

«УТВЕРЖДАЮ»

Врио директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового

Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук



И.Ю. Кручинина

2018 г.

Заключение

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

Диссертация «Синтез, строение и свойства новых внутриструктурных соединений трис(2-гидроксиэтил)амина» выполнена в лаборатории кремнийорганических соединений и материалов ИХС РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Кондратенко Юлия Андреевна работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций (ФАНО России), в должности инженера-исследователя (2014-2015 г.), младшего научного сотрудника (с 2015 г. – по настоящее время).

В 2014 г. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет» с присуждением квалификации (степень) «Химик» по профилю «Химическое материаловедение».

С 04.08.2014 по настоящее время является аспирантом очной формы обучения по специальности 02.00.04 – физическая химия (приказ №99-к от 04.08.2014).

Справка об обучении (периоде обучения) №97-03 от 13.02.2018 г. выдана в 2018 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки

Ордена Трудового Красного Знамени Институтом химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук планируется к защите в совете, созданном при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций (ФАНО России).

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Kochina Tatyana Aleksandrovna. Работает заведующей лабораторией кремнийорганических соединений и материалов, ИХС РАН, ФАНО России.

Диссертационная работа Кондратенко Юлии Андреевны на тему «Синтез, строение и свойства новых внутрикомплексных соединений три(2-гидроксиэтил)амина» выполнена в соответствии с основными направлениями фундаментальных научных исследований РАН в рамках планов научных исследований ИХС РАН 2013-2015 г. (гос. регистрация № 01201353827) и 2016-2018 г. (гос. регистрация № AAAA-A16-116020210285-4). Проведенные исследования поддержаны грантом программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (№ договора 10280 ГУ2015 от 16.06.2016, автор – руководитель проекта).

Актуальность

Актуальность диссертационной работы обусловлена получением и исследованием ранее неизвестных представителей класса атранов на основе три(2-гидроксиэтил)аммониевых солей и координационных соединений три(2-гидроксиэтил)амина, которые обладают биологической активностью и могут найти широкое применение в медицине, микробиологии, сельском хозяйстве и других областях.

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации

Лично автором, Кондратенко Ю.А., проведен литературный поиск; поставлен эксперимент; разработаны методы синтеза, получено и охарактеризовано большинство внутрикомплексных соединений три(2-гидроксиэтил)амина,

выращены кристаллы. Автор принимал непосредственное участие в анализе данных рентгеноструктурного анализа, и структур из CCDC, интерпретации экспериментальных данных (ИК, ЯМР спектроскопия, ТГ, ДСК и др.) и подготовке всех публикаций.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность результатов основана на: 1) использовании современных и известных физико-химических методов исследования, таких как: рентгеноструктурный анализ, ИК и ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, комплексный термический анализ, расчетные методы и др., 2) воспроизводимости и согласованности полученных данных.

Научная новизна результатов исследования

Впервые синтезирован и охарактеризован ряд ранее неизвестных три(2-гидроксиэтил)аммониевых солей биологически активных карбоновых кислот (бензойная, коричная, салициловая, янтарная, малоновая, щавелевая, яблочная и лимонная). Методом монокристальной рентгеновской дифракции исследована конформация три(2-гидроксиэтил)аммониевого катиона в солях салициловой, щавелевой, малоновой и янтарной кислот. Впервые обнаружено, что в зависимости от внутри- и межмолекулярных взаимодействий конформация катиона может изменяться от трициклической (эндо-конформация) до редкой бициклической (эндо-экзо-конформация).

Впервые синтезирован ряд моно- и биядерных комплексов TEA с солями переходных биометаллов ($\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$), установлена их кристаллическая структура и исследована термическая устойчивость.

Разработан одностадийный способ получения галогенидов (F , Cl) тетракис(2-гидроксиэтил)аммония без образования побочных продуктов, впервые установлена их кристаллическая структура и исследовано их взаимодействие с этоксисиланами RSi(OEt)_3 ($\text{R}=\text{CH}_3$, OEt) и солями переходных металлов ($\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$).

Исследована биологическая активность (влияние на рост и развитие грибов и бактерий; ростовые характеристики растений) новых соединений на основе три(2-гидроксиэтил)аммониевых солей и $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ комплексов TEA.

Научная и практическая значимость

В работе синтезирован и широко исследован ряд новых представителей класса атранов на основе три(2-гидроксиэтил)аммониевых солей и комплексов ТЕА с солями переходных металлов (Cu, Co и Zn). Благодаря уникальной циклической структуре соединений, а также содержанию биологически активных компонентов, атраны обладают широким спектром полезного действия. Результаты исследований биологической активности показали, что полученные соединения могут найти широкое применение в медицине, фармацевтике, сельском хозяйстве, микробиологии и других областях. Предложены удобные подходы к синтезу новых соединений ТЕА, представляющих интерес для координационной, бионеорганической и физической химии.

Ценность научных работ соискателя

Ценность работы соискателя Кондратенко Ю.А. заключается в том, что получены новые соединения три(2-гидроксиэтил)амина на основе три(2-гидроксиэтил)аммониевых солей биологически активных карбоновых кислот (протатраны), галогенидов тетракис(2-гидроксиэтил)аммония и координационных соединений три(2-гидроксиэтил)амина с солями переходных металлов (Cu(II), Co(II), Zn(II)), изучены их структурные особенности комплексом физико-химических методов (рентгеноструктурный анализ, ИК и ЯМР спектроскопия, расчетные методы, элементный анализ, комплексный термический анализ), исследована биологическая активность (влияние на рост и развитие грибов и бактерий; ростовые характеристики растений). Обнаружено, что большинство исследованных соединений обладают заметной активностью по отношению к бактерии *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк). Среди исследованных протатранов выявлены соединения (протатраны коричной, бензойной и малоновой кислот), оказывающие положительное влияние на прорастание семян и ростовые характеристики проростков кress-салата сорта Ажур. Полученные научные результаты имеют принципиальную научную новизну, что обусловило возможность опубликования полученных результатов в рецензируемых научных журналах, а также в трудах научных конференций.

Специальность, которой соответствует диссертация

Основные научные положения диссертации Кондратенко Ю.А. соответствуют формуле специальности 02.00.04 – физическая химия,

поскольку в диссертации разработаны методы синтеза и получен широкий ряд новых соединений на основе три(2-гидроксиэтил)амина (три(2-гидроксиэтил)аммониевые соли карбоновых кислот, галогениды тетракис(2-гидроксиэтил)аммония и комплексы три(2-гидроксиэтил)амина), исследовано строение и свойства новых соединений комплексом взаимодополняющих физико-химических методов исследования.

Результаты диссертационной работы, выполненной Кондратенко Ю.А., соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, п.1 – Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основное содержание диссертационной работы представлено в 23 публикациях, включая 8 статей в рецензируемых научных журналах (4 статьи в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК РФ) и тезисов 15 докладов.

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Кондратенко, Ю. А. Триэтаноламмониевые соли биологически активных карбоновых кислот / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Kochina, В. С. Фундаменский, Ю. Г. Власов // ЖОХ. – 2015. – Т. 85. – №12. – С. 1978-1983.
2. Kondratenko, Y. Triethanolammonium salicylate – protic alkanolammonium ionic liquid / Y. Kondratenko, T. Kochina, V. Fundamensky, I. Ignatyev, T. Panikorovskii, G. Nyanikova // J. Mol. Liq. – 2016. – Vol. 221. – P. 1218-1224.
3. Кондратенко, Ю. А. Протонные алканоламмониевые ионные жидкости на основе триэтаноламмониевых солей карбоновых кислот / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Kochina, В. С. Фундаменский // ФХС. – 2016. – Т. 42. – №6. – С. 807-814.
4. Fundamensky, V. S. Ionic liquids based on triethanolammonium salts of dicarboxylic acids (oxalic, malonic, succinic). Crystal structure and cation-anion interaction / V. S. Fundamensky, T. A. Kochina, Y. A. Kondratenko, A. A. Zolotarev, Yu. G. Vlasov, I. S. Ignatyev // J. Mol. Liq. – 2017. – Vol. 230. – P. 113–120.
5. Кондратенко, Ю. А. Синтез, строение и термическое поведение комплекса $\{\text{Co}_2[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]_2\text{Cl}_2\}\text{Cl}_2$ / Ю. А. Кондратенко // ЖОХ. – 2017. – Т. 87. – №4. – С. 698-700.
6. Kondratenko, Y. Synthesis and crystal structure of two zinc-containing complexes of triethanolamine / Y. Kondratenko, V. Fundamensky, I. Ignatyev, A. Zolotarev, T. Kochina, V. Ugolkov // Polyhedron. – 2017. – Vol. 130. – P. 176–183.
7. Кондратенко, Ю. А. Характеристика протонных ионных жидкостей на основе триэтаноламмониевых солей биологически активных карбоновых кислот и их влияние на ростовые свойства гриба *Rhizopus oryzae* / Ю. А. Кондратенко, Г. Г. Нянкова, К. В. Молчанова, Т. А. Kochina // ФХС. – 2017. – Т. 43. – №5. – С. 496-503.

8. Ignatyev, I. Synthesis and characterization of cobalt(II) complexes with triethanolamine and succinate and/or nitrate anions / I. Ignatyev, **Ю. Кондратенко**, V. Fundamensky, T. Kochina // Transition Metal Chemistry. – 2018. – Vol. 43. – No. 2. – P. 127-136.

Тезисы докладов научных конференций:

9. **Кондратенко, Ю. А.** Хлорид тетракис(2-гидроксиэтил)аммония и новые соединения гипервалентного кремния на его основе / Ю. А. Кондратенко // Сборник тезисов XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (10-12 декабря 2014 г. Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во «Лема», 2014. – С. 129-130.
10. **Кондратенко, Ю. А.** Триэтаноламмониевые соли карбоновых кислот / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Kochina, В. С. Фундаменский // Сборник тезисов V научно-технической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Неделя науки - 2015» (25-27 марта 2015 г. (Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2014. – С. 55.
11. **Kondratenko, J. A.** New compounds based on (2-hydroxyethyl)amine / J. A. Kondratenko, T. A. Kochina // Book of abstracts of IX International conference of young scientists on chemistry „Mendeleev-2015” (7-10 of April 2015, Saint Petersburg). – Spb. – P. 245-246.
12. **Кондратенко, Ю. А.** Триэтаноламмониевые соли карбоновых кислот. Молекулярное строение и взаимодействие с солями Ag(I) / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Kochina // Сборник материалов научного форума «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015» (20-22 октября 2015 г., Санкт-Петербург). – М.: ООО «Буки Веди», 2015. – С. 91-94.
13. **Кондратенко, Ю. А.** Дизайн соединений атрановой структуры – перспективный путь создания новых материалов / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Тучина, Т. А. Kochina // Сборник тезисов Региональной конференции «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» (22-23 октября 2015, Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во «Лема», 2015. - С. 34.
14. **Кондратенко, Ю. А.** Триэтаноламмониевые соли карбоновых кислот: синтез, исследование и дизайн новых соединений / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Kochina // Сборник тезисов Международного симпозиума «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» (24-26 ноября 2015 г., Санкт-Петербург). – Спб.: ИХС РАН, 2015. – С. 143-144.
15. **Кондратенко, Ю. А.** Молекулярная и кристаллическая структура металлоганических производных триэтаноламина / Ю. А. Кондратенко, Е. О. Атепалихина, Т. А. Тучина, Т. А. Kochina // Материалы научной конференции «Неорганическая химия – фундаментальная основа материаловедения керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (4-5 марта 2016 г., Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во «Лема», 2016. – С. 96-99.
16. **Кондратенко, Ю. А.** Материалы биоцидного действия на основе производных триэтаноламина / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Kochina // Тезисы докладов II Всероссийской научно-технической конференции с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (24, 25 марта 2016 г., Санкт-Петербург). – СПб.: СПбГИКИТ, 2016. - С. 50-52.
17. **Кондратенко, Ю. А.** Синтез и строение металлоганических производных триэтаноламина / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Kochina // Тезисы докладов Кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016» (27 июня – 1 июля 2016 г., Санкт-Петербург (пос. Репино)). – СПб.: Изд-во ВВМ, 2016. – С. 758-759.
18. **Кондратенко, Ю. А.** Строение $[NH(CH_2CH_2OH)_3]^+$ катиона в триэтаноламмониевых солях двухосновных кислот / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Kochina // Тезисы докладов Кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016» (27 июня – 1 июля 2016 г., Санкт-Петербург (пос. Репино)). – СПб.: Изд-во ВВМ, 2016. – С. 125-126.
19. **Кондратенко, Ю. А.** Синтез и строение комплекса $[Zn_2(TEA)(C_6H_5COO)_3]$ / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Тучина, Т. А. Kochina // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда

по общей и прикладной химии (26-30 сентября 2016 г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрО РАН, 2016. – Т. 1. – С. 227.

20. Кондратенко, Ю. А. Синтез, строение и свойства внутрикомплексных Co(II)-содержащих производных триэтаноламина / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Kochina // Тезисы докладов Региональной конференции «Инновационно - технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России». (5-7 октября 2016 г., Санкт-Петербург). – СПб: Изд-во «Лема», 2016. – С. 62.

21. Kondratenko, Y. A. Synthesis, structure and properties of complexes based on the tris(2-hydroxyethyl)amine, biogenic metals and carboxylic acids / Y. A. Kondratenko, I. S. Ignatyev, T. A. Kochina // Book of Abstracts of 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. (October 2-6, 2017, Nizhny Novgorod). – P. Y34.

22. Кондратенко, Ю. А. Внутрикомплексные соединения трис(2-гидроксиэтил)амина – перспективные компоненты в составе композиционных материалов биоцидного действия / Ю. А. Кондратенко // Сборник трудов XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (17-20 октября 2017 г, Москва). – М.: ИМЕТ РАН, 2017. – С. 36.

23. Кондратенко, Ю. А. Синтез, строение и свойства координационных соединений на основе трис(2-гидроксиэтил)амина, переходных биометаллов и карбоновых кислот / Ю. А. Кондратенко // Сборник тезисов XVI Молодежной научной конференции ИХС РАН (5-6 декабря 2017 г, Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во «Лема», 2017. - С. 26.

Диссертация Кондратенко Юлии Андреевны на тему: «Синтез, строение и свойства новых внутрикомплексных соединений трис(2-гидроксиэтил)амина» представляет собой самостоятельно выполненную автором научно-квалификационную работу, результаты которой обеспечивают решение важных фундаментальных и прикладных задач, вносят вклад в развитие физико-химических основ синтеза и исследования биологически активных соединений в ряду представителей класса атранов, в том числе для решения проблем медицины, микробиологии, сельского хозяйства и других областей. Она полностью соответствует критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявленным к кандидатским диссертациям.

По результатам рассмотрения диссертации «Синтез, строение и свойства новых внутрикомплексных соединений трис(2-гидроксиэтил)амина» принято следующее заключение:

Диссертация «Синтез, строение и свойства новых внутрикомплексных соединений трис(2-гидроксиэтил)амина» Кондратенко Юлии Андреевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

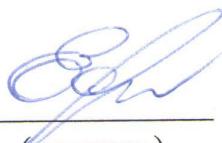
Заключение принято на совместном заседании научно-методических советов «Разработка новых принципов и методов синтеза материалов и химических продуктов (в том числе наноматериалов). Химическая энергетика и

экология» и «Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов. Гибридные органо-неорганические системы» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук.

На совместном заседании научно-методических советов ИХС РАН № 1 от «09» февраля 2018 г. присутствовало 32 человека, в том числе докторов наук – 9 чел., кандидатов наук – 15 чел. Результаты открытого голосования: «за» – 32 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет.

Председатель совместного заседания научно-методических советов ИХС РАН

Секретарь заседания


(подпись)


(подпись)

Ефименко Л.П., д.х.н., врио зам. директора ИХС РАН по научной работе

Хамова Т.В., к.х.н., ученый секретарь ИХС РАН