение тримера в тетрамер).

С практической точки зрения была установлена каталитическая активность медьсодержащего пиразолата в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения в мягких условиях. Впервые продемонстрирована термически активированная замедленная флуоресценция, что раскрывает потенциал применения пиразолатных комплексов меди в технологии светоиспускающих устройств.

При чтении автореферата возникли следующие вопросы и замечания. На с. 25. обсуждаются рассчитанные возбужденные состояния, приводятся ВЗМО и НВМО для комплексов пиразолатов меди и серебра с бис(дифенилфосфино)ферроценом; при этом говорится о возможности получения возбужденных состояний с металл-центрированной природой, но экспериментальных данных не приводится. Означает ли это, что на практике эмиссию наблюдать не удалось?

На с. 36 показаны результаты РСА двух комплексов А и Б, в обоих случаях обозначенные как $[AgPz^4]$, хотя рисунок Б, очевидно, изображает $[AgPz^5]$. Есть ли данные о том, сохраняются ли особенности взаимного расположения лигандов в этих структурах также и в растворе?

На с. 41 (строка 8) речь должна, по-видимому, идти о соединении 33а.

Работа А.А. Титова представляет собой выполненное на очень высоком уровне исследование, в котором получен большой объем новой, фундаментальной информации принципиального значения и ряд результатов несомненной практической ценности. Она заслуживает самой высокой оценки. 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.»

Диссертант заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Главный научный сотрудник ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

Доктор химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия),
проф. РАН Соколов Максим Наильевич

630090 г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН

Тел. +7 (383) 316-5845

E-mail: caesar@niic.nsc.ru,



Ведущий научный сотрудник ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

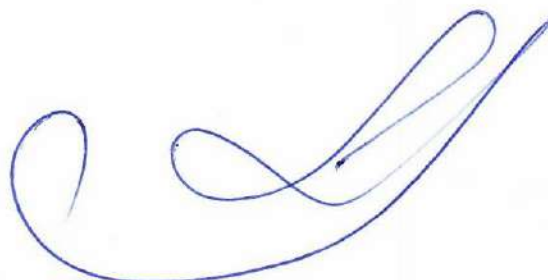
Доктор химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия),
Абрамов Павел Александрович

630090 г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН

Тел. +7 (383) 316-5845

E-mail: abramov@niic.nsc.ru

16 января 2025 г.



ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
Уч. секретарь ИОНХ СО РАН
О.А. ГЕРАСЬКО
"16" 01 2025

