

УТВЕРЖДАЮ

директор ИНЭОС РАН
чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолов - синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства», представляемая на соискание ученой степени доктора химических наук, выполнена в лаборатории Гидридов металлов (№119) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН). В период подготовки диссертационной работы Титов Алексей Александрович работал в лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН в должности инженера-исследователя (ноябрь 2011 г. – май 2015 г.), научного сотрудника (май 2015 г. – март 2017 г.) и старшего научного сотрудника (апрель 2017 г – н. вр.).

В 2011 г. Титов А.А. окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» с присуждением квалификации “Химика” по специальности “Химия”. В 2014 г. Титов А.А. окончил аспирантуру ИНЭОС РАН и защитил кандидатскую диссертацию на тему «Комплексообразование тримерных макроциклических пиразолов серебра(I) и меди(I) с органическими и металлоорганическими основаниями» по специальностям 02.00.08 – «Химия элементоорганических соединений» и 02.00.04 – «Физическая химия»

В ходе обсуждения доложенных результатов диссертационного исследования были заданы следующие вопросы:

- д.х.н. Моисеев С. К. Как вы интерпретируете строение гетероциклических лигандов в трехчленном пиразолатном комплексе, какие длины связей азот-углерод? Как влияет координация дополнительных лигандов к металлу на строение пиразолатного кольца?

- к.х.н. Кочетков К. А. Какие перспективы использования трехчленных пиразолатных комплексов в каталитических процессах, например реакциях нитрилов или изонитрилов?

- д.х.н. Перекалин Д. С. Расскажите подробнее, как реализуется межсистемный переход синглет-триплет в ароматических кетонах?

- д.х.н. Федорова О. А. Наблюдаются ли изменения в спектрах люминесценции в растворе при образовании межмолекулярных комплексов пиразолатов меди и серебра с π -электронными системами и карбонильными соединениями?

- д.х.н. Логинов Д. А. Поясните, в чем состоит практическая значимость полученных результатов, каковы перспективы использования пиразолатных комплексов для создания электролюминесцентных устройств. Возможно ли применение их в качестве сенсоров на ароматические соединения в растворе?

- д.х.н. Годовиков И. А. Почему в спектрах ЯМР ^{13}C происходит смещение сигналов углеродов сэндвичевых комплексов рутения, координированных с металлом в пиразолатном комплексе, в сильное поле, а не участвующих во взаимодействии в слабое поле?

На все вопросы соискателем предоставлены исчерпывающие ответы и комментарии.

По итогам обсуждения было сделано заключение о том, что диссертационная работа Титова Алексея Александровича «Комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолов - синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства» вносит весомый вклад в развитие химии эмиссионных металлокомплексов на основе гетероциклических лигандов. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений. Выводы, сформулированные автором, обоснованы теоретически и экспериментально, их достоверность не подлежит сомнению. Решенные в работе задачи представляют интерес для фундаментальной и прикладной науки в области физической и неорганической химии.

Актуальность темы исследования определяется необходимостью разработки новых высокоэффективных материалов для создания передовых оптоэлектронных устройств передачи данных, создания изображений, освещения, медицинской диагностики и других областях. Комплексы на основе меди(I) и серебра(I) обладают широким потенциалом практического применения и могут быть использованы для создания эмиссионного слоя светоиспускающих устройств (англ. LED) или светоиспускающих электрохимических ячеек (англ. LEC), в качестве сенсоров на малые молекулы и источники загрязнения, а также в биоимиджинге и фотокаталитических реакциях. Основными преимуществами комплексов на основе меди(I) и серебра(I) по сравнению с широко используемыми комплексами благородных металлов (Ir(III), Pt(II) и Ru(II)) является низкая стоимость и безопасность для окружающей среды, что важно с точки зрения принципов устойчивого развития и зеленой экономики.

Металлы 11 группы с пиразолат-анионом образуют циклические соединения состава, где размер цикла зависит от типа заместителей и атома металла. Наиболее интересными оказались трехъядерные циклические пиразолатные комплексы состава (ЦПК), которые демонстрируют плоское строение. В твердом состоянии ЦПК образуют бесконечные колонны за счет межмолекулярных металлофильных взаимодействий, что обуславливает их фотолюминесценцию за счет образования эксиплексов. Показано, что положение максимума эмиссии меняется в зависимости от заместителей в пиразолатном лиганде, атома металла, температуры, растворителя и концентрации. Влияние растворителя и концентрации предполагает зависимость эмиссионного поведения от наличия межмолекулярных взаимодействий, но к моменту начала диссертационной работы систематических исследований взаимодействия ЦПК по типу хозяин-гость или взаимодействия с вспомогательными N,P-лигандами практически не проводилось. Системный подход, охватывающий изучение комплексообразования в растворе и твердом состоянии 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 и актуальность направления исследований – а именно изучения комплексообразования циклических пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I) по типу “хозяин-гость”.

Личный вклад автора состоит в выборе направления исследования, выборе объектов, постановке задач исследования и разработки подходов к их решению, интерпретации, обобщении полученных результатов и формулировке выводов. Все синтетические и методологические работы выполнены либо лично автором, либо в сотрудничестве с коллегами и дипломниками лаборатории Гидридов металлов.

Научная новизна работы и практическая значимость работы, ценность научных работ соискателя подтверждается тем, что диссертационное исследование является первым примером систематического изучения взаимодействия циклических пиразолатных комплексов (ЦПК) меди(I) и серебра(I) с основаниями различной природы, такими как π -электронные системы, кето-группы, производные пиридина. Определены условия образования, составы комплексов, термодинамические характеристики, структуры и сформулированы основные принципы формирования нековалентных комплексов ЦПК с донорами электронной плотности в растворах и кристаллах. Полученные данные позволили внести вклад в развитие направления по созданию комплексов с контролируемыми фотофизическими свойствами на основе ЦПК. Установлено, что при комплексообразовании ЦПК с органическими соединениями (производные 1,1'-бифенила, ароматические халконы), которые в свободном состоянии демонстрируют слабую флуоресценцию, возможна активация триплетной эмиссии. В этом случае ЦПК играет роль стабилизирующей матрицы, что позволяет снижать колебательно-вращательную релаксацию и повышать эффективность испускания. Впервые для ЦПК металлов II группы установлен эффект термически активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ) на примере ряда пиразолатных комплексов меди(I) с производными бис(фосфино)метана. Впервые было показано, что ЦПК Ag(I) и Cu(I) вступают во взаимодействие с терминальными алкинами в отсутствие основания, при этом направление реакции кардинально зависит от атома металла в ЦПК. Пиразолатные комплексы меди(I) демонстрируют π -координацию металла к тройной связи, а образующийся комплекс является активной каталитической частицей реакции азид-алкильного циклоприсоединения. Установлено, что пиразолатный лиганд выступает в роли основания, что делает комплекс меди бифункциональным катализатором. При взаимодействии фенилацетилена с серебросодержащим ЦПК впервые получен смешаннолигандный пиразолат-этинидный комплекс за счет обратимой реакции обмена мостиковым анионным лигандом ($Pz^- \rightarrow PhC \equiv C^-$). Показана возможность управления светоиспусканием тетраэдрических

комплексов меди(I) и серебра(I) с *1H*-пиразол-пиридинами и фосфорсодержащими лигандами за счет изменения пространственного окружения координационной сферы металла. Увеличение стерической нагруженности не только за счет модификации N^N лиганда, но и за счет хелатирующего бисфосфина позволяет значительно повышать эффективность светоиспускания. Представленное исследование интересно с прикладной точки зрения, т.к. впервые была выявлена каталитическая активность медьсодержащего ЦПК в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения в мягких условиях. Это послужило толчком для изучения данного класса соединений в других важных каталитических процессах. Фотолюминесценция полученных соединений и ее возможная настройка за счет комплексообразования могут быть использованы в области материаловедения, фотоники и дизайна оптоэлектронных систем.

Полнота изложения основных результатов диссертационного исследования.

Основные научные результаты диссертации представлены в 26 статьях в отечественных и зарубежных рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Baranova K. F., **Titov A. A.**, Shakirova J. R., Baigildin V. A., Smol'yakov A. F., Valyaev D. A., Ning G. H., Filippov O. A., Tunik S. P., Shubina E. S. Substituents' Effect on the Photophysics of Trinuclear Copper(I) and Silver(I) Pyrazolate-Phosphine Cages // *Inorg Chem.* – 2024. – Vol. 63. – P. 16610-16621.
2. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Godovikov I. A., Filippov O. A., Shubina E. S. Pyrazolate vs. phenylethyne: direct exchange of the anionic bridging ligand in a cyclic trinuclear silver complex // *Chem. Commun.* – 2024. – T. 60. – С. 847-850.
3. Е. М. Титова, **А. А. Титов**, Е. С. Шубина, Функционализированные пиразолилпиридиновые лиганды в дизайне металлокомплексов с настраиваемыми свойствами // *Успехи химии.* – 2023. – Т. 92. - RCR5099
4. Yakovlev G. B., **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Filippov O. A., Shubina E. S. Tetranuclear Copper(I) and Silver(I) Pyrazolate Adducts with 1,1'-Dimethyl-2,2'-bibenzimidazole: Influence of Structure on Photophysics // *Molecules.* – 2023. – Т. 28. – С. 1189.
5. Olbrykh A., **Titov A.**, Smol'yakov A., Filippov O., Shubina E. S. Exploring the Interaction of Pyridine-Based Chalcones with Trinuclear Silver(I) Pyrazolate Complex // *Inorganics.* – 2023. – Т. 11. – С. 175.

6. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Godovikov I. A., Yu. Chernyadyev A., Molotkov A. P., Loginov D. A., Filippov O. A., Belkova N. V., Shubina E. S. The role of weak intermolecular interactions in photophysical behavior of isocoumarins on the example of their interaction with cyclic trinuclear silver(I) pyrazolate // *Inorg. Chim. Acta.* – 2022. – Т. 539. – С. 121004.
7. **Титов А. А.**, Смоляков А. Ф., Филиппов О. А., Белкова Н. В., Шубина Е. С. Галоген или арен: комплексообразование 4,4'-дибромбифенила с трехчленным макроциклом серебра(I) // *Коорд. Хим.* – 2022. – Т. 48. – С. 598-604.
8. Emashova S. K., **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Godovikov I. A., Godovikova M. I., Dorovatovskii P. V., Korlykov A. A., Filippov O. A., Shubina E. S. Emissive silver(i) cyclic trinuclear complexes with aromatic amine donor pyrazolate derivatives: way to efficiency // *Inorg. Chem. Front.* – 2022. – Т. 9. – С. 5624-5634.
9. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Filippov O. A. Heterobimetallic Silver(I) and Copper(I) pyrazolates supported with 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene // *J. Organomet. Chem.* – 2021. – Т. 942. – С. 121813.
10. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. New mixed ligand copper(I) and copper(II) pyrazolate complexes with 2,2'-bipyridine // *Mendeleev Commun.* – 2021. – Т. 31. – С. 170-172.
11. Baranova K. F., **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Filippov O. A., Shubina E. S. Mononuclear Copper(I) 3-(2-pyridyl)pyrazole Complexes: The Crucial Role of Phosphine on Photoluminescence // *Molecules.* – 2021. – Т. 26. – С. 6869.
12. Larionov V. A., Stashneva A. R., **Titov A. A.**, Lisov A. A., Medvedev M. G., Smol'yakov A. F., Tsedilin A. M., Shubina E. S., Maleev V. I. Mechanistic study in azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) catalyzed by bifunctional trinuclear copper(I) pyrazolate complex: Shift in rate-determining step // *J. Catal.* – 2020. – Т. 390. – С. 37-45.
13. Baranova K. F., **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. Dinuclear Silver(I) Nitrate Complexes with Bridging Bisphosphinomethanes: Argentophilicity and Luminescence // *Crystals* – 2020. – Т. 10. – С. 881.
14. **Titov A. A.**, Larionov V. A., Smol'yakov A. F., Godovikova M. I., Titova E. M., Maleev V. I., Shubina E. S. Interaction of a trinuclear copper(i) pyrazolate with alkynes and carbon-carbon triple bond activation // *Chem. Commun.* – 2019. – Т. 55. – С. 290-293.
15. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Godovikov I. A., Shakirova J. R., Tunik S. P., Podkorytov I. S., Shubina E. S. Luminescent Complexes of the Trinuclear Silver(I) and Copper(I) Pyrazolates Supported with Bis(diphenylphosphino)methane // *Inorg. Chem.* – 2019. – Т. 58. – С. 8645-8656.

16. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Baranova K. F., Titova E. M., Averin A. A., Shubina E. S. Dinuclear Cu^I and Ag^I Pyrazolates Supported with Tertiary Phosphines: Synthesis, Structures, and Photophysical Properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – T. 2019. – C. 821-827.
17. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. Synthesis, structures and luminescence of multinuclear silver(I) pyrazolate adducts with 1,10-phenanthroline derivatives // *Dalton Trans.* – 2019. – T. 48. – C. 8410-8417.
18. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. Copper(I) complex with BINAP and 3,5-dimethylpyrazole: synthesis and photoluminescent properties // *Mendeleev Commun.* – 2019. – T. 29. – C. 570-572.
19. Emashova S. K., **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Titova E. M., Epstein L. M., Shubina E. S. Luminescent Ag^I Complexes with 2,2'-Bipyridine Derivatives Featuring [Ag-(CF₃)₂Pyrazolate]₄ Units // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – T. 2019. – C. 4855-4861.
20. **A. A. Titov**, O. A. Filippov, L. M. Epstein, N. V. Belkova, E. S. Shubina, Macrocyclic copper(I) and silver(I) pyrazolates: Principles of supramolecular assemblies with Lewis bases // *Inorg. Chim. Acta*, 2018, 470, 22-35.
21. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Baranova K. F., Filippov O. A., Shubina E. S. Synthesis, structures and photophysical properties of phosphorus-containing silver 3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolates // *Mendeleev Commun.* – 2018. – T. 28. – C. 387-389.
22. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Filippov O. A., Godovikov I. A., Muratov D. A., Dolgushin F. M., Epstein L. M., Shubina E. S. Supramolecular Design of the Trinuclear Silver(I) and Copper(I) Metal Pyrazolates Complexes with Ruthenium Sandwich Compounds via Intermolecular Metal-π Interactions // *Cryst. Growth. Des.* – 2017. – T. 17. – C. 6770-6779.
23. **ТИТОВ А.А.**, СМОЛЬЯКОВ А.Ф., РОДИОНОВ А.Н., КОСЕНКО И.Д., ГУСЕВА Е.А., ЗУБАВИЧУС Я.В., ДОРОВАТОВСКИЙ П.В., ФИЛИППОВ О.А., ШУБИНА Е.С. // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2017. – № 9. – С. 1563–1568.
24. **Titov A. A.**, Guseva E. A., Filippov O. A., Babakhina G. M., Godovikov I. A., Belkova N. V., Epstein L. M., Shubina E. S. The Role of Weak Interactions in Strong Intermolecular M...Cl Complexes of Coinage Metal Pyrazolates: Spectroscopic and DFT Study // *J. Phys. Chem. A.* – 2016. – T. 120. – C. 7030-7036.
25. Filippov O. A., **Titov A. A.**, Guseva E. A., Loginov D. A., Smol'yakov A. F., Dolgushin F. M., Belkova N. V., Epstein L. M., Shubina E. S. Remarkable Structural and

Electronic Features of the Complex Formed by Trimeric Copper Pyrazolate with Pentaphosphaferrocene // Chem. Eur. J. – 2015. – Т. 21. – С. 13176-13180.

26. Tsupreva V. N., Titov A. A., Filippov O. A., Bilyachenko A. N., Smol'yakov A. F., Dolgushin F. M., Agapkin D. V., Godovikov I. A., Epstein L. M., Shubina E. S. Peculiarities of the Complexation of Copper and Silver Adducts of a 3,5-Bis(trifluoromethyl)pyrazolate Ligand with Organoiron Compounds // Inorganic Chemistry. – 2011. – Vol. 50. – P. 3325-3331.

Научная специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Титова Алексея Александровича соответствует паспорту научной специальности 1.4.1. - «Неорганическая химия», в пунктах:

П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

П.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.

П.3. Химическая связь и строение неорганических соединений.

П.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

П.6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.

П.7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Диссертационная работа Титова Алексея Александровича «Комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолов - синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства» является законченным исследованием и полностью соответствует требованиям положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 в действующей редакции, предъявляемым к научно-квалификационным работам на соискание ученой степени доктора наук, и рекомендуется к защите по специальности 1.4.1. – неорганическая химия на диссертационном совете 01.4.001.91 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума Лаборатории Гидридов металлов, Лаборатории Аллюминий- и борорганических соединений, Лаборатории пи-комплексов переходных металлов и Лаборатории

фотоактивных супрамолекулярных систем с участием членов диссертационного совета ИНЭОС РАН от 15 октября 2024 года.

На заседании присутствовали 23 человека: чл.-корр. РАН, д.х.н. Трифонов А.А. (член совета), д.х.н. Брегадзе В.И. (член совета), д.х.н. Белкова Н.В. (член совета), д.х.н. Брель В.К. (член совета), д.х.н. Волошин Я. З. (член совета) д.х.н. Логинов Д.А. (член совета), д.х.н. Моисеев С.К., к.х.н. Буяновская А.Г., д.х.н. Фёдорова О.А. (член совета), д.х.н. Фёдоров Ю.В., д.х.н. Шубина Е.С. (член совета), д.х.н. Осипов С.Н. (член совета), д.х.н. Любимов С.Е. (член совета), д.х.н. Кочетков К.А. (член совета), д.х.н. Перекалин Д.С., д.х.н. Годовиков И.А., д.х.н. Филиппов А.О., д.х.н. Муратов Д.В., к.х.н. Токарев С.Д., к.х.н. Гулакова Е.Н., к.х.н. Зарубин Д.Н., к.х.н. Гуцул Е.И., к.х.н. Киреев Н.В.

Результаты голосования:

«За» - 23 чел., «Против» - 0 чел., «Воздержались» - 0 чел.

Решение принято единогласно.

Председатель коллоквиума

к.х.н. Гуцул Е.И.

Секретарь коллоквиума

к.х.н. Киреев Н.В.

Подписи к.х.н. Гуцула Е.И. и к.х.н. Киреева Н.В. заверяю.



Ученый секретарь ИНЭОС РАН

к.х.н. Е.Н. Гулакова.