О Т З Ы В

на автореферат диссертации **Огиенко Дарьи Сергеевны**

«Координационные соединения переходных металлов с лигандами на основе 2,1,3-бензотиадиазола и 2,1,3-бензоселенадиазола: синтез, строение и свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Огиенко Дарьи Сергеевны посвящена разработке методов синтеза координационных соединений *d*- и *f*-металлов с лигандами на основе 2,1,3-бензохалькогендиазолов (bqd), изучению их строения и физико-химических свойств. Органические производные bqd являются перспективными прекурсорами полимерных материалов, обладающих необходимыми свойствами для использования в электронных, фото- и магнитоэлектронных и оптических устройствах. В последнее время растет интерес к исследованиям координационных соединений переходных металлов с bqd-лигандами. Возможность варьирования природы металлов, электронных свойств и координационной способности bqd-лигандов позволяет получать комплексы металлов с принципиально новыми химическими и физическими свойствами по сравнению с органическими соединениями на основе bqd, что значительно расширяет области их применения. Однако, это направление в химии 2,1,3-бензохалькогендиазолов практически не изучено. В связи с этим актуальность, новизна и практическая значимость результатов диссертационной работы Огиенко Д. С. не вызывают сомнений.

Автором выполнен большой объём работы и получены новые данные о реакциях комплексообразования между производными 2,1,3-бензохалькогендиазолов и соединениями *d*- и *f*-элементов. В ходе работы разработаны методики синтеза 29 новых комплексов и двух новых кетоиминов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола. Установлены состав и структура полученных соединений, изучены их окислительно-восстановительные, электронные и фотолюминесцентные свойства. Выявлена связь природы халькогена в гетероциклическом фрагменте (S или Se) bqd-лигандов и способа их координации с ионом металла на фотофизические и окислительно-восстановительные свойства комплексов.

Работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне, достигнутые автором результаты имеют большой научно-практический потенциал. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и подтверждается использованием современных физико-химических методов исследования. Материал диссертации опубликован в 3 статьях рецензируемых зарубежных журналах и прошел успешную апробацию на конференциях различного уровня.

По автореферату возник ряд вопросов:

1. Можно ли на основании полученных электронных спектров поглощения синтезированных комплексов *d*-металлов получить данные о внутренних *d*-*d*-переходах металлов, позволяющих идентифицировать симметрию и характер связей в лигандном окружении; и переходах, обусловленных переносом заряда металл-лиганд, позволяющих определить взаимодействие между металлом и лигандом?

2. Непонятно, почему на основании электрохимических данных комплекса **11** и соединения **6** (значения $E_{1/2}$ первых волн восстановления -1.11 и -1.4 В, соответственно) были сделаны выводы о необходимости использования таких сильных восстановителей, как щелочные металлы и соединения Ln(II), для получения анион-радикальных форм? Процесс восстановления этих соединений металлическим калием (значение потенциала которого -2.38 В, относительно Fc/Fc^+ [Connelly N.G., Geiger W.E. Chemical redox agents for organometallic chemistry // *Chem. Rev. 1996.* Vol. 96. P.877-910.]) может быть не одно-, а многостадийным (на ЦВА соединений **11** и **6** (рис. 9), при изменении потенциалов от –1.0 до –2.2 В, наблюдаются несколько последовательных обратимых одноэлектронных волн восстановления). Можно выбрать более мягкие восстановители, не вступающие в дальнейшие реакции с веществом (как в случае $Cp_2Sm(THF)_2$ с **6**), и стехиометрическое содержание которых в реакции легче контролировать .
3. Почему величины предельных токов первых *одноэлектронных* волн восстановления на циклических вольтамперограммах (рис. 9а и 9б) для комплексов $[Co(acnacbtd)_2]$ (а) и $[Zn(Phacnacbtd)_2]$ (9) (б) отличаются ~ в 4 раза?

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. По актуальности темы, объему выполненных исследований, совокупности используемых методов, новизне и практической значимости диссертация Огиенко Дарьи Сергеевны является научно-квалификационной работой и полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор - Огиенко Дарья Сергеевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Главный научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», доктор химических наук

Бурмакина Галина Вениаминовна

660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, д. 50, стр.24
Тел. (391)205-19-54; e-mail: bgv@icct.ru

Дата составления отзыва 30.05.2018 г.

Подпись Бурмакиной Г. В. заверяю:
Ученый секретарь ИХХТ СО РАН,
кандидат химических наук Шор Елена Александровна