

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 ХИСАМОВА РАДМИРА МУХАМЕТОВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 13 сентября 2023 года № 20

О присуждении Хисамову Радмиру Мухаметовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и люминесцентные свойства фосфорсодержащих производных 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и комплексов d-металлов с ними» в виде рукописи по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 14.06.2023 г. (протокол заседания № 14) 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 Хисамов Радмир Мухаметович, 28 июня 1995 года рождения, в 2019 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 октября 2019 г. по настоящее время Хисамов Радмир Мухаметович обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с октября 2019 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – кандидат химических наук Сухих Таисия Сергеевна, старший научный сотрудник Лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Белкова Наталия Викторовна, доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник Лаборатории гидридов металлов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук», г. Москва;

Мостович Евгений Алексеевич, кандидат химических наук, заведующий Лабораторией низкоуглеродных химических технологий, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук в своем **положительном** отзыве, подписанном и.о. директора института кандидатом химических наук Суловым Евгением Владимировичем, подготовленным Семеновым Николаем Андреевичем, кандидатом химических наук, заведующим Лабораторией гетероциклических соединений, указала, что диссертационная работа Р.М. Хисамова на тему «Синтез и люминесцентные свойства фосфорсодержащих производных 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и комплексов d-металлов с ними», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9–11, 13 и 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 20.03.2021 г., а ее автор, Хисамов Радмир Мухаметович достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании семинара Лаборатории гетероциклических соединений НИОХ СО РАН, протокол № 7 от 25.08.2023 г.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе 9 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 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 72 стр. (4.5 печ. л.), личный вклад автора – 2.7 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Работы по теме диссертации:

1. Sukhikh, T.S., Khisamov, R.M., Bashirov, D.A., Komarov, V.Y., Molocheev, M.S., Ryadun, A.A., Benassi, E., Konchenko, S.N. Tuning of the coordination and emission properties of 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole by introduction of diphenylphosphine group. // Cryst. Growth Des. – 2020. – Vol. 20. – № 9. – P. 5796–5807.
2. Khisamov, R., Sukhikh, T., Bashirov, D., Ryadun, A., Konchenko, S. Structural and photophysical properties of 2,1,3-benzothiadiazole based phosph(III)azane and its complexes. // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – № 10. – 2428.
3. Khisamov, R.M., Ryadun, A.A., Konchenko, S.N., Sukhikh, T.S. Molecular Environment Effects That Modulate the Photophysical Properties of Novel 1,3-Phosphinoamines Based on 2,1,3-Benzothiadiazole. // Molecules. – 2022. – Vol. 27. – № 12. – 3857.
4. Хисамов, Р.М., Конченко, С.Н., Сухих, Т.С. Синтез, структура и полиморфизм люминесцентных комплексов меди(I) с 1,3-аминофосфином на основе бензотиадиазола // Журн. структ. химии. – 2022. – Т. 63. – № 12. – 2113.

5. Khisamov, R.M., Ryadun, A.A., Konchenko, S.N., Sukhikh, T.S. Fluorescence vs. Phosphorescence: Which Scenario Is Preferable in Au(I) Complexes with Benzothiadiazoles? // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – № 23. – 8162.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **семь** отзывов. Все отзывы положительные, **пять** из них содержат замечания. Отзывы поступили от:

1. **Тимошкина Алексея Юрьевича**, кандидата химических наук, доцента, профессора с возложением исполнения обязанностей заведующего Кафедрой общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский Государственный Университет». Отзыв содержит вопросы: «1) Чем обусловлен выбор синтеза именно хлоридных комплексов? 2) В отличие от схемы 1, где указаны выходы для четырёх синтезированных лигандов (75-84%), на схемах 2-9 информация о выходах для синтезированных комплексов отсутствует. Означает ли это, что в работе было получено только небольшое количество комплексов, достаточное лишь для проведения их характеристики? 3) Для комплекса 7 установлено, что в конденсированной фазе два идентичных лиганда координируются к центральному атому по-разному: один моно-, а второй – бидентатно. Сохраняется ли такая координация при переходе в раствор (не наблюдается ли быстрая смена типа координации лигандов в растворе)?» В качестве замечания указано, что из текста автореферата не ясно, какой уровень теории (конкретный DFT метод/базисный набор) использовали в работе. На стр. 9 автореферата приводится информация только об использованных программных пакетах, что не позволяет в полной мере оценить достоверность результатов, полученных расчетными методами.

2. **Курзиной Ирины Александровны**, доктора физико-математических наук, доцента, заведующей Кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии, директора Центра в области материалов и технологий, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет». Отзыв содержит вопросы и замечания: «1) В формулировке одной из задач настоящего исследования указано «изучение реакций...» (п. 2, стр. 5). Вероятно, стоило конкретизировать и расширить этот пункт, поскольку изучение той или иной реакции подразумевает, как правило, установление конкретного механизма взаимодействия, его кинетических и термодинамических характеристик; 2) стоило отразить «ключевую роль» природы растворителя в синтезе соединений, поскольку некоторые предпосылки к этому все-таки имеются (например, стр. 11, синтез комплекса платины(II) успешно проведен в MeCN, но не в CH₂Cl₂ и ТГФ). Проведено ли автором рассмотрение влияния молекул растворителя на структурную организацию выделенных координационных соединений, в частности, на стр. 14 диссертант отмечает, что комплексы 25a и 25, содержащие сольватные молекулы растворителя, подвергаются структурным перестройкам за счет их потери в ходе высушивания. Удалось ли установить эти изменения посредством РСА монокристаллов? 3) учитывая склонность исследуемых аминофосфинов к окислению, а также принимая во внимание выраженную практическую направленность полученных соединений, что автором отражено в явном виде

в описании актуальности работы (стр. 3), была ли проведена оценка стабильности выделенных координационных соединений на воздухе при комнатной температуре, а также в ходе их термического нагрева? Демонстрирует ли координированный лиганд большую устойчивость к окислению по сравнению с его некоординированной формой?»

3. Мустафиной Эльвиры Ильгизовны, доктора химических наук, доцента, ведущего научного сотрудника Лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН ФИЦ КазНЦ РАН. Отзыв содержит вопросы и замечания: «1) На стр. 16. автор констатирует, что способ связывания аминфосфинового лиганда и металла зависит от природы последнего (цинк склонен координировать атомы N, а остальные металлы – атом P). В общем понимании это утверждение согласуется с принципом ЖМКО. Однако, в рамках диссертационного материала данное утверждение не совсем корректно, поскольку в диссертации нет примеров координации ионов металлов атомом азота аминфосфинового фрагмента. 2) Возможно, некоторое сопоставление данных по координационной химии фосфиновых лигандов и аминфосфиновых лигандов позволило бы автору лучше продемонстрировать роль аминного азота в аминметилфосфине. В частности, плоско-квадратные комплексы платины 11 (стр.11) и 28 (стр. 15) на схемах изображены в виде цис-изомеров. Как известно, фосфиновые лиганды обладают большим транс-эффектом, чем хлоро-лиганды, и с монодентатными фосфинами, как правило, образуются транс-комплексы. Является ли образование цис-комплексов следствием более слабого транс-эффекта аминфосфина? Из автореферата не ясно, является ли выделенный цис-изомер преобладающим или это единичный кристалл (есть ли данные PXRD для кристаллической фазы, каковы характеристичные константы $^1J_{\text{PP}}$ в спектрах ЯМР ^{31}P в растворах). 3) Комплексы золота с фосфиновыми лигандами зачастую существуют в виде димеров за счет ауروفильного взаимодействия. В какой форме существуют комплексы 32а и 32б в растворе и в кристалле? 4) Как уже отмечалось, интересный результат получен при синтезе комплекса цинка с (бис(дифенилфосфино)аминобензотиазолом. Известно, что такой PPN лиганд выделяется в качестве побочного продукта (с достаточно большим выходом) в синтезе аминфосфина. Насколько чистым был исходный лиганд? Является ли перегруппировка лиганда катализируемой ZnCl_2 или данный процесс характерен только для комплекса? Из автореферата непонятна структура первоначального комплекса цинка. 5) Одним из недостатков автореферата является практически полное отсутствие данных ЯМР-спектроскопии как для лигандов, так и для комплексов, которые являются весьма информативными для установления структуры.»

4. Кеткова Сергея Юлиевича, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Лаборатории строения металлоорганических и координационных соединений ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук. Отзыв содержит вопросы и замечания: «1) некоторые сомнения вызывает используемый автором термин ((равновесные спектры) (с.18, 20); 2) кроме того, интересно

было бы увидеть объяснение значительного увеличения квантового выхода люминесценции при переходе от свободного лиганда PCN (а) к комплексам золота 32a и 32b (Таблица 1, с.19), но оно, возможно, есть в тексте диссертации.»

5. Виноградовой Катерины Александровны, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории химии комплексных соединений ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Отзыв содержит вопросы и замечания: «1) Происходит ли изомеризация лиганда PNP в лиганд PPN при синтезе комплексных соединений Pt(II), Pd(II) и Au(I)? Или этот химический процесс характерен только для комплекса цинка(II) в различных растворах? Если да, то есть ли предположения о влиянии иона Zn^{2+} на такой процесс изомеризации? 2) Не понятно почему синтез комплексов меди(I) с PCN проводили в растворах пиридина, зная что молекула пиридина сама может образовывать комплексы с медью(I)? Были ли получены примеры гомолигандных комплексов меди(I) с лигандом PCN, или вследствие каких-то причин они не могут быть выделены в твёрдую фазу и изучены? 3) Несомненно, результат по обнаружению агрегации одного из лигандов (PN) в растворах n-гексана заслуживает внимания и описания в работе. Были ли обнаружены образования агрегатов в растворах других аминофосфинах (NPN, PNP и PCN)? К какому типу агрегации относится обнаруженная агрегация в растворе PN, J-агрегация или H-агрегация? 4) Утверждается, что комплекс 15 обладает ФЛ обусловленной механизмом фосфоресценции и механизмом термически активированной флуоресценции, в автореферате приводятся спектры ФЛ и зависимость времён жизни ФЛ от температуры. Появляется закономерный вопрос, аппроксимировалась ли эта зависимость следующим уравнением [Coordination Chemistry Reviews 255 (2011) 2622– 2652]? Если да, то интересно было бы провести сравнение между вычисленным значением $\Delta E(S_1-T_1)$ и значением, полученным из квантово-химических расчётов.»

6. Тайдакова Илья Викторовича, доктора химических наук, ведущего научный сотрудника лаборатории «Молекулярная спектроскопия люминесцентных материалов» Физического института им. П.Н. Лебедева РАН. Отзыв не содержит вопросов и замечаний.

7. Карлова Сергея Сергеевича, доктора химических наук, профессора РАН, и.о. декана Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Отзыв не содержит вопросов и замечаний.

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Хисамова Радмира Мухаметовича **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 *ведущей организации* обосновывается ее лидирующей позицией в области синтеза гетероциклических соединений, близких к исследуемым в диссертации соединениям, а также в исследовании их электронных и оптических свойств. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н., профессора РАН Белковой Натальи Викторовны* обусловлен

ее высокой квалификацией как в химии координационных соединений переходных металлов с фосфорорганическими лигандами, так и в области молекулярной спектроскопии и теоретической химии. Выбор в качестве *официального оппонента к.х.н. Мостовича Евгения Алексеевича* обосновывается его высокой квалификацией в области синтеза и исследования фотофизических характеристик люминесцентных соединений.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методы синтеза четырех новых фосфорорганических производных 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола (аминофосфинов) и 29 новых координационных соединений Zn(II), Cu(I), Pd(II), Pt(II) и Au(I) с данными аминофосфинами в качестве лигандов;

показано, что функционализация 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола введением фосфиновых заместителей расширяет число возможных способов его координации и круг доступных соединений координационных соединений по сравнению с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом, одновременное присутствие атомов азота и фосфора с разными донорными свойствами приводит к различию в типах координации металлами разной природы, например, в случае меди(I) и цинка(II), а также к возможности образования цвиттерионных гетерометаллических комплексов в парах металлов Cu/Zn и Pt/Zn;

для аминокислотного фосфина с фрагментом {PNP} в присутствии ZnCl₂ **обнаружена** перегруппировка с разрывом связи P–N и с образованием комплекса цинка с перегруппированным лигандом с фрагментом {PPN}, также **установлено**, что наличие ионов Cu(I) и Pt(II) даже при избытке ZnCl₂ в реакционной смеси предотвращает эту перегруппировку благодаря хелатной координации формы {PNP} к ионам Cu(I) и Pt(II);

изучены фотофизические свойства аминокислотных фосфинов и координационных соединений, проведен анализ зависимости фотофизических свойств от способов координации лиганда;

показано, что N-дифенилфосфанил-2,1,3-бензотиадиазол-4-амин обладает квантовым выходом фотолюминесценции до 75 % в твердой фазе и до 100 % в растворе, а также проявляет агрегационно-индуцированную эмиссию и обладает фосфоресцентными свойствами;

продемонстрировано, что при координации лигандов как минимум одним из атомов азота гетероцикла наблюдается батохромный сдвиг полосы эмиссии по сравнению со свободными аминокислотными фосфинами, а при координации лигандов только атомом фосфора существенного сдвига не происходит или наблюдается гипсохромный сдвиг.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получена фундаментальная информация о методах синтеза аминокислотных фосфинов на основе бензотиадиазола и о вариативности их строения в твердой фазе;

изучена зависимость строения образующихся координационных соединений Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II), Au(I) с аминокислотными фосфинами от условий реакций;

результаты рентгеноструктурного исследования новых соединений **размещены** в Кембриджской кристаллографической базе данных (CSD).

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

показано, что функционализация 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола одной дифенилфосфиновой группой приводит к образованию аминокосфина, обладающего квантовым выходом фотолуминесценции, близким к 100 %;

продемонстрировано, что данные по корреляции способа координации лиганда, упаковки молекул в кристаллах и фотофизических свойств могут быть использованы для расширения возможностей дизайна новых эмиссионных материалов;

проведенные квантово-химические расчеты могут **служить основой** для предсказания свойств родственных систем.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный уровень работы. Воспроизводимость полученных результатов и согласованность данных различных физико-химических методов исследования подтверждают достоверность результатов. Публикации в рецензируемых международных и российских журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке целей и задач исследования. Вся синтетическая часть, включая синтез аминокосфинов и координационных соединений, а также подготовку образцов для всех видов исследований, использованных в диссертации, были выполнены автором. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Обобщение экспериментальных данных, подготовка материалов к публикации, проводилась совместно с руководителем и соавторами.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: утверждение об агрегационно-индуцированной эмиссии требует дополнительных доказательств, одной только концентрационной зависимости квантового выхода недостаточно, необходимо проводить исследования в системах «хороший растворитель»-«плохой растворитель»; неясно, на основании чего был сделан вывод о наличии термоактивированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ) у соединения $[\text{CuCl}\{\text{PNP}\}]_n$; в работе делаются выводы о корреляции фотофизических свойств от типа координации лиганда к металлу, при этом природа металла не рассматривается, хотя она часто влияет и на лиганд-центрированные переходы.

Соискатель Хисамов Р.М. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что наличие агрегационно-индуцированной эмиссии у соединения «PN» было предположено на основании квантово-химических расчетов и, возможно, использование данного термина было неудачным, в работе речь скорее идет об изменении люминесцентных свойств за счет надмолекулярных структур, образующихся в концентрированных растворах; наличие ТАЗФ было предположено из профиля зависимости времени жизни от температуры и присутствия в

спектре люминесценции широкой полосы при комнатной температуре, имеющей два компонента, а также отсутствия коротковолновой компоненты при температуре 77 К; из данной корреляции есть ряд исключений, но в целом природа металла в приведенных в работе примерах незначительно влияет на то, каким образом изменяется положение полосы эмиссии координационных соединений.

На заседании 13 сентября 2023 г., протокол № 20, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное синтезу и исследованию свойств координационных соединений с ярко выраженными люминесцентными свойствами, являющееся важной научной задачей и вносящее существенный вклад в фундаментальные знания в области координационной химии, результаты которого могут быть использованы для создания новых эмиссионных материалов, присудить Хисамову Радмиру Мухаметовичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 (двадцати двух) 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 – 22 (двадцать два), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

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

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

13 сентября 2023 г.

Подпись

ЗАВЕРЯЮ

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

"13" 09

ФЕДИНА В. П.
ПОТАПОВА А. С.
О.А. ГЕРСЬКО

