

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФАНО
ПО ДИССЕРТАЦИИ *Сухих Таисии Сергеевны*
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 26 февраля 2015 года № 5

О присуждении *Сухих Таисии Сергеевны*, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*Комплексы d- и f-элементов с функционализированными производными 2,1,3-бензотиадиазола: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства*» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 19 ноября 2014 года, протокол № 20, диссертационным советом Д 003.051.01 на базе ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН) (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012г. № 105/нк).

Соискатель *Сухих Таисия Сергеевна*, 1988 года рождения, на момент защиты диссертации работает в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН в должности инженера 1 категории. В период подготовки диссертации с октября 2010 г. по сентябрь 2013 г. обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. В 2010 году соискатель окончила Новосибирский государственный университет по специальности – химия.

Диссертация выполнена в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук Конченко Сергей Николаевич работает в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН в должности заведующего лабораторией.

Официальные оппоненты:

1. *Третьяков Евгений Викторович*, гражданин России, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений ФГБУН Института «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск;

2. *Пискунов Александр Владимирович*, гражданин России, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии элементоорганических соединений ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, дали **положительные отзывы** о диссертации.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ

РАН), г. Москва, в своем **положительном заключении**, составленном д.х.н., проф. Сидоровым Алексеем Анатольевичем, указала, что автором была проделана «большая и трудоемкая работа, выполненная с применением широкого набора синтетических методов и физических методов идентификации, которыми автор прекрасно владеет». Отзыв о диссертационной работе Сухих Т.С. обсужден и одобрен на заседании Секции ученого совета «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, (протокол №1 от 5 февраля 2015 г.)

По теме диссертации соискатель имеет 3 опубликованные работы в российском и международных журналах. Общий объём опубликованных работ составляет 19 стр. (1,2 печ. л.), 6 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Bashirov D.A., Sukhikh T.S., Kuratieva N.V., Naumov D.Y., Konchenko S.N., Semenov N.A., Zibarev A.V. Iridium complexes with 2,1,3-benzothiadiazole and related ligands. // *Polyhedron*. – 2012. – V. 42, N 1. – P. 168-174.

2. Bashirov D.A., Sukhikh T.S., Kuratieva N.V., Chulanova E.A., Yushina I.V., Gritsan N.P., Konchenko S.N., Zibarev A.V. Novel applications of functionalized 2,1,3-benzothiadiazoles for coordination chemistry and crystal engineering. // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4, N 54. – P. 28309-28316.

3. Сухих Т.С., Баширов Д.А., Куратьева Н.В., Смоленцев А.И., Конченко С.Н. Кристаллические структуры $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5] \cdot nCH_2Cl_2$ ($Ln = Yb, n = 2, Ln = Er, n = 6$). // *Журн. структур. химии*. – 2014. – Т. 55, приложение № 2. – С. S264-S267.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 8 отзывов. Все отзывы положительные, 5 отзывов – с замечаниями. Отзывы поступили: от **д.х.н. Будниковой Ю.Г.**, заведующей лабораторией электрохимического синтеза ФГБУН Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, г. Казань; от **д.х.н., доцента Потапова А.С.**, профессора кафедры биотехнологии и органической химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск; от **д.х.н., профессора Шевелькова А.В.**, заведующего кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, от **д.х.н. Трифонова А.А.**, заведующего лабораторией химии координационных соединений ФГБУН института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, и **к.х.н. Любова Д.М.**, научного сотрудника лаборатории химии координационных соединений ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород; от **к.х.н. Бурлова А.С.**, заведующего отделом химии координационных соединений НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, **д.х.н. Ураева А.И.**, ведущего научного сотрудника отдела химии координационных соединений НИИ Физической и органической химии Южного

федерального университета, г. Ростов-на-Дону, и *д.х.н. Метелицы А.В.*, директора НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону; от *к.х.н., доцента Тимошкина А.Ю.*, доцента кафедры общей и неорганической химии института химии Санкт-Петербургского государственного Университета, г. Санкт-Петербург; от *к.х.н. Муратова Д.В.*, старшего научного сотрудника лаборатории π -комплексов переходных металлов Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва; от *чл.-к. РАН Федюшкина И.Л.*, заместителя директора по научной работе ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород.

Замечания к автореферату касаются отсутствия некоторых данных, которые имеются в диссертации. Замечаний к выводам и защищаемым положениям нет. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Т.С. Сухих **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор – Т.С. Сухих – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в области координационной химии, значимым вкладом ведущей организации в синтез новых комплексных соединений, что подтверждается наличием публикаций оппонентов и ведущей организации по данной тематике.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– в результате изучения реакций ряда соединений d - (Zn, Ir, Ru, Y) и f -элементов (Er, Yb, Sm, Dy, Eu) с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом (**4-NH₂-btd**) и 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазолом (**4-OH-btd**) синтезировано 22 новых комплекса с производными btd, из них структурно охарактеризовано 14 соединений. Установлено, что лиганды – депротонированные формы 4-NH₂-btd и 4-OH-btd координируются по хелатному или хелатно-мостиковому типу, в то время как нейтральный 4-NH₂-btd может координироваться монодентатно атомом азота гетероцикла или NH₂-группы;

– разработаны два синтетических подхода для получения гетеролигандных комплексов Ln с дибензоилметанат-ионом (**(dbm)⁻** и (**(4-O-btd)⁻**): посредством LnCl₃·6H₂O с вышеперечисленными реагентами в присутствии основания и реакции [Ln₅(dbm)₁₀(OH)₅] с 4-OH-btd. Найдены условия, в которых образуются комплексы с разным соотношением лигандов: [Ln₄(dbm)₆(4-O-btd)₄(OH)₂] (Ln = Er, Yb) и [Ln₄(dbm)₄(4-O-btd)₆(OH)₂] (Ln = Er, Yb, Dy, Sm, Eu, Y);

– получен и структурно охарактеризован первый комплекс с переносом заряда, в котором одновременно в качестве донора и акцептора электронов выступают молекулы производных 2,1,3-бензотиадиазола: 4-NO₂-btd·4-NH₂-btd (**4-NO₂-btd** = 4-нитро-2,1,3-бензотиадиазол);

– разработана методика синтеза нового β -кетоимина на основе 2,1,3-бензотиадиазола и β -дикетона – **Hacnacbtd**. На его основе получены комплексы

состава $[M(\text{асnacbtd})_2]$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}$) и $[M(\text{асnacbtd})_3]$ ($M = \text{Eu}, \text{Sm}$), в которых лиганд координирован бидентатно-циклически (в случае Co и Zn) или тридентатно (в случае Eu и Sm);

– *изучены* электронные спектры поглощения и люминесценции полученных комплексов в твердой фазе и растворах. Установлено, что:

а) люминесценция комплексов d -металлов в видимой области спектра носит внутрелигандный характер;

б) в комплексах $[\text{Zn}(\text{асnacbtd})_2]$ и $[\text{Zn}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ в твердом состоянии происходит увеличение интенсивности и гипсохромный сдвиг полос эмиссии по сравнению с исходными гетероциклами, что свидетельствует об изменении электронного строения лигандов при координации;

в) в случае комплексов $[\text{Eu}_3(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_5]$ и $[\text{Eu}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ лиганд $(4\text{-O-btd})^-$ вызывает тушение фотолюминесценции $\text{Eu}(\text{III})$;

г) интенсивность люминесценции комплексов $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ и $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ в ИК-области как в твердом состоянии, так и в растворе повышается с увеличением количества $(4\text{-O-btd})^-$ в их составе, что свидетельствует об эффективности этого лиганда как «антенны» для поглощения и передачи энергии на металл.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– *разработаны* методики синтеза 27 новых гетеролигандных комплексов с производными btd. Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение 19 комплексных соединений и 6 органических производных btd. Исследованы фотолюминесцентные свойства полученных соединений;

– *получен* первый пример комплекса с переносом заряда, в котором одновременно в качестве донора и акцептора электронов выступают молекулы производных 2,1,3-бензотиадиазола: $4\text{-NO}_2\text{-btd} \cdot 4\text{-NH}_2\text{-btd}$;

– *разработана* методика синтеза нового β -кетоимина на основе 2,1,3-бензотиадиазола – Насnacbtd . Установлено, что в реакциях солей d - и f -элементов с этим соединением образуются комплексы состава $[M(\text{асnacbtd})_2]$ ($M = \text{Zn}, \text{Co}$) и $[M(\text{асnacbtd})_3]$ ($M = \text{Eu}, \text{Sm}$);

– впервые *получены* и структурно охарактеризованы комплексы Zn с $4\text{-NH}_2\text{-btd}$ и Ir с btd, $4\text{-NH}_2\text{-btd}$ и $(4\text{-O-btd})^-$. Также впервые получен гетеролигандный комплекс Ru с 2,2'-бипиридином и $(4\text{-O-btd})^-$;

– *установлено*, что реакции $\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ с 4-OH-btd и $4\text{-NH}_2\text{-btd}$ приводят к депротонированию последних и образованию комплексов, в которых соотношение $\text{Y} : \text{R-btd}$ равно 1 : 3. Методом РСА установлено строение комплекса $[\text{Y}_2(4\text{-NH-btd})_6(\text{ТГФ})]$;

– впервые для получения гетеролигандных комплексов лантаноидов с дибензоилметанат-ионом и $(4\text{-O-btd})^-$ предложены два разных подхода и определены условия, в которых образуются комплексы $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$), $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Y}$) и $[\text{Eu}_3(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_5]$.

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

результаты рентгеноструктурного исследования синтезированных соединений включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (CSD). Получена фундаментальная информация о способах координации 4-NH₂-btd, (4-NH-btd)⁻, (4-O-btd)⁻ и (acnacbtd)⁻, что необходимо для дальнейшего исследования комплексов с этими лигандами. Комплексы [Zn(4-NH₂-btd)₂Cl₂] и [Zn(acnacbtd)₂] обладают эффективной фотолюминесценцией в видимой области, а комплексы [Er₄(dbm)₆(4-O-btd)₄(OH)₂] и [Er₄(dbm)₄(4-O-btd)₆(OH)₂] – в инфракрасной.

Достоверность и надежность результатов исследования обеспечены обоснованной постановкой задач, тщательной подготовкой экспериментов, достаточным числом параллельных экспериментов и измерений, аргументированным выбором современных физико-химических методов исследования, позволивших получить согласующиеся результаты.

Личный вклад соискателя состоит в том, что: разработаны методики синтеза комплексов, получены монокристаллы комплексов, пригодные для проведения РСА, а также проведен анализ полученных кристаллических структур и обработка полученных данных по фотолюминесценции, ЯМР-спектроскопии, РФА и электронной спектроскопии поглощения. Планирование экспериментов, обсуждение, интерпретация, подготовка научных статей к печати и обобщение результатов проходили совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании 26 февраля 2015 г., протокол № 5 пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержатся решения задач, имеющих существенное значение в области химии координационных соединений *d*- и *f*-элементов, и принял решение присудить Сухих Таисии Сергеевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 27 (двадцати семи) человек, из них 7 (семь) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 26 (двадцать шесть), против присуждения учёной степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 1 (один).

Председатель диссертационного совета

чл.-к. РАН

Ученый секретарь диссертационного совета

д.ф.-м.н.

26.02.2015 г.



Федин Владимир Петрович

Надолинный Владимир Акимович