Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0820U100588

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 23-12-2020

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Плюта Наталія Іванівна
2. Plyuta Nataliya Ivanivna

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань:

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 21-12-2020

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: Товариство з обмеженою відповідальністю "Наукове-виробниче підприємство "Укроргсинтез"

Код за ЄДРПОУ: 31607028

Місцезнаходження: вул. Євгена Коновальця, 29, м. Київ, 01033, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Держадміністрація

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 26.001.043

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, м. Київ, Київська обл., 01033, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, м. Київ, Київська обл., 01033, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.17.15

Тема дисертації:

1. Координаційні сполуки на основі 3d-металів з полідентатними N- або N, O-донорними лігандами: синтез, структура та властивості

2. Coordination compounds based on 3d-metals with multidentate N- or N,O-donor ligands: synthesis, structure and properties

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена пошуку, синтезу та дослідженню будови, фізико-хімічних та функціональних властивостей нових координаційних сполук з полідентатними N- та N,O-донорними лігандами. В результаті детального аналізу літературних даних в якості перспективних полідентатних лігандів були обрані дві групи органічних сполук: класичні основи Шиффа (похідні о-ваніліну або саліцилового альдегіду) (H2L1-H2L4) та мало вивчені на сьогодні сполуки на основі 2,1,3-бензотіадіазолу (HL5-L10). Основним доробком дисертації є розроблені методики синтезу п’яти нових лігандів HL5, HL6, L7, L9, L10 та 45 координаційних сполук. Всі нові сполуки охарактеризовані сучасними фізико-хімічними методами, такими як, атомно-емісійний та CHN-аналіз, ІЧ-, ЯМР-, ЕПР-, УФ- та люмінесцентна

спектроскопії, мас-спектрометрія. Кристалічна будова 48 сполук (7 органічних та 41 координаційна сполука), встановлена за допомогою повного рентгеноструктурного аналізу. Отримані квантово-хімічні розрахунки знаходяться у відповідності з експериментальними результатами. Запропоновано області можливого застосування отриманих сполук та показані перспективи подальших досліджень. В системах з H2L1-H2L4 встановлено, що склад і будова продуктів взаємодії залежить значною мірою від співвідношення вихідних реагентів, природи солі амонію та умов проведення реакції. Підбір параметрів синтезу дозволив отримати: а) серію d-s-гетерометалічних комплексів Cu/M (M = Ca, Sr, Ba) двох типів – триядерних загальної формули [M{Cu(HL1)2}2Xn(solv)m]X2- n(solv)l (n, m, l = 0-2; solv = CH3OH, H2O; X = Br, I, SCN, NO3) (3-9) та біядерного [Cu(L3)2Ca(NCS)2(H2O)] (12); б) тетраядерні комплекси з фрагментом Cu4O4 кубанової та псевдокубанової будови [Cu4(L1)4(CH3OH)4]·2,2CH3OH(1) та [Cu4(HL1)2(L1)2(NCS)2(CH3OH)2]·2CH3OH (10); в) біядерний комплекс [Mn2(HL2)2(NCS)2]·2C2H5OH (19) з фрагментом {MnII(μ-O)2MnII}; г) полімерні комплекси мангану(III) із загальною формою MnIII(HL1,4)2X (X = Cl, Br, I, NCS) (13-18), що мають катіонну або нейтральну ланцюгову будову. Для ліганду H2L2 у твердому стані зафіксовано існування різних таутомерних форм в залежності від наявності та природи розчинника. Квантово-хімічні розрахунки добре корелюють з результатами РСА і демонструють значний вплив водневих зв'язків на стабілізацію окремого таутомеру. Ліганд та його сольватні форми проявляють люмінесцентні властивості. В координаційних полімерах Mn(HL1,4)2X (X = Cl, Br, I, NCS) (13-18) встановлена наявність дуже слабких антиферромагнітних обмінних взаємодій між атомами Mn(III) через {–NCCO–} містки, що підтверджується ЕПР спектральними дослідженнями та квантово-хімічними розрахунками. Синтезовано нові N,O-полідентатні ліганди (похідні 2,1,3-бензотіадіазолу – HL5 та HL6) та перші координаційні сполуки [M(L5,6)2]▫nCH2Cl2 (M = Cu, Co, Ni, Zn) (21-24, 26-28) на їх основі. Встановлено N,O-бідентатний та N,N,O-тридентатний спосіб координації лігандів. На прикладі [Cu(L5)(Hfac)] (25) показана можливість утворення різнолігандих комплексів. За допомогою реакції Сузукі було отримано три нові N-полідентатні ліганди L7, L9 та L10 (похідні 2,1,3-бензотіадіазолу), встановлена їх будова та проведені квантово-хімічні розрахунки. Вивчено електрохімічну поведінку отриманих лігандів. Одержано моно- і біядерні комплекси мангану, кобальту, нікулю, купуруму та цинку. Моноядерні комплекси {M(L7,9)(X)2(solv)n} (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn; X=Cl, Hfac; solv=H2O, C2H5OH, CH2Cl2) (28, 31-37, 40-43, 45-49), містять ліганди L7 і L9, що виконують N,N-бідентатно- і N,N,N-тридентатно-хелатну функції. В основі будови біядерних комплексів з L7 і L9 загальної формули [M2(L7,9)Cl4(solv)n]·msolv (M = Ni, Co, Cu; solv = CH3OH, H2O) (29a-30, 44), лежить фрагмент {M2(μ-Cl)2} з містковими атомами хлору. Кристалічна гратка [CuL7Cl2] (30) побудована з біядерних молекулярних комплексів {Cu2(L7)2Cl4} та нейтральних полімерних ланцюгів {CuL7Cl2}n. З L8 отримані різнолігандні комплекси [CuL8(Hfac)2] (38) і [Cu2L8(Hfac)4] (39), у яких встановлена N,N-бідентатно-хелатна та N,N,N,N-тетрадентатно-хелатно-місткова функції ліганду. Показано, що отримані сполуки проявляють люмінесцентні властивості та антимікробну активність, полімерні плівкові композити на основі полівінілбутиралю та гетерометалічних комплексів виявляють фотопровідні, фотовольтаїчні та фотодіелектричні властивості і є придатними для розробки фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії, реєструючих інформаційних середовищ, антисептиків чи дезінфектантів та люмінесцентних матеріалів.

2. The thesis is devoted to the synthesis and research of structures, physicochemical and functional properties of the new coordination compounds with multidentate N- and N,O-donor ligands. Based on comprehensive studies of the literature, two groups of organic compounds derivatives of o-vanillin and salicylic aldehyde (H2L1-H2L4) as well as little researched off shoots of 2,1,3-benzothiadiazole (HL5-L10) have been selected as promising polydentate ligands. The development of methods for preparation of a five new ligands HL5, HL6, L7, L9, L10 and forty-five coordination compounds have become the major outcome of the thesis. All new compounds were investigated by the modern physicochemical methods such as the IR-, NMR-, EPR-, UV, luminescent and atomic-emission spectroscopy as well as mass spectrometry and CHN-analysis. The crystal structures of 48 compounds (7 organic ligands and 41 coordination compounds), have been defined by X-ray crystallographic analysis. The results of the studies are supported by quantum mechanical calculations. The fields of the possible applications of prepared compounds and the potentials of further investigations have been suggested. It has been shown that the

composition and structure of the products containing H2L1-H2L4 are determined by the ratio of the starting materials, the nature of ammonium salts and the reaction conditions. The accurate choice of the reaction conditions gave the possibility to obtain: a) series of d-s heterometallic Cu/M (M = Ca, Sr, Ba) complexes of two types – trinuclear with the general formula [M{Cu(HL1)2}2Xn(solv)m]X2- n(solv)l (n, m, l = 0-2; solv = CH3OH, H2O; X = Br, I, SCN, NO3) (3-9) and binuclear [Cu(L3)2Ca(NCS)2(H2O)] (12); b) tetranuclear complexes with Cu4O4 fragment cubic or pseudo-cubic structure [Cu4(L1)4(CH3OH)4]·2,2CH3OH (1) and [Cu4(HL1)2(L1)2(NCS)2(CH3OH)2]·2CH3OH (10); c) binuclear complex [Mn2(HL2)2(NCS)2]·2C2H5OH (19) with fragment {MnII(μ-O)2MnII}; d) polymeric manganese (III) complexes with the general formula MnIII(HL1,4)2X (X = Cl, Br, I, NCS) (13-18), which have cationic or neutral chains structure. It was shown that the ligand H2L2 in the solid state exists in the different tautomeric forms defined by the nature of the solvent or the absence of the latter. Quantum chemical calculations of this ligand are in the good correlation with the results of X-ray structural data and reveal significant influence of hydrogen bonds on the stability of tautomeric forms. The ligand and its solvate forms show luminescent properties. In the coordination polymers Mn(HL1,4)2X (X = Cl, Br, I, NCS) (13-18) very weak antiferromagnetic exchange interactions between Mn(III) ions through {–NCCO–} bridges have been found; the obtained data were supported by EPR spectroscopy and quantum chemical calculations. A new N,O-polydentate ligands (derivatives of 2,1,3-benzothiadiazole – HL5 and HL6) and their coordination compounds, namely, [M(L5,6)2]□nCH2Cl2 (M = Cu, Co, Ni, Zn) (21-24, 26-28) have been prepared. N,O-bidentate and N,N,O-tridentate modes of the coordination have been revealed. On the example of [Cu(L5)(Hfac)] (25) the possibility of formation of multiligand complex was shown. Three new N-polydentate ligands L7, L9 and L10 which are derivatives of 2,1,3-benzothiadiazole have been obtained by Suzuki coupling, their structure have been defined and quantum chemical calculations of their molecules have been done. The electrochemical properties of the these ligands were studied. The mono- and binuclear complexes with Mn, Co, Ni, Cu, Zn have been synthesized. The ligands L7 and L9 in the mononuclear complexes {M(L7,9)(X)2(solv)n} (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn; X=Cl, Hfac; solv=H2O, C2H5OH, CH2Cl2) (28, 31-37, 40-43, 45-49) perform N,N-bidentate and N,N,N-tridentate-chelate functions. The {M2(μ-Cl)2} fragments containing the bridging chlorine atoms form binuclear complexes with general formula [M2(L7,9)Cl4(solv)n]·msolv (M = Ni, Co, Cu; solv = CH3OH, H2O) (29a-30, 44). The crystal structure of [CuL7Cl2] (30) consists of binuclear molecular complexes {Cu2(L7)2Cl4} and the neutral polymer chains {CuL7Cl2}n. The L8 ligand of multiligand complexes [CuL8(Hfac)2] (38) and [Cu2L8(Hfac)4] (39), has N,N-bidentate-chelate and N,N,N,N-tetradentate-chelate bridging functions. It has been shown that the obtained compounds display luminescent properties and antimicrobial activity while polymer film composites based on polyvinyl butyral and heterometallic complexes reveal photoconductive, photovoltaic and photo-dielectric properties and can be used for the development of photovoltaic solar energy converters, recording media, antiseptics or disinfectants and luminescent materials.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:

Підсумки дослідження:

Публікації:

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Кокозей Володимир Миколайович

2. Kokozay Volodymyr M.

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Потаскалов Вадим Анатолійович

2. Potaskalov Vadim A.

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Трунова Олена Костянтинівна

2. Trunova Olena

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Амірханов Володимир Михайлович
2. Amirkhanov Volodymyr Mikhailovich

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Павленко Вадим Олександрович
2. Pavlenko Vadim Alexandrovich

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Фрицький Ігор Олегович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Фрицький Ігор Олегович
Відповідальний за підготовку облікових документів	
Реєстратор	
Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності	Юрченко Т.А.