

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Бондаренко Михаила Александровича «Иодзамещенные ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): синтез, строение и свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Диссертационная работа М.А. Бондаренко посвящена синтезу и изучению строения и некоторых свойств карбоксилатных комплексов меди и цинка, в которых в качестве лигандов выступают кислотные остатки иодзамещенных кислоты: 2-иодбензойной, 3,5-дииодсалициловой, пентаиодбензойной кислот. Интерес к этим конкретным соединениям в обширном и давно изучаемом классе карбоксилатов переходных металлов заключается в потенциальном влиянии галогеновой связи с участием атомов иода на кристаллические структуры таких комплексов. Работа построена стандартным образом и содержит все необходимые разделы: введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, результаты и выводы, список литературы.

Во введении описывается поставка задачи, актуальность и научная новина, степень разработанности, приводится краткое описание методологии исследования, указан личный вклад автора и выносимые на защиту положения. В целом актуальность и значимость работы хорошо обоснована как с фундаментальной точки зрения, так и с практической: вторичные связывающие (нековалентные) взаимодействия, такие как галогеновая связь привлекают большой интерес в настоящее время, поскольку оказывают значительное влияние как на свойства отдельных молекул, так и на супрамолекулярную химию, то есть надмолекулярную организацию материи. Галогеновая связь играет роль в некоторых биологических процессах, позволяет в определенной мере управлять кристаллическими упаковками, создавать органические катализаторы и т. д., и таким образом находит применение как в биомедицине, так и в науке о материалах.

Первая глава представляет собой обзор литературы и состоит из двух частей логичным образом, освещающих два ключевых аспекта данной работы: понятие галогеновой связи и структурное разнообразие карбоксилатных комплексов меди и цинка. Обзор литературы основательный, занимает 35 страниц и насчитывает около 150 источников. Первая половина обзора, посвященная галогеновой связи, читается с большим интересом и описывает историю развития данной области, определение, свойства и приложения

галогеновой связи. Во второй части обзора обсуждается структурное разнообразие карбоксиалатных комплексов меди и цинка. Эта часть составлена в фактологической манере, сводится к перечислению структурных типов и некоторых особенностей строения таких комплексов. Раздел дает детальное представление о строении карбоксилатных комплексов, с которыми автор имеет дело в своей работе. Не отрицая того факта, что объем материала в этой области огромен и один только фактологический обзор требует больших временных затрат, и не умаляя заслуги автора, следует признать, что этому разделу не хватает аспекта обсуждения и обобщения, а также некоторого заключения, подводящего итог проделанной работе с литературой.

Во второй главе (экспериментальная часть) приводится описание разработанных синтетических протоколов для синтеза описываемых комплексов, а также описание использованных физико-химических методов анализа, которые включают РСА, РФА и элементный анализ. Также приводится описание примененных методов теории функционала плотности и анализа в теории атомов в молекулах (QTAIM). Синтетические протоколы весьма просты и читателю не составит труда их воспроизвести. Впечатляет объем проделанной экспериментальной работы. Стоит отметить, что автор приводит описание только лучших экспериментов, а в тех случаях, когда в разных экспериментах образуется один и тот же продукт, приведена только одна методика эксперимента, в котором этот продукт был получен впервые. Из общения с диссертантом следует, что значительная часть экспериментальной работы осталась за пределами диссертации. Неописанная часть включает следующее: во-первых, эксперименты повторялись по 2-3 раза, что подтверждает воспроизводимость полученных результатов, во-вторых, эксперименты масштабировались в диапазоне от десятков до сотен миллиграммов, так что по крайней мере в определенных пределах методики масштабируются, в-третьих, во многих случаях автору не удалось установить строение полученного вещества, и эти эксперименты также не описаны и не упоминаются в диссертации. Несомненно, все эти важные детали следовало привести в диссертации.

В третьей главе (обсуждение результатов) приводится описание полученных в ходе исследования результатов. Глава разделена на две подглавы, описывающие соответственно комплексы меди и цинка. Синтез комплексов, как указано выше, довольно простой и по большей части не комментируется. Основная часть обсуждения касается кристаллических структур получаемых комплексов, с акцентом на вторичные взаимодействия в кристаллической структуре, в частности галогеновые связи. Автором проделана серьезная работа по анализу молекулярного строения и кристаллических упаковок, а также

исследованию влияния строения лигандов на эти аспекты. Интересно и показательно, как увеличение молекулярной сложности карбоксилатного лиганда в случае медных комплексов (переход от 2-иодбензойной кислоты к 3,5-дииодсалициловой) приводит к большему разнообразию молекулярного строения комплексов и усложнению кристаллических упаковок. При этом использование пентаиодбензойной кислоты приводит, наоборот, к более простым по своему молекулярному строению комплексам, но обладающим при этом ожидаемо наиболее сложными с точки зрения супрамолекулярной химии кристаллическими упаковками. Следует отметить, что пентаиодбензойная кислота в качестве лиганда использована впервые. В некоторых случаях возникают интересные необычные структуры, в том числе многоядерные комплексы, координационные полимеры и супрамолекулярные полимеры, демонстрирующие потенциал иод-замещенных лигандов как инструментов модификации кристаллической упаковки. Цинковые комплексы демонстрируют меньшее разнообразие молекулярных структур и в основном представляют собой либо моноядерные комплексы, в которых карбоксилат координирован монодентатно, либо биядерные комплексы со строением «китайского фонарика».

Выводы, основанные на изучении структурных параметров, автор подкрепляет данными квантово-химических расчетов, в первую очередь анализа распределения электронной плотности по теории атомов в молекулах (QTAIM, теория Бейдера). С одной стороны, это стандартная методология описания нековалентных взаимодействий: нахождение путей связывания (bond paths) и критических точек связей (3, -1) позволяет говорить о наличии взаимодействия. С другой стороны, теория атомов в молекулах получает достаточно много критики в сообществе (см. например R. Taylor, *CrystEngComm*, 2020, 22 (43), 7145–7151. <https://doi.org/10.1039/D0CE00270D>), поскольку часто критические точки связей находятся и в тех случаях, когда нельзя однозначно отнести определенные таким образом контакты к связывающим. В этих случаях хотелось бы видеть результаты других расчетных методов, таких как анализ натуральных орбиталей связей (NBO), что позволило бы более надежно установить характер взаимодействия. Однако, принимая во внимание экспериментальный синтетический характер работы, можно признать сделанные выводы достаточно обоснованными в рамках выбранной парадигмы. Вместе с тем заключение о том, что во всех случаях отсутствует ковалентный вклад в межмолекулярные взаимодействия I...I, сделанные только на основании параметров QTAIM, кажутся не вполне корректными без дополнительных расчетных данных.

Для выборки медных комплексов различной ядерности выполнены измерения с помощью SQUID магнетометрии. Показано, что в рамках выборки

получены комплексы, демонстрирующие поведение как парамагнетиков с практически изолированными парамагнитными центрами, так и соединения демонстрирующие заметные ферромагнитные или антиферромагнитные взаимодействия в спиновых системах кристаллических фаз. Впрочем, в данной части результаты лежат в пределах ранее достигнутого в данной области и справедливо сделан вывод о том, что наличие в структурах систем галогеновых связей не оказывает существенного влияния на магнитные свойства. Для серии цинковых комплексов обнаружена люминесценция в видимой области: получены спектры люминесценции, измерены квантовые выходы и времена жизни возбужденных состояний. Квантовые выходы не велики и лежат в диапазоне 1 – 4 %.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных экспериментальных методов физико-химического анализа, теоретическим анализом экспериментальных данных, и не вызывает сомнения. Высокий современный научный уровень исследования подтверждается уровнем отечественных и международных журналов, в которых опубликованы 9 статей, включающих результаты диссертационного исследования.

При отсутствии принципиальных возражений к содержанию работы можно выделить следующие замечания:

- 1) Автору следовало строже подойти к употреблению термина «галогеновая связь». По определению IUPAC галогеновая связь — это энергетически выгодное (связывающее) взаимодействие основания Льюиса с электрофильным атомом галогена. В тексте автор разделяет сокращенные контакты I...I в кристаллических структурах на два типа: I тип с углом C-I...I близким к 180°С, и II тип, с соответствующим углом около 90°С. Первый тип автор в соответствии с современными представлениями относит к вынужденным контактам (эффектам упаковки), второй тип автор определяет как связывающие взаимодействия и относит к галогеновым связям. Однако на рисунках, например, 38 и 40 (стр. 61, 63) показаны сокращенные контакты I...I, которые относятся к первому типу, но также называются галогеновыми связями. Таким образом не понятно, считает ли автор контакты первого типа связывающими или вынужденными, и можно ли контакты первого типа отнести к галогеновым связям, тем более что анализ QTAIM обнаруживает критические точки связей во всех случаях и не дает однозначного ответа на этот вопрос.
- 2) В экспериментальной части приводятся данные элементного анализа полученных соединений, однако результаты анализа отсутствуют для некоторых экспериментов. Все приведенные анализы соответствуют

приписываемой формуле. Из обсуждения результатов следует, что в некоторых случаях автору не удалось получить чистое индивидуальное вещество (впрочем, не всегда понятно, относится это к элементному или фазовому составу), что объясняет отсутствие данных элементного анализа для полученного образца, однако для части экспериментов такой комментарий отсутствует. Более того, в некоторых случаях также указано, что индивидуальное вещество не было изолировано, однако приводится корректный элементный анализ. Возникает вопрос, для чего же получены результаты элементного анализа в последнем случае и почему нет данных анализа в других случаях.

- 3) При описании магнитных свойств возникает путаница: для соединений A12 и A18 приводятся константы Вейса разных знаков, что должно указывать на ферромагнитное и антиферромагнитное поведение веществ в низкотемпературной области. Однако, тут же приводятся температурные зависимости магнитного момента обоих соединений, которые указывают на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий в низкотемпературной области. По всей видимости приведенные константы Вейса ошибочны.
- 4) В целом текст составлен грамотно, не содержит большого количества опечаток, однако встречаются некоторые неудачные выражения, например: «сверхтяжелая» кислота (в отношении пентаиодбензойной кислоты, стр.60), «фигурные» цепочки (стр.63) и т.д.

Указанные замечания ни в коем случае не подвергают сомнению достоверность результатов, правильность сделанных выводов, актуальность и новизну исследования.

Таким образом можно заключить, что в научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи по синтезу и исследованию строения и свойств карбоксилатных комплексов меди и цинка, имеющей значение для развития координационной химии переходных металлов, супрамолекулярной химии и науки о материалах. Считаю, что диссертация Михаила Александровича Бондаренко по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 20.03.2021 г. На основании вышеизложенного считаю, что автор диссертации

Михаил Александрович Бондаренко достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – органическая химия), заведующий лабораторией гетероциклических соединений федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Семенов Николай Андреевич
02.06.2023

630090, г. Новосибирск,
Пр. академика Лаврентьева, д.9;
Тел.: +7(383)330-96-64
e-mail: klaus@nioch.nsc.ru

Подпись к.х.н. Семенова Н.А. заверяю
Ученый секретарь НИОХ СО РАН к.х.н. Р.А. Бредихин