

**«УТВЕРЖДАЮ»**

директор  
государственного  
учреждения науки  
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук,  
чл.-корр. РАН, д.х.н., В.К. Иванов

Федерального  
бюджетного  
Института общей  
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук,

  
  
(подпись)  
«07» ноября 2024 г.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

секции «Неорганическая химия», секции «Координационная химия»

Учёного совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Диссертация «Комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолов - синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства» выполнена в Лаборатории Гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

В период подготовки диссертации в 2011-2024 гг. соискатель Титов Алексей Александрович работал в Лаборатории гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук 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 «Химик» по специальности «Химия». В 2014 г. Титов А.А. окончил аспирантуру ИНЭОС РАН и защитил кандидатскую диссертацию на тему «Комплексообразование тримерных макроциклических пиразолатов серебра(I) и меди(I) с органическими и металлоорганическими основаниями» по специальностям 02.00.08 – «Химия элементоорганических соединений» и 02.00.04 – «Физическая химия».

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

#### **Оценка выполненной соискателем работы.**

Диссертационная работа Титова Алексей Александровича носит фундаментальный характер с перспективой дальнейшего прикладного применения, посвящена синтезу комплексов меди(I) и серебра(I) на основе пиразольных и пиразолатных лигандов с основаниями различной природы, и исследованию их физико-химических, фотофизических и каталитических свойств. Металлы 11 группы с пиразолат-анионом образуют циклические соединения состава, где размер цикла зависит от типа заместителей и атома металла. На основании спектральных и теоретических данных, полученных при изучении комплексообразования трехчленных пиразолатных комплексов Cu(I), Ag(I) с основаниями, содержащими  $\pi$ -электронную систему, кето-группу, пиридин-содержащие производные в растворе, определены условия образования и составы комплексов, центры координации. Установлена структура комплексов в твердом состоянии, а также их фотофизические свойства. На основании полученных данных были предложены пути управления фотофизическими свойствами за счет модификации как пиразольного лиганда, так и дополнительных лигандов (N,P-лигандов), входящих в координационную сферу металла. В экспериментальной части описаны примененные в работе физико-химические методы анализа, а также методики синтеза лигандов и комплексов. Разработанные методики позволили впервые получить ряд новых супрамолекулярных агрегатов на основе циклических пиразолатных комплексов (ЦПК) меди(I) и серебра(I) за счет нековалентных взаимодействий, а так же смешаннолигандных металл-пиразолатных комплексов с производными 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина, монодентантными фосфинами и бисфосфинами.



В работе использовался комплексный подход, который включает широкий набор физико-химических методов исследования межмолекулярных комплексов в растворе (ИК-, УФ-вид и ЯМР спектроскопия, фотолюминесценция) и твердом состоянии (порошковая и монокристаллическая рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия, фотолюминесценция) в сочетании с квантовохимическими расчётами. В случае светоиспускающих комплексов проведено изучение фотолюминесценции в растворе и твердом состоянии, измерены спектры эмиссии и возбуждения, времена жизни возбужденного состояния, квантовые выходы фотолюминесценции. Описание наблюдаемого фотофизического поведения и эффектов комплексообразования проводилось с привлечением теории функционала плотности (DFT), в том числе время-зависимой (TD-DFT). В рамках работы осуществлен детальный анализ литературных источников по вопросам синтеза, структурной информации и физико-химическим свойствам комплексов металлов 11 группы на основе пиразола.

В диссертации Титова Алексея Александрович «Комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолов - синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства» поставлены и решены актуальные задачи современной неорганической химии. Так, был получен широкий ряд новых супрамолекулярных агрегатов на основе ЦПК меди(I) и серебра(I) за счет нековалентных взаимодействий, а так же смешаннолигандных металл-пиразолатных комплексов с производными 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина, монодентантными фосфинами и бисфосфинами. Предложены пути управления фотофизическими свойствами за счет модификации как пиразольного лиганда, так и дополнительных лигандов (N,P-лигандов), входящих в координационную сферу металла или внешних доноров электронной плотности за счет нековалентного связывания.

**Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.**

Личный вклад диссертанта состоял в выборе направления исследования, выборе объектов, постановке задач исследования и разработке подходов к их решению, интерпретации, обобщении полученных результатов и формулировке выводов. Титов А.А. участвовал лично в синтетических и методологических работах, либо в сотрудничестве с коллегами и дипломниками Лаборатории гидридов металлов. Исследования полученных комплексов, спектральные исследования, описанные в диссертации, выполнены лично автором и в сотрудничестве с коллегами-сотрудниками ИНЭОС РАН, ИОХ РАН, ИФХЭ РАН и СПбГУ, ФИАН.

## **Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований, их апробация.**

Достоверность результатов, полученных в результате диссертационного исследования и обоснованность научных положений и выводов, обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса высокоточных физико-химических методов анализа, рентгеновской дифракции и квантово-химических расчетов. По материалам опубликованы 26 статей в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК при Минобрнауки РФ. Результаты работы были представлены и обсуждались в ходе работы ряда профильных научных конференций всероссийского и международного уровня.

## **Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, ценность научных работ соискателя.**

При выполнении диссертационной работы впервые проведено систематическое изучения межмолекулярных комплексов циклических пиразолатов меди(I) и серебра(I) с  $\pi$ -электронными системами и карбонильными соединениями в растворах. Установлены спектральные характеристики, условия образования, составы комплексов, центры координации и термодинамические характеристики. Сформулированы основные принципы формирования нековалентных комплексов циклических пиразолатов меди(I) и серебра (I) с донорами электронной плотности в растворах и кристаллах. Установлено, что при комплексообразовании ЦПК с органическими соединениями (производные 1,1'-бифенила, ароматические халконы) происходит активация триплетной эмиссии. На примере ряда пиразолатных комплексов меди(I) с производными бис(фосфино)метана впервые установлен эффект термически активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ). Впервые было показано, что ЦПК Ag(I) и Cu(I) вступают во взаимодействие с терминальными алкинами в отсутствие основания. Пиразолатные комплексы меди(I) демонстрируют  $\pi$ -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 1*H*-пиразол-пиридинами и фосфорсодержащими лигандами за счет изменения пространственного окружения координационной сферы металла. Увеличение стерической нагруженности не только за счет модификации N<sup>N</sup> 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.

**Ценность научных работ соискателя** состоит в том, что систематическое изучение межмолекулярных комплексов на основе трехъядерных пиразолатов металлов 11 группы позволило установить критерии и принципы их супрамолекулярной организации. Продемонстрирована возможность управления природой светоиспускания как за счет межмолекулярных взаимодействий, так и при координации вспомогательных лигандов. Впервые была показана каталитическая активность пиразолатного комплекса меди(I) в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения в мягких условиях, что послужило толчком для изучения данного класса соединений в других важных процессах. Впервые продемонстрирована термически активированная замедленная флуоресценция, что раскрывает потенциал применения пиразолатных комплексов меди(I) в LED-технологии. Фотолюминесценция полученных соединений и ее возможная настройка за счет комплексообразования могут быть использованы в области материаловедения, фотоники и дизайна оптоэлектронных систем.

**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.

**Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.**

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. – C. 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.**, Смольяков 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 mix-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. – T. 58. – C. 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<sup>I</sup> and Ag<sup>I</sup> 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<sup>I</sup> Complexes with 2,2'-Bipyridine Derivatives Featuring [Ag-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pyrazolate]<sub>4</sub> 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- $\pi$  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. – Т. 120. – С. 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.

Таким образом, диссертация Титова Алексея Александровича является научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи современной неорганической химии – установлены основные принципы формирования супрамолекулярных агрегатов на основе циклических ЦПК меди(I) и серебра(I) за счет нековалентных взаимодействий и показано как структура комплексов на основе ЦПК определяет люминесцентные характеристики. Синтезированы и охарактеризованы смешаннолигандные металл-пиразолатные комплексы с широким рядом азот- и фосфорсодержащими лигандами. Показаны основные принципы управления фотофизическим поведением за счет невалентных взаимодействий, внешних лигандов или модификации пиразола.

Диссертационная работа Титова Алексея Александровича «Комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолов - синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства» на соискание ученой степени доктора химических наук полностью соответствует требованиям, изложенным в 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 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

По результатам заседания секции «Неорганическая химия/Координационная химия» Учёного совета ИОНХ РАН постановили:

1. Утвердить положительное заключение секции «Неорганическая химия» и секции «Координационная химия» по диссертации Титова Алексея Александровича «Комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолов - синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1- Неорганическая химия.
2. Рекомендовать диссертацию «Комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолов - синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства» к защите по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (Химические науки) на диссертационном совете 01.4.001.91.
3. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов (давших на это свое письменное согласие):
  - д. х. н., член-корр. РАН, проф., Карасика Андрея Анатольевича (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»)
  - д. х. н., проф., доктор химических наук, профессор, зав. лаб. Кеткова Сергея Юлиевича (Лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук)
  - д. х. н., член-корр. РАН, доцент, г.н.с. Конченко Сергея Николаевича (Лаборатория химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук)
5. Рекомендовать в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, предоставившую на это письменное согласие.

Заключение принято на расширенном заседании секций «Неорганическая химия» и секции «Координационная химия» учёного совета ИОНХ РАН 06 ноября 2024 г.



(протокол № 4/8). Присутствовало на заседании 37 человек, в том числе: членов секции «Неорганическая химия/Координационная химия»- 16, докторов химических наук – 20, кандидатов химических наук – 14.

Результаты голосования: «за» - 16 человек, «против» - 0 человек, «воздержалось» - 0 человек.

Решение принято единогласно.

Председатель секции «Неорганическая химия» Ученого совета ИОНХ РАН, чл.-корр.  
РАН



Жижин К.Ю.

Председатель секции «Координационная химия» Ученого совета ИОНХ РАН, академик  
РАН



Еременко И.Л.

Учёный секретарь секции «Неорганическая химия» Ученого совета ИОНХ РАН, к.х.н.



Симоненко Н.П.

Учёный секретарь секции «Координационная химия» Ученого совета ИОНХ РАН, к.х.н.



Николаевский С.А.