

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0821U100581

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 15-04-2021

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Виноградов Олександр Сергійович

2. Vynohradov Oleksandr

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: 09-04-2021

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: 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

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 26.001.121

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

Тема дисертації:

1. Синтез та будова $\mu\eta$ -оксоцентрованих комплексів купруму з піразолами та аміноспиртами
2. Synthesis and structure of $\mu\eta$ -oxocentric copper complexes with pyrazoles and aminoalcohols

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена розробці нового підходу до синтезу багатоядерних сполук купруму, який полягає в окисному розчиненні порошку металічної міді у присутності галогенідів міді(II) в неводному розчині органічних лігандів при вільному доступі кисню повітря. Відмінність пропонованого підходу від широкоживаного амонійного прямого синтезу полягає у використанні галогенідів міді(II), які одночасно виконують роль контрольованого джерела аніонів і первинного окисника металічної міді. Досліджено взаємодії, що відбуваються в реакційних системах $\text{Cu} - \text{CuX}_2 - \text{L}_1 - \text{Solv} - \text{O}_2$, $\text{Cu} - \text{CuX}_2 - \text{L}_1 - \text{L}_2 - \text{Solv} - \text{O}_2$, де $\text{CuX}_2 - \text{CuCl}_2$, CuBr_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{L}_1 - \text{піразольний ліганд}$ (3,5-диметил-1H-піразол, 1H-піразол, 4-йод-1H-піразол), $\text{L}_2 - \text{аміноспиртовий ліганд}$ (діетаноламін, триетаноламін), $\text{Solv} - \text{CH}_3\text{CN}$, CH_3OH , ДМФА. Підібрано оптимальні умови синтезу багатоядерних $\mu\eta$ -оксоцентрованих піразольних і змішанолігандних піразольно-аміноспиртових комплексів купруму(II). Встановлено, що оптимальним співвідношенням реагентів для

синтезу μ 3-оксоцентрованих триядерних піразольних комплексів купруму(II) є 1:1:2 (мідь:галогенід міді(II):піразольний ліганд). Показано, що формування кінцевих продуктів відбувається через стадію утворення відомих триядерних сполук одновалентної міді. При зміні співвідношення на 1:2:3 відбувається формування переважно тетрадерних сполук складу $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-X})_6(\text{L1})_4]$, де X – Cl, Br; L1 – 3,5-диметил-1H-піразол, 1H-піразол. Зафіксовано, що при окисненні триядерних комплексів одновалентної міді в системах із купрум(II) бромідом, за рахунок утворення невеликої кількості вільного броду, відбувається часткове бромовання молекул 3,5-диметилпіразолу в 4-е положення з утворенням комплексів K3 і K4. Запропоновано схему перебігу цього процесу. Синтезовано 10 нових координаційних сполук купруму(II) з піразольними та аміноспиртовими лігандами (8 піразолатних і 2 змішанолігандних піразольно-аміноспиртових), будову яких встановлено повним рентгеноструктурним аналізом. Відмічено, що у досліджуваних системах паралельно з багатоядерними сполуками можуть утворюватися одноядерні, переважно відомі, комплекси. Лише при використанні 1H-піразолу з системи $1\text{Cu} - 1\text{CuCl}_2 - 2\text{Hrz}$ було одержано нову моноядерну координаційну сполуку складу $[\text{Cu}(\text{Hrz})_2\text{Cl}_2]$ (K1). Багатоядерний μ -оксоцентрований піразолатний комплекс K8 при взаємодії з аміноспиртами формує багатоядерну різнолігандну сполуку нової топології (K9). Подібний багатоядерний комплекс K10 утворюється і при безпосередній взаємодії в системі $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+} + \text{L1} + \text{L2} + \text{Solv}$. Таким чином, уперше було отримано схожі за будовою піразолатно-аміноспиртові координаційні сполуки міді(II) (K9 та K10) двома принципово різними методиками: внаслідок взаємодії суміші порошку металічної міді та відповідного галогеніду міді(II) у присутності одразу двох лігандів (піразольного та аміноспиртового – K10), а також при безпосередній взаємодії попередньо синтезованого піразольного комплексу з аміноспиртом (K9). Більшість уперше синтезованих координаційних сполук мають молекулярну будову (за винятком K10 – йонна будова) та складаються з нейтральних частинок. До складу K3 та K4 входять некоординовані молекули хлороформу, до складу K10 – некоординовані молекули води. Проведене термогравіметричне дослідження зразків металоциклічних комплексів K5 і K6 підтверджує їх стійкість при нагріванні до температури $\approx 100^\circ\text{C}$. Комплекси K5–K8 було досліджено методом порошкової рентгенографії, який підтвердив формування індивідуальних сполук. Встановлено відсутність впливу розчинника хлороформу на формування структури K4, оскільки результати елементного аналізу порошкоподібного зразку, отриманого з метанольного розчину, виявились ідентичними результатам елементного аналізу монокристалів K4, виділених після розчинення вихідного порошкоподібного осаду у хлороформі з наступною кристалізацією продукту. Показано здатність піразолатних комплексів формувати поліморфні модифікації (K8) в залежності від умов проведення синтезу та кристалізації. Перевірено вплив об'ємного замісника (йоду) у піразольному кільці на формування дев'ятичленної триядерної структури. Показано, що атоми міді в K5 та K6 утворюють планарну 9-azaMC-3 структуру $\text{Cu}_3(\mu\text{-Iprz})_3$, центровану гідроксигрупою, в якій атом кисню виходить із площини металоциклу. При використанні CuCl_2 спостерігається утворення полімеру, що складається з димеризованих фрагментів, в яких координаційне число одного з атомів міді доповнюється до 5 за рахунок координації молекули розчинника CH_3CN . У системі $\text{Cu} - \text{CuBr}_2 - \text{IprzH}$ утворюється полімерна структура, де координаційне оточення одного з атомів міді добувається за рахунок зв'язування структурних фрагментів містковими атомами броду. Розроблена методика може бути використана для синтезу подібних металокураунових структур із заміщеним піразолом.

2. The dissertation is dedicated to the development of a new approach to the synthesis of multinuclear copper compounds, which consists in oxidative dissolution of copper powder in the presence of copper(II) halides in non-aqueous solution of organic ligands on air. The difference of the proposed approach from the widely used direct synthesis with ammonium salts is the use of copper(II) halides, which simultaneously act as a controlled source of anions and a primary oxidant of metallic copper. The interactions in reaction systems $\text{Cu} - \text{CuX}_2 - \text{L1} - \text{Solv} - \text{O}_2$, $\text{Cu} - \text{CuX}_2 - \text{L1} - \text{L2} - \text{Solv} - \text{O}_2$, where $\text{CuX}_2 - \text{CuCl}_2, \text{CuBr}_2, \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, L1 – pyrazole ligand (3,5-dimethyl-1H-pyrazole, 1H-pyrazole, 4-iodo-1H-pyrazole), L2 – aminoalcohol ligand (diethanolamine, triethanolamine), Solv – $\text{CH}_3\text{CN}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{DMF}$ were studied. The optimal conditions for the synthesis of copper(II) pyrazolate complexes and mixed ligand copper(II) complexes with pyrazoles and aminoalcohols were selected. It was shown that the

optimal molar ratio between reagents for the synthesis of μ_3 -oxocentric trinuclear copper(II) pyrazolate complexes is 1:1:2 (copper:copper(II) halide:pyrazole ligand). The final products are formed after the stage of formation of known trinuclear copper(I) compounds. The formation of mainly tetranuclear compounds $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-X})_6(\text{L}1)_4]$ (X – Cl, Br; L1 – 3,5-dimethyl-1H-pyrazole, 1H-pyrazole) occurs when the molar ratio is changed to 1:2:3. Partial bromination of 3,5-dimethylpyrazole molecules in 4th position (K3 and K4) occurs in systems with copper(II) bromide due to the formation of a small amount of free bromine during the oxidation of trinuclear copper(I) complexes. A scheme of this process is proposed. 10 New copper(II) pyrazolate-containing complexes have been synthesized and characterized, 8 of them are exclusively pyrazolate, and 2 mixed ligand compounds with pyrazole and aminoalcohol ligands. It was noted that in most systems mainly known mononuclear complexes are simultaneously formed with multinuclear compounds. A new mononuclear coordination compound $[\text{Cu}(\text{Hpz})_2\text{Cl}_2]$ (K1) is formed using 1H-pyrazole in the $1\text{Cu} - 1\text{CuCl}_2 - 2\text{Hpz}$ system. The multinuclear μ_n -oxocentric pyrazolate complex K8 forms a multinuclear multiligand compound with new topology (K9) in interaction with aminoalcohols. A similar multinuclear complex K10 is formed by interaction of materials in the system $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+} + \text{L}1 + \text{L}2 + \text{Solv}$. For the first time, two similar structures of mixed ligand copper(II) pyrazolate aminoalcohol coordination compounds (K9 and K10) were obtained by two fundamentally different techniques: due to the interaction of a metallic copper powder and the corresponding copper(II) halide in the presence of two ligands (pyrazole and aminoalcohol – K10), as well as a result of direct interaction of the pre-synthesized pyrazolate-containing complex with aminoalcohol (K9). K3 and K4 include uncoordinated chloroform molecules, K10 contains uncoordinated water molecules. Most of the first synthesized coordination compounds have a molecular structure (except for K10 – ionic structure) and consist of neutral particles. X-ray powder diffraction confirms the crystalline nature of some analyzed samples (K5–K8) and the formation of individual compounds. Thermogravimetric analysis of K5 and K6 showed that these compounds are stable to a temperature of 100 °C. There was no effect of chloroform solvent on the formation of K4 structure, because the results of elemental analysis of the powder sample obtained from methanol solution were identical to the results of elemental analysis of K4 single crystals isolated after dissolution of the initial powder in chloroform with subsequent crystallization of the product. It is shown that the ability of pyrazolate complexes to form polymorphic modifications (K8) depends on the conditions of synthesis and crystallization. The influence of the substituent's volume (Iodine) in the pyrazole ring on the formation of a nine-membered trinuclear structure was studied. It is shown that the copper atoms in K5 and K6 form a planar 9-azaMC-3 structure $\text{Cu}_3(\mu\text{-Ipz})_3$, centered by a hydroxy group in which the oxygen atom is noticeably inclined from the plane of the 9-membered metallacycle. In the case of use of CuCl_2 , polymer comprising from dimeric fragments, in which the coordination number of one of the copper atoms is complemented to 5 due to solvent molecule coordination, is formed. In the system $\text{Cu} - \text{CuBr}_2 - \text{IpzH}$ polymeric structure is formed as well, in which geometric environment of one of the copper atoms is completed due to linkage of structural fragments by the bromine bridging atoms. The formation of such specific structure of the polymeric complexes can be particularly explained by smaller ionic radius of chlorine as compare to bromine anion. The developed preparative procedure can be used for the synthesis of similar trinuclear substituted pyrazole structures.

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. 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

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. Колотілов Сергій Володимирович

2. Kolotilov Sergey Volodymyrovych

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.01, 02.00.04

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. Кокозей Володимир Миколайович

2. Kozozay Vladimir Nikolaevich

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. Лампека Ростислав Дмитрович

2. Lampeka Rostyslav Dmytrovych

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

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Амірханов Володимир Михайлович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Амірханов Володимир Михайлович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Реєстратор

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Т.А.