

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Демьянова Яна Владиславовича**  
**на тему: «Новые люминесцентные комплексы меди(I) на основе**  
**арсиновых лигандов»**  
**по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия»**

Одним из актуальных и интенсивно развивающихся направлений в области координационной химии является получение координационных соединений с хорошими люминесцентными свойствами, позволяющими создавать на их основе высокоэффективные эмиссионные материалы для светодиодов и сцинтилляторов. Типичный пример таких соединений – комплексы меди(I), которые отличаются более низкой стоимостью по сравнению с комплексами, содержащими платиновые металлы, яркой фосфоресценцией и термически-активированной замедленной флуоресценцией. Структурное разнообразие и, соответственно, люминесцентные свойства таких комплексов, однако, в значительной степени ограничены использованием азот- и фосфорсодержащих лигандов, тогда как переход к их аналогам с более «тяжелыми» атомами пниктогена, например, арсином, может позволить добиться лучших фотофизических характеристик за счет большего спин-орбитального взаимодействия. В связи с этим диссертационная работа Демьянова Я.В., выполненная в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, посвященная получению и изучению люминесцентных свойств новых комплексов меди(I) с арсиновыми лигандами, является, без сомнения, актуальной.

Диссертационная работа изложена на 131 странице, включает 40 таблиц, 43 рисунка и 39 схем и состоит из оглавления, списка сокращений, введения,

обзора литературы, экспериментальной части, главы «Результаты и обсуждение», заключения, выводов и списка цитируемой литературы (188 ссылок).

Во *введении* обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту, показана научная новизна проведенных исследований и очерчена их практическая значимость, описан личный вклад соискателя и приведены сведения об апробации работы.

*Литературный обзор* состоит из трех основных разделов, обобщающих данные о люминесцентных комплексах меди(I) с пниктиновыми лигандами. В первой части обзора рассмотрены различные структурные типы таких комплексов, в которых в качестве атома пниктогена выступает фосфор, от моноядерных до координационных полимеров. Особое внимание автор уделяет взаимосвязям их фотофизических свойств с природой лиганда и заместителей в нем, природой со-лиганда и противоиона, а также структурой комплексов. Вторая и третья части посвящены детальному описанию аналогичных, но намного более редко встречающихся комплексов меди(I) с арсиновыми и стибинными лигандами, люминесцентные свойства некоторых из которых до сих пор не описаны в литературе. В заключении автор еще раз отмечает, насколько хорошо изучена фотолюминесценция комплексов меди(I) с фосфорсодержащими лигандами (свыше 100 работ) по сравнению с их более «тяжелыми» аналогами – арсинами (~9 статей) и стибинами (2 статьи!), в первую очередь, из-за ограниченной доступности таких лигандов.

Подобный обзор литературы, который дает представление о современном уровне рассматриваемых проблем и соответствует теме диссертационной работы, позволил автору определить наиболее актуальное направление развития собственных исследований, сформулировать цели и

задачи работы и оценить полученные результаты на фоне общего состояния проблемы.

Вторая глава представляет собой *Экспериментальную часть*, в которой изложены особенности всех проведенных экспериментов, описаны синтетические подходы, использованные для получения рассмотренных в диссертации комплексов, и методы их характеристики.

Глава *«Результаты и обсуждение»* состоит из трех основных логически завершенных разделов, в первом из которых рассмотрены молекулярные комплексы и координационные полимеры меди(I) с трис(арил)арсинами. При использовании различных трис(арил)арсинов автору удалось получить первые кубановые  $Cu_4I_4$  комплексы, содержащие один координационно-ненасыщенный ион меди или ион меди, координированный к со-лиганду, и изучить их эмиссионные свойства (включая механизм эмиссии) при различных температурах. Кроме того, на примере одного из таких комплексов автором продемонстрирована возможность их практического применения в качестве материалов для светоизлучающих устройств с УФ-накачкой, а также для обнаружения и визуализации рентгеновского излучения с пределом обнаружения на два порядка ниже мощности дозы, требуемой в настоящее время для медицинской рентгенодиагностики. Выбор в качестве со-лиганда 4,4'-бипиридина и пиразина позволил автору получить 1D-координационные полимеры, эмиссия которых обусловлена «смещением» фосфоресценции и термически активированной замедленной флуоресценции аналогично ранее описанным комплексам меди(I), также содержащим фрагмент  $[Cu_2X_2]$ .

Второй раздел главы *«Результаты и обсуждение»* посвящен изучению биядерных комплексов меди(I) с бис(2-пиридил)фениларсином, координационные соединения которого в литературе ранее описаны не были. Проведенные для них квантовохимические расчеты и спектральные исследования подтвердили наличие у них высокоэффективного спин-

орбитального взаимодействия, величина которого (при удовлетворительном согласовании расчетных и экспериментальных данных) зависит от природы атома галогена, координированного к ионам меди(I) (хлор, бром или йод), как и соотношение вкладов фосфоресценции и термически активированной замедленной флуоресценции в общую эмиссию комплексов с бис(2-пиридил)фениларсином. Сопоставление фотофизических характеристик таких комплексов с ранее описанными их изоструктурными фосфиновыми аналогами позволило продемонстрировать «эффект тяжелого атома галогена», приводящий к заметному увеличению скорости фосфоресценции.

В заключительном, третьем разделе главы «*Результаты и обсуждение*» рассмотрено влияние атома галогена на структуру и фотофизические свойства комплексов меди(I) с трис(2-пиридил)арсином, которое, в частности, приводит к получению из иодида меди моноядерного и биядерного комплексов. Квантовохимические расчеты и анализ спектров эмиссии также подтвердили наличие у них высокоэффективного спин-орбитального взаимодействия и термически-активированной замедленной флуоресценции при комнатной температуре.

Таким образом, результаты, полученные диссертантом, важны для дальнейшего развития в области координационной химии соединений меди(I) и создания на их основе новых эмиссионных материалов, что демонстрирует **научную новизну и оригинальность** диссертационного исследования.

**Практическую значимость** представляют полученные в ходе работы новые классы люминесцентных соединений, свойства которых позволят их использовать в качестве материалов светодиодов и сцинтилляторов для рентгеновской визуализации.

**Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов** не вызывает сомнений. Очевидно, что автором

проделана очень объемная аналитическая работа, потребовавшая высокой квалификации, глубокой предварительной теоретической проработки и знания ряда современных подходов рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР, термогравиметрического анализа, спектроскопии люминесценции и квантовой химии.

Диссертационная работа не имеет существенных недостатков, которые могли бы препятствовать ее успешной защите. Однако, разумеется, по ней можно сделать несколько замечаний, в основном носящих дискуссионный характер:

1. Как заявлено автором в начале *Литературного обзора*, описание люминесцентных комплексов меди(I) выстроено таким образом, что сначала обсуждаются мооядерные комплексы, потом биядерные и т.д. Однако основная часть подраздела «*Координационные полимеры (КП) Cu(I)*» посвящена описанию биядерных комплексов, тогда как в подразделе «*Четырёхъядерные комплексы Cu(I)*», наоборот, встречаются примеры координационных полимеров, что затрудняет восприятие материала.
2. Также затрудняет восприятие материала в *Литературном обзоре* использование автором нумерации соединений из оригинальных источников, из-за чего одному и тому же номеру соответствуют разные комплексы, и отсутствие нумерации, приведенной в тексте *Литературном обзоре*, на некоторых рисунках, например, на Рисунке 1.
3. При описании комплексов меди(I) в *Литературном обзоре* автор уделяет особое внимание обнаруженным ранее корреляциям фотофизических свойств с природой противоиона или заместителей в лиганде, однако в заключении данного раздела им не сделано попыток эти корреляции систематизировать, что могло бы упростить понимание аналогичных зависимостей в разделе *Результаты и обсуждение*.
4. В *Экспериментальной части* указано, что «для сильно разупорядоченных фрагментов применялась процедура PLATON/SQUEEZE».

О каких фрагментах идет речь? Если о фрагментах лигандов, то такую процедуру применять нельзя. Автору стоило бы прояснить этот вопрос.

5. В *Экспериментальной части* почему-то отсутствует информация о процедуре проведения квантовохимических расчетов, результаты которых обсуждаются в диссертации.

6. В диссертации отсутствует стандартная таблица с параметрами рентгенодифракционных экспериментов, подтверждающая качество полученных структурных данных.

7. На стр. 80 диссертации указано, что «*комплексы 1–4 фактически создают новый подкласс в большом семействе кубановых [Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>] комплексов, поскольку подобные примеры с некоординированным атомом Си (как в комплексе 1), либо с разными типами лигандов (как в соединениях 2–4) крайне редки либо отсутствуют вовсе*». Автору стоило бы определиться, такие примеры в литературе отсутствуют или же редко, но встречаются, так как два эти утверждения противоречат друг другу (по крайней мере в том виде, как они сформулированы в диссертации).

8. На стр. 80 автор также отмечает, что «*с трис(*p*-толил)арсином – (*p*-Tol)<sub>3</sub>As получается комплекс аналогичного состава (был получен нами по реакции эквимольных количеств CuI и (*p*-Tol)<sub>3</sub>As в EtCN независимо от исследований группы К. Нака [149])*». Однако данный комплекс больше нигде в диссертации не обсуждается и описание его синтеза в *Экспериментальной части* отсутствует.

9. Некоторые из полученных автором комплексов содержат молекулы растворителей. По данным ТГА они теряют их при заметно более низких температурах, чем происходит разложение. Изучал ли автор фотофизические свойства таких комплексов после потери ими растворителя? Это позволило бы автору подтвердить высказанное на стр. 95 предположение о том, что «*более низкий квантовый выход у КП 7-MeCN, по-видимому, связан с*

процессами безызлучательной релаксации ввиду присутствия в структуре сольватных молекул  $MeCN$ ».

10. На стр. 81 указано, что «расстояния  $Cu \cdots Cu$  в кубановых фрагментах находятся в диапазоне 2.70–2.99 Å, что меньше, либо превышает сумму Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов меди (2.80 Å) [72], указывая на возможные металлофильные взаимодействия». Каким образом превышение суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов может указывать на наличие металлофильных взаимодействий? Кроме того, автор уделяет большое внимание таким расстояниям и для остальных полученных им комплексов. Объясняют ли они каким-либо образом различия или, наоборот, сходства фотофизических свойств таких комплексов? Какие данные подтверждают наличие металлофильных взаимодействий кроме приведенных расстояний, которых для такого вывода недостаточно?

11. В диссертации не приведены погрешности измерения некоторых обсуждаемых геометрических параметров полученных соединений, таких как расстояния  $Cu \cdots Cu$ , некоторые углы и межатомные расстояния для межмолекулярных взаимодействий, по данным РСА.

12. Обсуждение кристаллической упаковки полученных автором соединений во всех случаях ограничивается указанием одного или двух типов контактов (тогда как остальные, несомненно присутствующие в кристаллах, игнорируются) с указанием некоторых расстояний (которые в некоторых случаях не приводятся вовсе), например,  $C_{Me}-H \cdots C_{Ag}$  (2.877 Å) и  $C-H \cdots \pi$  (2.905 Å). Каким расстоянием: « $H \cdots$ центроид» или, как иногда приводят из-за стандартной процедуры локализации атомов водорода  $H(C)$  на основе геометрических критериев (т.е. с фиксированным расстоянием  $C-H$ ), « $C \cdots$ центроид» – соответствуют приведенные в скобках значения? Чем отличаются контакты  $C-H \cdots C_{Ag}$  и  $C-H \cdots \pi$ , которые выделены в отдельные типы?

13. Атомы на рисунках молекулярных структур, полученных по данным РСА, принято изображать в виде тепловых эллипсоидов, что позволяет оценить качество таких данных.
14. На стр. 83 указано, что «недооценку значения ширины запрещенной зоны ... можно объяснить ошибкой делокализации, которая является общей проблемой функционала GGA-PBE». По какой причине был выбран данный метод расчета? Стоит отметить, что в других подразделах *Результатов и обсуждения* выбор метода/базиса для квантовохимических расчетов также не обоснован. Автору стоит добавить соответствующее разъяснение.
15. На стр. 88 автор обращает отдельное внимание на то, что «координаты цветности CIE 1931 результирующего света (0.32; 0.33) соответствует белому цвету с температурой 6100 K». Почему этот факт является примечательным?
16. В подразделе 3.1.1 диссертации также не хватает попытки корреляции наблюдаемых фотофизических свойств с природой заместителей в лиганде по примеру других комплексов, описанных в *Литературном обзоре*.
17. При описании стекинг-взаимодействий (более корректный термин, чем используемый автором « $\pi$ - $\pi$ -стэкинг взаимодействий») автор не приводит важный параметр таких взаимодействий, а именно, угол между плоскостями взаимодействующих ароматических колец.
18. Чем может быть вызвано наложение профилей эмиссии и возбуждения комплексов **12** и **14** с учетом описанных в *Литературном обзоре* корреляций фотофизических свойств с природой аниона?
19. Разумеется, диссертация также содержит небольшое количество неудачных выражений (например, «атом меди принимает искаженное тетраэдрическое окружение»), а также множество пунктуационных ошибок, связанных, в первую очередь с наличием лишних запятых или, наоборот, их отсутствием.



Указанные недостатки не являются принципиальными и не снижают ценности выполненного научного исследования.

Основные результаты работы отражены в научной печати. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах (включая авторитетный Dalton Trans.), индексируемых в библиографической базе Web of Science и входящих в перечень, рекомендованный ВАК. Результаты работы также широко освещались на российских и международных конференциях.

Личный вклад Демьянова Я.В. в диссертационную работу является определяющим. Автором был проделан значительный объем как теоретической, так и экспериментальной работы, которая позволила ему решить важную научную задачу – создать на основе арсиновых комплексов меди(I) новые высокоэффективные люминесцентные материалы для детектирования рентгеновского излучения и рентгенографии, а также создания светодиодов. Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию, выдержан по форме и объему. Результаты работы могут быть использованы в организациях, в которых проводятся исследования в области люминесценции, в частности, в практике лабораторий Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Института биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН и др.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Демьянова Я.В. отвечает критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено

Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 26.10.2023 г.). Таким образом, соискатель Демьянов Ян Владиславович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия».

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия)

ведущий научный сотрудник,

заведующий лабораторией «Центр исследования строения молекул»

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук

20.03.2024



Нелюбина Юлия Владимировна

119334, г. Москва,

ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

тел.: +7 (499) 135-92-14, e-mail: unelya@ineos.ac.ru

Подпись Нелюбиной Ю.В. заверяю:

Ученый секретарь

Института элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова РАН

Кандидат химических наук

Гулакова Е.Н.

