

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

Диссертационная работа Алексея Александровича Титова представляет собой последовательное фундаментальное исследование в области координационной химии металлов 11 группы, направленное на создание научных основ дизайна и управления свойствами люминесцентных комплексов меди и серебра с пиразолатными лигандами.

Актуальность поиска новых люминесцентных систем, основанных на таких металлах как медь и серебро связана с рядом причин, основными из которых является их доступность, дешевизна и безопасность для окружающей среды. Развитие в последние десятилетия координационной химии металлов 11 группы и изучение фотофизических свойств их комплексов с очень широким спектром органических лигандов показало, что создание эффективных люминофоров на таких объектах возможно. Более того, в зависимости от природы лиганда, строения комплекса, взаимодействия нескольких разных лигандов в координационной сфере, а также межмолекулярного взаимодействия как комплексов между собой, так и комплексов с другими органическими субстратами, возможно добиваться тех свойств, которые востребованы для светоиспускающих устройств типа LED или LEC, для создания сенсоров на малые молекулы и источники загрязнения, для эффективных и нетоксичных биомаркеров, а также фотокатализаторов очень широкого круга реакций.

Для реализации всего потенциала люминесцентных координационных соединений металлов 11 группы актуальным является систематическое последовательное исследование, которое должно включать разработку синтетических подходов, выявление основных типов структур и возможности их направленно создавать, анализ и теоретическое описание внутри- и межмолекулярных взаимодействий, выявление их влияния на эмиссионные свойства и разработку на этой базе фундаментальных принципов настраивания желаемых свойств, т.е. то, что называется выявлением взаимосвязи «структура-свойство». Именно такое **актуальное исследование** на множестве координационных соединений меди и серебра с пиразолатными лигандами представляет собой диссертационная работа А.А. Титова, целью которой является «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 для выявления закономерности «структура-свойство».

Для достижения этой цели А.А. Титов ставит перед собой четыре задачи, включающие в себя как синтетическую часть, так и исследование структуры комплексов в растворе и твердом теле, изучение фотофизических свойств и выявление наиболее перспективных объектов с точки зрения создания фотоэмиссионных материалов. В результате решения этих задач автор выполнил замечательную работу, которая вынесена на суд диссертационного совета по пяти положениям, в соответствии с которыми я прокомментирую её **научную значимость и новизну**.

1. Дизайн нековалентных межмолекулярных комплексов и супрамолекулярных систем на основе циклических пиразолатных комплексов (ЦПК) серебра(I) и меди(I) с основаниями различной природы. Определение влияния комплексообразования на фотофизическое поведение молекулы гостя.

ЦПК представляют собой соединения типа антикраунов, т.е. они охотно связываются с донорами электронной плотности, являясь акцепторами оснований различной природы. В данной работе в качестве таких оснований предложены достаточно нетривиальные основания – π -электронные системы (сэндвичевые комплексами Ru(II), производные 1,1'-бифенила и терминальные алкины), соединения с кето-группами (производные изокумарина) и соединения, имеющие одновременно кето-группу и пиридиновый фрагмент (пиридинсодержащие халконы). С этим набором электронодонорных соединений **А.А. Титовым впервые проведено систематическое исследование**, результатом которого стали сведения об условиях образования супрамолекулярных нековалентных комплексов типа $[(\text{ЦПК})_x(\text{Base})_y]$, их составах и структуре в твердом теле и в растворах. Для них определены основные термодинамические характеристики, характеризующие их устойчивость. На основании этих данных сформулированы основные принципы формирования комплексов ЦПК с донорами электронной плотности, что является **значительным вкладом** в развитие направления по созданию комплексов с контролируемыми фотофизическими свойствами.

Лично для меня наиболее интересными в этом разделе результатами стали следующие:

- потрясающе интересным является различие в реакциях $[\text{CuPz}^1]_3$ и $[\text{AgPz}^1]_3$ с фенилацетиленом, которое в случае серебра приводит к замещению одного из пиразолатных лигандов на ацетиленовый с реализацией необычной мостиковой координации атома углерода между двумя ионами серебра;

- каталитическая активность комплекса $[\text{CuPz}^1]_3$ в реакции терминальных ацетиленов с *o*-фторбензилазидом, приводящей с почти количественным выходом к соответствующим триазиолам;

- активация триплетной эмиссии в твердом состоянии органических люминофоров (производных 1,1'-бифенилов, изокумаринов и халконов) при образовании агрегатов с ЦПК серебра(I), играющих роль матрицы, понижающей колебательно-вращательную релаксацию.

2. Синтез концептуально новых смешаннолигандных пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I) с N- и P-содержащими соединениями, установление строения, изучение их фотолюминесценции с привлечением квантовохимических расчетов.

Этот раздел является логическим продолжением предыдущего. Принципиальным идеологическим отличием является использование N- и P-донорных соединений в качестве основных субстратов. А.А. Титовым изучено взаимодействие ЦПК с пентаметилпентафосаферроценом, с моно- (PPh_3 и PCu_3) и дифосфинами (производными бис(фосфино)метана и бис(дифенилфосфино)ферроценом), а также хелатирующими N,N'-донорными лигандами (производными 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина и 1,1'-диметил-2,2'-бисбензимидазолом). Принципиальным отличием результатов изученных реакций является то, что наличие более сильных доноров электронных пар приводит к более сильному взаимодействию оснований с ЦПК, в ряде случаев вызывающее разрушение ЦПК с изменением нуклеарности образующихся координационных соединений.

Уникальным «полифосфином», использованным автором для синтеза условно супрамолекулярных комплексов с ЦПК является пентаметилпентафосаферроцен $[Cr^*Fe(cyclo-P_5)]$. С этим лигандом был не только получен комплекс с ЦПК, но и впервые установлены термодинамические параметры, которые указывают на прочную координацию $[Cr^*Fe(cyclo-P_5)]$ к атомам меди, приводящую к практически полному связыванию в растворе. С использованием теоретических расчетов было установлено, что в данном случае реализуется **новый тип координации** пентафосфолильного лиганда с циклическим пиразолатом меди – $[Cr^*Fe(\mu_3-\eta^5:\eta^2,\eta^2-P_5)[CuPz^1]_3]$. Более того, в данном комплексе атомы меди являются одновременно кислотой и основанием Льюиса, а пентафосфолильный лиганд выступает в роли как донора, так и акцептора электронной плотности.

Полученные А.А. Титовым комплексы ЦПК с дифосфинами проявляют **уникальное динамическое поведение** в растворе, заключающееся в перемещении координированного дифосфина по трем атомам металла, сопряженным с отклонением соответствующих пиразолатов от плоскости. Эта динамика была скрупулезно изучена с помощью метода ЯМР. Кроме того, изучена люминесценция дифосфиновых комплексов в растворе и твердом теле, при этом **впервые для ЦПК металлов 11 группы** установлен эффект термически активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ).

С остальными N- и P-донорными лигандами этого раздела ЦПК $[MPz^I]_3$ реагируют с изменением нуклеарности комплекса. Изучение строения продуктов и исследование их фотофизических свойств привело к ряду интересных находок, имеющих **большую значимость для конструирования новых фотоэмиссионных объектов**. Например, установлено, что объемные заместители в о-положении к атому азота производных 2,2'-бипиридина и 1,10-фенатролина оказывают существенное влияние на внутримолекулярные аргентофильные взаимодействия четырехъядерных пиразолатных комплексов, причем в случае коротких расстояний Ag-Ag ($< 3 \text{ \AA}$) атомы серебра участвуют в переносе заряда металл-лиганд, что обуславливает различную природу эмиссии.

- *Синтез новых пиразолов с функциональными заместителями. Получение светоиспускающих комплексов на основе пиразолатных лигандов с люминофорными группами и установление основных факторов, оказывающих влияние на эмиссионное поведение.*

В этом разделе наибольший интерес с точки зрения фотофизических свойств представляют **новые пиразолатные лиганды с заместителями-люминофорами**. Автором получены пиразолы с такими группировками, как п-(N,N-дифениламин)фенилом и N-этилкарбазолилом. Синтезированные ЦПК с этими лигандами имеют циклическое тримерное строение. Важно отметить, что полученные пиразолатные комплексы серебра являются **первыми примерами ЦПК серебра, люминесцирующих в растворе**.

- *Пиразол в NH форме как важный лиганд в химии металлов 11 группы. 1H-пиразолилпиридины в качестве хелатирующих лигандов – аналогов 2,2'-бипиридина. Определение факторов, оказывающих влияние на эмиссионное поведение полученных комплексов.*

Этот раздел представлен в работе синтезом и изучением строения и фотофизических свойств комплексов, полученных в трехкомпонентных системах – соль металла, дифосфин и пиразол в протонированной форме. В случае Cu(I) такие реакции приводят к моноядерным комплексам $[Cu(HPrz)(P^{\wedge}P)]^+$. Среди них, пожалуй, наиболее интересными оказались комплексы с $HPz = 2-(5\text{-фенил-1H-пиразол-3-ил})\text{пиридином}$, для которых автором продемонстрирована **возможность настраивания фотолюминесцентных свойств** путем изменения стерической нагруженности координационной сферы как за счет модификации пиразольного лиганда, так и за счет хелатирующего бисфосфина.

На мой взгляд, не менее интересны биядерные комплексы серебра(I) с $dppm$ и 3,5-диметилпиразолом. В диссертационной работе А.А. Титовым описаны **первые примеры** таких соединений, причем показано, что их люминесцентные свойства зависят от расстояния металл-металл, причем при переходе от комплекса с одним пиразолом к

комплексу с двумя пиразолами в координационной сфере увеличение расстояния Ag-Ag приводит к изменению природы возбужденного состояния.

Все прокомментированные выше результаты, полученные А.А. Титовым, изложены в диссертации, которая состоит из введения и четырёх глав обсуждения результатов, каждая из которых начинается с обзора литературы, относящейся к этому разделу работы. Далее в диссертации имеется развернутая экспериментальная часть, выводы и список цитируемой литературы из 287 наименований. Диссертационная работа изложена на 246 страницах, содержит 27 схем, 118 рисунков и 12 таблиц.

Каждая глава заканчивается промежуточными заключениями, сделанными по каждой конкретной части, а также дающие возможность оценить перспективы описанных объектов для получения новых люминесцентных систем и возможностях настраивания их светоиспускающих свойств. Выводы, завершающие диссертацию, являются краткой версией обобщения этих промежуточных заключений. **Обоснованность выводов и научных положений, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнения в их достоверности**, поскольку сделаны они на основании согласующихся данных богатого набора современных физических и химических методов анализа и подтверждены данными современных теоретических расчетов. **Достоверность также подтверждают публикации автора (26 наименований)**, значительная часть которых опубликована в рецензируемых ведущих высокорейтинговых международных научных журналах. Кроме того, диссертационная работа была апробирована на очень большом числе международных и всероссийских конференций, где научное сообщество имело возможность обсудить с автором все нюансы исследования.

Всё вышесказанное убедительно свидетельствует о **новизне и высокой научной значимости** диссертационной работы А.А. Титова, которая представляет собой выполненное на высоком уровне современное исследование, достойное самой высокой оценки. Полученные результаты можно охарактеризовать как значительный вклад в современное фундаментальное знание и существенный вклад в развитие химии и науки о материалах. Она достойна самой высокой оценки.

С формальной точки зрения, диссертационная работа, несомненно, 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.

Помимо высокой теоретической значимости работа А.А. Титова имеет **существенное практическое значение**, т.к. в ней впервые была выявлена каталитическая активность медьсодержащего ЦПК в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения в мягких условиях, установлено, что возможна настройка фотолюминесценции пиразолатных комплексов металлов II группы, впервые продемонстрирована термически активированная замедленная флуоресценция пиразолатных комплексов меди(I). Всё это создаёт основы использования этого класса соединений для широкого ряда фотоизлучающих устройств, а также в катализе, включая фотокатализ.

Полученные в работе результаты и сделанные выводы, несомненно, будут востребованы в научно-исследовательской практике таких институтов, как ИХ СО РАН, ИОФХ КазНЦ РАН, ИК СО РАН, МТЦ СО РАН, ИОХ РАН, ИОНХ РАН, ИМХ РАН, МГУ, СПбГУ, ЮФУ, НГУ и др.

Вопросы и замечания по диссертационной работе А.А. Титова:

1. В положениях, выносимых на защиту, автор говорит о синтезе «концептуально новых» комплексов. Слово «концептуальные» встречается в работе только в этом предложении. Хотелось бы выяснить, в чём же концептуальность этих новых соединений.

2. В разделе 4.2. «Циклические биядерные комплексы серебра(I) с производными бис(фосфино)метана и 3,5-диметил пиразолом» обсуждается синтез и исследование комплексов **32а**, **33а** и **34б**. Описание результатов довольно запутанное. Утверждается, что «в индивидуальном виде выделены только кристаллы **34а**», а **33а** «был получен только в виде сокристалла с **34а**». В то же время, далее идёт обсуждение спектров **32а** и **33а**, а в экспериментальной части приводится синтез **33а**, но нет **34а**. Хотелось бы услышать последовательное разъяснение, что и как было выделено и как исследовалось то, что в чистом виде не получается.

3. В связи с предыдущим замечанием, дополню, что работа была бы гораздо более наглядна и хорошо воспринимаема, если бы автор не поленился привести схемы/уравнения всех реакций. Этого очень не хватает, особенно в последних главах.

4. На стр. 39 автор сообщает о том, что «В твердом состоянии происходит значительная перестройка ЦПК с формированием комплекса смешанной валентности $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Pz}^{\text{I}})_4](\text{RC}\equiv\text{CH})_2$, содержащего две меди в степени окисления +1 и одну медь +2». В получающемся продукте отношение меди к пиразолу не 1:1, как было изначально, более

того, изменяется степень окисления меди, значит это не просто перестройка, а как минимум, окислительно-восстановительная реакция. Хотелось бы услышать комментарии по поводу того, что же реально здесь происходит.

5. Хотелось бы также услышать комментарий по поводу движущей силы реакции $[AgPz^1]_3$ с фенилацетиленом. По моим представлениям, пиразол является существенно более сильной кислотой, чем ацетилен. Почему в данной случае пиразолат-анион выступает основанием?

Заданные вопросы и сделанные замечания не затрагивают сути работы, которая, повторю ещё раз, представляет собой выполненное на высоком уровне современное исследование, достойное самой высокой оценки. Поэтому заключительным выводом отзыва будет нижеследующее.

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, Алексей Александрович Титов, заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент: доцент, доктор химических наук по специальности 1.4.1–неорганическая химия (02.00.01), главный научный сотрудник Лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Конченко Сергей Николаевич

24 января 2025 г.

Почтовый индекс, адрес: 630090, Россия, Новосибирская область, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3

Телефон: +7 (383) 316 58 31

Адрес электронной почты: konch@niic.nsc.ru

Подпись С.Н. Конченко заверяю.

Ученый секретарь ИОНХ СО РАН

д.х.н.

24 января 2025 г.



О.А. Герасько

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	Конченко Сергей Николаевич
Ученая степень, научная специальность, по которой защищена диссертация	Доктор химических наук, 1.4.1 (02.00.01) – неорганическая химия
Ученое звание	доцент
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы официального оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук»
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Занимаемая должность, структурное подразделение	Главный научный сотрудник Лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений
Почтовый индекс, адрес организации	630090, Россия, Новосибирская область, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3
Телефон	+7 (383) 316 58 31
Адрес электронной почты	konch@niic.nsc.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	<p>1. Afonin M.Y., Martynenko P.A., Kolybalov D.S., Khisamov R.M., Konchenko S.N., Sukhikh T.S. Pd(II)- and Pt(II)-Assisted P–C Activation/Cyclization Reactions with a Luminescent α-Aminophosphine // <i>Inorg. Chem.</i> – 2024. – Vol. 63. – P.369-380. DOI 10.1021/acs.inorgchem.3c03271</p> <p>2. Sinitsa D.K., Pylova E.K., Mironova O.A., Bashirov D.A., Ryadun A.A., Sukhikh T.S., Konchenko S.N. Lanthanide complexes with a new luminescent iminophosphonamide ligand bearing phenylbenzothiazole substituents // <i>Dalton Trans.</i> – 2024. – Vol. 53. – P. 2181-2192. DOI 10.1039/D3DT03511E</p> <p>3. Afonin M.Y., Konokhova A.Y., Dmitriev A.A., Abramov P.A., Kuratieva N.V., Sukhikh T.S., Kompankov N.B., Gritsan N.P., Konchenko S.N. Chromium–Lanthanide Complexes Containing the Cr=P=Cr Fragment: Synthesis, Characterization, and Computational Study // <i>Inorg. Chem.</i> – 2023. – Vol. 62. – P.10110-10119. DOI 10.1021/acs.inorgchem.3c00518</p> <p>4. Khisamov R.M., Sukhikh T.S., Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A. Yttrium and lithium complexes with diamidophosphane ligand bearing 2,1,3-benzothiazolyl substituent: polidentate complexation and reversible NH–PH tautomerism // <i>Inorganics.</i> – 2022. – Vol. 10. – P. 263. DOI 10.3390/inorganics10120263</p>

5. Mironova O.A., Ryadun A.A., Sukhikh T.S., Pushkarevsky N.A., **Konchenko S.N.** Synthesis and photophysical properties of rare earth (La, Nd, Gd, Y, Ho) complexes with silanediamido ligands bearing a chelating phenylbenzothiazole chromophore // *New J. Chem.* – 2023. – Vol. 47. – P. 3406–3416. DOI 10.1039/D2NJ05540F
6. Афонин М.Ю., Стыпник Н.В., Конохова А.Ю., Сухих Т. С., **Конченко С.Н.** Неожиданные результаты реакций β -дикетиминатных галогенидных комплексов марганца и ванадия с $\text{Na}[\text{HBEt}_3]$ // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2022. – Т. 71. – С. 1429-1440.
7. Mironova O.A., Sukhikh T.S., **Konchenko S.N.**, Pushkarevsky N.A. Structural diversity and multielectron reduction reactivity of samarium(ii) iodido- β -diketiminato complexes dependent on tetrahydrofuran content // *Inorg. Chem.* – 2022. – Vol. 61. – P. 15484-15498. DOI 10.1021/acs.inorgchem.2c02101
8. Reinfandt N., Michenfelder N., Schoo C., Yadav R., Reichl S., **Konchenko S.N.**, Unterreiner A.N., Scheer M., Roesky P.W. d/f-Polypnictides Derived by Non-Classical Ln(2+) Compounds: Synthesis, Small Molecule Activation and Optical Properties // *Chem. Eur. J.* – 2021. – Vol. 27. – P. 7862-7871. DOI 10.1002/chem.202100605
9. Sukhikh T.S., Khisamov R.M., Bashirov D.A., Komarov V.Y., Molokeyev M.S., Ryadun A.A., Benassi E., **Konchenko S.N.** Tuning of the coordination and emission properties of 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole by introduction of diphenylphosphine group // *Cryst. Growth Des.* – 2020. – Vol. 20. – P. 5796-5807. DOI 10.1021/acs.cgd.0c00406
10. Reinfandt N., Schoo C., Dütsch L., Köppe R., **Konchenko S.N.**, Scheer M., Roesky P.W. Synthesis of unprecedented 4d/4f-polypnictogens // *Chem. Eur. J.* – 2021. – Vol. 27. – P. 3974-3978. DOI 10.1002/chem.202003905

«Верно»

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

Подпись
24 января 2025 г.

Конченко С.Н.

Подпись С.Н. Конченко заверяю,
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
д.х.н.
24 января 2025 г.



О.А. Герасько