

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии имени А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО России
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Огиенко Дарьи Сергеевны**
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 20 июня 2018 года № 11

О присуждении *Огиенко Дарье Сергеевне*, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*Координационные соединения переходных металлов с лигандами на основе 2,1,3-бензотиадиазола и 2,1,3-бензоселенадиазола: синтез, строение и свойства*» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 14 марта 2018 г., протокол № 4 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (**ИНХ СО РАН**), (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3), действующим на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк.

Соискатель Огиенко Дарья Сергеевна, 1990 года рождения, в 2012 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Новосибирский национальный исследовательский университет (**НГУ**) по специальности - химия. В период подготовки диссертации октябрь 2012г. по сентябрь 2016г. Огиенко Дарья Сергеевна обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН, в настоящее время работает в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН, где подготовлена диссертация, в должности младшего научного сотрудника.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Конченко Сергей Николаевич работает в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН в должности главного научного сотрудника.

Официальные оппоненты:

– *Белкова Наталия Викторовна*, гражданка Российской Федерации, доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва;

– *Потапов Андрей Сергеевич*, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, профессор научно-образовательного центра Н.М. Кижнера Инженерной школы новых производственных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»;

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (**ИОНХ РАН**), г. Москва, в своем **положительном заключении**, утверждённом директором ИОНХ РАН член-корреспондентом РАН Ивановым Владимиром Константиновичем и подписанном д.х.н., профессором главным научным сотрудником лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, Сидоровым Алексеем Анатольевичем, указала, что: «...диссертационная работа Огиенко Дарьи Сергеевны «Координационные соединения переходных металлов с лигандами на основе 2,1,3-бензотиадиазола и 2,1,3-бензоселенадиазола: синтез, строение и свойства» по актуальности поставленных задач, объёму проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов **полностью соответствует требованиям** п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 21.04.2016г. № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия».

Отзыв о диссертации обсуждён и одобрен на заседании секции учёного совета ИОНХ РАН «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» (протокол №3 от 25 мая 2018 г.).

Соискатель имеет 3 статьи по теме диссертации, из них 2 – в рецензируемых международных изданиях и 1 статья в российском рецензируемом журнале; все издания входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объём опубликованных по теме диссертации работ составляет 34 стр. (2.13 усл. печ. л.), 8 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций; публикаций в электронных научных изданиях нет.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Огиенко Д.С., Смоленцев А.И., Баширов Д.А., Афонин М.Ю., Петров П.А., Конченко С.Н. «Синтез и строение комплексов $\{Mo_2S_2O_2\}^{2+}$ с лабильными лигандами – СГ и DMF» // Коорд. химия. 2015. – Т. 41, № 11. – С. 687-692.
2. Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Ogienko D.S., Kuratieva N.V., Sherin P.S., Rakhmanova M.I., Chulanova E.A., Gritsan N.P., Konchenko S.N. and Zibarev A.V. «Novel luminescent β -ketoimine derivative of 2,1,3-benzothiadiazole: synthesis, complexation with Zn(II) and photophysical properties in comparison with related compounds» // RSC Advances. 2016. – V. 6. – P. 43901-43910.
3. Sukhikh T.S., Ogienko D.S., Bashirov D.A., Kuratieva N.V., Komarov V.Yu., Rakhmanova M.I., Konchenko S.N. «New red-luminescent cadmium coordination polymers with 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole» // J. Coord. Chem. – 2016. – V. 69, N. 21. – P. 3284-3293.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные, 5 – с замечаниями, 2 – без замечаний. Отзывы поступили от: *к.х.н*

Безкишко И.А., старшего научного сотрудника технологической лаборатории Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (г. Казань); *д.х.н. Бурмакиной Г.В.*, главного научного сотрудника Института химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск); *д.х.н., профессора РАН Пискунова А.В.*, заместителя директора по научной работе ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород); *к.х.н. Семенова Н.А.*, старшего научного сотрудника лаборатории гетероциклических соединений ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (г. Новосибирск); *к.х.н., доцента Тимошкина А.Ю.*, доцента с возложением исполняющего обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного университета» (г. Санкт-Петербург); *д.х.н. Трифонова А.А.*, заведующего лабораторией химии координационных соединений и *к.х.н. Любова Д.М.*, старшего научного сотрудника лаборатории химии координационных соединений ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород); *д.х.н., профессора РАН Вацадзе С.З.*, профессора кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова» (г. Москва).

Большинство замечаний к автореферату носят уточняющий и пожелательный характер. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Огиенко Д.С. по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости **полностью соответствует** требованиям п.9. «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а её автор Огиенко Д.С. заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в области координационной, органической и физической химии, а также теоретических и физико-химических методах анализа. Перечисленные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данных областях исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- синтезировано и охарактеризовано 29 новых комплексов переходных металлов. По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) установлено строение 32 кристаллических фаз на основе синтезированных новых соединений;

- показано, что реакции солей M^{2+} с 4-амино-2,1,3-бензохалькогенадиазолами (4-NH₂-bqd) являются эффективными методами синтеза полимерных комплексных соединений ($M = Cd^{2+}$) и молекулярных комплексов ($M = Zn^{2+}$);

- установлено, что замена атома серы на селен в 4-NH₂-bqd и комплексах с ними приводит к смещению максимума эмиссии в красную область и тушению люминесценции; установлено, что координация 4-NH₂-bqd к металлу атомом азота

гетероцикла приводит к батохромному сдвигу полосы эмиссии лиганда, а координация аминогруппой – к гипсохромному сдвигу;

- разработана методика синтеза нового β -кетоимина на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола (**4-NH₂-btd**) – 3-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4-иламино)-1,3-дифенилпропан-1-она (**H^{Ph}acnacbtd**), показано, что H^{Ph}acnacbtd в депротонированной форме является эффективным лигандом по отношению к катионам *d*- и *f*-элементов;

- установлено, что H^{Ph}acnacbtd может служить «антенной» для лантаноидов, излучающих в ИК-диапазоне;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- получена новая информация о методах синтеза и способах координации к металлам разной природы халькоген-азотных ароматических гетероциклов 4-NH₂-btd, 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазола, (H^{Ph}acnacbtd)⁻ и 2,1,3-бензотиадиазол-5,6-дитиолата (**btdas**)²⁻, а также условий проведения синтеза на состав и строение образующихся продуктов;

- установлено, что в полученных комплексах *d*- и *f*-элементов лиганды (acnacbtd)⁻ и (H^{Ph}acnacbtd)⁻ координируются как бидентатно – атомами N и O кетоиминатного фрагмента, так и тридентатно – атомами N и O кетоиминатного фрагмента и атомом N гетероцикла;

- показано, что H^Racnacbtd и полученные комплексы переходных металлов с H^Racnacbtd⁻ могут обратимо восстанавливаться.

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

- накоплены данные цикловольтамперометрии (ЦВА), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и спектроскопических методов анализа (ИК, электронная спектроскопия поглощения (ЭСП), фотолюминесцентная спектроскопия (ФЛС)) для новых соединений, которые могут быть использованы для идентификации подобных по строению комплексов;

- показано, что реакции дибензоилметана и ацетилацетона с 4-NH₂-btd в толуоле при кипячении являются эффективным методом синтеза β -кетоиминов – H^{Ph}acnacbtd и Hacnacbtd;

- получены данные о влиянии халькогена в гетероциклическом фрагменте (S или Se), природы центрального атома, заместителей в лигандах и способов их координации к иону металла на фотофизические и окислительно-восстановительные свойства, что может быть использовано для создания новых материалов;

- кристаллические структуры соединений, полученные в данной работе, депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для мировой научной общественности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

для экспериментальных работ по получению и выделению новых координационных соединений, выращиванию их монокристаллов для (РСА) и приготовлению образцов для аналитических процедур диссертантом использовались общепринятые синтетические подходы и техники; для достоверной характеристики полученных соединений и изучения физико-химических свойств

использовался комплекс независимых физико-химических методов (ИК, ЭСП, РСА, ЦВА и ФЛС), данные которых не противоречили и дополняли друг друга;

идея базируется на обобщенных химических знаниях о координационной химии халькогенадиазольных комплексов переходных и редкоземельных металлов, а также на конкретных знаниях о свойствах исследуемых лигандов (4-NH₂-bqd, H^Rасnacbtd и H₂btdas);

для обоснованного описания полученных результатов *проведен тщательный анализ* имеющихся в современной литературе данных и их *сравнение* с полученными диссертантом данными о координационной способности бензохалькогенадиазолов и β-кетоиминатов;

проведена апробация работы на 8 научных конференциях различного уровня, включая специализированные международные; результаты работы успешно прошли рецензирование в тематических научных журналах высокого уровня.

Личный вклад соискателя состоит в том, что: автором выполнена вся синтетическая часть работы (разработка методик синтеза комплексов), записаны ИК-спектры и электронные спектры поглощения большинства образцов, получены монокристаллы комплексов, пригодные для проведения РСА, а также проведен анализ полученных кристаллических структур, обработаны полученные данные по фотолюминесценции и ЦВА. 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 *20 июня 2018 г., протокол №11*, пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную в области синтетической и координационной химии переходных металлов с функциональными лигандами, внесшей существенный вклад в развитие химии комплексов *d*- и *f*-элементов с лигандами на основе гетероциклических халькоген-азотных соединений, принято решение присудить Огиенко Дарье Сергеевне учёную 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 – 27 (двадцать семь), против присуждения учёной степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
чл.-к. РАН

В.П. Федин

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н.

В.А. Надолинный

20.06.2018г.

