

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ РОГОВОГО МАКСИМА ИГОРЕВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 14 сентября 2022 года № 14

О присуждении Роговому Максиму Игоревичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Люминесцентные комплексы серебра(I) на основе 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорных лигандов» в виде рукописи по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 22.06.2022 г. (протокол заседания № 10) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Роговой Максим Игоревич, 20 февраля 1995 года рождения, в 2018 году окончил федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с августа 2018 г. по июль 2022 г. Роговой Максим Игоревич обучался в очной аспирантуре ИНХ СО РАН, в настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

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

Официальные оппоненты:

Третьяков Евгений Викторович, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук», г. Москва, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией парамагнитных материалов и молекулярных спиновых систем

Кузнецова Ольга Васильевна, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск, старший научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань в своем положительном отзыве, подписанном Черновым Владиславом Моисеевичем, доктором биологических наук, профессором, заместителем директора по научной работе, составленным Мусиной Эльвирой Ильгизовной,

доктором химических наук, доцентом, указала, что диссертационная работа М.И. Рогового на тему «Люминесцентные комплексы серебра(I) на основе 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорных лигандов», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, является законченным фундаментальным научным трудом, который по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор, Роговой Максим Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа Рогового М.И. и отзыв ведущей организации обсуждены на расширенном научном семинаре по направлению «Элементоорганическая и координационная химия» Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (протокол № 3 от 17.08.2022 г.)

Соискатель имеет 10 опубликованных работ, в том числе 7 работ по теме диссертации, опубликованных в рецензируемых научных изданиях. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируются базами данных Web of Science, Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 34 стр. (2,13 печ. л.), личный вклад автора – 1,28 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Rogovoy M. I., Berezin A. S., Samsonenko D. G., Artem'ev A. V. Silver(I)-organic frameworks showing remarkable thermo-, solvato- and vapochromic phosphorescence as well as reversible solvent-driven 3D-to-0D transformations // Inorg. Chem. – 2021. – V. 60. – N. 9. – P. 6680–6687.
2. Artem'ev A. V., Rogovoy M. I., Samsonenko D. G., Rakhmanova M. I. Heterobimetallic Pt^{II}-Ag^I complex supported by diphenyl(2-pyrimidyl)phosphine: Synthesis and thermochromic photoluminescence // Inorg. Chem. Commun. – 2020. – V. 115. – 107862.
3. Rogovoy M. I., Tomilenko A. V., Samsonenko D. G., Nedolya N. A., Rakhmanova M. I., Artem'ev A. V. New silver(I) thiazole-based coordination polymers: structural and photophysical investigation // Mendeleev Commun. – 2020. – V. 30. – N. 6. – P. 728–730.
4. Rogovoy M. I., Frolova T. S., Samsonenko D. G., Berezin A. S., Bagryanskaya I. Y., Nedolya N. A., Artem'ev A. V. 0D to 3D coordination assemblies engineered on silver(I) salts and 2□(alkylsulfanyl)azine ligands: crystal structures, dual luminescence, and cytotoxic activity // Eur. J. Inorg. Chem. – 2020. – V. 2020. – N. 17. – P. 1635–1644.
5. Rogovoy M. I., Berezin A. S., Kozlova Y. N., Samsonenko D. G., Artem'ev A. V. A layered Ag(I)-based coordination polymer showing sky-blue luminescence and antibacterial activity // Inorg. Chem. Commun. – 2019. – V. 108. – 107513.
6. Rogovoy M. I., Samsonenko D. G., Rakhmanova M. I., Artem'ev A. V. Self-assembly of Ag(I)-based complexes and layered coordination polymers bridged by (2-thiazolyl)sulfides // Inorg. Chim. Acta – 2019. – V. 489. – P. 19–26.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **четыре** отзыва. Все отзывы положительные, три отзыва содержат замечания. Отзывы поступили от: **к.х.н. Петровского Станислава Николаевича**, научного сотрудника Института ФГБОУ ВО

«Санкт-Петербургский государственный университет», д.х.н., доцента **Суслова Дмитрия Сергеевича**, профессора кафедры физической и коллоидной химии директора НИИ Нефте- и углехимического синтеза ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», к.х.н. **Мостовича Евгения Алексеевича**, заведующего лабораторией низкоуглеродных химических технологий ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», к.х.н. **Таратайко Андрея Игоревича**, старшего научного сотрудника лаборатории азотистых соединений ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН».

Вопросы и замечания к автореферату носят уточняющий и рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов. В основном они относятся к предпосылкам и идеям проведенных исследований, ряд замечаний относятся к техническим недостаткам автореферата (опечатки, пунктуационные ошибки, неудачно выбранные термины). Рекомендуется дополнить экспериментальные данные расчетами констант нестойкости комплексов и провести термогравиметрический анализ полученных соединений, что может дать дополнительную информацию об их свойствах. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Рогового Максима Игоревича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью данных экспертов в области неорганической, в частности, координационной химии, подтверждается наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций по данной тематике в профильных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

систематически исследовано взаимодействие солей Ag(I) с редкими 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными лигандами и на этой основе синтезирован широкий ряд комплексов и координационных полимеров, для которых выявлены особенности структуры и люминесцентные свойства;

на примере реакции 2-(алкилтио)азинов и -азолов с солями Ag(I) **продемонстрировано** влияние соотношения реагентов, растворителя и стерического объема лигандов на структуру образующихся комплексов и координационных полимеров. Показано, что большинство соединений содержит восьмичленные фрагменты $[\text{Ag}(\overset{\text{S}^{\wedge}\text{N}}{\text{N}^{\wedge}\text{S}})\text{Ag}]$ с коротким контактом $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$, поддерживаемым парой мостиковых 1,3-N,S-донорных лигандов;

показано, что кристаллические образцы комплексов Ag(I) с 1,3-N,S-донорными лигандами характеризуются слабой многополосной люминесценцией, обусловленной проявлением внутрелигандной флуоресценции и фосфоресценции.

выявлено, что металл-органические координационные полимеры на основе дифенил(2-пиразил)- и дифенил(2-пиримидил)фосфина, проявляющие интенсивную желто-зеленую фосфоресценцию, также отличаются выраженным термо- и вапохромизмом люминесценции, сопровождающимся усилением и изменением цвета эмиссии;

на основе дифенил(2-пиразил)- и дифенил(2-пиримидил)фосфинов **синтезированы** различные гомо- и гетерометаллические кластеры, а также координационные полимеры различной мерности. Для большинства из них обнаружен характерный фрагмент $[\text{Ag}(\overset{\text{P}^{\wedge}\text{N}}{\text{N}^{\wedge}\text{P}})\text{M}]$, содержащий металлофильные взаимодействия $\text{Ag}\cdots\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ag}^{\text{I}}, \text{Pt}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}$); **показано**, что соли Ag(I) со слабо-координирующими противоионами (ClO_4^- , BF_4^- , TfO^-)

наиболее предпочтительны для дизайна ярко люминесцирующих комплексов Ag(I) на основе указанных фосфинов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получены примеры фосфиновых комплексов Ag(I), характеризующихся яркой эмиссией в синей области спектра, что расширяет возможности дизайна синих люминофоров, востребованных в электролюминесцентных материалах. Кроме того, некоторые из указанных комплексов обладают термо- и вапохромными свойствами, что вносит вклад в дизайн люминесцентных сенсоров на основе комплексных соединений серебра(I).

установлено, что наиболее характерным фрагментом для комплексов Ag(I) с 1,3-N,X-донорными лигандами (X = S, P) является структурная единица $[Ag(\overset{X}{N}\overset{N}{X})Ag]$, содержащая короткие металлофильные контакты $Ag \cdots Ag$. Возможность направленного получения указанного структурного фрагмента расширяет возможности синтетической химии комплексных соединений Ag(I).

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

синтезирована серия металл-органических координационных полимеров на основе Ag(I) и дифенил(2-пиразил)фосфина, обладающих вапохромизмом люминесценции. На основе данной серии соединений при дальнейшей разработке могут быть получены люминесцентные сенсоры, способные к детектированию летучих органических веществ;

установлено, что координационные полимеры на основе AgOTf с дифенил(2-пиримидил)фосфином обладают эффективной люминесценцией с квантовыми выходами, достигающими 48–65 % в области 470–505 нм. Данная спектральная область соответствует синему цвету, следовательно, на основе подобных ярко люминесцирующих комплексов возможно получение энергоэффективных синих люминофоров для OLED устройств.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный и теоретический уровень работы. Достоверность выполненных исследований обеспечена использованием различных физико-химических методов анализа, результаты которых хорошо воспроизводятся и согласуются между собой. Публикации в рецензируемых международных и российских журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в синтезе комплексных соединений и исходных гетероарилфосфинов, подборе условий для выращивания монокристаллов комплексов, а также осуществления пробоподготовки для физико-химических и других методов анализа. Диссертант самостоятельно проводил анализ и интерпретацию структурных, спектральных и физико-химических данных полученных соединений. В ходе исследования и работы над диссертацией автором был проанализирован большой массив литературных данных по люминесценции комплексов серебра(I). Совместно с научным руководителем проводились планирование и постановка синтетических задач, фотофизических исследований, а также подготовка материалов к публикации в научных журналах.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: обратимая десольватация координационного полимера с дифенил(2-пиримидил)фосфином может являться процессом адсорбции-десорбции ацетонитрила, а не химическим превращением, как было сказано в докладе. Неясно, почему изменения в координационной сфере металла влияют на фотофизические свойства координационных соединений, если их люминесценция является лиганд-центрированной.

Соискатель Роговой М.И. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что процесс сольватации-десольватации все же является химическим превращением, поскольку при этом происходит координация (либо отщепление) молекул ацетонитрила и образуется новое химическое соединение, которое было охарактеризовано рядом физико-химических методов исследования. В граничные молекулярные орбитали координационных соединений имеется небольшой вклад *d*-орбиталей атомов металла, поэтому изменение их координационного окружения влияет на люминесцентные свойства. В случае комплексов с дифенил(2-пиримидил)фосфином люминесценция, по-видимому, связана с переносом заряда металл-лиганд, а не с внутрелигандными переходами.

На заседании 14 сентября 2022 г., протокол № 14, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное синтезу и исследованию люминесцентных комплексов серебра(I) на основе 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорных лигандов, являющееся важной научной задачей и вносящее существенный вклад в фундаментальные знания в области координационной химии, результаты которого могут быть использованы для направленного получения новых соединений с заданными эмиссионными свойствами, присудить Роговому Максиму Игоревичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 (двадцати двух) человек, из них 6 (шесть) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 22 (двадцать два), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-корр. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент
14 сентября 2022 г.

Потапов Андрей Сергеевич



Подпись

ЗАВЕРЯЮ

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

« 14 »

ФЕДИНА В. П.,

ПОТАПОВА А. С.

О. А. ГЕРАСЬКО

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИИХ СО РАН

2022