

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

Фундаментальные свойства координационных соединений одновалентных металлов 11 группы с электронной конфигурацией d^{10} в последние годы стали предметом активных исследований во многих развитых странах. Прежде всего, это связано с перспективами их практического использования таких металлокомплексов в современных высокотехнологичных областях, включая конструирование эффективных светоизлучающих устройств, дизайн новых фотокатализаторов, а также создание чувствительных хемосенсоров и материалов для биоимиджинга. Комплексы меди(I) и серебра(I) обладают рядом важных преимуществ по сравнению с соединениями металлов платиновой группы - они относительно дешевы, доступны и экологически безопасны. В исследованиях были достигнуты впечатляющие фундаментальные результаты для широкого круга соединений Cu(I) и Ag(I) с N-координированными лигандами. Очень интересная группа комплексов представлена циклическими полиядерными системами на основе пиразолатных лигандов (ЦПК), обладающими перспективными фотофизическими свойствами. Широкие возможности для целенаправленного воздействия на эти свойства открываются при введении дополнительных лигандов в ЦПК или создании условий для супрамолекулярных взаимодействий по типу «гость-хозяин». В то же время, систематических исследований в данном направлении до работ диссертанта практически не проводилось. Этим обусловлена **высокая актуальность** тематики диссертации А.А. Титова.

Не вызывает сомнений **научная новизна** проведенного исследования и полученных результатов. Автором впервые с помощью методов экспериментальной неорганической и физической химии, а также квантово-химических расчетов были систематически изучены взаимодействия ЦПК меди(I) и серебра(I) с основаниями различной природы и строения. Это позволило определить условия образования новых соединений и понять природу взаимодействий ЦПК с донорами электронов, Новые аспекты молекулярной структуры и электронного строения изученных систем были выявлены в результате проведенных рентгеноструктурных и спектральных

экспериментов, а также DFT-расчетов. В частности, были впервые получены и охарактеризованы комплексы пиразолатов Cu(I) и Ag(I) с алкинами. Впервые для ЦПК этих металлов обнаружено явление термически активированной замедленной флуоресценции, что позволяет приблизиться к максимальной эффективности эмиттеров. Синтезированы первые ЦПК серебра(I) с замещенными пиразолатными лигандами, проявляющие эмиссионные свойства в растворе.

Следует отметить грамотное использование в диссертационной работе набора современных физико-химических методов (рентгеноструктурные исследования, ИК, ЯМР, электронная абсорбционная и эмиссионная спектроскопия в широком интервале температур), а также квантово-химических расчетов высокого уровня в рамках стационарной и нестационарной теории функционала плотности. Это обеспечило **высокую степень достоверности** результатов, базирующихся на собранных экспериментальных и расчетных данных, что дополнительно подтверждается согласием между результатами, полученными разными методами.

Материалы диссертационного исследования изложены на 246 страницах, где приведено 27 схем, 118 рисунков и 12 таблиц. Диссертация включает содержание, список сокращений, введение, четыре основные главы, экспериментальную часть, заключение и библиографический список (287 источников). Во введении автор обосновывает актуальность тематики, формулирует цель и задачи работы, приводит положения, выносимые на защиту, характеризует научную новизну и значимость исследования, а также его методологию.

Первая глава посвящена супрамолекулярным системам на основе ЦПК меди(I) и серебра(I), реализующимся за счет межмолекулярных нековалентных взаимодействий. Автору удалось идентифицировать центры координации сэндвичевых комплексов рутения(II) и железа(II), а также замещенных бифенилов при взаимодействии с ЦПК в растворе и кристаллическом состоянии, которые определяют надмолекулярную структуру. Показана взаимосвязь структурных и спектральных характеристик. Обнаружено, что стабилизация плоской конформации бифенила и присутствие тяжелого атома серебра способствуют фосфоресценции, которая наблюдается даже при комнатной температуре. При изучении реакций ЦПК с терминальными алкинами впервые наблюдался μ^2 - η^1 -тип σ -координации атома углерода тройной связи с двумя атомами металла. Показано, что межмолекулярные взаимодействия изокумаринов и пиразолатного макроцикла серебра(I), приводят к различной супрамолекулярной организации в зависимости от заместителя, и это оказывает существенное влияние на фотофизические

свойства. Обобщая материал первой главы, диссертант формулирует основные пути формирования межмолекулярных комплексов ЦПК меди(I) и серебра(I) с основаниями.

Во второй главе диссертации рассматриваются супрамолекулярные системы на основе ЦПК и N-, P-содержащих молекул. В шести параграфах этой главы приводятся результаты исследований взаимодействия ЦПК с пентафосфаферроценом и разнообразными фосфинсодержащими соединениями, а также с производными 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина и 2,2'-бисбензимидазола. Показано, что в комплексах с производными бис(фосфино)метана и пентафосфаферроценом плоская структура ЦПК искажается за счет мостиковой координации фосфора к двум атомам металла. На примере комплексов ЦПК меди(I) с производными бис(фосфино)метана обнаружена термически активированная замедленная флуоресценция в металл-пиразолатных системах, что имеет принципиальное значение для повышения эффективности эмиссионных материалов на основе ЦПК. Результаты интерпретированы с помощью квантово-химических расчетов.

Третья глава посвящена циклическим комплексам на основе пиразолов с функциональными заместителями. Получены новые люминесцентные ЦПК серебра(I) с пиразольными фрагментами, содержащими заместители на базе трифениламина и N-этилкарбазола, установлена их молекулярная структура, электронное строение и фотофизические параметры. Синтезированные пиразолатные комплексы были первым примером ЦПК серебра, проявляющих эмиссию в растворе. Расчеты в рамках нестационарной теории функционала плотности позволили установить природу электронных переходов, отвечающих за люминесцентные свойства и направление переноса заряда, сопровождающего поглощение и испускание света. Новые аспекты супрамолекулярной организации ЦПК были выявлены при изучении комплексов с пиразолами, несущими редокс-активные ферроценильные заместители. В таких системах появляются новые возможности для проведения окислительно-восстановительных процессов.

В четвертой главе диссертации автор приводит результаты исследования моноядерных комплексов меди(I) с 3,5-диметилпиразолом / 2-(5-фенил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридином и хелатирующими бисфосфинами, а также циклические биядерные комплексы серебра(I) с производными бис(фосфино)метана и 3,5-диметил пиразолом. Синтез комплексов меди(I) с лигандами, способными проявлять эмиссию при дополнительной стабилизации за счет координации пиразола открывает путь к получению новых соединений, люминесцирующих в широком диапазоне длин волн. Обнаружено влияние стерических параметров заместителей на возможность координации пиразола к иону Ag(I) в фосфиновых комплексах. Проведены экспериментальные и теоретические

исследования спектральных и фотофизических характеристик полученных соединений. Определена природа электронных переходов, ответственных за наблюдаемую фосфоресценцию соединений.

В экспериментальной части описаны исследования комплексов с помощью физико-химических методов анализа, приведена детальная информация об используемых методах квантово-химических расчетов, подробно изложены методики получения и выделения изученных соединений. В заключении приведены **выводы**, которые представляют собой логичное обобщение результатов, описанных в 4 главах диссертации и **полностью обоснованы**, как и основные научные положения, сформулированные автором.

Анализ работы в целом показывает, что диссертантом на очень высоком экспериментальном и теоретическом уровне выполнено большое по объему и разностороннее научное исследование новых взаимосвязей между строением и физико-химическими свойствами неизученных до этого координационных соединений важных, как для фундаментальной химии, так и для практических приложений. Благодаря детальному и систематическому изучению процессов формирования межмолекулярных комплексов и агрегатов на основе циклических пиразолатов меди(I) и серебра(I), удалось определить ключевые принципы их организации в растворе и твердом состоянии. Это позволяет прогнозировать структурные особенности новых комплексов данного класса. В диссертации решена задача разработки методов получения супрамолекулярных систем на основе ЦПК меди(I) и серебра(I) и найдены новые взаимосвязи между их структурой и важными для практического использования светоизлучающими свойствами. Выполненные в большом объеме квантово-химические исследования заложили солидную теоретическую базу для применения ЦПК в качестве компонентов сравнительно недорогих эффективных эмиссионных материалов. Кроме того, была обнаружена каталитическая активность циклического пиразолат меди в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения при мягких условиях, что также открывает новые возможности практического использования ЦПК. Таким образом, **высокая теоретическая и практическая значимость результатов** диссертационного исследования не вызывает сомнений. Она подтверждается публикациями диссертанта в авторитетных российских и международных научных журналах (Успехи химии, Chem. Commun., Inorg. Chem., Inorg. Chem. Front., J. Catal., Cryst. Growth. Des., Chem. Eur. J.). Полученные результаты вносят значительный вклад в развитие неорганической, физической и супрамолекулярной химии. Они **могут быть использованы** для создания новых светоизлучающих материалов и катализаторов, а также в разработке элементов молекулярной электроники. **Можно рекомендовать** результаты диссертационной работы для использования специалистами

таких научных учреждений, как ИХ РАН, ИХ СО РАН, ИЭОС РАН, ИХ РАН, МГУ, СПбГУ, Университет ИТМО.

Принципиальных недостатков в диссертации не обнаружено, однако следует отметить несколько замечаний, возникающих при анализе представленных материалов.

1) Во всех главах диссертации значительное внимание уделено люминесцентным свойствам пиразолатных комплексов или взаимодействующих с ними органических молекул. Однако приведенные спектры люминесценции не всегда сопровождаются спектрами возбуждения эмиссии, которые помогли бы идентификации излучающих уровней. Было бы полезным включить в текст диссертации несколько таблиц или диаграмм с рассчитанными энергиями синглетных и триплетных возбужденных состояний.

2) Многие электронные переходы в изученных системах, имеющие отношение к их фотофизическим свойствам, сопровождаются переносом заряда металл-лиганд или лиганд-лиганд. Это широко обсуждается в диссертации. Для характеристики таких процессов можно было бы дополнительно рассчитать заряды на атомах и фрагментах, участвующих в переходах.

3) Описание результатов и анализ литературы местами содержат утверждения, которые не согласуются между собой:

- При обсуждении люминесценции комплекса **21a** автор утверждает, что «интенсивность полос незначительно зависит от возбуждающей энергии» (с.107 дисс.), но из спектров возбуждения (рис.71) видно, что это не совсем так.

- Анализируя фотофизические свойства пиразолатных комплексов с бисфосфинами, диссертант пишет: «Введение арильного заместителя открывает возможности для лиганд-центрированной фосфоресценции состояний $^3\text{ЛЦ}^{\text{Ar}}$, что приводит к практически полному тушению фотолюминесценции» (с. 110 дисс.). Непонятно, почему появившаяся возможность фосфоресценции приводит к тушению эмиссии.

- В литературном обзоре к параграфу 2.5 автор справедливо указывает: «Исследование фотофизических свойств комплексов серебра(I) с производными фенантролина широко проводилось в последнее десятилетие» (с. 111 дисс.). Однако при этом дается ссылка на работы 1995, 2004, 2010 гг. ([188-190]).

4) В диссертации и автореферате можно встретить некорректную терминологию, в частности:

«отрисовка орбиталей» (с.12 дисс., с. 6 автореф.), «величина контактов» (с. 32 дисс.), «спектры эмиссии возбуждения» (с.96 дисс.), «межсистемный переход» (с.99, 151 дисс., с.24 автореф.) «полное, но обратимое связывание» (с. 19 автореф.) «пентафосфоферроцен»

(раздел 2.1 дисс. и автореф.), «времена жизни комплексов» (с.11 автореф.), «кривая затухания времен жизни» (с.115 дисс.).

5) Имеются признаки невнимательного отношения к оформлению диссертации и автореферата:

- В списке сокращений и условных обозначений (с.4 дисс.) смешаны русские и английские варианты, что затрудняет восприятие материала.

- В автореферате присутствуют изображения без подписей (с.8, 15, 17, 19, 37).

- В работе встречаются опечатки, а также ошибки, связанные с некорректным переводом английского текста статей на русский язык

Данные замечания не носят принципиальный характер и не затрагивают научные положения и выводы диссертации. Они не влияют на общую высокую оценку проведенного исследования.

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:

Доктор химических наук по специальностям 1.4.8 – химия элементоорганических соединений, 1.4.4 – физическая химия, ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Кетков

Кетков Сергей Юлиевич

Дата *27.01.2025*

Почтовый индекс, адрес: 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, д. 9

Телефон: +7 (831) 462-77-09

Адрес электронной почты: sketkov@iomc.ras.ru

Подпись С.Ю. Кеткова заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН

кандидат химических наук

Шальнова К.Г. Шальнова



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	Кетков Сергей Юлиевич
Ученая степень, научная специальность, по которой защищена диссертация	Доктор химических наук, 1.4.8 (02.00.08) – химия элементоорганических соединений, 1.4.4 (02.00.04) – физическая химия
Ученое звание	Без ученого звания
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы официального оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования РФ
Занимаемая должность, структурное подразделение	Ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений
Почтовый индекс, адрес организации	603950, г. Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, д. 9
Телефон	+7 (831) 462-77-09
Адрес электронной почты	sketkov@iomc.ras.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	<ol style="list-style-type: none"> 1. S.Yu. Ketkov, S.Y. Tzeng, E.A. Rychagova, A.N. Lukoyanov, W.B. Tzeng. Effect of a single methyl substituent on the electronic structure of cobaltocene studied by computationally assisted MATI spectroscopy // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2024. – Vol. 26. – P. 1046–1056. DOI 10.1039/D3CP05120J 2. S.A. Katkova, G.S. Zabrodina, R.V. Rumyantsev, G.Yu. Zhigulin, M.S. Muravyeva, A.S. Shavyrin, D.G. Sheven, S. Yu. Ketkov. Praseodymium metallacrown-based NMR probe for enantioselective discrimination of

- mandelate anions in water // *Inorg. Chem.* – 2023. – Vol. 62. – P. 3827–3835. DOI 10.1021/acs.inorgchem.2c04091
3. **S Yu. Ketkov**, E.A. Rychagova. Influence of Ionization and Spin Transitions on Electron Delocalization in the Molecules of Transition Metal Sandwich Complexes // *High Energy Chem.* – 2023. – Vol. 57. – P. 60–68. DOI 10.1134/S0018143923010071
4. P. Novák, M. Erben, R. Jambor, M. Hejda, A. Růžička, E.A. Rychagova, **S.Yu. Ketkov**, L. Dostál. The reactivity of antimony and bismuth N, C, N-pincer compounds toward $K[BEt_3H]^-$ the formation of heterocyclic compounds vs. element–element bonds vs. stable terminal Sb–H bonds // *Dalton Trans.* – 2023. – Vol. 52. – P. 218–227. DOI 10.1039/D2DT03564B
5. T.S. Koptseva, A.A. Skatova, **S.Yu. Ketkov**, E.A. Rychagova, R.V. Rumyantsev, I.L. Fedushkin. Hydroboration of a Diolate Complex Obtained by Carbon Dioxide Capture with Acenaphthenediimine Aluminum Hydride // *Organometallics.* – 2022. – Vol. 42. – P. 123–131. DOI 10.1021/acs.organomet.2c00547
6. R.R. Valiev, T. Kurten, L.I. Valiulina, **S. Yu. Ketkov**, V. N. Cherepanov, M. Dimitrova, D. Sundholm. Magnetically induced ring currents in metallocenothiaporphyrins // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2022. – Vol. 24. – P. 1666–1674. DOI 10.1039/D1CP04779E
7. J. Zechovský, V. Kremláček, M. Erben, M. Hejda, E.A. Rychagova, R. Jambor, A. R., **S.Yu. Ketkov**, L. Dostál. Beyond simple hetero Diels–Alder cycloadditions. A new type of element–ligand cooperativity at N, C, N-coordinated arsinidene and stibinidene centres in the reaction with an electron-deficient alkyne // *Dalton Trans.* – 2022. – Vol. 51. – P. 15933–15945. DOI 10.1039/D2DT02499C

	<p>8. F. Feige, L.A. Malaspina, E. Rychagova, S.Yu. Ketkov, S. Grabowsky, E. Hupf, J. Beckmann. Perfluorinated Trialkoxysilanol with Dramatically Increased Brønsted Acidity // Chem. Eur. J. – 2021. – Vol. 27. – P. 15898–15902. DOI 10.1002/chem.202103177</p> <p>9. M. Hejda, D. Duvinage, E. Lork, A. Lyčka, Z. Černošek, J. Macháček, S. Makarov, S.Yu. Ketkov, S. Mebs, L. Dostál, J. Beckmann. Lewis Superacidic Tellurenyl Cation□Induced Electrophilic Activation of an Inert Carborane // Chem. Eur. J. – 2021. – Vol. 27. – P. 14577–14581. DOI 10.1002/chem.202103181</p> <p>10. N.L. Bazyakina, V.M. Makarov, S.Yu. Ketkov, A.S. Bogomyakov, R.V. Rummyantsev, V.I. Ovcharenko, I.L. Fedushkin. Metal–Organic Frameworks Derived from Calcium and Strontium Complexes of a Redox-Active Ligand // Inorg. Chem. – 2021. – Vol. 60. – P. 3238–3248. DOI 10.1021/acs.inorgchem.0c03647</p>
--	--

«Верно»

Подпись

Ketkov

Кетков С.Ю.

Дата:

27.01.2025

Подпись С.Ю. Кеткова заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН

кандидат химических наук



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