

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии имени А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО России
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Берёзина Алексея Сергеевича**
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 19 апреля 2018 года №7

О присуждении *Берёзину Алексею Сергеевичу*, гражданину Российской Федерации ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Влияние условий кристаллизации и внешних воздействий на структуру, магнитные и оптические свойства комплексных соединений Cu, Ni, Zn, Mn, Al, Ga с азотсодержащими гетероциклическими лигандами» в виде рукописи по специальности 02.00.04 – физическая химия (физико-математические науки) принята к защите *14 февраля 2018 г., протокол № 3* диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), ФАНО (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк).

Соискатель Берёзин Алексей Сергеевич, 1991 года рождения, в 2014 году окончил ФГБОУ ВПО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности – физика. В период с 2014 по настоящее время обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. На момент защиты диссертации работает младшим научным сотрудником в лаборатории физико-химических методов исследования газовых сред ИНХ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории физико-химических методов исследования газовых сред в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук Надолинный Владимир Акимович, работает в лаборатории физико-химических методов исследования газовых сред ИНХ СО РАН в должности главного научного сотрудника.

Официальные оппоненты:

– *Багрянская Елена Григорьевна*, гражданка России, доктор физико-математических наук, профессор, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск;

– *Поздняков Иван Павлович*, гражданин России, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории фотохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения

им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск; дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск, в своем **положительном заключении**, утвержденном директором академиком РАН Овчаренко В.И. и составленным старшим научным сотрудником лаборатории магнитного резонанса к.ф.-м.н. Вебером С.Л. указала, что: «Работа... соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе п. №9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденно-го постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., №842 и другим требованиям ВАК РФ. Автор работы, Берёзин Алексей Сергеевич, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертационную работу А.С. Берёзин одобрен Ученым советом МТЦ СО РАН протокол №4 от 03 апреля 2018г.»

По материалам исследований было опубликовано 7 статей, входящих в перечень изданий, индексируемых в системе Web of Science, из них 6 – в рецензируемых международных изданиях и 1 статья в российском рецензируемом журнале. Общий объём опубликованных работ составляет 53 стр. (3,3 печ. л.), 19 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов; публикаций в электронных научных изданиях нет.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Berezin A.S., Vinogradova K.A., Nadolinny V.A., Sukhikh T.S., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Bushuev M.B. Temperature- and excitation wave-length-dependent emission in a manganese(II) complex // Dalton Trans. – 2018. – V. 47. – P. 1657-1665.**

2. **Basova T., Berezin A, Nadolinny V., Peisert H., Chasse T., Banimuslem H., Hassan A. Formation of ordered films of axially bridged aluminum phthalocyanine [(tBu)₄PcAl]₂O via magnetic field-induced reaction // J. Chem. Phys. – 2013. – V. 139. – P. 204710.**

3. **Berezin A.S., Nadolinny V.A., Lavrenova L.G. Synthesis, structure, and properties of a copper bromide coordination compound with 3-amino-4-ethoxycarbonylpyrazole. nature of the nonresonant and ferromagnetic absorption observed by EPR // J. Supercond. Nov. Magn. – 2015. – V. 28. – P. 1007-1011.**

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 8 отзывов. Все отзывы положительные, 7 – с замечаниями, 1 – без замечаний. Отзывы поступили от:

д.х.н., профессора Плюснина В.Ф., заведующего лабораторией фотохимии ФГБУН Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН (г. Новосибирск); *д.ф.-м.н., профессора Дзюбы С.А.*, заведующего лабораторией химии и физики свободных радикалов ФГБУН Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН (г. Новосибирск); *к.ф.-м.н. Стася Д.В.*, старшего научного сотрудника лаборатории быстропротекающих процессов ФГБУН Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН (г. Новосибирск); *д.ф.-м.н. Домрачевой Н.Е.*, ведущего научного сотрудника

лаборатории молекулярной радиоспектроскопии Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН (г. Казань); *к.ф.-м.н., Уварова М.Н.*, научного сотрудника лаборатории химии и физики свободных радикалов ФГБУН Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН (г. Новосибирск); *к.ф.-м.н., доцента Орлинского С.Б.*, руководителя отдела ЦКП ЭПР ФГАОУ ВПО Казанского (Приволжского) федерального университета (г. Казань); *к.ф.-м.н. Насибулова Е.А.*, младшего научного сотрудника группы спиновой динамики ФГБУН Международного томографического центра СО РАН (г. Новосибирск); *к.ф.-м.н. Шерина П.С.*, научного сотрудника группы протеомики и метаболомики ФГБУН Международного томографического центра СО РАН (г. Новосибирск).

Большинство замечаний к автореферату носят уточняющий характер и посвящены методологии спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в определении структуры и зарядового состояния магнитных центров в комплексных соединениях, фотолюминесценции (ФЛ) в определении механизмов процессов релаксации; отмечается научная значимость проведенных исследований и значительный объем проведённой работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа А.С. Берёзина **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а её автор А.С. Берёзин заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов как в области общих вопросов применения различных методов ЭПР и фотолюминесценции, так и конкретной осведомленностью в исследовании комплексных соединений методами ЭПР и фотолюминесценции. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- *установлено* влияние давления, температуры, сольватации и магнитного поля на кристаллизацию и свойства комплексных соединений бромида меди(II) и хлорида никеля(II) с 3-амино-4-этоксикарбонил пиразолом (L^1);
- *показано*, что процесс образования μ -оксо-димеров соединений фталоцианина $[(tBu)_4PcAlCl]$, $[ClAlPc]$ и $[ClGaPc]$ протекает по радикальному механизму;
- *показано*, что при внедрении нового комплексного соединения нитрата меди(II) с 2-(N-ацетиламино)-6-метил пиридином (L^2) в мезопористые SiO_2 -матрицы первым актом кристаллизации является образование димерных структур с электронным спином $S=1$;
- *установлено*, что внедрение нового комплексного соединения хлорида цинка(II) с L^2 в мезопористые SiO_2 -матрицы приводит к увеличению квантового выхода люминесценции в 3.5 раза;
- *показано*, что особенности температурной зависимости ФЛ нового комплексного соединения хлорида марганца(II) с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-

(пиперидин-1-ил)пиримидином (L^3) и сдвиг максимума ФЛ связаны с изменением параметров потенциальных кривых.

- *впервые* показано одновременное наличие в комплексных соединениях (на примере нового комплекса хлорида цинка(II) с 2-(6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил-пиримидин-4-ил)фенолом (L^4)) двух процессов при фотовозбуждении (внутримолекулярного фотопереноса протона, термически активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ) типа E), протекающих с нарушением правила Каши.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлено, что молекулы воды влияют на состав, строение и магнитные свойства соединений бромиды меди(II) с L^1 . Молекулы воды могут препятствовать полимеризации получаемых комплексных соединений;

- *показано*, что процесс образования μ -оксо-димеров соединений фталоцианина [(tBu)₄PcAlCl], [ClAlPc] и [ClGaPc] протекает по радикальному механизму, что приводит к уменьшению температуры димеризации во внешнем магнитном поле;

- *показано*, что ФЛ нового комплексного соединения хлорида марганца(II) с L^3 обусловлена внутрилигандными π - π^* -и n - π^* -переходами и d - d -переходами, что подтверждается данными квантово-химических расчетов методом DFT.

- *обнаружена* возможность одновременного наблюдения процессов внутримолекулярного фотопереноса протона и ТАЗФ, протекающих с нарушением правила Каши, при фотовозбуждении комплексных соединений, что согласуется с данными квантово-химических расчетов методом DFT.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- *проведенные* исследования влияния содержания воды в этаноле на кристаллизацию полимерных комплексных соединений бромиды меди с азотсодержащими гетероциклическими лигандами показали, что содержание молекул воды в кристаллизационном растворе приводит к образованию трёх новых соединений, структуры которых внесены в базу структурных данных (Cambridge Structural Database).

- *обнаруженный* эффект увеличения квантового выхода люминесценции для комплексных соединений цинка при внедрении их в мезопористые SiO₂-структуры может быть использован для направленного усиления интенсивности люминофоров, используемых в медицине и различных квантовых приложениях.

- *подходы*, разработанные автором при анализе сложных спектров люминесценции, позволяют выделить и диагностировать наличие процессов внутримолекулярного фотопереноса протона и ТАЗФ типа E), протекающих с нарушением правила Каши. Полученные результаты могут быть использованы для дизайна новых органических и металлорганических комплексных соединений для получения оптоэлектронных устройств.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

для получения экспериментальных данных использовался комплекс высокочувствительных спектральных физико-химических методов исследования (ЭПР

и фотолюминесценция); для получения теоретических данных проводились расчёты различными квантово-химическими методами (программа ADF). Полученные различными методами данные согласуются между собой, формируя непротиворечивую картину свойств изучаемых соединений. Апробация результатов диссертационной работы проведена на 19 научных конференциях различного уровня.

Личный вклад соискателя состоит в том, что: он непосредственно участвовал в постановке и решении задач, представленных в диссертации, лично проводил подготовку комплексных соединений и регистрацию спектров ЭПР на приборе Varian E-109 и спектров ФЛ на приборе Fluorolog 3 в ИНХ СО РАН, синтез и рост ряда монокристаллов исследованных соединений. Полученные спектроскопические результаты интерпретировались автором и обсуждались совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.


Диссертационный совет Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН на заседании *19 апреля 2018 г., протокол №7*, пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена задача выявления и количественной характеристики влияния условий кристаллизации и внешних воздействий на структуру, магнитные и оптические свойства комплексных соединений Cu, Ni, Zn, Mn, Al, Ga с азотсодержащими гетероциклическими лигандами, принято решение присудить *Берёзину Алексею Сергеевичу* ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 27 (двадцати семи) человек, из них 14 (четырнадцать) докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 27 (двадцать семь), против присуждения учёной степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
чл.-к. РАН


Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н.


Надолинный Владимир Акимович

19.04.2018 г.