Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0418U003449

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 29-10-2018

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Міщенко Артем Максимович
2. Mishchenko Artem Maksymovych

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: кандидат наук

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 02.00.01

Назва наукової спеціальності: Неорганічна хімія

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 18-10-2018

Спеціальність за освітою: хімічна технологія неорганічних речовин

Місце роботи здобувача: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, 32/34, м. Київ, Київська обл., 03142, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 26.218.01

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, 32/34, м. Київ, Київська обл., 03142, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

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

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, 32/34, м. Київ, Київська обл., 03142, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.17.15

Тема дисертації:

1. Вплив природи замісників та електронної будови металу на склад, стійкість та властивості β-дикарбонільних комплексів лантанідів

2. Effect of substituents and electronic structure of metal on composition, stability and properties of the lanthanide β-dicarbonyl complexes

Реферат/анотація:

1. Дисертацію присвячено синтезу та дослідженню комплексів лантанідів з β-кетоестерами та β-дикетонами і встановленню кореляцій між складом, стійкістю та властивостями одержаних сполук залежно від природи замісників у β-дикарбонільному ліганді та електронної будови іонів Ln(III). Методом pH-потенціометрії та електронної спектроскопії поглинання досліджено комплексоутворення іонів Ln(III) з ацетилацетоном, метил-, етил- і алілацетоацетатом (31 система метал–ліганд, 21 з яких досліджено вперше) у водно-органічних розчинниках. Встановлено склад, стійкість, області існування та спектральні характеристики комплексів різного лігандного складу. Показано, що константи утворення β-кетоестератів Ln(III) вищі порівняно з відповідними ацетилацетонатами, що зумовлено більшим внеском ковалентної складової в

зв'язок метал–ліганд за рахунок більшої поляризовності □-кетоестератних аніонів. Визначено стандартні теплоти реакцій утворення моно- і біс-комплексів La(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III) і Lu(III) з метилацетоацетатом у розчині. У твердому стані синтезовано 19 комплексів Ln(III) з аліфатичними □-кетоестерами загальної формули LnL2OH•H2O / La(meacac)2X•nCH3OH (L = meacac, etacac, alacac; X = NO3, CH3COO; n = 1, 2) та 3 комплекси з метакрилацетофеноном Ln(mphpd)3•2H2O (Ln = Pr, Ho, Yb), 15 з яких одержано вперше. Методами хімічного та термічного аналізу, ІЧ-спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття та люмінесцентної спектроскопії встановлено їх склад, будову, термічні і спектрально-люмінесцентні властивості. Методом TGA-MS досліджено термодеструкцію комплексів La(III) з аліфатичними □-кетоестерами в інтервалі температур 25–900 °C в атмосфері гелію, встановлено основні газоподібні (низькомолекулярні альдегіди, кетони, спирти, вуглекислий газ, вода) та тверді (оксокарбонат або оксид лантану) продукти піролізу. У наближені PBE0/ECP46(60)MWB+DZV(d,p) вперше проведено нормально-координатний аналіз моно-комплексів La(III) і Lu(III) з метил-, етил- і алілацетоацетатом, на підставі якого виконано віднесення смуг коливань лігандів у експериментальних ІЧ-спектрах □-кетоестератів Ln(III) в діапазоні 400–1700 см–1. Показано, що величина спряження в хелатних циклах комплексів Ln(III) з □-кетоестерами менша, ніж в аналогічних □-дикетонатах. Встановлено, що в □-кетоестератах Ln(III) при збільшенні порядкового номера металу спостерігається зростання величини л-електронної делокалізації в естерній C(O)O-групі лігандів внаслідок посилення поляризуючої дії центрального іона.

2. The thesis is devoted to the synthesis and study of the lanthanide complexes with □-ketoesters and □-diketones and determination of correlations between composition, stability and properties of obtained compounds depending on the nature of substituents in the □-dicarbonyl ligand and the electronic structure of the Ln(III) ions. The complexation of the Ln(III) ions with acetylacetone, methyl, ethyl and allyl acetoacetate in the mixed water-organic solvents (31 metal–ligand systems, among which 21 were considered for the first time) was studied by pH-potentiometry and absorption spectroscopy. Composition, stability, existence ranges and spectral characteristics of complexes with different ligand composition were determined. It was shown that the Ln(III) □-ketoesterates are more stable in comparison with corresponding acetylacetonates because of greater value of covalent contribution in the metal–ligand bond due to higher polarizability of the □-ketoesterate ligands. The standard heats of formation reactions of mono- and bis-complexes of La(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III) and Lu(III) with methyl acetoacetate in solution are evaluated. In the solid state 19 Ln(III) complexes with aliphatic □-ketoesters of general formula LnL2OH•H2O / La(meacac)2X•nCH3OH (L = meacac, etacac, alacac; X = NO3, CH3COO; n = 1, 2) and 3 complexes with methacrylacetophenone Ln(mphpd)3•2H2O (Ln = Pr, Ho, Yb), among which 15 were obtained for the first time, were synthesized. Their composition, structure, thermal and spectral-luminescent properties were determined by chemical and thermal analysis, IR, diffuse reflectance and luminescent spectroscopy. Thermal destruction of the La(III) complexes with aliphatic □-ketoesters was studied by TGA-MS in the temperature range of 25–900 °C in the helium dynamic atmosphere. Main gaseous (low-molecular aldehydes, ketones, alcohols, carbon dioxide, water) and solid (lanthanum oxycarbonate or oxide) products of pyrolysis were identified. Normal mode analysis of La(III) and Lu(III) mono-complexes with methyl, ethyl and allyl acetoacetate was performed at the PBE0/ECP46(60)MWB+DZV(d,p) level of theory. On the basis of its results band assignment of the ligand vibrations in the experimental IR spectra of the Ln(III) □-ketoesterates in the 400–1700 cm–1 region was made. It was shown that the degree of conjugation in the chelate rings of the Ln(III) complexes with □-ketoesters is lower in comparison with corresponding □-diketones. It was found that the value of л-electronic delocalization in the ligand esteric C(O)O group of the Ln(III) □-ketoesterates increases in the lanthanide series due to increase of polarization ability of the Ln(III) ion.

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. 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

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Русакова Наталія Володимирівна

2. Rusakova Nataliya

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. Колотілов Сергій Володимирович

2. Kolotilov Sergij

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

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради Пехньо Василь Іванович

Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні Пехньо Василь Іванович

Відповідальний за підготовку облікових документів

Реєстратор

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності Юрченко Т.А.