

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ БОНДАРЕНКО МИХАИЛА АЛЕКСАНДРОВИЧА НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 21 июня 2023 года № 16

О присуждении Бондаренко Михаилу Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Иодзамещенные ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): синтез, строение и свойства» в виде рукописи по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 19.04.2023 г. (протокол заседания № 8) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Бондаренко Михаил Александрович, 06 июля 1996 года рождения, в 2019 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с октября 2019 г. по настоящее время Бондаренко Михаил Александрович обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с декабря 2019 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН Адонин Сергей Александрович, ведущий научный сотрудник Лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Постников Павел Сергеевич, доктор химических наук, профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»;

Семенов Николай Андреевич, кандидат химических наук, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск
дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» в своем положительном отзыве, утвержденном проректором по научной работе кандидатом физико-математических наук Микушевым Сергеем Владимировичем и составленным заведующим кафедрой физической органической химии доктором химических наук Толстым Петром Михайловичем и доцентом кафедры физической органической химии кандидатом

химических наук Ивановым Даниилом Михайловичем, указала, что диссертационная работа М.А. Бондаренко на тему «Иодзамещенные ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): синтез, строение и свойства», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, является законченным фундаментальным научным исследованием, которое по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор, Бондаренко Михаил Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании Кафедры физической органической химии СПбГУ (протокол № 43/6/8-02-3 от 19 мая 2023 г.).

Соискатель имеет 36 опубликованных работ, в том числе 14 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 9 статей. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 57 стр. (3,6 печ. л.), личный вклад автора – 2,5 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Adonin S.A. Cu(II) 2-iodobenzoates: precursor-dependent formation of paddlewheel-like $[\text{Cu}_2(\text{OOCR})_4\text{L}_2]$ or $[\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{OOCR})_2\text{Cl}_2]$ binuclear complexes // *Inorganica Chim. Acta.* – 2021. – V. 524. – 120436.
2. Бондаренко М.А., Новиков А.С., Адонин С.А. Моноядерный 3,5-диiodосалицилатный комплекс Zn(II) с 3-хлорпиридином: синтез и особенности нековалентных взаимодействий в твердом теле // *Журн. неорг. химии.* – 2021. – Т. 66. – № 6. – С. 715-720.
3. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Sukhikh T.S., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Adonin S.A. Mono- and binuclear Cu (II) 3,5-diiodosalicylates: Structures and features of non-covalent interactions in crystalline state // *J. Mol. Struct.* – 2021. – V. 1244. – 130942.
4. Bondarenko M.A., Rakhmanova M.I., Plyusnin P.E., Abramov P.A., Novikov A.S., Rajakumar K., Sokolov M.N., Adonin S.A. Heteroleptic Zn(II) 3,5-diiodosalicylates: Structures, luminescence and features of non-covalent interactions in solid state // *Polyhedron.* – 2021. – V. 194. – 114895.
5. Bondarenko M.A., Rakhmanova M.I., Novikov A.S., Sokolov M.N., Adonin S.A. Bi- or trinuclear 2-iodobenzoate complexes of Zn(II): crystal structures and luminescence // *Mendeleev Commun.* – 2022. – V. 32. – P. 585–587.
6. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Adonin S.A. Heteroleptic Zn(II)–Pentaiodobenzoate Complexes: Structures and Features of Halogen–Halogen Non-Covalent Interactions in Solid State // *Inorganics.* – 2022. – V. 10. – N. 10. – 151.
7. Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Adonin S.A. Cu(II) pentaiodobenzoate complexes: “super heavy carboxylates” featuring strong halogen bonding // *Polyhedron.* – 2022. – V. 214. – 115644.
8. Бондаренко М.А., Адонин С.А. Кристаллические структуры гетеролигандных биядерных 2-iodобензоатных комплексов Zn(II) с 4-этил- и 3-хлорпиридином // *Журн. структ. химии.* – 2021. – Т. 62. – № 8. – С. 1339-1344.
9. Bondarenko M.A., Abramov P.A., Korolkov I.V., Bogomyakov A.S., Sokolov M.N., Adonin S.A. Cu(II) 3,5-diiodosalicylate complexes: precursor-dependent formation of mono-, di-, tri- and

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **шесть** отзывов. Все отзывы положительные, все содержат замечания. Отзывы поступили от: **Перекалина Дмитрия Сергеевича**, доктора химических наук, заведующего Лабораторией №133 ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН»; **Ферштата Леонида Леонидовича**, доктора химических наук, заведующего лабораторией азотсодержащих соединений ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН»; **Бажиной Евгении Сергеевны**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН»; **Цымбаренко Дмитрия Михайловича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»; **Горячевой Ирины Юрьевны**, доктора химических наук, профессора, директора Института химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»; **Ахмадеева Булата Салаватовича**, кандидата химических наук, младшего научного сотрудника Лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН. *Замечания и вопросы к автореферату* носят уточняющий и рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов: «Из автореферата остается неясным, является ли мономерная природа комплексов меди с пентайод-бензойной кислотой следствием развитой системы галогенных связей или это связано исключительно с присутствием дополнительных лигандов (пиридина, DMF). Было бы полезно провести обобщенное сравнение классических бензоатных и салицилатных комплексов с их аналогами, содержащими атомы иода (возможно такое сравнение дано в основном тексте диссертации, но оно не отражено в выводах). Кроме того, по части оформления можно заметить слишком малый размер рисунков и отсутствие на них обозначений ключевых элементов (Cu, Zn, I, O). В автореферате отсутствуют сведения о выходах целевых соединений. Для удобства чтения было бы полезно привести схемы реакций комплексообразования в каждом из подразделов, поскольку условия реакций все-таки отличаются. Из текста автореферата неясно, чем отличаются условия синтеза соединений Cu(II) с $DISA^{2-}$, имеющих разное строение, но содержащих одинаковый N-донорный лиганд: моноядерного комплекса E8 и полимера E10 (оба с 2-MePy), полимера E16 и тетраядерного комплекса E17 (оба с 4-MePy). Автором не описано, была ли выявлена какая-либо закономерность влияния дополнительного N-донорного лиганда на строение формирующихся гетеролигандных 3,5-дииодсалицилатов Cu(II). При обсуждении магнитных свойств соединений E10, E12, E17 и E18 автору следовало бы привести рассчитанные параметры наблюдаемых обменных взаимодействий, чтобы подкрепить свои утверждения относительно их характера. На рисунках, изображающих структуры новых соединений, отсутствуют подписи металлоцентров и основных донорных атомов, что затрудняет их восприятие. В тексте автореферата не поясняется, какие модели использованы для описания магнитных свойств комплексов, не приводится вид гамильтониана. К работе имеется пожелание – более четко сформулировать практическую значимость и перспективные области использования полученных соединений. Было бы интересно установить соотношения «структура-свойства» для комплексов на основе исходных лигандов и иодзамещенных. Хотелось бы уточнить, насколько соизмеримы по энергии галогенная связь и другие нековалентные взаимодействия?».

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Бондаренко Михаила Александровича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью данных экспертов в области неорганической и координационной химии, подтверждается наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций по данной тематике в профильных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методы синтеза новых карбоксилатных комплексов Cu(II) и Zn(II) на основе анионов иодзамещенных карбоновых кислот: 2-иодбензойной, 3,5-дииодсалициловой и пентаиодбензойной; строение полученных соединений определено методом РСА;

продемонстрировано, что полученные комплексы Cu(II) и Zn(II) обладают обширным структурным разнообразием – от моноядерных дискретных комплексов до одномерных координационных полимеров, в которых наблюдается большое количество галогенных связей I...I и I...O, что было подтверждено для ряда комплексов квантово-химическими расчетами;

методом статической магнитной восприимчивости **показано**, что магнитные свойства исследованных комплексов Cu(II) коррелируют с их кристаллической структурой: для комплексов с мостиковыми хлорид-ионами обменные взаимодействия носят антиферромагнитный характер, тогда как для координационных соединений без хлорид-ионов преобладают слабые ферромагнитные обменные взаимодействия;

установлено, что в комплексах Zn(II) с анионами 2-иодбензойной и 3,5-дииодсалициловой кислот эмиссия в твердотельных спектрах люминесценции имеет флуоресцентную природу и обусловлена внутрiligандными π - π^* -переходами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получены фундаментальные данные о методах синтеза координационных соединений Cu(II) и Zn(II) на основе анионов иодзамещенных карбоновых кислот: 2-иодбензойной, 3,5-дииодсалициловой и пентаиодбензойной, их строения и кристаллических структурах, термической стабильности, а также спектроскопические и магнитные характеристики;

проведен анализ галогенных связей в структуре полученных комплексов с привлечением DFT расчетов, что позволило объяснить их природу.

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

продемонстрировано, что полученные данные о возможности образования галогенной связи представленными строительными блоками могут быть использованы для настройки люминесцентных характеристик материалов, а данные о структурном разнообразии позволят применить их в дизайне каталитических систем, оптических и магнитных материалов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный уровень работы. Воспроизводимость полученных результатов и согласованность данных различных физико-химических методов исследования подтверждают достоверность результатов. Публикации в рецензируемых международных и российских журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке целей и задач исследования. Вся синтетическая часть, включая разработку методов синтеза координационных соединений Cu(II) и Zn(II), получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, подготовку образцов для аналитических процедур были выполнены автором. Анализ литературных данных по теме диссертации выполнен автором. Обсуждение и интерпретация данных, полученных с использованием различных физико-химических методов, а также подготовка научных публикаций проводились совместно с соавторами статей и научным руководителем при непосредственном участии диссертанта.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: отнесение полосы эмиссии в спектре люминесценции МОКП к флуоресценции на основании смещения этой полосы по сравнению со спектром лиганда является неверным; в работе не применялся метод ЭПР для исследования координационных соединений меди(II).

Соискатель Бондаренко М.А. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что о флуоресцентной природе полос в спектрах люминесценции свидетельствуют также наносекундные времена жизни возбужденного состояния; с замечанием об отсутствии данных ЭПР согласился.

На заседании 21 июня 2023 г., протокол № 16, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное синтезу и исследованию свойств координационных соединений Cu(II) и Zn(II) на основе анионов 2-иодбензойной, 3,5-дииодсалициловой и пентаиодбензойной кислот, являющееся важной научной задачей и вносящее существенный вклад в фундаментальные знания в области координационной химии, результаты которого могут быть использованы для повышения люминесцентных характеристик материалов, а также для использования в различных спектроскопических, каталитических или магнитных системах, присудить Бондаренко Михаилу Александровичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 (двадцати двух) человек, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 21 (двадцать один), против – 1 (один), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-к. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

21 июня 2023 г.



Подпись **Федина В. П.**
ЗАВЕРЯЮ **Потапова А. С.**
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ **О. А. ГЕРАСЬКО**
ИНХ СО РАН
* 21 * 06 2023