

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

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

Разработка новых методов формирования перспективных материалов – является основной задачей химии, как фундаментальной и прикладной науки. Люминесцентные материалы относятся к одним из наиболее востребованных типов материалов, представляют собой один из важных и актуальных вызовов, стоящих перед российской и мировой наукой. Люминесцентные материалы востребованы как при производстве новых поколений дисплеев, так и в биомедицинских приложениях, таких как биоимиджинг для микроскопии, создание новых сенсоров и тераностиков – перспективных препаратов для терапии онкологических заболеваний. Координационная химия, являющаяся частью химии неорганической, дает в руки исследователей уникальный инструмент, позволяющий сочетать уникальные фотофизические свойства переходных или редкоземельных элементов с фотофизикой органических соединений – лигандов, управляя свойствами нового материала. В этой связи диссертационная работа Титова Алексея Александровича «Комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолов - синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства», посвященная разработке новых методов конструирования люминесцентных соединений, несомненно является значимой и актуальной.

В настоящей работе впервые описано комплексное и систематическое исследование возможностей пиразолильных лигандов для конструирования комплексов меди и серебра, а также супрамолекулярных агрегатов на базе таких комплексов, с заданными фотофизическими характеристиками.

Диссертация Титова А.А. состоит из введения, четырех глав основной части, в которых представлены и проанализированы результаты проведенных исследований, экспериментальной части, выводов и списка публикаций. Материал диссертации изложен на 246 страницах и включает 12 таблиц и 118 рисунков. Список публикаций включает в себя 26 статей автора по теме диссертации и 287 ссылок на использованную в диссертации литературу.

Во введении подчеркнуты актуальность, новизна и значимость исследования, сформулированы цели, задачи и основные положения, выносимые на защиту. Кроме того, автором проанализирована теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, а также степень достоверности результатов.

В отличие от классического построения диссертационной работы в рукописи отсутствует глава под названием «литературный обзор», связанная с описанием современным состоянием исследований в области, уровнем развития и задачами, стоящими перед исследователями. Вместо единого литературного обзора в начале каждой главы имеется раздел описывающий литературные сведения, представляющие результаты, связанные с темой главы и формулирующие ее основные задачи. С одной стороны, это достаточно удобно, так как позволяет легко оценить цели, задачи и решения конкретного раздела исследований. С другой стороны, такой фрагментарный обзор литературы осложняет задачу оценки роли и места всего исследования на карте мировой науки. Такое разделение особенно не понятно, если учитывать глубину проработки литературы автором диссертации, которую подчеркивает опубликованная автором в 2023 году обзорная статья в журнале Успехи химии «Функционализированные пиразолилпиридиновые лиганды в дизайне металлокомплексов с настраиваемыми свойствами».

Раздел, представляющий основное содержание работы, разделен на четыре главы.

В первой главе представлены сведения о возможностях циклических пиразолатных трехядерных комплексов меди и серебра в формировании супрамолекулярных ансамблей, а также к координации с другими лигандами. Автор почему-то называет все эти взаимодействия невалентными и супрамолекулярными. К невалентным взаимодействиям, несомненно, относятся аддукты циклических пиразолатных комплексов с сэндвичевыми соединениями рутения, производными и 1,1-бифенила. Описанные же разделах 1.3 -1.5 реакции с терминальными алкинами, производными изокумарина и пиридин-содержащими халконами относятся к классическим для координационной химии реакциям достраивания координационного полиэдра металла за счет донорно-акцепторным взаимодействиям с донорными фрагментами нового лиганда и, скорее всего, должны были бы отнесены к следующей главе. Тем более, что в случае реакций с фенил ацетиленом наблюдается прямое вытеснение пиразолатного аниона из комплекса. В результате проведенного исследования впервые с помощью спектральных методов было установлено образование в растворе комплексов трехчленных пиразолатов меди и серебра с соединениями, содержащими ароматическую систему в растворе. Установлено, что

образование супрамолекулярного агрегата с бифенильными системами приводит к снижению колебательной релаксации и повышению эффективности светоиспускания.

Во второй главе рассмотрены вопросы, связанные с комплексообразующей способностью циклических пиразолатных трехъядерных комплексов меди и серебра в отношении N-, P-содержащих лигандов. В результате исследования обнаружен новый тип координации пентафосфолильного лиганда с циклическим пиразолатом меди. Автором продемонстрирована координация производных бис(фосфино)метана с двумя металлами пиразолатных трёхъядерных комплексов меди и серебра, что приводит к термически активированной замедленной флуоресценции и существенному увеличению квантовых выходов. Удивительно, что 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен и монодентатные фосфиновые лиганды вызывают переформирование макроциклического трехъядерного скелета и образование соответствующих комплексов с циклическим двухъядерным пиразолатным остовом. Схожие изменения в металлоциклическом остове вызывают и «классические» N,N-бидентатные хромофорные лиганды, такие как производные бипиридина, фенантролина и бибензимиазола.

В третьей главе автор описывает методы синтеза новых производных пиразола, а также строение и свойства комплексов меди и серебра с этими новыми лигандами, отличительной чертой которых является наличие дополнительного хромофорного фрагмента – трифениламинового и карбазольного, а также ферроценильного. Оказалось, что они также способны формировать циклические трехъядерные пиразолаты, демонстрирующие динамическое поведение в растворах.

В четвертой главе представлены смешанно лигандные комплексы пиразола в нейтральной форме. В качестве со-лигандов, отвечающих за формирование моно- или биядерных комплексов использовались различные типы дифосфиновых лигандов. Именно в этом ряду автору удалось обнаружить наиболее перспективные эмиттеры с высокими квантовыми выходами люминесценции.

Экспериментальная часть соответствует высоким стандартам. В экспериментальной части приведены все структурные формулы обсуждаемых соединений, что очень удобной и облегчает чтение и анализ работы.

Заключают диссертацию основные выводы, делаемые автором по излагаемому материалу.

Для контроля за ходом реакций, описания строения синтезированных соединений и определения фотофизических характеристик были использованы адекватные современные

физические методы исследований. Отдельно необходимо упомянуть многочисленные квантово-химические расчеты, сделанные как для объяснения деталей строения, так и для интерпретации и выявления природы фотофизических свойств. Отличительной чертой настоящей работы является стремление автора не только определить продукты реакций, но и при помощи современных возможностей ИК-, УФ- и ЯМР спектроскопии отследить образование интермедиатов реакций комплексообразования, а также выявить детали динамического поведения металлокомплексов в растворах.

Полученные сведения и обобщения, сделанные автором, имеют принципиально важное значение для понимания механизма образования координационных и супрамолекулярных комплексов с участием производных пиразола, а также динамического поведения образующихся соединений, природы фотофизических явлений в этом ряду веществ и, следовательно, для последующего рационального конструирования высокоэффективных люминесцентных материалов.

Еще раз подчеркну, что автором проведено сложное, многоэтапное междисциплинарное исследование. Естественно у оппонента не могло не возникнуть ряда вопросов и замечаний.

1. Строение диссертации и последовательность изложения материала в работе не является оптимальным. Разделение материала по типу образующихся продуктов заставляет автора повторять вводные части, связанные с синтезом, определением строения и фотофизических характеристик исследуемых веществ. Читателю приходится все время переходить между частями диссертации с целью сравнить примененные методологии и методы исследований, результаты реакций и детали строения близких продуктов, изменение физико-химических характеристик, виды граничных орбиталей и особенности примененных расчетов. Выводы в конце глав оказываются оторванными от общего хода исследования. На взгляд оппонента было бы лучше объединить материал по обсуждаемому результату - сначала синтез, потом детали строения и динамического поведения, и только затем данные фотофизики и соответствующих расчетов.
2. В диссертационной работе применена не вполне очевидная нумерация соединений, в одних главах пронумерованы лиганды, а комплексы обозначены дополнительными буквами, в других идет сквозная нумерация соединений.
3. Многочисленные рисунки с результатами РСА выполнены по разному, часто отсутствует не только нумерация атомов, но и обозначения элементов, что сильно

затрудняет чтение. На рисунках представляющих данные квантово-химических расчетов обозначения элементов вообще отсутствуют.

4. В главе 1 констатируется образование комплексов смешанной валентности Cu(I) и Cu(II) 9a и 10a, однако остается неясным механизм их образования и предполагаемый окислитель.
5. В главе 4 при обсуждении квантово-химических расчетов молекулярных орбиталей, отвечающих за процессы люминесценции, предложен механизм, включающий в себя эмиссию с высоких энергетических уровней. Это нетривиальный механизм люминесценции, потому что эмиссия, как правило, происходит с нижнего возбужденного уровня. Возможно, использование других базисов квантово-химических расчетов, позволило бы подобрать теоретическую модель, соответствующую переходам из нижнего возбужденного состояния в невозбужденное, и которая находилась бы в согласии с экспериментом.
6. Раздел выводы по своей сути соответствует разделу основные результаты и выводы. Вывод один не конкретен и носит общий характер.

Заданные вопросы и замечания не носят принципиального характера и не снижают высокой оценки представленной диссертации, а отражают лишь интерес, возникший у оппонента к настоящей работе, и желание разобраться в нюансах проведенного исследования.

Можно констатировать, что исследование выполнено на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, и достоверность полученных результатов, а также обоснованность сформулированных выводов и положений сомнений не вызывает. В ходе исследования решена значимая задача в области создания фундаментальных основ для рационального дизайна люминесцентных соединений материалов.

Диссертация А.А. Титова является законченной научно-исследовательской работой, вносит существенный вклад в развитие современных представлений о методах формирования неорганических соединений с заданным строением, включая супрамолекулярную упаковку и невалентные взаимодействия, и фотофизическими характеристиками, что открывает серьезные перспективы для решения фундаментальных и прикладных задач химии. Результаты работы А.А. Титова представляют несомненный интерес для специалистов, работающих в области неорганической, координационной химии, химии люминесцентных материалов и многих смежных областях.

Автореферат диссертации адекватно отражает ее содержание. Основные материалы диссертации изложены в 26 статьях в рецензируемых отечественных и международных научных журналах; они достаточно полно отражают содержание работы. Полученные результаты также были представлены на 20 конференциях. Публикация принципиальных результатов в ведущих мировых научных журналах (включая Chem. Commun. Inorg. Chem и др) подтверждает приоритет автора и новизну полученных им результатов. Роль данного исследования и высокую эрудицию автора подчёркивает обзор в журнале Успехи химии по теме диссертационной работы. Полученные экспериментальные и теоретические данные определяют научную новизну и практическую ценность и значимость работы.

В целом автором проделана многоплановая, весьма значительная по объёму и трудоёмкости работы. Результаты диссертации являются оригинальными и соответствуют поставленным целям, а ее выводы являются убедительными и носят принципиальный характер. Несомненно, что диссертация представляет собой значимое фундаментальное научное достижение, которое вносит вклад в развитие методов формирования координационных соединений и материалов. Тема исследования соответствует заявленной научной специальности.

Таким образом, диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (отрасль наук – химические), в пунктах:

1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.
2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.
3. Химическая связь и строение неорганических соединений.
5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.
6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.
7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Диссертационная работа А.А. Титова по своей актуальности, задачам, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней»,

утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции) и пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых 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 заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент: Чл.-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук по специальности 1.4.8 - химия элементоорганических соединений, заведующий Лабораторией фосфорорганических лигандов, руководитель 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»

Подпись

Карасик А.А.

Подпись заверяю

Главный ученый секретарь ФИЦ КазНЦ РАН, к.х.н.



Зиганшина С.А.

Официальный оппонент

Карасик Андрей Анатольевич 28 января 2025 года

Почтовый индекс, адрес: 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8

Телефон: +7 (843) 273-93-65

Адрес электронной почты: karasik@iopc.ru

Сведения об официальном оппоненте по диссертационной работе  
**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

Фамилия, имя, отчество	Карасик Андрей Анатольевич
Ученая степень, научная специальность, по которой защищена диссертация	Доктор химических наук, 1.4.8 – химия элементоорганических соединений
Ученое звание	Профессор, член-корреспондент РАН
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы официального оппонента	Институт 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»
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Занимаемая должность, структурное подразделение	Заведующий Лабораторией фосфорорганических лигандов, руководитель Института
Почтовый индекс, адрес организации	420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8
Телефон	+7 (843) 273-93-65
Адрес электронной почты	karasik@iopc.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	1. Strel'nik I. D., Dayanova I., Gerasimova T. P., Katsyuba S. A., Kolesnikov I. E., Kalinichev A., Shmelev A., Islamov D. R., Lonneck P., Hey-Hawkins E., Musina E. I., and <b>Karasik A. A.</b> Deep-Blue Emissive Copper(I) Complexes Based on P-Thiophenylethyl-Substituted Cyclic Bisphosphines Displaying Photoinduced Structural Transformations of the Excited States // <i>Inorg. Chem.</i> – 2022. – Vol. 61. P. 16596–16606. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c01901 2. Faizullin B., Dayanova I., Strel'nik I., Kholin K., Nizameev I., Gubaidullin A., Voloshina A., Gerasimova



- T., Kashnik I., Brylev K., Sibgatullina G., Samigullin D., Petrov K., Musina E., **Karasik A.** and Mustafina A. pH-Driven Intracellular Nano-to-Molecular Disassembly of Heterometallic  $[\text{Au}_2\text{L}_2]\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$  Colloids (L = PNNP Ligand; Q =  $\text{S}^{2-}$  or  $\text{Se}^{2-}$ ) // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – P. 3229. DOI: 10.3390/nano12183229
3. Strel'nik I. D., Shamsieva A. V., Akhmadgaleev K. D., Gerasimova T. P., Dayanova I. R., Kolesnikov I. E., Fayzullin R. R., Islamov D. R., Musina E. I., **Karasik A. A.**, Sinyashin O. G. Emission and luminescent vapochromism control of octahedral  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  complexes by conformationally restricted P,N-ligands // *Chem. Eur. J.* – 2022. – e202202864. DOI: 10.1002/chem.202202864
4. Dayanova I. R., Fayezova A. I., Strel'nik I. D., Litvinov I. A., Islamov D.R., Kolesnikov I.E., Gerasimova T.P., Musina E.I., **Karasik A.A.** Auophilic Interactions of Dimeric Bisphosphine Gold(I) Complexes Pre-Organized by the Structure of the 1,5-Diaza-3,7-Diphosphacyclooctanes // *Inorganics*. – 2022. – Vol 10. – P. 224. DOI: 10.3390/inorganics10120224
5. Balueva A.S., Nikolaeva Y.A., Musina E.I., Litvinov I.A., **Karasik A.A.** First Example of Cage P<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Macrocyclic Copper Complexes with Intracavity Location of Unusual  $\text{Cu}_2\text{I}$  Fragments // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28. – P. 680. DOI: 10.3390/molecules28020680
6. Enikeeva K.R., Shamsieva A.V., Strel'nik A.G., Fayzullin R.R., Zaharychev D.V., Kolesnikov I.E., Dayanova I.R., Gerasimova T.P., Strel'nik I.D., Musina E.I., **Karasik A.A.**, Sinyashin O.G. Green Emissive Copper(I) Coordination Polymer Supported by the Diethylpyridylphosphine Ligand as a Luminescent Sensor for Overheating Processes // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28. – P. 706. DOI: 10.3390/molecules28020706
7. Faizullin B. A., Elistratova J. G., Strel'nik I. D., Akhmadgaleev K. D., Gubaidullin A.T., Kholin K.V., Nizameev I. R., Babaev V. M., Amerhanova S. K., Voloshina A.D., Gerasimova T.P., **Karasik A. A.**,

Sinyashin O. G. and Mustafina A.R.. Luminescent water-dispersible nanoparticles engineered from copper(I) halide cluster core and P,N-ligand with an optimal balance between stability and ROS generation // *Inorganics*. – 2023. – Vol. 11. – P. 141. DOI: 10.3390/inorganics11040141

8. Faizullin B. A., Dayanova I. R., Kurenkov A.V., Gubaidullin A. T., Saifina A. F., Nizameev I.R., Kholin K. V., Khrizanforov M. N., Sirazieva A. R., Litvinov I. A., Voloshina A. D., Lyubina A.P., Sibgatullina G.V., Samigullin D. V., Musina E. I., Strelnik I.D., Mustafina A. R. ROS-producing nanomaterial engineered from Cu(I) complexes with P2N2-ligands for cancer cells treating // *Discover Nano*. – 2023. – Vol. 18. – P. 133. DOI: 10.1186/s11671-023-03912-7

9. Charushin V. N., Verbitskiy E., Chupakhin O. N., **Karasik A. A.** et al. The chemistry of heterocycles in the 21st century // *Russ. Chem. Rev.* – 2024. – Vol. 93. – P. RCR5125. DOI: 10.59761/RCR5125

10. Strelnik I.D., Kolesnikov I.E., Kalinichev A.A. T. P. Gerasimova T. P., Akhmadgaleev K. D., Dayanova I. R., **Karasik A. A.** Is dual emission of copper subgroup d10-metal complexes a necessary and sufficient condition for ratiometric luminescence thermometry? // *Mendeleev Commun.* – 2024. – Vol. 34. – P. 457–471. DOI: 10.1016/j.mencom.2024.06.001

«Верно»

Подпись

Карасик А.А.

Дата: 28 января 2025

Подпись Карасика А.А. заверяю

Главный ученый секретарь ФИЦ КазНЦ РАН, к.х.н.

Зиганшина С.А.

Согласен на обработку персональных данных, связанную с работой диссертационного совета 01.4.001.91.