

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук **Демьянова Яна Владиславовича** «Новые люминесцентные комплексы меди(I) на основе арсиновых лигандов» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Комиссия диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя – доктора химических наук, доцента **Конченко Сергея Николаевича**, членов комиссии – доктора химических наук, профессора РАН **Дыбцева Данила Николаевича**, доктора химических наук, доцента **Потапова Андрея Сергеевича**, в соответствии с п. 31 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093 (в ред. от 07.06.2021 г.), на основании ознакомления с диссертацией на соискание ученой степени кандидата химических наук **Демьянова Яна Владиславовича** и состоявшегося обсуждения приняла следующее заключение.

1. Соискатель ученой степени кандидата химических наук соответствует требованиям п.п. 2-4 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.02.2013 г. № 842 в ред. от 26.10.2023 г.), необходимым для допуска его диссертации к защите.
2. Диссертация на тему «Новые люминесцентные комплексы меди(I) на основе арсиновых лигандов» в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия, к защите по которой представлена работа.
3. Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 4 статьях, опубликованных **Демьяновым Яном Владиславовичем** в рецензируемых международных журналах, индексируемых в международных информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также в тезисах 5 докладов на российских и международных научных конференциях. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.
4. Оригинальность текста диссертации составляет 87 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, но без ссылок на соавторов, не выявлено. Текст диссертации, представленной в диссертационный совет, идентичен тексту диссертации, размещенному на официальном сайте ИНХ СО РАН.

5. В диссертационной работе описаны способы получения координационных соединений меди(I) с трис(арил)- и (2-пиридил)арсиновыми лигандами. Подробно рассматривается их строение и люминесцентные свойства. Для каждой серии комплексов представлена оптимизированная методика, которая приводит к образованию соединений с высокими выходами.

Систематически исследованы реакции иодида меди(I) с трис(арил)арсинами R_3As ($R = Ph, p-An, p-CF_3Ph$) в среде различных нитрилов ($L = EtCN, i-PrCN, PhCN$) и на этой основе синтезировано новое семейство Cu_4I_4 -кубановых комплексов состава $[Cu_4I_4(Ph_3As)_3]$ и $[Cu_4I_4(R_3As)_3L]$. Все они проявляют яркую фотолюминесценцию с квантовыми выходами до 98 %, а также обладают рентгенолюминесценцией со световыми выходами до 15000 фотонов/МэВ. На примере комплекса $[Cu_4I_4(Ph_3As)_3]$ продемонстрирована возможность практического применения полученных соединений в качестве люминофоров для создания светоизлучающих устройств (желтых и белых светодиодов), а также в качестве сцинтилляционных материалов для рентгеновской визуализации с очень низким пределом обнаружения (18.1 нГр/с).

Изучены реакции иодида меди(I) с трифениларсином и *N,N*-дитопными со-лигандами (4,4'-бипиридин и пиразин), и в результате были синтезированы и структурно охарактеризованы цепочечные координационные полимеры. Установлено, что данные полимеры проявляют одновременно термически-активированную замедленную флуоресценцию (ТАЗФ) и фосфоресценцию, а также характеризуются короткими временами жизни люминесценции (2.3–3.2 мкс).

Синтезирована серия новых галогенидных биядерных комплексов $[Cu_2(Py_2AsPh)_2X_2]$ ($X = Cl, Br, I$), а также катионный комплекс $[Cu_2(Py_2AsPh)_2(MeCN)_2](BF_4)_2$ на основе бис(2-пиридил)фениларсина (Py_2AsPh). Полученные соединения проявляют одновременно ТАЗФ и быструю фосфоресценцию при комнатной температуре с квантовыми выходами до 50 % и временами жизни эмиссии 2–9 мкс. Показано, что замена атома фосфора на мышьяк в ряду изоструктурных комплексов $[Cu_2(Py_2PnPh)_2X_2]$ ($Pn = P$ или As), приводит к существенному увеличению значений излучательных констант скоростей, что связано, по-видимому, с сильным спин-орбитальным взаимодействием с атомами мышьяка.


На основе трис(2-пиридил)арсина получены скорпионато-подобные комплексы $[Cu(Py_3As)I]$ и биядерные $[Cu_2(Py_3As)_2X_2]$ ($X = Br, I$) комплексы, обладающие при комнатной температуре яркой фотолюминесценцией с короткими временами жизни эмиссии (< 2 мкс). Показано, что комплекс $[Cu(Py_3As)I]$ в парах ацетонитрила переходит в соответствующий биядерный комплекс $[Cu_2(Py_3As)_2I_2]$, что сопровождается заметным изменением цвета эмиссии.

Комиссия рекомендует:

1. Принять к защите на диссертационном совете 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук **Демьянова Яна Владиславовича** «Новые люминесцентные комплексы меди(I) на основе арсиновых лигандов».
2. Утвердить официальными оппонентами:
 - **Нелюбину Юлию Владимировну**, доктора химических наук, ФГБУН Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва;
 - **Николаевского Станислава Александровича**, кандидата химических наук, ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва;
3. Утвердить в качестве ведущей организации **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.**



д.х.н., доцент **Конченко Сергей Николаевич**



д.х.н., профессор РАН **Дыбцев Данил Николаевич**



д.х.н., доцент **Потапов Андрей Сергеевич**

Подписи Конченко С.Н.,
Дыбцева Д.Н., Потапова А.С. заверяю
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
д.х.н. Герасько О.А.

7.02.2024

