

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу ОГИЕНКО Дарьи Сергеевны

"Координационные соединения переходных металлов с лигандами на основе 2,1,3-бензотиадиазола и 2,1,3-бензоселенадиазола: синтез, строение и свойства",

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.01 - неорганическая химия

Получение функциональных материалов с управляемыми физико-химическими характеристиками является интересной с фундаментальной точки зрения и практически важной и актуальной задачей современной химии. Решение этой задачи лежит на стыке разных областей знания и базируется на использовании электронных, магнитных и фотофизических свойств различных соединений. В настоящее время для создания органических светодиодов (OLED) и полевых транзисторов (OFET), солнечных батарей (OPV), самых различных сенсоров и биомаркеров активно используются гетероароматические соединения, одним из подклассов которых являются исследованные в данной работе 2,1,3-бензохалькогенадиазолы (bqd). При этом, несмотря на все успехи и достижения в данной области, её дальнейшее развитие подразумевает исследование закономерностей "состав-структура-свойство" для последующего целенаправленного получения новых соединений и материалов. Поэтому диссертационная работа Д.С. Огиенко, посвященная разработке методов синтеза комплексов d- и f-металлов с 2,1,3-бензохалькогенадиазолами и изучению их состава, строения и свойств, безусловно, является **актуальной**.

Д.С. Огиенко получен и проанализирован обширный экспериментальный и теоретический материал, **научную новизну и значимость** которого можно охарактеризовать следующим образом: автором разработаны методики синтеза **29 новых комплексов** переходных и редко-земельных металлов с производными 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. На основании данных рентгеноструктурного исследования не просто установлено строение полученных лигандов и металлокомплексов, но и

показано, что для некоторых из синтезированных комплексов существуют различные кристаллические фазы; подобраны оптимальные условия выделения индивидуальных твердых фаз. Впервые изучены фотолюминесцентные свойства 2,1,3-бензотиадиазол-5,6-дитиола (H_2btdas) и неизвестного ранее β -кетоимина на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола – 3-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4-иламино)-1,3-дифенилпропан-1-она ($H^{Ph}acnacbtd$). Анализ полученных данных позволили выявить корреляцию положения полосы эмиссии в спектрах кетоиминов ($H^Racnacbtd$) и комплексов Zn с ними и квантовых выходов с природой заместителей в кетоиминатном фрагменте, способом координации лиганда и природой халькогена в гетероцикле. На примере синтезированных комплексов *f*-элементов с $H^{Ph}acnacbtd$ в депротонированной форме, $[Ln(H^{Ph}acnacbtd)_3]$ ($Ln = Nd, Dy, Er, Gd$) и $[SmCp^*_2(H^{Ph}acnacbtd)]$, показано, что данный кетоиминатный лиганд является подходящей «антенной» для лантаноидов, излучающих в ИК-диапазоне.

Представленные в работе результаты являются **практически значимыми**, так как и разработанные методики синтеза, и полученные данные о влиянии халькогена в гетероциклическом фрагменте (S или Se), природы центрального атома металла, заместителей в бензохалькогенадиазольных лигандах и способов их координации к иону металла на фотофизические и окислительно-восстановительные свойства самих бензохалькогенадиазолов и их металлокомплексов будут полезны для дальнейшего развития исследований в этом направлении и могут быть использованы для создания новых сенсоров и/или материалов.

Диссертация Д.С. Огиенко построена классическим образом и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы, который содержит 173 ссылки (включая собственные работы автора). Работа изложена на 133 страницах, включает 70 рисунков, 38 схем и 20 таблиц.

Литературный обзор дает представление об основных методах получения 2,1,3-бензохалькогенадиазолов (bqd) и их производных, содержащих функциональные группы в карбо- или гетероцикле, влияющие на электронные свойства и координационную способность bqd; рассматривает окислительно-восстановительные свойства, возможность получения анион-радикалов, а также фотофизические свойства бензохалькогенадиазолов. Отметим критическое рассмотрение во второй части литобзора публикаций, посвященных химии координационных соединений металлов с бензохалькогенадиазольными лигандами, в том числе координационным полимерам.

Данные по использованным реактивам, оборудованию, методам синтеза и характеристики соединений, полученные данные элементного анализа и ИК-спектральные параметры синтезированных бензохалькогенадиазолов и их комплексов, кристаллографические параметры приведены во **второй главе** (экспериментальная часть). Все экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными рентгеноструктурного и элементного анализа и не вызывают сомнений. Особенно отметим большой объем работы, проведенной в инертной атмосфере с использованием техники Шленка или аргонового бокса

Третья глава - Обсуждение результатов – делится на три достаточно больших раздела согласно типу использовавшихся бензохалькогенадиазолов: 4-амино-2,1,3-бензохалькогенадиазолов, кетоиминов на их основе и дитиолатам. В рамках каждого из этих разделов описаны методы синтеза соответствующих металлокомплексов, проведен анализ их строения и структуры на основе данных рентгеноструктурного исследования, обсуждаются результаты исследования спектральных и электрохимических свойств полученных комплексов.

Сделанные соискателем **выводы обоснованы, значимы и достоверны**. Они отражают большой объем, научную новизну и практическую значимость проведенного диссертационного исследования. По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи и 8 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Автореферат и опубликованные работы в достаточной мере отражают результаты диссертационной работы.

Диссертационная работа изложена четко и аргументированно, однако содержит некоторое количество опечаток. В работе отсутствуют серьезные недостатки, тем не менее, при её прочтении возникает ряд вопросов и замечаний:

При постановке задач и выборе объектов исследования нигде не обсуждается выбор металлов. Но если выбор *f*-элементов, обладающих люминесцентными свойствами, довольно очевиден, то набор использованных *d*-элементов требует пояснения.

Авторы уделяют большое внимание межмолекулярным контактам S...N, однако, в большинстве случаев ограничиваются простым указанием расстояний, практически не обсуждая тенденции их изменения и для чего это важно. Кроме того, на всех рисунках отсутствуют атомы водорода. Это оправдано для ароматических протонов, но не для

NH-групп, которые могут участвовать во внутри- и межмолекулярных водородных связях $NH\cdots N$, $NH\cdots O$, $NH\cdots Cl$.

Автор весьма удачно использует различия в ИК спектрах в области ν_{NH} соединений **1a**, **1b** и **2**, но приведенное отнесение является весьма спорным, поскольку даже в исходных 4-амино-бензохалькогенадиазолах (4-NH₂-btd) должны присутствовать полосы симметричных и асимметричных валентных колебаний ν_{NH} , а также NH-групп, участвующих в водородной связи. Также было бы интересно увидеть анализ ИК спектров 4-кетоиминов и их комплексов, тем более что у автора есть необходимые данные.

Приведенная на рис. 40а структура 3-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4-иламино)-1,3-дифенилпропан-1-она (H^{Ph}аспсбtd, **6**) явно подразумевает присутствие упомянутых выше внутримолекулярных водородных связей $NH\cdots N$, $NH\cdots O$, однако фрагмент упаковки молекул **6** в кристалле, представленный на рис. 40б, показывает конформер этой молекулы, в котором кето-группа повернута относительно связи N3–C7.

Сравнение ЦВА и спектров ЭПР продуктов восстановления кетоиминов Hаспсбtd и H^{Ph}аспсбtd и их комплексов (стр. 93-97) показывает принципиальную возможность получения анион-радикальных форм. Однако, приведенные спектры ЭПР кетоимина **6** и его комплекса с кобальтом **11** не идентичны, а из текста обсуждения неясно, разрушается ли комплекс в результате восстановления лиганда до анион-радикала и Co^{2+} до Co^0 .

Исследование дитиолатных биядерных комплексов молибдена и вольфрама на основе $\{M(\mu-S)_2Q_2\}$ (Q = O, S) представляется весьма интересным в виду имеющих в литературе данных по каталитической активности родственных комплексов в реакции восстановления протонов до диводорода. Однако, по-видимому, автор только в начале данного исследования и приведенные в работе результаты, к сожалению, ограничены разработкой методик синтеза и характеристикой полученных комплексов.

На рис. 64 приведены электронные спектры поглощения 2,1,3-бензотиадиазол-5,6-дитиола (H₂btdas) в различных растворителях, но отсутствуют данные о концентрации растворов и толщине кюветы, необходимые для корректного сравнения относительной интенсивности полос различных форм. В табл. 19 (с. 107) приведены максимумы полос поглощения самого дитиола и трех дитиолатных комплексов, однако непонятно почему молярные коэффициенты поглощения приведены только для двух из четырех соединений. При этом более корректно было бы привести данные для дитиолатной формы (btdas)²⁻, поскольку именно эта форма присутствует в комплексах. И здесь было бы интересно проанализировать причины существенного изменения положения λ_{max} при комплексообразовании, особенно в комплексах (NBu₄)₂[Zn(btdas)₂]

(18) и $(\text{NBu}_4)_2[\text{Cd}(\text{btdas})_2]$ (19), где согласно квантово-химическим расчетам поглощение соответствует внутрелигандным переходам и лишь частичному переносу заряда с металла на лиганд.

Сделанные замечания, однако, носят скорее дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы Д.С. Огиенко. По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости представленная диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842, предъявляемым, а её автор, Дарья Сергеевна Огиенко, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

доктор химических наук
ведущий научный сотрудник
лаборатории Гидридов металлов
ФГБУН Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук
Профессор РАН

Белкова Наталия Викторовна

05 июня 2018 г.

Москва, ул. Вавилова 28,
тел: +7-499-1356448
e-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru

Подпись Белковой Н.В. заверяю

Ученый секретарь Института
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН



к.х.н.

Гулакова Е.Н.