

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук,
доктор технических наук, А.А. Вошкин.



«22» апреля 2021 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация Короленко Светланы Евгеньевны «Синтез, строение и свойства смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с декагидро-клозо-декаборатным и додекагидро-клозо-додекаборатным анионами и N-донорными гетероциклическими лигандами» выполнена в Лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2019–2021 гг. соискатель Короленко Светлана Евгеньевна работала в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, в Лаборатории химии легких элементов и кластеров в должности младшего научного сотрудника с сентября 2019 года.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Малинина Елена Анатольевна, главный научный сотрудник Лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Короленко С.Е. носит фундаментальный характер и посвящена исследованию формирования смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с декагидро-клозо-декаборатным и додекагидро-клозо-додекаборатным анионами и N-донорными гетероциклическими лигандами, изучению их строения и свойств. Исследуемые комплексы потенциально могут быть использованы для создания новых люминесцентных материалов на основе металлов d^{10} и производных бензимидазола, обладающих высокой яркостью люминесценции. В рамках работы

проведен анализ литературных данных по химии координационных соединений цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора и их производными, имеющихся на настоящий момент, проведена их систематизация. Подробно рассмотрено строение известных соединений и методики их получения.

В экспериментальной части представлены основные методы получения и очистки исходных реагентов, а также методики получения комплексных соединений Zn(II) и Cd(II) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) и N-донорными гетероциклическими лигандами, в том числе оригинальные методики, разработанные в ходе выполнения работы. Использование современных методов анализа позволило идентифицировать и определить строение, а также люминесцентные свойства полученных соединений.

В диссертации Короленко Светланы Евгеньевны «Синтез, строение и свойства смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с декагидро-клозо-декаборатным и додекагидро-клозо-додекаборатным анионами и N-донорными гетероциклическими лигандами» поставлены и решены актуальные задачи неорганической химии. Получен ряд новых смешаннолигандных комплексов Zn(II) и Cd(II) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$), координированными атомами металлов. Показано влияние различных параметров реакции (природы металла и лигандов, состава исходных реагентов и их соотношения, а также используемого растворителя) на состав и строение образующихся соединений.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований по синтезу новых комплексных соединений Zn(II) и Cd(II) с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$), получены монокристаллы соединений, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Проведено исследование образцов комплексом спектроскопических методов (ИК-, УФ- и видимая спектроскопия). Диссертантом совместно с соавторами получен и проанализирован большой массив данных физико-химических методов исследования для синтезированных соединений, на основании которого диссертантом сделаны выводы о способах координации борводородных анионов, позиционной изомерии и наличия вторичных взаимодействий в изучаемых системах.

Степень достоверности и апробация результатов исследования.

Все синтезированные соединения охарактеризованы методами элементного, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, ИК- и УФ- спектроскопией. Данные, полученные целой группой высокоточных физико-химических методов анализа с использованием современного оборудования, не противоречат друг другу и хорошо воспроизводятся.

По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в российских и зарубежных журналах, и тезисы 3 докладов, представленных на российских и международных научных конференциях.

Новизна и практическая значимость исследования.

В ходе исследования впервые получены фундаментальные данные о процессах комплексообразования металлов промежуточной группы по Пирсону (Zn(II) и Cd(II)) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) в присутствии N-донорных гетероциклических лигандов: 2,2'-бипиридила (Bipy), 2,2'-бипиридиламина (BPA), 1,10-фенантролина (Phen), 1-метилбензимидазо-2-ил-метиленилинилина (L^1) и 1-этил-2-(4-

метоксифенил)азобензимидазола (L^2). Установлено влияние природы металла-комплексообразователя, конкурирующих лигандов, состава исходных реагентов и их соотношения, используемого растворителя на состав и строение образующихся комплексов. На основании полученных данных разработаны оригинальные эффективные методики синтеза смешаннолигандных комплексов Zn(II) и Cd(II) с азагетероциклическими лигандами L ($L = \text{BPA}, \text{Bipy}, \text{Phen}$) и кластерными анионами бора, которые могут выступать в качестве модельных систем для получения комплексов с заданными функциональными свойствами, представляющими практический интерес.

На базе модельных систем получены и охарактеризованы первые примеры координационных соединений Zn(II) и Cd(II) с кластерными анионами бора $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) и фенилсодержащими производными бензимидазола L^1 и L^2 с линкерными группами C=N или N=N соответственно, – потенциальными люминофорами. Установлена специфика формирования координационных полиэдров металлов с участием производных бензимидазола: бидентатно-циклическая координация с образованием пятичленных металлоциклов в случае лиганда L^1 и реализация КЧ ($M(II) = 4 + 2$), обусловленная наличием внутримолекулярного контакта атома металла с атомом азота линкерной N=N-группы, при монодентатной координации лиганда L^2 .

Методом РСА определено строение 26 новых координационных соединений, в том числе первые примеры смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с анионами $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$), координированными многоцентровыми связями (МНВ) или М-Н(В): $[\text{Cd}(\text{Bipy})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot \text{DMF}$, $[\text{Zn}(\text{BPA})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$, $[\text{Cd}(\text{BPA})_2[\mu\text{-B}_{12}\text{H}_{12}]]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cd}(L^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cd}(L^1)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cd}(L^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, в том числе позиционные изомеры: 1-2 $[\text{Cd}(L^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ и 2-6 $[\text{Cd}(L^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$.

В ряду новых координационных соединений Zn(II) и Cd(II) с лигандами-люминофорами L ($L = L^1, L^2$) и неорганическими анионами Cl^- , $(\text{NO}_3)^-$, $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ исследованы люминесцентные свойства. Проанализированы интенсивность люминесценции и положение полосы излучения в зависимости от состава и структуры комплексов. Учтены структурные факторы, влияющие на величину безызлучательных потерь и, соответственно, на интенсивность люминесценции. Обнаружено увеличение интенсивности люминесценции в синтезированных соединениях на один или два порядка по сравнению с некоординированными лигандами.

Ценность научных работ соискателя состоит в разработке эффективных методик синтеза 49 новых координационных соединений Zn(II) и Cd(II), из них 26 охарактеризованы методом РСА. Для ряда смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) проведены исследования люминесцентных свойств и установлены закономерности интенсивности люминесценции и положение полосы излучения в зависимости от состава и структуры изученных комплексов.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Короленко Светланы Евгеньевна соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (отрасль наук – химические), а именно по пунктам:

П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

П.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.

П.3. Химическая связь и строение неорганических соединений.

П.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

П.6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.

П.7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях в российских и зарубежных изданиях, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, и 3 тезисах в сборниках докладов российских и международных конференций.

1. Е.А. Малинина, С.Е. Короленко, Л.В. Гоева, Г.А. Бузанов, В.В. Авдеева, Н.Т. Кузнецов. // ЖНХ. – 2018. – Т. 63, № 12. – С. 1543.

2. С.Е. Короленко, Л.В. Гоева, А.С. Кубасов, В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов. // ЖНХ. – 2020. – Т. 65, № 6. – С. 778.

3. S.E. Korolenko, E.A. Malinina, V.V. Avdeeva, A.V. Churakov, S.E. Nefedov, A.S. Kubasov, A.S. Burlov, L.N. Divaeva, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov. // Polyhedron. – 2021. – V. 194. – P. 114902.

4. S.E. Korolenko, A.S. Kubasov, L.V. Goeva, V.V. Avdeeva, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov. // Inorg. Chim. Acta. – 2021. – V. 520. – P. 120315.

Тезисы докладов на российских и международной конференциях

1. С.Е. Короленко, Л.В. Гоева, Г.А. Бузанов, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов. VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, 2018, г. Москва. Сборник тезисов. С. 228.

2. С.Е. Короленко, Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, Г.А. Бузанов, А.В. Чураков, Н.Т. Кузнецов. IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, 2019, г. Москва. Сборник тезисов. С. 76.

3. E.A. Malinina, S.E. Korolenko, L.V. Goeva, A.V. Churakov, N.T. Kuznetsov. 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference, 2019. P. 283.

Таким образом, диссертация Короленко Светланы Евгеньевны является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача современной неорганической химии – получение смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с декагидро-клозо-декаборатным и додекагидро-клозо-додекаборатным анионами и N-донорными гетероциклическими лигандами, анализ влияния различных факторов (природы металла и лигандов, состава исходных реагентов и их соотношения, а также характера используемого растворителя) на состав и строение образующихся соединений, а также исследование люминесцентных свойств полученных смешаннолигандных комплексов.

Диссертационная работа С.Е. Короленко полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 26 октября 2018 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

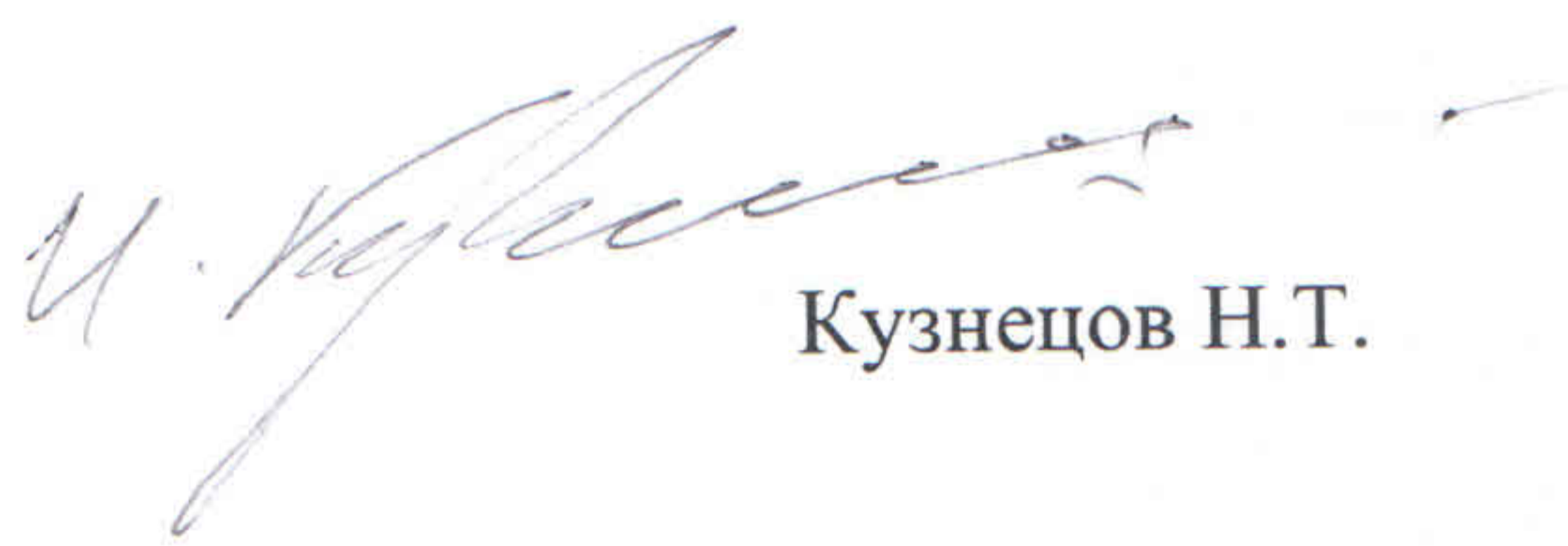
Диссертационная работа «Синтез, строение и свойства смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с декагидро-клозо-декаборатным и додекагидро-клозо-додекаборатным анионами и N-донорными гетероциклическими лигандами» Короленко Светланы Евгеньевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории химии легких элементов и кластеров от 20 апреля 2021 г. Присутствовало на заседании 22 человека, из них докторов химических наук – 10, кандидатов химических наук – 7.

Результаты голосования: «за» – 22 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел.

Протокол № 94 от «20» апреля 2021 г.

Председатель коллоквиума,
заведующий Лабораторией химии
легких элементов и кластеров
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
академик



Кузнецов Н.Т.

Секретарь коллоквиума Лаборатории
химии легких элементов и кластеров,
доктор химических наук



Авдеева В.В.