

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 ДЕМЬЯНОВА ЯНА ВЛАДИСЛАВОВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 10 апреля 2024 года № 6

О присуждении Демьянову Яну Владиславовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Новые люминесцентные комплексы меди(I) на основе арсиновых лигандов» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 08.02.2024 г. (протокол заседания № 2) 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 Демьянов Ян Владиславович, 19 июня 1996 года рождения, в 2020 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет» по направлению магистратуры 04.04.01 «Химия». В период подготовки диссертации с октября 2020 г. по настоящее время Демьянов Ян Владиславович обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с февраля 2021 г. по настоящее время работает 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:

Нелюбина Юлия Владимировна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией «Центр исследования строения молекул», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва;

Николаевский Станислав Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск в своем **положительном** отзыве, подписанном временно исполняющим обязанности директора Сагдеевым Дмитрием Ренадовичем, подготовленным кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником Лаборатории многоспиновых координационных соединений Толстиком Святославом Евгеньевичем, указала, что диссертационная работа Я.В. Демьянова на тему «Новые люминесцентные комплексы меди(I) на основе арсиновых лигандов», 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 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Демьянов Ян Владиславович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв о диссертации обсужден и одобрен на семинаре Лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН (протокол № 6 от 21 марта 2024 г.).

Соискатель имеет 11 опубликованных работ, в том числе 9 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 статьи. 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 29 стр. (3,6 печ. л.), личный вклад автора – 2,7 печ. л. Недостоверные сведения в работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Основные публикации по теме диссертации:

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. – Vol. 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. – Vol. 27. – N. 18. – 6059 (15 стр.).
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. – Vol. 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. – Vol. 33. – N. 4. – P. 484–486.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило четыре отзыва. Все отзывы положительные, три из них содержат замечания. Отзывы поступили от:

1. **Быкова Михаила Валерьевича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника НИИ Нефте- и углехимического синтеза ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет». Отзыв содержит вопросы: «1) Для катионного биядерного комплекса **11** по сравнению с его галогенидными аналогами 8–10 практически не наблюдается люминесценция, а квантовый выход составляет всего 2 %. Чем можно объяснить данный эффект? Что вносит больший вклад катионная природа комплекса меди или влияние галогенидного лиганда? 2) При взаимодействии иодида меди(I) с трис(2-пиридил)арсином в среде хлористого метилена был выделен скорпионатный комплекс [Cu(Py₃As)I], который возможно является кинетическим продуктом. Были ли попытки синтезировать бромидный аналог в подобных условиях, но с замедлением скорости протекания реакции, например, в полярных некоординирующих растворителях при пониженной температуре?».

2. **Титова Алексея Александровича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории гидридов металлов ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Отзыв содержит вопросы и замечания: «1) Автореферат начинается с фразы: «обладающих хорошими люминесцентными свойствами». В данном случае обозначение используется для высокой квантовой эффективности светоиспускания? Стоит уточнить критерии хороших, средних и плохих люминесцентных свойств. 2) Не всегда представлены данные об изучении влияния соотношения реагентов на продукты реакции. Стр. 8 идет обсуждение о взаимодействии в мольном соотношении 1:1 для замещенных арил-арсинов. Что будет в случае трифениларсина? 3) В автореферате используется сокращение ФЛ, которое не имеет расшифровки. В контексте работы оно вероятно используется для обозначения фотолюминесценции, но часто такое сокращение применяют для флуоресценции».

3. **Постникова Павла Сергеевича**, доктора химических наук, профессора Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Отзыв содержит вопросы: «Трансформация комплекса **13** и **14** под действием паров ацетонитрила представляется весьма интересным процессом. Анализировался ли механизм данного превращения? Реализуется ли оно при обработке парами других нитрилов? Каковы перспективы использования данного эффекта в дизайне сенсорных материалов для нитрилов?».

4. **Яковлевой Ариадны Алексеевны**, доктора технических наук, профессора Кафедры химии и биотехнологии им. Тутуриной В.В. института высоких технологий ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет». Отзыв не содержит замечаний.

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Демьянова Яна Владиславовича **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 и изучения координационных соединений различного строения. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н. Нелюбиной Юлии Владимировны* обусловлен ее высокой квалификацией как в химии координационных соединений переходных металлов с различными классами органических лигандов, так и в области теоретической химии. Выбор в качестве *официального оппонента к.х.н. Николаевского Станислава Александровича* обосновывается его высокой квалификацией в области синтеза и исследования координационных соединений.

Диссертационный совет отмечает, что в результате выполненных соискателем исследований:

показано, что взаимодействие иодида меди(I) с трис(арил)арсинами R_3As ($R = Ph, p-An$) в среде различных нитрилов ($L = EtCN, i-PrCN, PhCN$) приводит к образованию четырехъядерных кубановых комплексов $[Cu_4I_4(Ph_3As)_3]$, $[Cu_4I_4(R_3As)_3L]$ и $[Cu_4I_4((p-An)_3As)_4]$, проявляющих желто-зеленую фосфоресценцию с квантовой эффективностью вплоть до 98 %, а также рентгенолюминесценцию;

синтезированы одномерные координационные полимеры $[Cu_2I_2(Ph_3As)_2(4,4'-Bipy)]_n$ и $[Cu_2I_2(Ph_3As)_2(Pyz)]_n$ (4,4'-Bipy – 4,4'-бипиридин; Pyz – пиазин);

исследованы координационные свойства бис(2-пиридил)фениларсина (Py_2AsPh) в реакциях с солями меди(I) и на его основе получена серия биядерных комплексов $[Cu_2(Py_2AsPh)_2X_2]$ ($X = Cl, Br, I$), а также катионный комплекс $[Cu_2(Py_2AsPh)_2(MeCN)_2](BF_4)_2$. Полученные соединения проявляют одновременно термически активированную замедленную флуоресценцию (ТАЗФ) и быструю фосфоресценцию при комнатной температуре с квантовыми выходами до 50 % и временами жизни эмиссии порядка 2–9 мкс;

синтезированы моноядерный комплекс $[Cu(Py_3As)I]$ и биядерные комплексы $[Cu_2(Py_3As)_2X_2]$ ($X = Br, I$) на основе трис(2-пиридил)арсина (Py_3As), демонстрирующие короткие времена жизни эмиссии (до 2 мкс);

обнаружено, что моноядерный комплекс $[Cu(Py_3As)I]$ при выдерживании в парах ацетонитрила количественно переходит в соответствующий биядерный комплекс $[Cu_2(Py_3As)_2I_2]$, что сопровождается заметным изменением цвета эмиссии.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

исследование люминесцентных свойств соединений $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{R}_3\text{As})_3\text{L}]$, $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{X}_2]$, $[\text{Cu}(\text{Py}_3\text{As})\text{I}]$ и $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{As})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) при различных температурах **вносит вклад** в малоисследованную область фотофизики комплексов меди(I) с ариновыми лигандами; биядерные комплексы $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ **являются первыми примерами** комплексов меди(I) на основе бис(2-пиридил)фениларсина; **показано**, что замена атома фосфора на мышьяк в ряду изоструктурных комплексов $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{PnPh})_2\text{X}_2]$ ($\text{Pn} = \text{P}$ или As), приводит к существенному увеличению значений излучательных констант скоростей, связанное с большим спин-орбитальным взаимодействием атомов мышьяка; структурные данные описанных соединений **добавлены** в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для мировой научной общественности.

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

комплексы $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_3\text{As})_3]$ и $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{R}_3\text{As})_3\text{L}]$ ($\text{R} = \text{Ph}, p\text{-An}$; $\text{L} = \text{EtCN}, i\text{-PrCN}, \text{PhCN}$) характеризуются наличием рентгенолюминесценции, что позволяет рекомендовать их в качестве **сцинтилляционных материалов** для детектирования рентгеновского излучения и рентгенографии;

на примере комплекса $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_3\text{As})_3]$ продемонстрирована возможность практического применения полученных соединений в качестве **люминофоров** для создания светодиодов (LED устройств);

комплексы $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) обладают ТАЗФ и быстрой фосфоресценцией при комнатной температуре, что, в совокупности с высокой квантовой эффективностью и короткими временами жизни эмиссии, открывает возможность их применения в качестве эмиттеров для **OLED устройств третьего поколения**.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный и теоретический уровень работы, что подтверждено воспроизводимостью полученных результатов и согласованностью данных различных физико-химических методов исследования. Публикации в рецензируемых журналах и обсуждение полученных результатов на российских и международных научных конференциях свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в подборе условий синтеза, выращивания монокристаллов, пробоподготовке образцов для физико-химических методов анализа. Диссертант самостоятельно анализировал и интерпретировал структурные и физико-химические данные для полученных соединений. В ходе работы автором был проанализирован большой объем литературных данных по теме исследования. Совместно с

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

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: утверждение, что независимость времени жизни люминесценции от температуры служит доказательством того, что эмиссия некоторых из исследованных комплексов является фосфоресценцией, нуждается в дополнительном пояснении.

Соискатель Демьянов Я.В. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что в данном случае речь идет о кластер-центрированной фосфоресценции, и для координационных соединений с кубановым кластером $\{Cu_4I_4\}$ такой характер зависимости времени жизни люминесценции от температуры является типичным.

На заседании 10 апреля 2024 г., протокол № 6, диссертационный совет оценил исследование, посвященное синтезу и изучению люминесцентных свойств новых комплексов меди(I) с арасиновыми лигандами, как вносящее существенный вклад в развитие координационной химии и фотофизики комплексов меди(I), результаты которого могут быть использованы для направленного получения соединений, перспективных в качестве люминофоров для создания светодиодов или сцинтилляционных материалов для рентгеновской визуализации, и принял решение присудить Демьянову Яну Владиславовичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 24 (двадцати четырех) человек, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 24 (двадцать четыре), 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

10 апреля 2024 г.

Подпись
ЗАВЕРЯЮ
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИИХ СО РАН
" 10 " 04 2024

ФЕДИНА В.П.
ПОТАПОВА А.
О.А. ГЕРАСЬКО

