

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН  К.А. Брылев

« 27 » марта 2023 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семинара отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Бондаренко Михаила Александровича на тему «Иодзамещенные ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): синтез, строение и свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в лаборатории синтеза комплексных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с октября 2019 г. по настоящее время Бондаренко Михаил Александрович обучается в очной аспирантуре и работает младшим научным сотрудником в лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН. В 2019 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов и периоде обучения выдана 6 марта 2023 г. в ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН на основании подлинных протоколов кандидатских экзаменов, хранящихся в архиве института.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник ИНХ СО РАН, Адонин Сергей Александрович.

На семинаре отдела присутствовали: 47 сотрудников отдела, в том числе 7 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.), 5 докторов наук (д.х.н., профессор РАН Адонин С.А., д.х.н. Абрамов П.А., д.х.н. Булавченко А.И., д.х.н. Гущин А.Л., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 20 кандидатов наук (к.ф.-м.н. Берёзин А.С., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Давыдова М.П., к.х.н. Демаков П.А., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Кальный Д.Б., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Леднева А.Ю., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Пронин А.С., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Пронина Е.В., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Садыков Е.Х., к.х.н. Чеплакова А.М., к.х.н. Поповцевский П.С.).

Слушали: доклад соискателя Бондаренко Михаила Александровича по диссертационной работе «Иодзамещенные ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): синтез, строение и свойства».

Рецензент – д.х.н., Гущин Артём Леонидович (ИНХ СО РАН).

Вопросы задавали: к.х.н. Демаков П.А. (Почему выбраны близкостоящие металлы Cu(II) и Zn(II) для исследований? Получены ли изоструктурные соединения? Какие обобщения можно сделать на основе структурных данных комплексов? На слайде 23 для аниона диоидсалицилата у вас есть протон, может быть там связь I···H, а не I···O?); **к.ф.м.н. Березин А.С.** (Какого рода взаимодействия галоген-галоген? Какие атомы взаимодействуют между собой? Какие критерии кроме расстояния необходимы для установления галогенных взаимодействий? Что есть «сильная» и «слабая» связь у вас? Есть ли какие-то данные о величинах энергий связей? С какими данными согласуются магнитные исследования? Какова точность определения положения атомов O в структуре на фоне тяжёлых атомов? Какова точность межатомных расстояний? 3 значащих знака - это экспериментальные данные? Какого качества структурные данные вы получили?); **д.х.н. Конченко С.Н.** (Была ли какая-то сверхзадача при измерении спектров магнитной восприимчивости? Что имеется ввиду под вашими словами «структурное разнообразие»? Какая длина волны возбуждения использовалась для люминесцентных спектров? Как её выбрали?); **д.х.н. Шестопалов М.А.** (Что получается на первом этапе синтеза? Есть ли у вас сольватные молекулы в структурах? Какими методами устанавливали чистоту образцов?); **д.х.н. Брылев К.А.** (Использовались ли другие соли помимо хлорида и нитрата меди? Пробовали ли вы использовать другие металлы, например никель? Есть ли данные об аналогичных комплексах с другими металлами?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Иодзамещенные ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): синтез, строение и свойства» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Бондаренко М.А. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2019 по 2023 гг.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе» и поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-43-540005 и № 20-33-70010).

Личный вклад автора. Диссертантом выполнен весь объём экспериментальных исследований, связанных с синтезом новых соединений и получением монокристаллов для РСА. Анализ литературных данных по теме диссертации выполнен автором. Обсуждение и интерпретация данных, полученных с использованием различных перечисленных выше физико-химических методов, а также подготовка научных публикаций проводились совместно с соавторами статей и научным руководителем при непосредственном участии диссертанта.

Актуальность темы исследования. Карбоксилатные комплексы можно считать классическими объектами координационной химии. История их изучения насчитывает многие десятилетия; соединения этого класса отличаются необычайным структурным разнообразием. Строение зависит от природы металлоцентра и используемых лигандов, противоионов, соотношения реагентов, а также условий синтеза: температура реакции, растворители, значения pH и т.д. Вопросы взаимосвязи природы лиганда и физико-

химических свойств комплексов становятся тем более актуальными в связи с возрастающей ролью карбоксилатных систем в процессах моделирования биоактивных молекул, катализа и других перспективных областей молекулярного материаловедения. Комплексы редкоземельных элементов обладают отличными люминесцентными свойствами, в то время как d-элементы, например Zn или Cu, могут применяться в катализе, медицине и обладать выраженными магнитными свойствами. Использование поликарбоновых кислот может приводить к формированию металл-органических координационных полимеров разной размерности, возможные применения которых являются отдельной интересной темой.

Как и иные соединения, комплексы металлов способны претерпевать процессы самосборки в супрамолекулярные ассоциаты, выступая, таким образом, в роли строительных блоков, причем как в твердом теле (в процессе образования кристаллических фаз), так и в растворах. С этой точки зрения особый интерес представляют соединения, содержащие ароматические анионы карбоновых кислот и нейтральные N-донорные лиганды; так как их введение часто приводит к формированию сложной надмолекулярной архитектуры в твердой фазе за счёт так называемых стэкинг-взаимодействий между π -системами ароматических фрагментов. Большое количество известных карбоновых кислот, полифункциональных соединений, содержащих карбоксилатные группы, а также относительная простота модификаций уже исследованных молекул ещё больше расширяют ряд представителей этого класса соединений.

Как правило, доминирующую роль в процессах самосборки играют водородная связь (ВС) и π -стэкинг. Однако существуют и иные, изученные в меньшей степени типы нековалентных взаимодействий. Среди них можно особо выделить галогенную связь (ГС), возникающую в случаях, когда атом галогена, присутствующий в строительном блоке, играет необычную для него роль электрофила. Изучению ГС посвящено множество современных работ, более того, показано, что этот тип нековалентных контактов способен оказывать существенное влияние не только на строение супрамолекулярных ассоциатов, но и на физико-химические свойства, в том числе люминесцентные, магнитные и др.

Исходя из самой природы ГС, можно предположить, что иодсодержащие ароматические карбоксилаты представляют собой подходящие строительные блоки в силу акцепторной природы карбоксилатной группы, которая способна обеспечить «стягивание» электронной плотности и образование на атомах иода выраженной σ -дырки. Немаловажно, что многие из соответствующих кислот являются коммерчески доступными или могут быть синтезированы с использованием сравнительно простых методов. Однако анализ литературы показывает, что несмотря на то, что структуры многих подобных комплексов ранее были описаны, данные об использовании галогензамещённых карбоновых кислот именно как строительных блоков для получения систем с галогенной связью очень скудны. Вместе с тем в тех случаях, когда такие системы все же рассматриваются именно в этом контексте, часто оказывается, что ГС существенно влияет на релевантные физико-химические свойства.

Таким образом, можно утверждать, что получение комплексов, в том числе гетеролигандных, с анионами иодзамещённых карбоновых кислот, изучение их строения и свойств является задачей, актуальной в контексте современных трендов фундаментальной координационной химии.

Научная новизна. Данное исследование, в первую очередь, было направлено на изучение структурной химии карбоксилатных комплексов Cu(II) и Zn(II), а также развитие синтетических подходов. В рамках данной работы получено и охарактеризовано 52 новых комплекса меди и цинка: 15 2-иодбензоатных, 31 3,5-дииодсалицилатных и 6 пентаиодбензоатных. Для второго лиганда ранее были описаны структуры менее чем 5 комплексов, для третьего координационные соединения не были известны в принципе.

Показано, что результатом реакции соли цинка с 2-иодбензойной кислотой и различными лигандами семейства пиридина становятся биядерные «китайские фонарики» ($M = Cu, Zn$) или трёхядерные линейные комплексы ($M = Zn$). 3,5-дииодсалицилатные комплексы меди отличает уникальное разнообразие структурных типов: в зависимости от условий реакции и природы вспомогательного N-донорного лиганда, образуются моно-, би-, трех-, тетраядерные соединения, а также одномерные координационные полимеры. Для ряда из них изучены магнитные свойства; показано, что в зависимости от строения могут наблюдаться как ферромагнитные, так и антиферромагнитные обменные взаимодействия. В отличие от $Cu(II)$, $Zn(II)$ образует только мооядерные 3,5-дииодсалицилаты. Получены первые пентаиодбензоатные комплексы; в случае как $Cu(II)$, так и $Zn(II)$ они имеют мооядерное строение. Показано, что они образуют обширную систему галогенных связей в твердом теле. Природа ГС изучена теоретическими методами.

Практическая значимость. В данной работе получена информация о методах синтеза новых строительных блоков для систем с галогенной связью на основе $Cu(II)$ и $Zn(II)$. Впервые получены, выделены в чистом виде и охарактеризованы пентаиодбензоатные и 3,5-дииодсалицилатные комплексы меди и цинка, а также расширен ряд 2-иодбензоатных комплексов. Разработанные методики являются отлично воспроизводимыми, что проверено в рамках данной работы. Данные о структурных особенностях, термической стабильности, спектроскопические и магнитные характеристики полученных комплексов представляют собой теоретическую ценность и вносят вклад в развитие современного материаловедения. Полученные данные о возможности образования галогенной связи представленными строительными блоками могут быть использованы для повышения люминесцентных характеристик материалов, а данные о топологическом разнообразии позволяют применить их в спектроскопических, каталитических или магнитных системах. Структурные данные для всех полученных соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CSD) и доступны научной общественности.

Методология и методы диссертационного исследования. Объектами исследования выступали комплексы Zn и Cu различной ядерности, полученные в кристаллическом виде по разработанным и оптимизированным в рамках данной работы синтетическим методикам. Установление строения комплексов проводилось методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов, что позволяло в дальнейшем провести квантово-химические расчёты методом QTAIM. Фазовая чистота поликристаллического порошка подтверждалась с помощью рентгенофазового анализа (РФА), после чего проводился элементный СНН-анализ (ЭА), термогравиметрический анализ (ТГА), для полиядерных комплексов Cu проводилось измерение магнитной восприимчивости, а для некоторых Zn комплексов использовалась УФ-видимая спектроскопия.

Положения, выносимые на защиту:

- методы синтеза новых серий комплексов $Cu(II)$ и $Zn(II)$;
- данные о кристаллических структурах полученных соединений;
- результаты исследования состава, строения и свойств полученных соединений.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность результатов исследований обеспечивается высоким теоретическим и экспериментальным уровнем выполнения исследования, на что указывают воспроизводимость и согласованность экспериментальных данных, полученных набором различных физико-химических методов. Большая часть результатов диссертационной работы опубликована в рецензируемых журналах высокого уровня, что говорит о признании результатов мировым научным сообществом. Кроме того, представленные исследования удостоены высокой оценки на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует направлениям исследований

1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.
 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.
 3. Химическая связь и строение неорганических соединений.
 4. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.
 5. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.
 6. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.
- Паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Полнота опубликования результатов

Результаты работы опубликованы в виде 9 статей в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. По теме работы в материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 6 докладов.

Ценность научных работ соискателя ученой степени подтверждается статьями, опубликованными в рецензируемых научных журналах, которые входят в международные базы цитирования Web of Science:

1. **Bondarenko M.A.**, Rakhmanova M.I., Plyusnin P.E., Abramov P.A., Novikov, A.S., Rajakumar K., Sokolov M.N., Adonin S.A., Heteroleptic Zn(II) 3,5-diiodosalicylates: Structures, luminescence and features of non-covalent interactions in solid state // Polyhedron. – 2020. –114895
2. **Бондаренко М.А.**, Новиков А.С., Адонин С.А. Моноядерный 3,5-диiodосалицилатный комплекс Zn(II) с 3-хлорпиридином: синтез и особенности нековалентных взаимодействий в твердом теле // ЖНХ. – 2021. – Т. 66. – выпуск 6. – С. 715-720.
3. **Бондаренко М.А.**, Адонин С.А. Кристаллические структуры гетеролигандных биядерных 2-iodобензоатных комплексов Zn(II) с 4-этил- и 3-хлорпиридином // Журн структур химии. – 2021. – Т. 62. - выпуск 8. – С. 1339-1344.
4. **Bondarenko, M.A.**, Novikov, A.S., Korolkov, I.V., Sokolov, M.N., Adonin, S.A. Cu(II) 2-iodobenzoates: precursor-dependent formation of paddlewheel-like [Cu₂(OOCR)₄L₂] or [Cu₂L₄(OOCR)₂Cl₂] binuclear complexes // Inorganica Chim. acta. – 2021. – V. 524. –120436.
5. **Bondarenko, M.A.**, Novikov, A.S., Sukhikh, T.S., Korolkov, I.V., Sokolov, M.N., Adonin, S.A. Mono- and binuclear Cu(II) 3,5-diiodosalicylates: Structures and features of non-covalent interactions in crystalline state // J. Mol. Struct. – 2021. – V. 1244. – 130942.
6. **Bondarenko, M.A.**, Abramov, P.A., Novikov, A.S., Sokolov, M.N., Adonin, S.A. Cu(II) pentaiodobenzoate complexes: “super heavy carboxylates” featuring strong halogen bonding // Polyhedron. – 2022. – V. 214. –115644
7. **Mikhail A. Bondarenko**, Marianna I. Rakhmanova, Alexander S. Novikov, Maxim N. Sokolov and Sergey A. Adonin. « Bi- or trinuclear 2-iodobenzoate complexes of Zn(II): crystal structures and luminescence» // Mendeleev Commun.- 2022. V.32. P. 585-587
8. **Bondarenko Mikhail A.**, Novikov Alexander S., Sokolov Maxim N., Adonin Sergey A. «Heteroleptic Zn(II)–Pentaiodobenzoate Complexes: Structures and Features of Halogen–Halogen Non-Covalent Interactions in Solid State» // Inorganics. 2022. V.10. №10. 151
9. **Bondarenko M. A.**, Abramov P.A., Korolkov I.V., Bogomyakov A.S., Sokolov M.N., Adonin S.A. « Cu(II) 3,5-diiodosalicylate complexes: precursor-dependent formation of

mono-, di-, tri- and tetranuclear compounds and 1D coordination polymers» // CrystEngComm. 2023. V.25. №1. P. 130-136.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Бондаренко М.А., «Иодзамещенные ароматические карбоксилаты меди и цинка: строение и особенности нековалентных взаимодействий», // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Ольгинка, 2021).
2. Бондаренко М.А., Адонин С.А., «Иодзамещенные ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): разнообразие структурных типов», // XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2022).
3. Бондаренко М.А., Адонин С.А., «Иодзамещенные ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): разнообразие структурных типов», // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (Москва, 2022).
4. Бондаренко М.А., «Иодзамещенные ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): разнообразие структурных типов», // XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022).
5. М. А. Бондаренко, С. А. Адонин «Иодзамещенные ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): разнообразие структурных типов», // XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2022).
6. М. А. Бондаренко «Иодзамещенные ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): разнообразие структурных типов», // VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, 2022).

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Бондаренко М.А. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Бондаренко М.А. является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе и имеет необходимые практические навыки. Бондаренко М.А. способен решать поставленные научные задачи, планировать и осуществлять исследования, связанные с синтезом и характеристикой комплексов. Михаил Александрович обладает высокой работоспособностью, дисциплинированностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Бондаренко М.А., не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

В обсуждении работы выступили: научный руководитель д.х.н, профессор РАН Адонин С.А., рецензент д.х.н. Гущин А.Л., д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н. Конченко С.Н.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Бондаренко Михаила Александровича является завершённым исследованием, выполненном на высоком современном экспериментальном уровне. Работа посвящена разработке методов синтеза комплексов Cu(II) и Zn(II) на основе анионов 2-иодбензойной, 3,5-дииодсалициловой и пентаиодбензойной кислот с целью получения новых строительных блоков для систем с галогенной связью, определению их строения методом РСА, а также изучению их физико-химическими методами: РФА, ЭА, ТГА, проведено измерение магнитных и люминесцентных спектров, выполнены квантово-химические расчёты.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

В качестве замечания высказано пожелание провести сравнение структурных мотивов между полученными комплексами и комплексами без атомов иода в составе карбоксилатных лигандов, а также рассмотреть в выводах влияние образования галогенной связи.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «Иодзамещенные ароматические карбоксилаты **Cu(II)** и **Zn(II)**: синтез, строение и свойства» БОНДАРЕНКО МИХАИЛА АЛЕКСАНДРОВИЧА рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 47 человек. Результаты голосования «за» – 46 чел., «против» – 1(один), «воздержавшиеся» – нет, протокол № 278 от 24 марта 2023 г.

Председатель семинара
г.н.с. Лаборатории химии полиядерных
металл-органических соединений
д.х.н.,



Сергей Николаевич Конченко

Секретарь семинара
с.н.с. Лаборатории химии комплексных
соединений
к.х.н.



Евгения Васильевна Макотченко