

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 БАРАНОВА АНДРЕЯ ЮРЬЕВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ  
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 7 декабря 2022 года № 20

О присуждении Баранову Андрею Юрьевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Комплексы металлов подгруппы меди с трис(гетероарил)фосфиновыми лигандами: синтез и фотофизическое исследование» в виде рукописи по специальности 1.4.1 Неорганическая химия принята к защите 30.09.2022 г. (протокол заседания № 15) 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-кт Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г № 105/нк.

Соискатель Баранов Андрей Юрьевич, 7 декабря 1993 года рождения, в 2018 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по направлению подготовки магистратуры 04.04.01 «Химия». В период подготовки диссертации с августа 2018 г по август 2022 г Баранов Андрей Юрьевич обучался в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. В настоящее время он продолжает работать в должности младшего научного сотрудника 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:

**Шубина Елена Соломоновна**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук», г Москва, заведующая Лабораторией гидридов металлов;

**Казанцев Максим Сергеевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий Лабораторией органической электроники;

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» в своем положительном отзыве, подписанном чл.-к. РАН Калачевым Алексеем Алексеевичем, доктором физико-математических наук, директором ФИЦ КазНЦ РАН, составленным доктором химических наук Яхваровым Дмитрием Григорьевичем, указала, что

диссертационная работа А.Ю. Баранова на тему «Комплексы металлов подгруппы меди с трис(гетероарил)фосфиновыми лигандами: синтез и фотофизическое исследование», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, является актуальной, логически завершенной научной работой, содержащей принципиально новые, важные для науки и практики результаты. 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, Баранов Андрей Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия. Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на научном семинаре Лаборатории металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (протокол № 8 от 24 октября 2022 г.).

Соискатель имеет 15 опубликованных работ, в том числе 8 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 8 статей. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 57 стр. (7,1 печ. л.), личный вклад автора – 3,8 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

*Наиболее значимые работы по теме диссертации.*

- 1 Baranov A.Y., Pritchina E.A., Berezin A.S., Samsonenko D.G., Fedin V.P., Belogorlova N.A., Gritsan N.P., Artem'ev A.V Beyond classical coordination chemistry: the first case of a triply bridging phosphine ligand // *Angew Chem. Int. Ed.* – 2021 – V 60. – N. 22. – P 12577–12584.
2. Artem'ev A.V, Baranov A.Y., Berezin A.S., Lapteva U.A., Samsonenko D.G., Bagryanskaya I.Y Trigonal planar Au@Ag<sub>3</sub> clusters showing exceptionally fast and efficient phosphorescence in violet to deep-blue region // *Chem. Eur. J* – 2022. – V 28. – e202201563.
3. Baranov A.Y., Slavova S.O., Berezin A.S., Petrovskii S.K., Samsonenko D.G., Bagryanskaya I.Y., Fedin V.P., Grachova E.V., Artem'ev A.V. Controllable synthesis and luminescence behavior of tetrahedral Au@Cu<sub>4</sub> and Au@Ag<sub>4</sub> clusters supported by tris(2-pyridyl)phosphine // *Inorg. Chem.* – 2022. – V 61 – N. 28. – P 10925–10933.
4. Baranov A.Y., Berezin A.S., Samsonenko D.G., Mazur A.S., Tolstoy P.M., Plyusnin V.F., Kolesnikov I.E., Artem'ev A.V New Cu(I) halide complexes showing TADF combined with room temperature phosphorescence: the balance tuned by halogens // *Dalton Trans.* – 2020. – V 49. – N. 10. – P 3155–3163.
5. Artem'ev A.V., Baranov A.Yu., Rakhmanova M.I., Malysheva S.F., Samsonenko D.G. Copper(I) halide polymers derived from tris[2-(pyridin-2-yl)ethyl]phosphine: halogen-tunable colorful luminescence spanning from deep blue to green // *New J Chem.* – 2020. – V 44. – N. 17 – P 6916–6922.
6. Baranov A.Y., Rakhmanova M.I., Samsonenko D.G., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Bagryanskaya I.Y., Fedin V.P., Artem'ev A.V Silver(I) and gold(I) complexes with tris[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphine // *Inorg. Chim. Acta.* – 2019. – V. 494. – P 78–83.
7. Artem'ev A.V., Baranov A.Y., Bagryanskaya I.Y Trigonal planar clusters Ag@Ag<sub>3</sub> supported by (2-PyCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P ligands // *Inorg. Chem. Commun.* – 2022. – V. 140. – 109478.

8. Baranov A.Y., Ryadun A.A., Sukhikh T.S., Artem'ev A.V. Luminescent Cu(I) and Au(I) complexes based on diphenyl(5-pyrimidyl)phosphine // Polyhedron. – 2022. – V 211 – 115549.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **четыре** отзыва. Все отзывы положительные, два – с вопросами и замечаниями. Отзывы поступили от **к.х.н. Быкова Михаила Валерьевича**, старшего научного сотрудника НИИ Нефте- и углехимического синтеза ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» и **д.х.н., профессора Сулова Дмитрия Сергеевича**, директора НИИ Нефте- и углехимического синтеза ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»; **д.х.н., профессора Сафронова Александра Юрьевича**, заведующего Кафедрой общей и неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», **к.х.н., доцента Кашевского Алексея Валерьевича**, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» и **Амшеева Дмитрия Юрьевича**, инженера-исследователя Лаборатории неорганической и аналитической химии НИИ Нефте- и углехимического синтеза ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»; **к.х.н. Порываева Артема Сергеевича**, младшего научного сотрудника Лаборатории ЭПР спектроскопии ФГБУН «Институт «Международный томографический центр» СО РАН, **д.х.н., доцента Мусиной Эльвиры Ильгизовны**, ведущего научного сотрудника Лаборатории фосфорорганических лигандов, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». *Замечания к автореферату* носят уточняющий и рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов. Основные замечания касаются формы представления полученных результатов, а одно из замечаний связано с отсутствием в автореферате результатов квантово-химических расчетов. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Баранова Андрея Юрьевича **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 химии, в частности, координационной и элементоорганической химии, а также в области фотофизических исследований, что подтверждается наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций по данной тематике в профильных журналах.

**Диссертационный совет отмечает**, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработаны** методики синтеза 33 новых координационных соединений металлов 11 группы с трис(пиридил)фосфинами и трис(5-пиримидил)фосфином;

**впервые получены** гетерометаллические комплексы с ядром Au@Cu<sub>4</sub> и Au@Ag<sub>4</sub>, гетерометаллические комплексы с ядром Au@Ag<sub>3</sub>, а также первые примеры комплексов в которых реализуется  $\mu_3$ -координация атома фосфора фосфинового лиганда;

**установлены** кристаллические структуры комплексов методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов;

**доказано**, что природа атома галогена в комплексах галогенидов меди(I) оказывает значительное влияние на фотофизические свойства.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

*получена фундаментальная информация* о методах синтеза, строении и фотофизических свойствах координационных соединений металлов 11 группы с трис(пиридил)фосфинами и трис(5-пиримидил)фосфином;

*установлено*, что трис(2-пиридил)фосфин и трис(2-пиридилметил)фосфин образуют дискретные комплексы с металлами подгруппы меди, в то время как для трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина возможно образование как дискретных комплексов, так и координационных полимеров; трис(5-пиримидил)фосфин склонен к образованию цепочечных и слоистых координационных полимеров;

*выявлена* не встречающаяся ранее тридентатная мостиковая  $\mu_3$ -координация атома фосфора трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина.

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

*разработаны* методики синтеза люминофоров на основе координационных соединений металлов 11 группы с трис(гетероарил)фосфиновыми лигандами;

*показано*, что комплексы металлов 11 группы с трис(гетероарил)фосфиновыми лигандами являются высокоэффективными эмиттерами, а их фотофизические характеристики могут изменяться при внешнем воздействии;

*исследованы* координационные свойства неизвестных ранее или малоизученных трис(гетероарил)фосфиновых лигандов, фотофизические свойства новых классов гомо- и гетерометаллических комплексов металлов 11 группы. Показано, что значительная часть комплексов обладает редкими и востребованными для практических приложений характеристиками;

*установлены* закономерности комплексообразования для трис(пиридил)фосфиновых лигандов в зависимости от длины алкиленового  $(\text{CH}_2)_n$  спейсера между атомом фосфора и пиридиновым циклом, что может быть использовано для направленного получения новых высокоэффективных люминофоров;

*получены* комплексы галогенидов меди(I) на основе трис(2-пиридил)фосфина и трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина, эти соединения обладают высокими квантовыми выходами, а отдельные их представители проявляют термически активированную замедленную флуоресценцию в темно-синей области, что является востребованным свойством для органических светоизлучающих диодов.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила** высокий экспериментальный и теоретический уровень работы. Результаты исследования получены с использованием современных физико-химических методов. Все результаты воспроизводимы, согласуются между собой и не противоречат общехимической логике. Большая часть работы была опубликована в международных рецензируемых журналах и признана научным сообществом.

**Личный вклад соискателя заключается** в синтезе исходных лигандов, разработке методик синтеза комплексов на их основе, подборе условий выращивания монокристаллических образцов для рентгеноструктурного анализа. Диссертант самостоятельно проводил подготовку образцов для спектральных методов анализа, а также интерпретацию полученных результатов, принимал непосредственное участие в планировании экспериментов, постановке задач и обсуждении полученных результатов. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ. Рентгеноструктурный анализ проводился к.х.н. Д.Г. Самсоненко, д.х.н. И.Ю. Багрянской и к.х.н. Т.С. Сухих, фотофизические измерения выполнялись

к.ф.-м.н. А.С. Березиным и к.ф.-м.н. М.И. Рахмановой, а теоретические расчеты для разных серий соединений были проведены д.х.н. Н.П. Грицан и к.х.н. Е.П. Дорониной.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в ходе доклада к полиядерным комплексам неоднократно применялся термин «кластеры», однако, такое определение не совсем уместно для подобного типа соединений, поскольку в них отсутствуют ковалентные связи между атомами металлов; при обсуждении люминесценции полученных соединений не учитывается возможность наличия дефектов кристаллической структуры и их влияние на фотофизические свойства.

Соискатель Баранов А.Ю. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что в классическом смысле к кластерам действительно относят соединения, в которых присутствуют ковалентные связи между атомами металлов, однако в современной научной литературе для многоядерных комплексов с металлофильными взаимодействиями между атомами металлов также используется термин «кластеры». Комментируя второе замечание, Баранов А.Ю. пояснил, что дефекты в кристаллической структуре действительно могут оказывать значительное влияние на фотофизические характеристики, в работе был представлен пример комплекса, обладающего выраженным механохромизмом люминесценции, такое поведение является следствием частичной аморфизации образца при растирании его кристаллов.

На заседании 7 декабря 2022 г., протокол № 20, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное комплексам металлов подгруппы меди с трис(гетероарил)фосфиновыми лигандами и вносящее существенный вклад в фундаментальные знания в области координационной химии, результаты которого могут быть использованы для направленного получения новых соединений с заданными люминесцентными свойствами, присудить Баранову Андрею Юрьевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 (двадцати трех) человек, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 23 (двадцать три), 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  
7 декабря 2022 г.

Потапов Андрей Сергеевич

Подпись

ЗАВЕРЯЮ  
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

“07”

