

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук



д.х.н., профессор РАН  К.А. Брылев

» декабря 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семинара отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Демьянова Яна Владиславовича на тему «Новые люминесцентные комплексы меди(I) на основе арсиновых лигандов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в Лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с октября 2020 г. по настоящее время Демьянов Ян Владиславович обучается в очной аспирантуре и работает младшим научным сотрудником в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН. В 2020 г. окончил ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» по специальности 04.04.01 «Химия».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов и периоде обучения выдана 14 ноября 2023 г. в ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН на основании подлинных протоколов кандидатских экзаменов, хранящихся в архиве института.

Научный руководитель – доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН Артемьев Александр Викторович.

На семинаре отдела присутствовали: 39 сотрудников отдела, в том числе 6 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н. Артемьев А.В., д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н.), 3 доктора наук (д.х.н. Гуцин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 25 кандидатов наук (к.х.н. Баранов А.Ю., к.х.н. Виноградова К.А., к.х.н. Бардин В.А., к.х.н. Баширов Д.А., к.х.н. Давыдова М.П., к.х.н. Демаков П.А., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Кальный Д.Б., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Коновалов Д.И., к.х.н. Коваленко К.А., к.х.н. Коренев В.С., к.х.н. Лаппи Т.И., к.х.н. Лысова А.А., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Руднева Ю.В., к.х.н. Поповецкий П.С., к.х.н. Пушкаревский

Н.А., к.х.н. Самсоненко Д.Г., к.х.н. Савков Б.Ю., к.х.н. Харламова В.Ю., к.х.н. Садыков Е.Х., к.х.н. Улантиков А.А.).

Слушали: доклад соискателя Демьянова Яна Владиславовича по диссертационной работе «Новые люминесцентные комплексы меди(I) на основе арсиновых лигандов».

Рецензент – доктор химических наук, профессор, заведующий Лабораторией химии комплексных соединений ИНХ СО РАН Гушин Артем Леонидович.

Вопросы задавали: **д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н.** (Когда планировали эксперименты, то брали соотношение 1:1? У структуры, нарисованной слева на слайде 19, есть два независимых азота, не пытались дополнительно «посадить» туда ещё один или два эквивалента бромида меди? Не пытались ли в скорпионатном комплексе менять иод на другие лиганды, например, роданид-, цианид-, азид-анионы?); **д.х.н., профессор Корнев С.В.** (Не пробовали взять избыток иодида меди в реакции на слайде 19? Короткие времена жизни эмиссии и большие значения излучательных констант скоростей, как связаны и почему важны? Чем хорош высокий квантовый выход для практического использования?); **д.х.н. Шестопалов М.А.** (Можно ли назвать ваш светодиод «классическим» светодиодом? Что такое ТАЗФ+фосфоресценция? Почему одно время жизни эмиссии? Что сделали конкретно вы в своей работе, а что не вы?); **к.х.н. Пушкаревский Н.А.** (Насколько эффективно преобразование УФ-света в видимый? Сравнивали ли значения яркости для ваших светодиодов с известными значениями?); **к.х.н. Кальный Д.Б.** (Размерность дозы излучения на слайде 12? Что такое «грей»? Какие варианты кроме линейной зависимости могут быть? Почему излучательные константы скоростей для иодидных комплексов сильно отличаются от соответствующих бромидных и хлоридных); **д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н.** (В реакции с трис(п-трифторметилфенил)арсином не удалось получить кристаллы? Есть ли сольватные молекулы у скорпионатного комплекса?); **д.х.н., профессор РАН Брылев К.А.** (В подписи к схеме на слайде 6, это дефис?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Новые люминесцентные комплексы меди(I) на основе арсиновых лигандов» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Демьянова Я.В. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2020 по 2023 гг. в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе». Кроме того, часть работы проводилась в рамках проекта РНФ № 21-73-10110. Результаты исследования были отмечены премией им. академика А.В. Николаева за успехи в научной работе.

Личный вклад автора. Автор самостоятельно синтезировал исходные соединения, необходимые для получения лигандов (где возникала необходимость), сами лиганды, а так же комплексные соединения, подбирая условия для выращивания монокристаллов, проводил подготовку образцов для физико-химических методов анализа. Диссертантом самостоятельно проводился анализ и интерпретация структурных и физико-химических данных полученных соединений, а расчётных и спектральных данных – совместно с научным руководителем и соавторами работ. Непосредственно автором был проанализирован большой объём литературных данных по теме диссертации. Совместно с

научным руководителем проводились планирование работы и постановка задач, а также подготовка статей и докладов.

Актуальность темы исследования. Последние два десятилетия интенсивно ведётся поиск и разработка методов синтеза координационных соединений, обладающих хорошими люминесцентными свойствами. Повышенный интерес к этим соединениям обусловлен широким спектром областей их применения – от создания материалов эмиссионного слоя OLED-устройств и сцинтилляторов до детектирования загрязняющих веществ и агентов для биоимиджинга.

Немало работ в этом направлении посвящено координационным соединениям металлов подгруппы меди (далее – $^{11}\text{M}(\text{I})$), которые в последнее время рассматриваются как достойная альтернатива дорогостоящим люминофорам на основе комплексов $\text{Ir}(\text{III})$, $\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Ru}(\text{II})$ и $\text{Re}(\text{I})$. Среди комплексов $^{11}\text{M}(\text{I})$, наиболее хорошо и полно изучены люминесцентные свойства у соединений $\text{Cu}(\text{I})$, что связано как с наблюдаемой яркой фосфоресценцией, обусловленной эффективным переносом заряда металл-лиганд, так и с возможностью проявления термически-активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ) – чрезвычайно востребованной для OLED-технологий. Кроме того, комплексные соединения $\text{Cu}(\text{I})$ способны к проявлению так называемой «stimuli-responsive» люминесценции, чувствительной к внешним физическим и химическим воздействиям, приводящим к существенному изменению фотофизических характеристик, что делает их привлекательными кандидатами для создания «умных» материалов.

Традиционно, в качестве стабилизирующих лигандов в люминесцентных комплексах $\text{Cu}(\text{I})$ выступают N- и P-донорные лиганды, позволяющие синтезировать разнообразные гомо- и гетеролептические комплексы. В то же время, более «тяжёлые» пниктиновые (As- или Sb-) лиганды малоисследованы, несмотря на их потенциальные преимущества, связанные в первую очередь с увеличением излучательных констант скоростей, за счёт большего спин-орбитального взаимодействия тяжёлого атома пниктогена.

Таким образом, синтез и исследование новых люминесцентных комплексов $\text{Cu}(\text{I})$ на основе арсиновых лигандов представляются актуальными задачами современной координационной химии и фотофизики.

Научная новизна. На основе иодида меди(I) и трис(арил)арсинов R_3As ($\text{R} = \text{Ph}$, *p*-An) синтезировано новое семейство четырёхъядерных кубановых комплексов $\text{Cu}(\text{I})$. Показано, что проведение реакции в соответствующих нитрилах ($\text{L} = \text{EtCN}$, *i*-PrCN, PhCN) может приводить к координации одной из молекул нитрила к атому меди и образованию комплексов состава $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{R}_3\text{As})_3\text{L}]$. В случае с трифениларсином, реакция в пропионитриле позволяет получить комплекс состава $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_3\text{As})_3]$. Полученные комплексы характеризуются яркой фотолюминесценцией с квантовой эффективностью до 98%, а также способностью проявлять рентген-индуцированную люминесценцию.

Были 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 малыми 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 $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{X}_2]$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I и катионный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$. Полученные соединения проявляют одновременно ТАЗФ и фосфоресценцию при комнатной температуре с квантовыми выходами до 50% и характеризуются короткими временами жизни эмиссии 2–9 мкс.

На основе трис(2-пиридил)арсина синтезированы как скорпионо-подобный моноядерный комплекс меди(I) состава $[\text{Cu}(\text{Py}_3\text{As})\text{I}]$, так и биядерные комплексы $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{As})_2\text{X}_2]$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$. Впервые показано, что моноядерный комплекс в парах ацетонитрила переходит в соответствующий биядерный иодидный комплекс. Синтезированные соединения демонстрируют малые времена жизни эмиссии (до 2 нс), что, по-видимому, обусловлено большим COV атомов мышьяка.

Теоретическая и практическая значимость работы. Синтез и изучение новых комплексных соединений Cu(I) на основе как малоисследованных (2-пиридил)арсиновых лигандов, так и известных трис(арил)арсинов, вносит существенный вклад в координационную химию As- и As,N-донорных лигандов. Предложенные в работе методы синтеза, а также данные по фотолюминесценции комплексов при различных температурах – обеспечивают дальнейший прогресс в дизайне новых высокоэффективных люминофоров. На примере комплекса $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_3\text{As})_3]$ продемонстрирована возможность практического применения полученных соединений в качестве сцинтилляционных материалов для рентгеновской визуализации, а также в качестве люминофоров для создания на их основе светодиодов. Важным аспектом проделанной работы является сравнение фотофизических характеристик в ряду изоструктурных соединений с фосфиновыми аналогами. Так, на примере линейки галогенидных комплексов Cu(I) с бис(2-пиридил)фениларсином $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{X}_2]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ показано, что при замене атома фосфора на более «тяжёлый» мышьяк – наблюдается существенное сокращение времён жизни ФЛ, связанное с увеличением спин-орбитального эффекта атомов мышьяка. Структурные данные описанных соединений, добавлены в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для мировой научной общественности.

Методология и методы диссертационного исследования. Работа выполнена в области координационной химии и фотофизики. Основная её часть посвящена синтезу лигандов и комплексных соединений на их основе. Последние были в большинстве своём структурно-охарактеризованы методами РСА, ИК и ЯМР спектроскопии. Подтверждение фазовой чистоты и состава всех синтезированных соединений проводились с использованием рентгенофазового (РФА) и элементного (С, Н, N) анализа. Термическая устойчивость комплексов была исследована с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). Для изучения фотолюминесценции твёрдых образцов полученных соединений были записаны спектры эмиссии и возбуждения (в том числе при различных температурах), квантовые выходы люминесценции, а также времена жизни эмиссии, в некоторых случаях записывались температурные зависимости времён жизни ФЛ. Для исследования электронной структуры синтезированных соединений в основном и возбуждённых состояниях проводились квантово-химические DFT и TD-DFT расчёты на уровнях теории B3LYP/ma-ZORA-TZ2P и PBE0/def2TZVP.

Положения, выносимые на защиту:

- методы синтеза новых координационных соединений меди(I) с трис(арил)- и (2-пиридил)арсинами;
- данные о молекулярных структурах полученных соединений;
- результаты исследования фотофизических свойств комплексов в твёрдом состоянии методами люминесцентной спектроскопии.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность результатов исследований обеспечивается комплексом физико-химических методов анализа. Все результаты воспроизводимы и согласуются между собой. Результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, что говорит о признании их достоверности научным сообществом.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. 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».

Полнота опубликования результатов

По теме диссертации было опубликовано 4 статей 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. В материалах международных и российских конференций опубликованы тезисы 5 докладов.

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Artem'ev A. V., Demyanov Y. V., Rakhmanova M. I., Bagryanskaya I. Y. Pyridylarsine-based Cu(I) complexes showing TADF mixed with fast phosphorescence: a speeding-up emission rate using arsine ligands // Dalton Trans. – 2022. – V. 51. – N. 3. – P. 1048–1055.
2. Demyanov Y. V., Sadykov E. H., Rakhmanova M. I., Novikov A. S., Bagryanskaya I. Y., Artem'ev A. V. Tris(2-Pyridyl)arsine as a New Platform for Design of Luminescent Cu(I) and Ag(I) Complexes // Molecules – 2022. – V. 27. – N. 18. – P. 6059.
3. Demyanov Y. V., Rakhmanova M. I., Bagryanskaya I. Y., Artem'ev A. V. 1D Cu(I) coordination polymers based on triphenylarsine and N,N'-ditopic co-ligands: synthesis, crystal structure and TADF properties // Mendeleev Commun. – 2022. – V. 32. – N. 5. – P. 649–651.
4. Demyanov Y. V., Rakhmanova M. I., Bagryanskaya I. Y., Artem'ev A. V. Cu₄I₄-cubane cluster based on tris(*p*-anisyl)arsine: synthesis, crystal structure and photophysical properties // Mendeleev Commun. – 2023. – V. 33. – N. 4. – P. 484–486.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Демьянов Я.В. Люминесцентные комплексы меди(I) на основе арсиновых лигандов // XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 17–20 мая, 2021 г., г. Томск, с. 49–50.
2. Демьянов Я.В., Артемьев А.В. Люминесцентные комплексы Cu(I) и Ag(I) на основе трис(2-пиридил)арсина // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 5–8 апреля 2022 г., г. Москва, с. 27.
3. Демьянов Я.В., Артемьев А.В. Люминесцентные координационные полимеры на основе CuI, трифениларсина и N,N'-дитопных лигандов // VI Школа-конференция

молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022, 27–30 сентября 2022 г., г. Новосибирск, с. 123.

4. Демьянов Я.В., Артемьев А.В. Биядерные комплексы меди(I) на основе бис(2-пиридил)фениларсина: синтез и фотолюминесцентные свойства // XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 4–7 апреля 2023 г., г. Москва, с. 185.
5. Демьянов Я.В., Артемьев А.В. Cu_4I_4 -кубановые комплексы на основе трис(арил)арсинов: синтез, люминесцентные свойства и перспективы практического применения // Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый памяти д.х.н., профессора Станислава Васильевича Борисова, 25–26 декабря 2023 г., г. Новосибирск, с. 15.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Я.В. Демьянова. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Ценность научных работ соискателя ученой степени заключается в том, что в них представлены результаты комплексного исследования, посвящённого синтезу новых комплексов меди(I) на основе трис(арил)- и (2-пиридил)арсинов, а также изучению их люминесцентных и физико-химических свойств. Кроме того, ценность обусловлена тем, что ряд соединений обладают отличными фотофизическими характеристиками. Значимость подтверждается публикациями в международных журналах, рецензируемых в базах данных Scopus, Web of Science, а также цитированием в научных работах международным научным сообществом.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Демьянов Я. В. является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе и владеет навыками экспериментальной работы. Демьянов Я. В. способен самостоятельно формулировать задачи исследования и находить пути их решения, обладает высокой самостоятельностью, дисциплинированностью, работоспособностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Демьяновым Я. В., не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

В обсуждении работы выступили: научный руководитель д.х.н. Артемьев А. В., рецензент д.х.н. Гуцин А. Л., д.х.н. Конченко С. Н., д.х.н., профессор РАН Соколов М. Н., д.х.н. Шестопапов М. А.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Демьянова Яна Владиславовича является полноценным исследованием, выполненным на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. В ходе работы получен ряд новых комплексных соединений меди(I), а также подробно изучены их фотофизические свойства. Соискатель самостоятельно выполнил всю синтетическую часть работы, а также занимался обработкой данных и интерпретацией результатов, полученных широким набором физико-химических методов. Диссертация содержит достаточный объем материала и посвящена синтезу и исследованию комплексов меди(I) с арсиновыми лигандами.

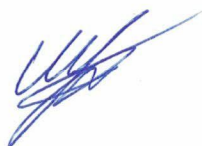
Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

В качестве замечания высказано пожелание скорректировать доклад, поскольку часть иллюстраций и надписей приведена на английском языке.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «**Новые люминесцентные комплексы меди(II) на основе арсиновых лигандов**» ДЕМЬЯНОВА ЯНА ВЛАДИСЛАВОВИЧА рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 39 человек. Результаты голосования «за» – 39 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 298 от 22 декабря 2023 г.

Председатель семинара
г.н.с. Лаборатории биоактивных
неорганических соединений
д.х.н.



Михаил Александрович Шестопалов

Секретарь семинара
с.н.с. Лаборатории химии комплексных
соединений
к.х.н.



Евгения Васильевна Макотченко