

## Отзыв

на автореферат диссертационной работы Огиенко Дарьи Сергеевны  
**«Координационные соединения переходных металлов с лигандами на основе 2,1,3-бензохалькогенадиазола 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 Д.С. Огиенко посвящена разработке методов синтеза и изучению комплексов переходных металлов с лигандами, содержащими 2,1,3-бензохалькогенадиазольный фрагмент. Актуальность поставленной задачи не вызывает сомнений. Действительно, координационная химия данных гетероциклических соединений развита крайне слабо, что отчасти может быть связано с известным электроноакцепторным характером 1,2,5-халькогенадиазольного кольца и связанной с этим слабой донорной способностью таких гетероциклов как лигантов в координационных соединениях. В то же время применение лигандов такого типа может быть использовано как инструмент в дизайне новых материалов, поскольку комбинация интересных и необычных свойств производных 1,2,5-халькогенадиазолов (2,1,3-бензохалькогенадиазолов, в частности), таких как способность к образованию стабильных анион-радикалов, и свойств, присущих комплексам переходных металлов, может приводить к взаимному усилению этих свойств или даже возникновению принципиально новых свойств. Так, например, в области молекулярного магнетизма часто используют построение гетероспиновых систем как инструмент дизайна. Данная работа вполне согласуется с этим трендом, поскольку в результате можно получать гетероспиновые координационные соединения, причем парамагнитный лиганд сближен с парамагнитным катионом металла, что в теории должно приводить к более сильному магнитному обмену. Аналогичен подход к дизайну люминесцентных систем, в которых лиганд выступает «антенной» для сбора световой энергии.

В данной работе Дарье Сергеевне удалось синтезировать большой набор комплексных соединений *d*- и *f*-металлов с лигандами, которые можно поделить на три группы: амины, кетоамины и дитиолаты. Введение дополнительных заместителей в молекулу 2,1,3-бензохалькогенадиазола позволяет преодолеть слабую координационную способность самого халькогенадиазольного кольца, причем в случае первых двух групп лигандов в координацию вступает и атом азота гетероцикла. В третьей группе лигандов халькогенадиазол очевидно проигрывает конкуренцию отрицательно заряженным тиолатным группам и не вступает в координацию.

Методология исследования ясно прописана: синтез группы комплексов, затем исследование их строения при помощи РСА, затем изучение физических свойств. В качестве достоинства работы следует отметить детальный анализ кристаллических структур полученных соединений и довольно подробное изучение их фотофизических свойств. Полученные данные весьма важны при дальнейшем дизайне новых материалов и, несомненно, представляют большую ценность.

Достоверность полученных данных и обоснованность сделанных выводов не вызывает сомнений. Большой объем экспериментальной работы, выполненной автором, свидетельствует о её высокой квалификации как химика-неорганика. В целом по своей новизне и актуальности данная диссертационная работа выполнена на высоком современном уровне, о чем свидетельствуют публикации в ведущих отечественных и международных журналах, а также представление результатов работы в докладах на конференциях различного уровня.

Однако по автореферату возникли два замечания:

- 1) Не совсем ясна логика выбора переходных металлов в первой части работы. Если во второй и третьей части работы охвачен относительно широкий набор металлов, то в первой части используются только кадмий и цинк. Не ясно, с чем связан выбор именно этих металлов. Если эти металлы наиболее всего подходят для дизайна люминесцентных материалов, то об этом стоит указать прямо.
- 2) Во второй части работы используются два подхода: взаимодействие лиганда с хлоридом металла в присутствии основания и взаимодействие лиганда с бистриметилсиликатом металла. С помощью этих методов синтезирован ряд комплексов *d*- и *f*-элементов. Однако, из текста не ясно, есть ли необходимость в разработке двух подходов к синтезу однотипных комплексов. Если каждый из этих методов работает только в случае конкретного набора металлов, и не работает в случае других, или же есть другие ограничения у этих методов, то хотелось бы увидеть комментарии по этому поводу.

Очевидно, что указанные замечания не снижают ценность данной работы. В целом диссертационная работа вносит оригинальный вклад в координационную химию производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, и соответствует п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней». Считаю, что Огиенко Д.С. заслуживает присвоения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Кандидат химических наук,  
Старший научный сотрудник  
Лаборатории Гетероциклических Соединений  
ФГБУН Новосибирского института органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН

05.06.2018

630090 г. Новосибирск,  
Пр. Академика Лаврентьева, д. 9;  
Тел. +7(383)330-96-64  
E-Mail: [klaus@nioch.nsc.ru](mailto:klaus@nioch.nsc.ru)

Семенов Николай Андреевич



Подпись Семенова Н.А. заверяю  
Заместитель директора по науке  
ФГБУН Новосибирского института органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН  
Кандидат химических наук



Суслов Евгений Владимирович