

«УТВЕРЖДАЮ»

ВрИО директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
«Международный томографический
центр» Сибирского отделения

Российской академии наук,
Сагдеев Дмитрий Ренатович



«25» марта 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Демьянова Яна Владиславовича
«Новые люминесцентные комплексы меди(I) на основе арсиновых лигандов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.1. - Неорганическая химия.

Актуальность темы исследования.

Современную жизнь невозможно представить без материалов, обладающих люминесцентными свойствами, в силу их широко спектра применения: светотехника, электроника, химическая промышленность, медицина. Данный факт требует всё более активного развития химии люминесцентно-активных соединений с целью получения высокоэффективных и экономически выгодных материалов. К таковым относятся люминесцентные комплексы меди(I), интерес к которым с каждым годом растет. В своем большинстве данные комплексы построены с применением N- и P- донорных лигандов в тот время как примеров использования «тяжелых» пниктиновых лигандов несмотря на их потенциальные преимущества, в настоящее время сравнительно мало. В связи с этим, актуальность настоящей работы, целью которой является синтез и исследование новых люминесцентных комплексов Cu(I) на основе арсиновых лигандов, не вызывает сомнений.

Характеристика диссертации. Диссертация изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 43 рисунка, 40 таблиц и 39 схем. Работе имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), обсуждения результатов (Главы 3), заключения, выводов, списка цитированной литературы (188 литературных источника).

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость.

В соответствии с задачами диссертационной работы в литературном обзоре (Глава 1) подробно рассматриваются методы синтеза и свойства люминесцентных комплексов меди(I) с фосфиновыми, арсиновыми и стибинновыми лигандами. Обзор демонстрирует, насколько малоизученными являются люминесцентные комплексы Cu(I) на основе «тяжёлых» пниктиновых лигандов и подчеркивает актуальность настоящей работы.

Глава 2 посвящена экспериментальной работе. Описан синтез и приведены характеристики всех соединений. Данная глава изложена добротнo, подробно описаны методики синтеза, приведена полная паспортизация всех полученных соединений.

Глава 3 «Обсуждение результатов» состоит из 3 разделов. Первый раздел посвящен четырёхъядерным кубановым комплексам Cu(I) на основе трис(арил)арсинов R_3As ($R = Ph, p-An$), а также одномерным координационным полимерам Cu(I), трифениларсина и N^N-дитопных со-лигандов. Описаны синтез, строение и люминесцентные характеристики комплексов, показана возможность их практического применения в качестве сцинтилляторов, люминофоров для создания светодиодов и материалов для рентгенографии. Во втором и третьем разделах приведено исследование комплексов Cu(I) с бис(2-пиридил)фениларсином и трис(2-пиридил)арсином, соответственно. Материал в этой главе хорошо структурирован и иллюстрирован, изложен ясно, проведены квантово-химические расчеты, где это необходимо. Данная глава ясно демонстрирует высокий научный уровень исследования.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Строение полученных соединений подтверждено методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, ¹H и ¹³C ЯМР, а также рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Исследования фотофизических свойств комплексов в твёрдом состоянии проведены методами люминесцентной спектроскопии

Выводы носят конкретный и обобщающий характер, и согласуются с поставленными задачами. Приятной особенностью работы можно выделить хороший слог автора вкупе с тщательной выверенностью текста.

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science и входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, из которых 2 статьи – в международных журналах и 2 – в российском журнале; 5 тезисов докладов на конференциях российского уровня.

Автореферат полностью отражает ключевые моменты диссертации и выполнен согласно требованиям, предъявляемым ВАК.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы также не вызывают сомнений.

Синтезировано новое семейство четырёхядерных кубановых комплексов на основе CuI и трис(арил)арсинов R_3As ($\text{R} = \text{Ph}, p\text{-An}$). Показано, что проведение реакции в нитрилах может приводить к образованию комплексов состава $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{R}_3\text{As})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{EtCN}, i\text{-PrCN}, \text{PhCN}$). В случае с трифениларсином, реакция в среде пропионитрила приводит к комплексу $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_3\text{As})_3]$. Полученные комплексы характеризуются яркой фотолюминесценцией с квантовой эффективностью до 98%, а также способностью проявлять рентгенолюминесценцию со световых выходами до 15000 фотонов/МэВ.

На примере комплекса $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_3\text{As})_3]$ продемонстрирована возможность практического применения полученных соединений в качестве люминофоров для создания светоизлучающих устройств (жёлтых и белых светодиодов), а также в качестве сцинтилляционных материалов для рентгеновской визуализации с очень низким пределом обнаружения (18.1 нГр/с).

Синтезированы одномерные цепочечные координационные полимеры состава $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph}_3\text{As})_2(4,4'\text{-Bipy})]_n$ и $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph}_3\text{As})_2(\text{Pyz})]_n$, обладающие ТАЗФ и фосфоресценцией с квантовыми выходами до 45% и микросекундными значениями времён жизни ФЛ.

Впервые исследованы координационные свойства бис(2-пиридил)фениларсина в реакциях с солями меди(I) и на его основе получена серия галогенидных биядерных комплексов состава $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), а также катионный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$. Полученные соединения при комнатной температуре проявляют одновременно ТАЗФ и фосфоресценцию с квантовыми выходами до 50% и характеризуются короткими временами жизни эмиссии (2–9 мкс).

На основе трис(2-пиридил)арсина синтезированы как скорпионо-подобный комплекс $[\text{Cu}(\text{Py}_3\text{As})\text{I}]$, так и биядерные комплексы $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{As})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), обладающие при комнатной температуре яркой фотолюминесценцией с короткими временами жизни эмиссии (< 2 мкс).

По содержанию рецензируемой работы и представлению материала можно сформулировать ряд вопросов и замечаний.

1. В литературном обзоре сбивает с толку нумерация соединений, которая вместо сквозной часто начинается с единицы, усложняя восприятие материала.
2. В методике синтеза бис(2-пиридил)фениларсина не приводится значение R_f , хотя продукт очищали методом колоночной хроматографии и эти данные ценны для

воспроизведения.

3. Каким требованиям с точки зрения практического применения в контексте настоящей работы должны отвечать комплексы? Чем обусловлен выбор ароматического заместителя в ариларсиновых лигандах, применяемых в данной работе?
4. При синтезе кубановых комплексов использовали ряд нитрилов (EtCN, i-PrCN, PhCN) в качестве растворителей. Почему выбор пал именно на эти растворители? Какие еще растворители можно использовать в этих реакциях?

Диссертация представляет собой выполненную **на высоком уровне научно-квалификационную работу**, в которой предложен и реализован принципиальный переход от фосфора к мышьяку в дизайне люминесцентных комплексов меди(I). Так в данной работе разработаны методы синтеза и исследованы новые комплексы Cu(I) с асиновыми (Ph_3As и $(p\text{-Ap})_3\text{As}$) и As,N-донорными (Py_2AsPh и Py_3As) лигандами. Продемонстрировано, что все полученные комплексные соединения обладают интенсивной ФЛ, обусловленной как фосфоресценцией, так и одновременным проявлением ГАЗФ и фосфоресценции. **Работа вносит весомый вклад в развитие координационной химии Cu(I) с пниктиновыми лигандами и имеет большое значение для разработки новых перспективных эмиссионных материалов.**

Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки): 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. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» и п. 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов».

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Демьянова Яна Владиславовича на тему «Новые люминесцентные комплексы меди(I) на основе асиновых лигандов» по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор Демьянов

Я.В. заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. - Неорганическая химия.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на семинаре №6 от 21.03.2024 лаборатории многоспиновых координационных соединений в ФГБУН Института «Международный томографический центр» СО РАН.

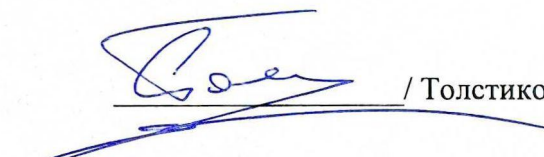
Отзыв составлен кандидатом химических наук (специальность 1.4.3 (02.00.03) – органическая химия), старшим научным сотрудником лаборатории многоспиновых координационных соединений Толстиком Святославом Евгеньевичем.

E-mail: tse@tomo.nsc.ru; тел. (383) 330-81-14, +7 913 907 96 34.

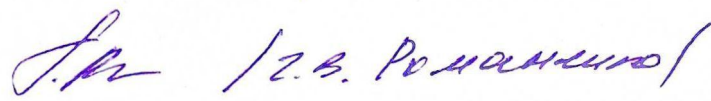
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская 3а. itc@tomo.nsc.ru.
<https://www.tomo.nsc.ru/>

25 марта 2024 г.



 / Толстиков С.Е.

Толстикова С. Е. Толстикова
заверю
Ученый секретарь
МТЦ СО РАН


25.03.2024