

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Ефименко Зарины Маратовны на тему:
«МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН СИНТОНОВ НА ОСНОВЕ ПЛОСКО-КВАДРАТНЫХ
КОМПЛЕКСОВНИКЕЛЯ(II) ДЛЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СБОРКИ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Ефименко Зарины Маратовны посвящена конструированию супрамолекулярных систем на основе молекулярных комплексов никеля(II) за счёт использования галогенных связей. На первом месте здесь стоят галогенные связи, уникальность которых выражена возможностью формировать внутри- и межмолекулярные взаимодействия, способствующие образованию уникальных супрамолекулярных ансамблей. При условии наработки принципов сборки такого рода структур можно направленно управлять их свойствами, которые перспективны и актуальны для получения новых типов люминесцентных и/или магнитных материалов, катализаторов, и могут найти применение при разработке новых функциональных материалов, а также для задач биохимии и медицинской химии. Металлодержащими блоками для сборки супрамолекулярных соединений являются плоско-квадратные комплексы никеля(II), выбор которых обоснован наличием свободной d_{z^2} орбитали, способной участвовать в формировании нековалентных взаимодействий. Лиганды, входящие в состав исследуемых комплексов, подобраны уникальные, они содержат донорные и акцепторные атомы, которые также способны образовывать нековалентные связи. Выбор нитрозогуанидинатных лигандов позволяет варьировать стерическую доступность металлоцентра в плоско-квадратном окружении степенью вовлечения атомов O и N в образовании галогенных связей и др., что открывает возможность для дизайна соединений, строение которых обусловлено межмолекулярными взаимодействиями, и как следствие этого, кристаллической упаковкой. Вышеизложенное указывает на **актуальность** настоящего диссертационного исследования, поскольку одна из задач современной химии связана с направленным дизайном новых функциональных материалов с полезными свойствами.

Научная новизна этого исследования обусловлена обнаруженной реакционной способностью дизамещенных цианамидов формировать нитрозогуанидинатные лиганды в реакции с ацетамидоксимом на никелевом металлоцентре; полученными нитрозогуанидинатными комплексами никеля(II) в сочетании с донорами галогенных связей (иод и иодиды, полифториодбензолы), для которых выявлены галогенные связи с участием донорных и/или акцепторных центров металлокомплекса, а также семикоординационные связи; обнаружением редких и новых межмолекулярных взаимодействий с участием галогенсодержащих молекул; и исследованием влияния соотношения реагентов в реакции бензодиоксимата никеля(II) и I_2 на состав и строение

продуктов – моноядерных комплексов различного состава и электронного строения.

Практическая значимость интересна подходами к модификации молекулярной и кристаллической структуры металлокомплексов, образующих галогенные и семикоординационные связи с йодсодержащими молекулами/анионами, что может быть использовано для поиска подходов по тонкой настройке их физико-химических свойств и материалов на их основе; и синтетическим подходом, но, к сожалению, с относительно небольшим выходом, нитрозогуанидинатных лигандов связанных ионами никеля(II).

Объём и структура диссертации. Диссертация изложена на 128 страницах (130 с приложениями) машинописного текста, список литературы включает 248 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Работа состоит из введения, пяти глав и выводов. Во введении (глава 1) описаны актуальность, степень научной разработки темы, объекты, предметы, цель, теоретическая и практическая значимость работы. Вторая глава посвящена синтезу комплексов никеля(II) с иминолигандами в реакциях координированных нитрилов и цианамидов, в виде обзора литературных данных и полученных результатов. Третья глава включает литературный обзор по теме нековалентных взаимодействий в комплексах никеля(II) с нитрозогуанидиновыми лигандами и донорами галогенной связи, а также результаты личных исследований. Четвертая глава обобщает литературные данные и результаты этого исследования по типам координации аниона I_3^- . Пятая глава включает описание методов и приборов, и химическую экспериментальную часть (методики синтеза, результаты анализов). После идут выводы, список использованной литературы и приложения к основной части диссертационной работе.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы З.М. Ефименко не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза координационных соединений, со-кристаллов, исследованием влияния соотношения реагентов на продукты реакции, изучению состава и строения выделенных продуктов с использованием современных физико-химических методов (РСА, РФА, ИК- и УФ-спектроскопия, ТГА/ДСК, спектроскопия ЭПР, электрохимия и др.), а также сравнением экспериментальных данных с расчетными. Полученные результаты проанализированы и сравнены с литературными данными. Большая часть результатов опубликована, т.е. прошла дополнительное рецензирование квалифицированными членами научного сообщества. Вышеизложенное определяет достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **замечания и комментарии:**

1. В главе 1 идет речь об образовании смеси продуктов и только одном выделенном и структурно охарактеризованном комплексе **1** с выходом около 12-15%. Но это выход высчитывался из расчета на выделенный продукт. Можно ли оценить концентрацию комплекса **1** в реакционной смеси до выделения?

2. При описании спектров поглощения (страница 37) диссертант не уделила внимание отнесению наблюдаемых полос.
3. Описание ИК-спектра комплекса $[8]\text{Cl}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не включает ОН-колебаний молекул воды.
4. При описании структуры комплекса $[8]\text{Cl}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ упущена информация о длине связи O(1)-N(1).
5. Автор пишет «Однако при мольном соотношении 1:20 реакция приводила к образованию в основном аморфного порошка, который был непригоден для РСА». Тот факт, что образуется порошок уже говорит о непригодности продукта для РСА, поскольку нужны кристаллы. Но также интересно узнать, действительно ли продукт реакции был охарактеризован методом РФА, чтобы уверенно писать об его аморфности.
6. Чистый формализм, но это важно для удобства получения информации: лучше указывать номера атомов в тексте в скобках, например, не сразу удаётся определить истинное обозначение угла Ni1I1I2 (читать как Ni(1)I(1)I(2)). В тексте наблюдается оба типа обозначения атомов, и желательно их приводить в квалификационных работах, как и любой в научной литературе, к единому формату.
7. Весомая часть работы основывается на данных РСА, но не совсем понятно расшифровывала ли З.М. Ефименко их самостоятельно или это заслуга специалистов.
8. Есть несколько неудачных выражений, орфографических ошибок.
 - i) Предложение на странице 27 «В реакциях солей никеля с диалкилцианамидом NCNMe_2 и амидоксимами $\text{R}'\text{C}(=\text{NOH})\text{NH}_2$ ($\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}, \text{PhCH}_2, p\text{-BrC}_6\text{H}_4, p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$) в ацетоне были зафиксированы только продукты сочетания, комплексы 1–7 не образуются». Скорее всего тут идет речь не о комплексах 1–7, которые уже получены, а о соединениях, аналогичных 1–7.
 - ii) На странице 30: «Ранее сообщалось ...»; на странице 81 нет точки в конце предложения «....через π -дырку FIB-арена; Мы обнаружили...»; на странице 90: «соответствующую».

Эти замечания и комментарии не снижают общей оценки работы и считаю, что диссертация З.М. Ефименко является законченным фундаментальным научным трудом **соответствует всем требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней**. Публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Московском государственном университете им. М.В.

Ломоносова.

Проведённое исследование соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах 1. Фундаментальные основы получения объектов 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; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений.

По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 5 статей в журналах “Inorganic Chemistry”, “Dalton Transactions”, “ChemistrySelect” и “Crystal Growth & Design”, соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы трижды обсуждались на тематических конференциях.

Диссертация Ефименко Зариной Маратовны на тему: «МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН СИНТОНОВ НА ОСНОВЕ ПЛОСКО-КВАДРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) ДЛЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СБОРКИ» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Ефименко Зарина Маратовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета,
Ведущий научный сотрудник
Лаборатории химии
координационных полиядерных
соединений ИОНХ РАН,
доктор химических наук,
профессор РАН



М.А. Кискин
07.09.2020

Кискин Михаил Александрович
профессор РАН, доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия
119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН
+7(495)955-48-17; mkiskin@igic.ras.ru

