

**Отзыв на автореферат диссертационной работы Титова Алексея Александровича "КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) И СЕРЕБРА(I) НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛОВ -СИНТЕЗ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА", представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия**

Развитие подходов к конструированию новых функциональных супрамолекулярных материалов включает дизайн и синтез новых молекулярных блоков, способных к сборке в соответствии с принципами предорганизации и распознавания.

В диссертационной работе Титова Алексея Александровича задача создания таких материалов решалась на примерах пиразолатов Cu(I) и Ag(I) путем конструирования новых координационных и супрамолекулярных ансамблей различной архитектуры – дискретных комплексов или полимеров. Исследование фотофизических свойств синтезированных комплексов определило практическую значимость работы, поскольку автором были выявлены корреляции между структурой комплексов и их фотофизическими свойствами, что может быть использовано в дальнейшем при конструировании люминесцентных материалов.

Автором диссертационного исследования проведена масштабная работа, в рамках которой были исследованы координационные и супрамолекулярные взаимодействия циклических пиразолатов  $[MPz]_3$  с различными молекулами-гостями –  $\pi$ -комплексами рутения, 1,1'-бифенилом и его галогенпроизводными, изокумаринами и халконами, фосфор-содержащими лигандами – фосфинами и  $[Cr^*Fe(\eta^5-P_5)]$ , производными фенантролина. Продемонстрированы возможности настройки фотофизических свойств молекул-гостей за счет стабилизации конформаций и подавления колебательных процессов диссипации энергии в возбужденных состояниях.

Исследование взаимодействия  $[MPz]_3$  с фенилацетиленом позволило продемонстрировать оригинальное различие в типе координации алкина к металлоцентрам в зависимости от природы металла -  $\eta^2$  для  $M = Cu$  и фотопереключаемым состоянием  $\sigma, \sigma \leftrightarrow \sigma, \pi$  при  $M = Ag$ . Показано, что комплекс  $[CuPz]_3$  может выступать в качестве эффективного катализатора клик-реакции алкинов с бензилазидами.

Получены функционализированные пиразолы с трифениламинными и карбазольными фрагментами, а также синтезированы комплексы с данными

лигандами. Показано, как природа заместителей влияет на структуру и фотофизику образуемых ими координационных соединений.

Важной особенностью представленной работы является оптимальное сочетание использованных фотофизических измерений и квантово-химических расчетов, позволивших идентифицировать природу возбужденных состояний и интерпретировать наблюдаемые экспериментальные данные.

Результаты работы представлены в виде 26 публикаций в профильных журналах, а также представлены на ряде международных конференций.

К представленному в автореферате материалу имеется уточняющий вопрос, не снижающий общего положительного впечатления от выполненной автором работы:

-В автореферате было бы уместно отразить использованные функционалы, базисы и прочие характеристики расчетов, использованных при расчетах, связанных с интерпретацией фотофизических свойств комплексов.

Считаю, что диссертационное исследование по актуальности, поставленной задаче, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям, изложенных в пп. 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 ее автор – Титов Алексей Александрович достоин присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Мартынов Александр Германович

Доктор химических наук (1.4.1 – неорганическая химия, 1.4.4 – физическая химия), профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4, E-mail: [martynov@phycche.ac.ru](mailto:martynov@phycche.ac.ru)

Подпись руки Мартынова Александра Германовича заверяю

Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН, к.х.н.

Варшавская Ираида Германовна

29 января 2025 г.

