

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию 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» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Каждый день в мире синтезируется и структурно характеризуется несколько десятков координационных соединений, содержащих весьма разнообразные органические и неорганические лиганды. Часто эти лиганды имеют весьма сложное строение, построенное из нескольких десятков атомов и доступных только в миллиграммовых количествах. Вместе с тем, в координационной химии есть и «белые пятна» - для некоторых органических соединений, потенциально способных к координации ионами металлов и при этом имеющих достаточно простое строение, описано очень мало или вообще ни одного координационного соединения. Одними из таких соединений являются функциональные производные 2,1,3-бензотиадиазола и 2,1,3-бензоселенадиазола, выбранные в качестве объектов исследования диссертационной работы Дарьи Сергеевны. Практически неизученная координационная химия указанных производных не оставляет сомнений в актуальности работы, посвященной разработке методов синтеза, исследованию строения и свойств координационных соединений 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. Дополнительным подтверждением актуальности исследования является его поддержка грантами РФФИ № 16-33-00305 и № 16-03-00637.

Диссертация общим объемом 133 страницы состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, главы обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы из 173 наименований, включает 37 схем, 70 рисунков, 20 таблиц.

Во введении обоснована актуальность работы, связанная с малым числом описанных координационных соединений 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы. Выделены положения, выносимые на защиту, а также степень достоверности результатов исследований. Кроме того, приведена структура работы и даны сведения об апробации работы и публикациях по теме диссертации.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, состоящий из двух частей. Первая часть посвящена органической химии 2,1,3-бензохалькогенадиазолов – методам построения гетероциклического кольца и методам синтеза функциональных производных, обсуждаются также особенности молекулярной и кристаллической структуры бензохалькогенадиазолов, их окислительно-восстановительные и фотофизические свойства. Вторая часть обзора содержит подробный анализ методов синтеза и кристаллической структуры дискретных координационных соединений и координационных полимеров на основе 2,1,3-бензохалькогенадиазолов и ионов d-элементов или лантаноидов. Завершается литературный обзор заключением, в котором делается вывод, что имеется лишь сравнительно небольшое количество работ, посвященных исследованию свойств координационных соединений бензохалькогенадиазолов, причем большая их часть вышла в последние 5-7 лет.

Вторая глава содержит описание использованных приборов, физико-химических методов анализа, методик синтеза лигандов и координационных соединений.

Третья глава посвящена полученным результатам и их обсуждению. Подход к выбору стратегии синтеза и исследования соединений, выбранный Дарьей Сергеевной, является достаточно

распространенным в координационной химии и включает оптимизацию условий синтеза координационных соединений, обеспечивающих получение монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, установление их структуры методом РСА, обсуждение особенностей молекулярной структуры и кристаллической упаковки. В качестве дополнительных характеристик синтезированных соединений приводятся данные ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии. Для ряда соединений (тех, для которых это имеет смысл) приведены спектры флуоресценции. В качестве лигандов были исследованы 4-амино-2,1,3-бензотиадиазол, его аддукты (кетоимины) с ацетилацетоном и дибензоилметаном, 5,6-дитио-2,1,3-бензотиадиазол, а также 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазол. Следует отметить, что аддукт дибензоилметана с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом ранее известен не был и его синтез является дополнительным элементом научной новизны работы.

Поскольку рассматриваемые в работе лиганды являются потенциально редокс-активными, целесообразным является исследование электрохимических свойств их координационных соединений, что и было сделано Дарьей Сергеевной. В главе 3 приводятся кривые циклической вольтамперометрии для комплексов кетоиминовых лигандов с ионами кобальта(II), никеля(II) и цинка(II), свидетельствующие о возможности получения на их основе анион-радикалов при действии сильных восстановителей. К сожалению, получить монокристаллы комплексов с лигандами в анион-радикальной форме не удалось, но их образование было доказано методом ЭПР.

Завершается диссертация кратким заключением, выводами и списком использованных источников.

Среди полученных результатов в качестве **наиболее значимых** можно отметить следующие: синтез широкого ряда комплексов d-

элементов с 4-аминопроизводными 2,1,3-бензотиадиазола и 2,1,3-бензоселенадиазола, исследование фотофизических свойств которых позволило установить закономерности квантового выхода флуоресценции и длины волны испускаемого излучения от строения координационной сферы центрального иона; синтез комплексов лантаноидов с кетоиминовыми лигандами – производными 2,1,3-бензотиадиазола, которые благодаря «эффекту антенны» органического лиганда проявляют флуоресценцию в ИК-области. Синтез и исследование кристаллической структуры новых координационных соединений с 2,1,3-бензохалькогенадиазолами **вносит существенный вклад** в химию координационных соединений гетероциклических лигандов, а результаты исследования фотофизических свойств ряда полученных соединений свидетельствуют о практической значимости работы.

Основные положения диссертации опубликованы в трех статьях и восьми тезисах, докладывались на всероссийских и международных конференциях в области неорганической и координационной химии. Содержание диссертации, автореферата и публикаций соответствуют друг другу. Выводы, сделанные в работе, основываются на результатах исследований, полученных с использованием современного оборудования, не противоречат друг другу и теоретическим основам координационной химии.

Вместе с тем, по работе имеется несколько **замечаний**:

1. В работе синтезировано новое органическое соединение – кетоимин HPhascbtd (соединение 6), усовершенствована методика синтеза известного ранее кетоимина Nascbtd . Для надежной идентификации этих соединений необходимы данные ЯМР спектроскопии, температуры плавления, необходимо также привести методы очистки. Не указано точное количество *n*-толуолсульфокислоты в методике синтеза

соединения 6, что может создать сложности при воспроизведении и масштабировании приведенной методики.

2. В работе был синтезирован ряд диамагнитных координационных соединений цинка, кадмия, некоторых других ионов, интересная информация, возможно, могла быть получена из их ЯМР спектров в растворе. В работе же основное внимание уделено кристаллическому строению, определенному методом РСА.

3. В нескольких местах работы упоминаются квантово-химические расчеты, однако их результаты практически не представлены, в частности, при обсуждении природы электронных переходов обычно приводят энергии ВЗМО и НВМО, диаграммы их локализации.

4. Функционал B2PLYP в работе (С. 53) назван методом, не приведено обоснование его выбора. Не указана версия программы ORCA, что имеет важное значение, поскольку данный продукт постоянно модифицируется и результаты, полученные в разных версиях, могут различаться.

5. Замечания технического характера:

– в литературном обзоре в подписях к рисункам желательно было привести ссылки на источники, из которых эти рисунки приведены;

– пики на кривых ЦВА (С. 93) названы волнами, что не совсем точно.

Указанные замечания не являются принципиальными и не ставят под сомнение достоверность сделанных выводов, научную новизну и практическую значимость работы.

По актуальности рассматриваемых вопросов, научной и практической значимости полученных результатов, их новизне и достоверности диссертационная работа Огиенко Д.С. соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»,

предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Огиенко Дарья Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв составлен 28 мая 2018 г.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент
профессор Научно-образовательного
центра Н.М. Кижнера

ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский
политехнический университет»

Потапов Андрей Сергеевич

634050 г. Томск, пр. Ленина, 30

Тел. (3822) 701-777 (доб. 1438)

e-mail: potapov@tpu.ru

Подпись Потапова А.С. заверяю

Ученый секретарь ученого совета

ФГАОУ ВО НИ ТПУ



О.А. Ананьева