

Заключение диссертационного совета 01.4.001.91

по диссертации на соискание ученой степени доктора наук.

Решение диссертационного совета от «12» февраля 2025 г.,

протокол № 055/ПР-12022025 о присуждении

Титову Алексею Александровичу, гражданину РФ,

ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолов - синтез, супрамолекулярный дизайн и фотофизические свойства» по специальности 1.4.1 (неорганическая химия) принята диссертационным советом 01.4.001.91 к защите 04 декабря 2024 года, протокол № 047/ПР-04122024.

Соискатель – Титов Алексей Александрович, 1989 года рождения, в 2011 г. окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. В том же году поступил в аспирантуру при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) и закончил ее в 2014 г. В этом же году защитил кандидатскую диссертацию на тему «Комплексообразование тримерных макроциклических пиразолатов серебра(I) и меди(I) с органическими и металлоорганическими основаниями».

Соискатель работает в Лаборатории гидридов металлов (№119) в Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук в должности старшего научного сотрудника.

Диссертация выполнена в Лаборатории гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

- Карасик Андрей Анатольевич, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор, заведующий Лабораторией фосфорорганических лигандов, руководитель Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

- Кетков Сергей Юлиевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

- Конченко Сергей Николаевич, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник Лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию, представленную соискателем. В отзывах оппонентов оценена актуальность избранной темы, степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированной в диссертации, их достоверность и новизна.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Ведущая организация предоставила положительный отзыв на рассматриваемую диссертацию, в котором отражена значимость полученных автором диссертации результатов для развития неорганической и координационной химии, оценена новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены рекомендации по их использованию.

В отзывах официальных оппонентов и ведущей организации приведено заключение о соответствии диссертации критериям, изложенным в пп. 2.1-2.5. Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г., а также заключение о том, что ее автор достоин присуждения искомой степени.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывался профилем их специализации, близкой к теме диссертации, а именно в области неорганической и координационной химии, химии люминесцентных комплексов и материалов, а также наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях в области, близкой к диссертационному исследованию, и широкой возможностью дать объективную оценку всех аспектов рассматриваемой диссертационной работы.

Диссертационная работа Титова А.А. соответствует пп. 1–3, 5–7 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки).

Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема синтетической экспериментальной работы. Автор лично определял направление исследования, выбирал объекты, ставил задачи и разрабатывал методы их решения. Участвовал в интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировке выводов. Все работы по синтезу и методологии были проведены либо самим автором, либо совместно с коллегами и студентами-дипломниками. Исследования полученных комплексов и спектральные исследования, описанные в диссертации, автор проводил лично, а также в сотрудничестве с научными коллективами ИНЭОС РАН, ИОХ РАН, ИФХЭ РАН, СПбГУ и ФИАН, на что в тексте диссертации и автореферата приведены соответствующие ссылки.

Достоверность результатов, полученных в рамках диссертационного исследования, подтверждается следующими аспектами:

- согласованностью данных, полученных с применением различных физико-химических методов анализа, рентгеновской дифракции и квантово-химических расчётов;
- отсутствием противоречий между выводами исследования и известными литературными данными;
- положительной оценкой редакционных коллегий и рецензентов высокорейтинговых научных изданий, в которых были опубликованы результаты исследования;
- многочисленными апробациями результатов на международных и всероссийских конференциях.

Соискатель имеет 39 опубликованных работ, в том числе 26 статей по теме диссертации, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты на диссертационных советах ИОНХ РАН по соответствующей специальности:

1. Baranova K. F., **Titov A. A.**, Shakirova J. R., Baigildin V. A., Smol'yakov A. F., Valyaev D. A., Ning G. H., Filippov O. A., Tunik S. P., Shubina E. S. Substituents' Effect on the Photophysics of Trinuclear Copper(I) and Silver(I) Pyrazolate-Phosphine Cages // *Inorg Chem.* – 2024. – Т. 63. – P. 16610-16621.
2. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Godovikov I. A., Filippov O. A., Shubina E. S. Pyrazolate vs. phenylethyne: direct exchange of the anionic bridging ligand in a cyclic trinuclear silver complex // *Chem. Commun.* – 2024. – Т. 60. – С. 847-850.
3. Е. М. Титова, **А. А. Титов**, Е. С. Шубина, Функционализированные пиразолилпиридиновые лиганды в дизайне металлокомплексов с настраиваемыми свойствами // *Успехи химии.* – 2023. – Т. 92. - RCR5099

4. Yakovlev G. B., **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Filippov O. A., Shubina E. S. Tetranuclear Copper(I) and Silver(I) Pyrazolate Adducts with 1,1'-Dimethyl-2,2'-bibenzimidazole: Influence of Structure on Photophysics // *Molecules*. – 2023. – Т. 28. – С. 1189.
5. Olbrykh A., **Titov A.**, Smol'yakov A., Filippov O., Shubina E. S. Exploring the Interaction of Pyridine-Based Chalcones with Trinuclear Silver(I) Pyrazolate Complex // *Inorganics*. – 2023. – Т. 11. – С. 175.
6. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Godovikov I. A., Yu. Chernyadyev A., Molotkov A. P., Loginov D. A., Filippov O. A., Belkova N. V., Shubina E. S. The role of weak intermolecular interactions in photophysical behavior of isocoumarins on the example of their interaction with cyclic trinuclear silver(I) pyrazolate // *Inorg. Chim. Acta*. – 2022. – Т. 539. – С. 121004.
7. **Титов А. А.**, Смольяков А. Ф., Филиппов О. А., Белкова Н. В., Шубина Е. С. Галоген или арен: комплексообразование 4,4'-дибромбифенила с трехчленным макроциклом серебра(I) // *Коорд. Хим.* – 2022. – Т. 48. – С. 598-604.
8. Emashova S. K., **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Godovikov I. A., Godovikova M. I., Dorovatovskii P. V., Korlykov A. A., Filippov O. A., Shubina E. S. Emissive silver(I) cyclic trinuclear complexes with aromatic amine donor pyrazolate derivatives: way to efficiency // *Inorg. Chem. Front.* – 2022. – Т. 9. – С. 5624-5634.
9. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Filippov O. A. Heterobimetallic Silver(I) and Copper(I) pyrazolates supported with 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene // *J. Organomet. Chem.* – 2021. – Т. 942. – С. 121813.
10. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. New mixed-ligand copper(I) and copper(II) pyrazolate complexes with 2,2'-bipyridine // *Mendeleev Commun.* – 2021. – Т. 31. – С. 170-172.
11. Baranova K. F., **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Filippov O. A., Shubina E. S. Mononuclear Copper(I) 3-(2-pyridyl)pyrazole Complexes: The Crucial Role of Phosphine on Photoluminescence // *Molecules*. – 2021. – Т. 26. – С. 6869.
12. Larionov V. A., Stashneva A. R., **Titov A. A.**, Lisov A. A., Medvedev M. G., Smol'yakov A. F., Tsedilin A. M., Shubina E. S., Maleev V. I. Mechanistic study in azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) catalyzed by bifunctional trinuclear copper(I) pyrazolate complex: Shift in rate-determining step // *J. Catal.* – 2020. – Т. 390. – С. 37-45.
13. Baranova K. F., **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. Dinuclear Silver(I) Nitrate Complexes with Bridging Bisphosphinomethanes: Argentophilicity and Luminescence // *Crystals* – 2020. – Т. 10. – С. 881.
14. **Titov A. A.**, Larionov V. A., Smol'yakov A. F., Godovikova M. I., Titova E. M., Maleev V. I., Shubina E. S. Interaction of a trinuclear copper(I) pyrazolate with alkynes

and carbon-carbon triple bond activation // *Chem. Commun.* – 2019. – T. 55. – C. 290-293.

15. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Godovikov I. A., Shakirova J. R., Tunik S. P., Podkorytov I. S., Shubina E. S. Luminescent Complexes of the Trinuclear Silver(I) and Copper(I) Pyrazolates Supported with Bis(diphenylphosphino)methane // *Inorg. Chem.* – 2019. – T. 58. – C. 8645-8656.

16. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Baranova K. F., Titova E. M., Averin A. A., Shubina E. S. Dinuclear Cu^I and Ag^I Pyrazolates Supported with Tertiary Phosphines: Synthesis, Structures, and Photophysical Properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – T. 2019. – C. 821-827.

17. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. Synthesis, structures and luminescence of multinuclear silver(i) pyrazolate adducts with 1,10-phenanthroline derivatives // *Dalton Trans.* – 2019. – T. 48. – C. 8410-8417.

18. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. Copper(I) complex with BINAP and 3,5-dimethylpyrazole: synthesis and photoluminescent properties // *Mendeleev Commun.* – 2019. – T. 29. – C. 570-572.

19. Emashova S. K., **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Titova E. M., Epstein L. M., Shubina E. S. Luminescent Ag^I Complexes with 2,2'-Bipyridine Derivatives Featuring [Ag-(CF₃)₂Pyrazolate]₄ Units // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – T. 2019. – C. 4855-4861.

20. **A. A. Titov**, O. A. Filippov, L. M. Epstein, N. V. Belkova, E. S. Shubina, Macrocyclic copper(I) and silver(I) pyrazolates: Principles of supramolecular assemblies with Lewis bases // *Inorg. Chim. Acta*, 2018, 470, 22-35.

21. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Baranova K. F., Filippov O. A., Shubina E. S. Synthesis, structures and photophysical properties of phosphorus-containing silver 3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolates // *Mendeleev Commun.* – 2018. – T. 28. – C. 387-389.

22. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Filippov O. A., Godovikov I. A., Muratov D. A., Dolgushin F. M., Epstein L. M., Shubina E. S. Supramolecular Design of the Trinuclear Silver(I) and Copper(I) Metal Pyrazolates Complexes with Ruthenium Sandwich Compounds via Intermolecular Metal- π Interactions // *Cryst. Growth. Des.* – 2017. – T. 17. – C. 6770-6779.

23. **Титов А.А.**, Смольяков А.Ф., Родионов А.Н., Косенко И.Д., Гусева Е.А., Зубавичус Я.В., Дороватовский П.В., Филиппов О.А., Шубина Е.С. // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2017. – № 9. – С. 1563–1568.

24. **Titov A. A.**, Guseva E. A., Filippov O. A., Babakhina G. M., Godovikov I. A., Belkova N. V., Epstein L. M., Shubina E. S. The Role of Weak Interactions in Strong Intermolecular M...Cl Complexes of Coinage Metal Pyrazolates: Spectroscopic and DFT Study // *J. Phys. Chem. A* – 2016. – T. 120. – C. 7030-7036.

25. Filippov O. A., **Titov A. A.**, Guseva E. A., Loginov D. A., Smol'yakov A. F., Dolgushin F. M., Belkova N. V., Epstein L. M., Shubina E. S. Remarkable Structural and Electronic Features of the Complex Formed by Trimeric Copper Pyrazolate with Pentaphosphaferrocene // Chem. Eur. J. – 2015. – Т. 21. – С. 13176-13180.

26. Tsupreva V. N., **Titov A. A.**, Filippov O. A., Bilyachenko A. N., Smol'yakov A. F., Dolgushin F. M., Agapkin D. V., Godovikov I. A., Epstein L. M., Shubina E. S. Peculiarities of the Complexation of Copper and Silver Adducts of a 3,5-Bis(trifluoromethyl)pyrazolate Ligand with Organoiron Compounds // Inorganic Chemistry. – 2011. – Т. 50. – С. 3325-3331.

Количество цитирований основных публикаций по теме диссертации в международных базах данных Web of Science- (H-индекс - 17, цитирований - 456), Scopus- (H-индекс - 16, цитирований 390), РИНЦ- (H-индекс -16, цитирований 382).

На диссертацию и автореферат поступило 13 отзывов от следующих организаций:

- Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии (академик РАН, д.х.н. Кукушкин В. Ю. и проф. РАН, д.х.н. Бокач Н.А.);

- ФГУБН Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (академик РАН, д.х.н. Федюшкин И.Л.);

- ФГУБН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (академик РАН, д.х.н. Анаников В.П.);

- ФГУБН Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского (член-корр РАН, д.х.н. Салоутин В.И. и к.х.н. Бажин Д.Н.);

- ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (проф. РАН, д.х.н. Соколов М.Н. и д.х.н. Абрамов П.А.; д.х.н. Артемьев А.В.; д.х.н. Потапов А.С.);

- ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (д.х.н. Казанцев М.С.);

- ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (проф. РАН, д.х.н. Мартынов А.Г.);

- ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (д.х.н. Постников П.С. и к.х.н. Солдатова Н.С.);

- ФГБУН ФИЦ «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН» (проф. РАН, д.х.н. Адонин С.А.);

- ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФГУБН «Федеральный

исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (д.х.н. Газизов А.С.);

- ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (д.х.н. Тайдаков И.В.).

Все поступившие отзывы - положительные.

Диссертационный совет считает, что диссертация Титова А.А. на соискание ученой степени доктора химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены такие важные проблемы современной неорганической химии, как:

1. Определены условия комплексообразования, составы и термодинамические характеристики межмолекулярных комплексов циклических пиразолатов меди(I) и серебра(I) с донорами электронной плотности различной природы (π -электронная плотность, карбонильная группа, производные пиридина).
2. Получены новые смешаннолигандные комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолат-ионов и пиразолов со вспомогательными азот- и фосфорсодержащими лигандами.
3. Определены структуры комплексов в кристалле и выявлены факторы, влияющие на супрамолекулярную организацию. Установлена связь между строением полученных соединений и их фотофизическими свойствами в растворе и твёрдом состоянии.
4. Выявлены перспективные соединения, которые могут использоваться для создания светоиспускающих материалов. Предложены методы дизайна и управления функциональными свойствами этих соединений.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация представляет собой самостоятельное, законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны и соответствующих отраслей химии:

1. Дизайн нековалентных межмолекулярных комплексов и супрамолекулярных систем по принципу «гость-хозяин» на основе циклических пиразолатов серебра(I) и меди(I) с основаниями различной природы. Определение влияния комплексообразования на фотофизическое поведение молекулы гостя.
2. Синтез концептуально новых смешаннолигандных пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I) с N- и P-содержащими соединениями, установление строения, изучение их фотолюминесценции с привлечением квантовохимических расчетов для описания наблюдаемых явлений.
3. Синтез новых пиразолов с функциональными заместителями. Получение светоиспускающих комплексов на основе пиразолатных лигандов с люминофорными группами и установление основных факторов, оказывающих влияние на эмиссионное поведение.

4. Пиразол в NH-форме как важный лиганд в химии металлов 11 группы. 1H-пиразолилпиридины в качестве хелатирующих лигандов – аналогов 2,2'-бипиридина. Определение факторов, оказывающих влияние на эмиссионное поведение полученных комплексов.

Диссертационный совет считает, что диссертация Титова Алексея Александровича соответствует критериям, установленными пп. 2.1-2.5. Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г., а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1- Неорганическая химия (химические науки).

На заседании от «12» февраля 2025 г. диссертационный совет принял решение **присудить** Титову А. А. ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.1- неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационного совета в количестве **13** человек, из них **12** докторов наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия, участвовавших в заседании, из **14** человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту **0 (нет)** человек, проголосовали:

За – **13 (тринадцать)** против – **нет (нет)**, воздержались – **нет (нет)**.

Протокол счетной комиссии № 056/ПР-12022025.

Председатель Диссертационного совета 01.4.001.91,
чл.-корр. РАН



Жижин К.Ю.

Ученый секретарь Диссертационного совета 01.4.001.91,
к.х.н.

Бузанов Г.А.

«12» февраля 2025 г.