

Утверждаю  
директор ФГБУН ИОНХ РАН  
член-корреспондент РАН



### ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе ОГИЕНКО Дарьи Сергеевны на тему: **«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 специальностям 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа Огиенко Дарьи Сергеевны посвящена синтезу, исследованию строения и свойств координационных соединений переходных металлов с лигандами на основе 2,1,3-бензотиадиазола и 2,1,3-бензоселенадиазола, которые относятся к одному из подклассов гетероароматических халькоген-азотных соединений. Благодаря фотофизическим и электроноакцепторным свойствам производные бензохалькогенадиазолов перспективны для создания органических светодиодов (**OLED**), солнечных батарей (**OPV**), органических полевых

транзисторов (OFET), разработка которых является активно развивающейся областью современной микроэлектроники. Возможность получения анион-радикальных солей и комплексов с переносом заряда на основе бензохалькогенадиазолов (bqd) позволяет рассматривать их перспективными «строительными блоками» для создания новых магнитных и электропроводящих материалов. Производные bqd находят также применение в биохимии и фундаментальной медицине. До недавнего времени эти области применения, в основном, были ассоциированы с органическими производными bqd. Значительно меньше внимания уделялось координационной химии, в которой bqd выступают лигандами. Вместе с тем, интерес к системам, сочетающим bqd и ионы металлов, растет. Это связано с проявлением ими принципиально новых свойств: bqd могут выступать лигандами-антеннами для лантаноидов проявляющих люминесценцию в ближней ИК-области; сочетание bqd в восстановленной анион-радикальной форме с парамагнитным ионом металла позволяет создавать гетероспиновые соединения с интересными магнитными свойствами; координационные полимеры с линкерами на основе bqd представляют интерес для гетерогенного фотокатализа и других областей, связанных с фотофизическими процессами. Таким образом, разработка методов синтеза координационных соединений с лигандами на основе bqd, изучение их строения, фотофизических и окислительно-восстановительных свойств являются **актуальными задачами**, на решение которых направлена диссертационная работа Д.С. Огиенко.

Диссертация Д.С. Огиенко имеет классическую структуру. Она состоит из введения, обзора литературы, описания экспериментальной работы, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (173 наименования). Диссертация изложена на 133 страницах, содержит 70 рисунков, 38 схем и 20 таблиц.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы, изложены цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы представлены данные об известных способах синтеза производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов и комплексов *d*- и *f*-элементов с ними, а также наиболее важных свойства этих соединений. Анализ литературы проведен достаточно полно, вплоть до максимально возможных свежих работ. Сопоставление обзора и результатов, о которых речь пойдет ниже **не оставляет сомнений в научной новизне** данной работы.

В главе, описывающей выполненные эксперименты, собраны методики синтеза кетоиминов на основе 2,1,3-бензотиадиазола и комплексов *d*- и *f*-элементов с производными бензохалькогенадиазолов, данные химического анализа, ИК-спектроскопии и РСА полученных соединений (параметры ячеек

и R-факторы структур). Описание дано квалифицировано и грамотно. **Нет сомнений в достоверности полученных результатов.**

Глава обсуждение результатов разбита на три раздела. В первом разделе описаны комплексы Cd и Zn с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом ( $\text{NH}_2\text{-btd}$ ) и 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазолом ( $\text{NH}_2\text{-bsd}$ ). В реакциях  $\text{CdCl}_2$  и 4-амино-2,1,3-бензохалькогенадиазолами ( $\text{NH}_2\text{-bqd}$ ) были получены новые полимерные комплексы кадмия. В зависимости от соотношений исходных реагентов и условий проведения реакций выделено три разных продукта. Интересный результат получился в реакции  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{NH}_2\text{-bsd}$ . В этом случае был выделен не полимерный, а молекулярный комплекс, в котором два  $\text{NH}_2\text{-bsd}$  координированы к иону цинка разными способами: атомом азота аминогруппы или гетероцикла. Изучены люминесцентные свойства полученных соединений. Выявлена зависимость положения полосы эмиссии комплексов от типа координации лигандов в них: координация  $\text{NH}_2\text{-bqd}$  к металлу атомом азота гетероцикла приводит к батохромному сдвигу полосы эмиссии лиганда, а координация аминогруппой – к гипсохромному сдвигу. Также показано, что замена атома серы на селен в комплексах и свободных  $\text{NH}_2\text{-bqd}$  приводит к смещению максимума эмиссии в красную область и тушению люминесценции.

Второй раздел обсуждения результатов посвящен синтезу кетоиминов на основе  $\text{NH}_2\text{-btd}$ . Автором была модифицирована методика получения уже известного кетоимина ( $\text{Hascnabtd}$ ) – производного ацетилацетона, а также получен новый кетоимин ( $\text{H}^{\text{Ph}}\text{ascnabtd}$ ) из дибензоилметана. Для синтеза комплексов с кетоиминатными лигандами было использовано два подхода: реакции галогенидов металлов с кетоиминами в присутствии сильного основания и реакции силилированных амидов металлов с кетоиминами. Таким образом, было получено 10 новых комплексов катионов *d*- и *f*-элементов, строение которых установлено с помощью РСА. Изучение люминесцентных свойств кетоиминов и комплексов с ними позволило установить, что: 1) замена метильных групп на фенильные приводит к уменьшению квантового выхода и батохромному сдвигу максимума эмиссии в спектрах кетоиминов и комплексов Zn с ними; 2) кетоиминатный лиганд ( $^{\text{Ph}}\text{ascnabtd}$ )<sup>-</sup> может служить «антенной» для лантаноидов, излучающих в ИК-диапазоне (Er, Nd). Кроме того, методом ЦВА показана возможность обратимого восстановления кетоиминов и комплексов *d*-элементов с ними. К сожалению, выделить и структурно охарактеризовать координационные соединения, содержащие анион-радикальную форму лиганда, автору не удалось. Тем не менее, методом ЭПР-спектроскопии показано образование анион-радикальной формы при химическом восстановлении  $[\text{Co}(^{\text{Ph}}\text{ascnabtd})_2]$  или  $\text{H}^{\text{Ph}}\text{ascnabtd}$ .

В третьем разделе обсуждения результатов представлены данные о синтезе и строении комплексов *d*-элементов (Zn, Cd, Co, Pt, Mo и W) с дитиолатными производными тиадиазолов. Стоит отметить, что для синтеза биядерных комплексов молибдена автором разработаны также методики

получения его предшественников. Также достаточно подробно изучены фотофизические свойства полученных соединений. Интересный результат получился в случае платинового комплекса, для которого наблюдается фосфоресценция с квантовым выходом 13%.

Таким образом, диссертационная работа Огиенко Д.С. является целостным завершенным исследованием, а сама диссертантка является квалифицированным химиком-исследователем. Работа оставляет очень хорошее впечатление сочетанием богатой химической синтетической части и богатством используемых современных методов исследования, гармонично дополняющих друг друга. Сделанные выводы справедливы и обоснованы.

К диссертации есть несколько замечаний:

1. Некоторое неудовлетворение вызывает тот факт, что автор не дает никаких объяснений, почему в случае цинка, в отличие от кадмия, комплекс с  $\text{NH}_2\text{-bsd}$  имеет молекулярное, а не полимерное строение (стр. 76).

2. При обсуждении электронных спектров поглощения 2,1,3-бензотиадиазол-5,6-дитиола и комплексов с ним, автор сравнивает полученные экспериментальные результаты с данными квантово-химических расчетов, в других же разделах обсуждения результатов такого сравнения нет. Были ли сделаны квантово-химические расчеты для комплексов с другими лигандами? Если да, то почему они не представлены в диссертации?

3. В экспериментальной части не представлено никаких данных о характеристике полученных соединений методом ЯМР-спектроскопии. Действительно ли автор не использовал этот мощный современный метод в своей работе? Или есть причины не приводить полученные этим методом результаты в тексте диссертации?

Сделанные замечания не снижают впечатления от большой и трудоемкой работы, результаты работы прошли достаточную апробацию на 8 научных конференциях различного уровня, опубликованы в 3 статьях в журналах из перечня ВАК.

Результаты могут быть использованы в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Международном Томографическом центре СО РАН, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институте неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и Санкт-Петербургского государственного университета.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения

объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Огиенко Дарьи Сергеевны полностью соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. № 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.)

Главный научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, доктор химических наук, профессор



Сидоров Алексей Анатольевич

25 мая 2018 г

19991, Москва, Ленинский просп., 31  
Тел.: 8 (495) 952-07-87; e-mail: [sidorov@igic.ras.ru](mailto:sidorov@igic.ras.ru)  
Я согласен на обработку моих персональных данных.

Подпись руки товарища Сидорова А.А.

УДОСТОВЕРЯЮ

Нач. протокольного отдела ИОНХ РАН



Зименкова Мария Владимировна