


27.01.2025
n 12104-47.1/2171-01



“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
Чл.-корр. РАН, д.х.н., проф.
Терентьев А.О.


27 января 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
на диссертацию 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

Синтез новых комплексов на основе меди(I) и серебра(I) и изучение их люминесцентных свойств вызывает значительный интерес у исследователей. Комплексы металлов 11 группы и материалы на их основе могут быть использованы для создания эмиссионного слоя светоиспускающих устройств или светоиспускающих электрохимических ячеек, в качестве сенсоров и фотокатализаторов, а также для биомедицинских применений. Низкая стоимость и безопасность для окружающей среды комплексов на основе меди(I) и серебра(I) является основным преимуществом по сравнению с комплексами металлов платиновой группы (Ir(III), Pt(II) и Ru(II)). Разработка альтернативных подходов к эффективным светоиспускающим системам и материалам на их основе является актуальной задачей.

В работе используется системный подход, который охватывает изучение комплексообразования в растворе и твердом состоянии, что позволяет установить взаимосвязь «состав-структура-свойство». Получение новых комплексов, анализ их строения требуется для определения факторов, оказывающих основное влияние на полезные свойства, что в дальнейшем открывает путь к созданию материалов с контролируемым поведением. Отсюда следует важность исследования взаимодействий циклических пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I) по типу «хозяин-гость». В

связи с этим диссертационная работа Титова Алексей Александровича обладает высокой актуальностью, фундаментальной и практической значимостью.

Структура диссертации

Диссертация изложена на 246 страницах (из которых основное обсуждение результатов, изложено на 158 страницах), содержит 27 схем, 118 рисунков и 12 таблиц. Работа состоит из списка сокращений, введения, четырёх отдельных глав обсуждения результатов с литературным обзором, экспериментальной части, заключения и списка цитируемой литературы, охватывающего 287 источников. Во введении всеобъемлюще представлена актуальность темы, формулируется цель работы и основные положения, выносимые на защиту. Четыре последующие главы посвящены, соответственно, краткому введению в литературу с последующим описанием и обсуждением комплексов на основе пиразолов меди(I) и серебра(I) и их свойств. В экспериментальной части приводятся данные физико-химических методов анализа и исследования свойств, подробное описание методик получения и выделения описанных в работе комплексов. В заключении сформулированы выводы, которые соответствуют поставленным задачам.

Цели и задачи работы

Цель работы. Определить принципы формирования молекулярных систем и супрамолекулярных агрегатов комплексов меди(I), серебра(I) на основе пиразола с основаниями различной природы. Установить взаимосвязь строения полученных соединений с их физико-химическими, фотофизическими и каталитическими свойствами для выявления закономерности «структура-свойство».

Для достижения поставленной цели автор решал следующие **задачи**:

- Определить условия комплексообразования, составы комплексов и термодинамические характеристики межмолекулярных комплексов на основе циклических пиразолов меди(I) и серебра(I) с донорами электронной плотности различной природы (π -электронная плотность, карбонильная группа, производные пиридина).
- Синтезировать новые смешаннолигандные комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолат-ионов и пиразолов с вспомогательными азот- и фосфорсодержащими лигандами.
- Установить структуры комплексов в твердом состоянии и определить факторы, влияющие на супрамолекулярную организацию. Провести изучение фотофизических

свойств в твердом состоянии и растворах. Выявить связь строения полученных соединений и их свойств.

- Выявить наиболее перспективные соединения в качестве кандидатов для создания светоиспускающих материалов. Предложить подходы для дизайна и управления функциональными свойствами полученных соединений.

Научная новизна работы заключается в том, что диссертационное исследование является первым примером систематического изучения взаимодействия циклических пиразолатных комплексов (ЦПК) меди(I) и серебра(I) с основаниями различной. Впервые были установлены условия образования, составы, термодинамические характеристики, структуры комплексов, что позволило сформулировать основные принципы формирования агрегатов ЦПК с донорами электронной плотности. Полученные данные существенно расширили направление по созданию комплексов с контролируемыми фотофизическими свойствами. Показано, что при координации органических флуорофоров к ЦПК возможна активация триплетной эмиссии. С другой стороны, впервые для данного класса соединений установлен эффект «термически активируемой замедленной флуоресценции» (англ. TADF), что позволяет достигать практически количественной квантовой эффективности светоиспускания. Впервые было показано, что ЦПК меди(I) образуют π -координацию металла к тройной связи, а образующийся комплекс является активной каталитической частицей реакции азид-алкильного циклоприсоединения.

Значимость и ценность полученных результатов для науки и техники

Представленное исследование востребовано с фундаментальной точки зрения, поскольку систематическое изучение межмолекулярных комплексов на основе трехъядерных пиразолатов металлов 11 группы позволило установить критерии и принципы их супрамолекулярной организации. Данные могут быть использованы для прогнозирования новых супрамолекулярных агрегатов на основе пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I), а также методов изучения их строения и свойств. В работе решается задача разработки подходов к получению и установления связи структуры комплексных соединений с их фотофизическими характеристиками, что вносит существенный вклад в развитие неорганической и физической химии, материаловедения. С прикладной точки зрения впервые была выявлена каталитическая активность медьсодержащего ЦПК в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения в мягких условиях, что продемонстрировало потенциал данного класса соединений и стало основой изучения данного класса соединений в других важных каталитических процессах. Эффект

термически активированной замедленной флуоресценции раскрывает высокий потенциал применения пиразолатных комплексов меди(I) в LED-технологии. Полученные соединения могут быть использованы в области материаловедения, фотоники и дизайна оптоэлектронных систем.

Достоверность выводов и полученных результатов

Диссертационная работа выполнена на высоком научно-методическом уровне. Достоверность результатов подтверждается детально описанными методиками и подходами, и не вызывает сомнений. Более того, достоверность полученных результатов основана на согласованности данных, полученных с использованием высокоточных методов анализа, РСА и квантово-химических расчетов. Выводы, сделанные в ходе исследования, не противоречат сложившимся представлениям и соответствующим исходным литературным данным. Результаты представлены в высоко цитируемых журналах и представлены на международных и всероссийских конференциях.

Таким образом, можно заключить, что цели и задачи диссертационного исследования полностью решены.

Личное участие соискателя в данной работе является определяющим, автор лично участвовал в выборе направления исследования, выборе объектов, постановке задач исследования и разработке подходов к их решению, интерпретации, обобщении полученных результатов и формулировке выводов. Синтетические, методологические работы, исследования свойств полученных комплексов, спектральные исследования выполнены либо лично автором, либо в сотрудничестве с коллегами.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Результаты диссертационной работы могут быть полезны для организаций, работающих в области неорганической химии, физической химии и химии элементоорганических соединений. Более того результаты диссертации могут служить стимулом для дальнейших исследований в области фундаментальных и прикладных аспектов химии координационных соединений на основе металлов 11 группы. Результаты могут быть использованы в научной работе, проводимой в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте катализа им. Г.Л. Борескова СО РАН, Институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Обособленном структурном подразделении "Федеральный исследовательский центр

"Казанский научный центр РАН" Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, а также в учебных курсах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и других ВУЗов Российской Федерации.

Замечания по диссертации

1. Супрамолекулярные взаимодействия по типу «хозяин-гость» впервые найдены для систем с так называемыми *кавитандами*, т.е., молекулами-хозяевами, обладающими определенной полостью для инкорпорирования молекул (ионов) соответствующих гостей. То есть, для этих типов супрамолекулярных образований характерна *инкапсуляция*. С другой стороны, во всех без исключения супрамолекулярных комплексах энергия взаимодействия компонентов (т.е., устойчивость комплекса) определяется пространственной и электронной комплиментарностью между соответствующими сайтами нековалентного связывания. Следовательно, не всегда инкапсуляция бывает необходима для образования устойчивого супрамолекулярного комплекса. В контексте объектов исследования в рассматриваемой диссертации можно было бы подумать о применении более конкретного термина, отвечающего наблюдаемым структурам комплексов между тримерными формами $[MPz]_3$ и молекулами-гостями; например, *многоцентровые поверхностные взаимодействия* или *комплексы включения типа «насет»* (Стид-Этвуд, Супрамолекулярная химия).
2. Автор пишет «синтез концептуально новых комплексов» - хотелось бы пояснения, в чем состоит *концептуальность* и *новизна*.
3. Остается неясным вопрос, какую специфическую роль играют фторсодержащие заместители в пиразолатном лиганде. В частности, как они влияют на свойства комплексов, включая фотофизические?
4. Практически для всех приведенных спектров эмиссии отсутствуют данные о спектрах возбуждения – а это является важной характеристикой при описании фотофизических процессов. Не для всех соединений приводятся значения квантовых выходов фотолюминесценции.
5. Отсутствует единообразие в отображении данных рентгеноструктурного анализа и расчетов. Часто отсутствуют обозначения элементов, что сильно затрудняет чтение.

Заключение

Диссертационная работа Титова А.А. «Комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолов - синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности

1.4.1 – Неорганическая химия, является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой вносят значительный вклад в развитие неорганической и координационной химии.

Имеющиеся замечания не затрагивают основные выводы диссертации. Научные и практические положения работы можно квалифицировать как решение такой актуальной задачи в области фундаментальной и прикладной химической науки, как разработка подходов к получению и установления связи структуры комплексных соединений с их фотофизическими и химическими свойствами. Методологический подход, научный уровень и объем проведенных исследований соответствуют современным требованиям к диссертационным работам на соискание степени доктора химических наук. Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 26 научных публикациях в журналах, входящих в перечень изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, присуждаемой диссертационными советами ФГБУН ИОНХ РАН. Материал прошел апробацию на множестве конференций различного уровня. Научные работы, опубликованные по теме диссертации, полностью отражают основные положения диссертационной работы.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

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.

Таким образом, диссертационная работа «Комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолов - синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства» 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 от 29.03.2024, а ее автор, Титов А.А., *заслуживает присуждения* ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Настоящий отзыв рассмотрен и обсужден на расширенном заседании совместного коллоквиума лаборатории супрамолекулярной химии (№2) и лаборатории углеводов и биоцидов им. академика Н.К. Кочеткова (№21) ИОХ РАН «20» января 2025 года (протокол № 1/25).

Отзыв ведущей организации составлен Вацадзе Сергеем Зурабовичем, доктором химических наук (шифр специальности – 02.00.03 (1.4.3.) – органическая химия), зав. лабораторией супрамолекулярной химии (№2) ИОХ РАН.

Дата: 27.01.2025 г.

Д.х.н., профессор РАН,
зав. лабораторией супрамолекулярной химии
ИОХ РАН

Вацадзе С.З.

Подпись Вацадзе С.З. заверяю.
Врио ученого секретаря ИОХ РАН.

к.х.н.



Мелехина В.Г.

Контактная информация:

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Адрес электронной почты: secretary@ioc.ac.ru

Адрес сайта: <http://zioc.ru>

Телефон: +7 (499) 137-29-44

Контакты Вацадзе С.З.: vatsadze@ioc.ac.ru, тел. +7 (903) 748-7892

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертационной работе Титова Алексея Александровича «Комплексы меди(II) и серебра(II) на основе пиразолов - синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия.

| | |
|--|---|
| Полное наименование организации в соответствии с уставом | Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д.Зелинского Российской академии наук |
| Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом | ИОХ РАН |
| Ведомственная принадлежность | Министерство науки и высшего образования РФ |
| Почтовый индекс, адрес организации | 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47 |
| Веб-сайт | https://zioc.ru/ |
| Телефон | +7 499 137-29-44 |
| Адрес электронной почты | secretary@ioc.ac.ru |
| Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Medvedev A. G., Medved'ko A. V., Vener M. V., Churakov A. V., Prikhodchenko P. V., Vatsadze S. Z. Dioxygen-halogen bonding exemplified by crystalline peroxosolvates of <i>N, N'</i>-bis(haloacetyl) bispidines // <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> – 2024. – Vol. 26. – P. 5195–5206. DOI: 10.1039/d3cp05834d 2. Koshelev D. S., Medved'ko A., Goloveshkin A. S., Nelubina Y. V., Maloshitskaya O. A., Safiullina E. S., Gracheva Y. A., Nikitin E. A., Lepnev L., Vatsadze S., Utochnikova V. V. Heterometallic NIR-emitting nanothermometers by click-reaction between two lanthanide complexes // <i>J. Mater. Chem. C.</i> – 2024. – Vol. 12. – P. 19352-19358. DOI 10.1039/d4tc03970j 3. Orlova A. V., Polyakova D. S., Dalinger A. I., Kozhevnikova V. Y., Lider E. V., Vatsadze S. Z., Utochnikova V. V. Water-soluble lanthanide complexes with bispidine-substituted benzoic acid for luminescent thermometry in a physiological range // <i>Mendeleev Commun.</i> – 2024. – Vol. 34. – P. 805–807. DOI 10.1016/j.mencom.2024.10.012 4. Pavlov A. A., Dalinger A. I., Suslov E. V., Ponomarev K. Y., Mozhaitsev E. S., Vatsadze S. Z. Investigation of the possibility of complex formation of bidentate bispidine ligands with copper(II) salts in solution by proton NMR spectroscopy // <i>Russ. Chem. Bull.</i> – 2023. – Vol. 72. – P. 635–640. DOI 10.1007/s11172-023-3827-9 5. Medved'ko A. V., Gaisen S. V., Kalinin M. A., Vatsadze S. Z. Bispidine-Based Macrocycles: Achievements and Perspectives // <i>Organics.</i> – 2023. – Vol. 4. – P. 417–437. DOI 10.3390/org4030030 6. Koshelev D. S., Tcelykh L. O., Mustakimov R. E., Medved'ko A. V., Latipov E. V., Pavlov A. A., Goloveshkin A. S., |

- Gontcharenko V. E., Vlasova K. Y., Burlov A. S., Lepnev L. S., Vatsadze S. Z., Utochnikova V. V. NIR-emitting ytterbium complexes with a large Stokes shift for detection of sulfide // *J. Lumin.* – 2023. – Vol. 263. – P. 120054-120054. DOI 10.1016/j.jlumin.2023.120054
7. Qi-Yun F., Tong S., Vatsadze S. Z., Wang M.-X. C-symmetric aza-crown ethers as chiral shift agents for amines and amino acid derivatives // *Tetrahedron.* – 2022. – P. 133207-133207. DOI 10.1016/j.tet.2022.133207
8. Liu J., Yu H., Wang L., Vatsadze S. Z., Huang Z., Xuefei L., Ding L. Preparation of ferrocene-based Schiff base derivatives for the thermal decomposition of ammonium perchlorate // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2022. – Vol. 649. – e202200169. DOI 10.1002/zaac.202200169
9. Fedichkina A. D., Koshelev D. S., Vashchenko A. A., Tcelykh L. O., Goloveshkin A. S., Gontcharenko V. E., Latipov E. V., Medved'ko A. V., Vatsadze S. Z., Burlov A. S., Utochnikova V. V. Ytterbium complexes with 2-tosylamino-4-bromobenzylidene-halogenbenzoyhydrazones for highly NIR emitting solution-processed OLEDs // *J. Lumin.* – 2022. – Vol. 244. – P. 118702-118702. DOI 10.1016/j.jlumin.2021.118702
10. Utochnikova V. V., Vatsadze I. A., Tsymbarenko D., Goloveshkin A. S., Vatsadze S. Europium complexes with dinitropyrazole: unusual luminescence thermal behavior and irreversible temperature sensing // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2021. – Vol. 23. – P. 25480-25484. DOI 10.1039/D1CP03924E
11. Huang Z., Yu H., Wang L., Liu X., Lin T., Haq F., Vatsadze S. Z., Lemenovskiy D. A. Ferrocene-contained metal organic frameworks: From synthesis to applications // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – Vol. 430. – P. 213737-213737. DOI 10.1016/j.ccr.2020.213737

Врио ученого секретаря Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Института органической химии им. Н. Д. Зелинского
Российской академии наук

К.х.н.

Мелехина В.Г.

ПОДПИСЬ



«27» 07 2023 г.