

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Ефименко Зарины Маратовны на тему: «Молекулярный дизайн синтонов на основе плоско-квадратных комплексов никеля(II) для супрамолекулярной сборки», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия.

В последнее время в научной среде возник большой интерес к различным нековалентным взаимодействиям, включающих, помимо водородных связей, другие типы слабых взаимодействий, таких как галогенные и халькогенные связи. Образование внутримолекулярных и межмолекулярных связей способно существенным образом влиять на конформацию молекул, их агрегацию и структуру кристаллических материалов. Однако, количество исследований посвященное галогенным и халькогенным связям существенно меньше, чем число работ, описывающих водородную связь. Поэтому, работа Ефименко З.М., посвященной исследованию галогенных связей в металлорганических комплексах никеля(II), является актуальной и имеет большое научное и практическое значение.

Работа состоит из введения, четырех глав, одна из которых посвящена синтезу исследуемых соединений, а три других – исследованию галогенных связей, образованных данными соединениями, выводов, списка литературы и приложения.

В главе 2 «Синтез комплексов никеля(II) с иминолигандами на основе реакций координированных нитрилов и цианамидов» представлен литературный обзор химических свойств нитрильных лигандов (в том числе реакции нуклеофильного присоединения к активированным координацией нитрильным группам) и результаты синтеза нитрозогуанидинатных комплексов никеля(II) с различными заместителями и биядерного комплекса никеля(II) с карбимидолиамидоксимными лигандами и O-координированным аминонитроном и их характеристика современными физико-химическими методами анализа. Для реакции получения нитрозогуанидинатных комплексов никеля(II) предложен механизм образования продуктов.

В главе 3 «Слабые нековалентные взаимодействия в аддуктах нитрозогуанидинатных комплексов никеля(II) с донорами галогенной связи» представлен литературный обзор нековалентных взаимодействий в комплексах переходных металлах, а также представлены результаты исследования нековалентных взаимодействий в аддуктах нитрозогуанидинатных комплексов никеля с донорами галогенной связи (молекулярный йод и полигалогенбензолы).

В главе 4 «Система (диоксимат)Ni(II)/I₂: семикоординация и координация I₃⁻» представлен литературный обзор предыдущих исследований систем (диоксимат)2Ni^{II}/I₂ и результаты исследования аддуктов диоксимата никеля(II) с йодом I₂ и трийодид-ионом I₃⁻. Методом рентгеноструктурного анализа доказано наличие галогенных связей Ni...I. Электронная структура аддуктов была исследована с помощью квантово-химических методов.

Глава «Экспериментальная часть» содержит подробное описание синтеза используемых соединений, а также их спектральные характеристики (ЯМР, ИК, масс-спектры). Также, в данной главе указаны характеристики приборов, используемых для измерения спектральных характеристик.

Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций диссертационной работы Ефименко З.М. основывается на большом числе полученных экспериментальных

данных. Материалы выполненных исследований опубликованы в международных научных журналах, неоднократно докладывались на международных конференциях.

Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов и основных положений диссертации определяется высоким общим уровнем результатов синтеза и исследований структуры полученных соединений. В диссертации продемонстрирована возможность участия металлоцентра в образовании слабых нековалентных взаимодействий с атомами галогена, что может служить новым инструментом для кристаллохимического дизайна. Также в данной работе разработан новый способ синтеза нитрозогуанидинатных комплексов металлов без использования токсичных и взрывоопасных нитрозогуанидинов, применявшихся ранее.

Замечания и рекомендации по диссертации:

- 1) В разделе 2.2 «Синтез нитрозогуанидинатных комплексов никеля(II)» отсутствует доказательство предложенного механизма реакции с образованием нитрозогуанидинатных комплексов (схема 2.20). Непонятно, каким образом в реакционной смеси образуется аммиак и оксид азота(II), и действительно ли они там образуются. Стоит отметить, что добавление газообразного NO к реакционной смеси не привело к увеличению выхода реакции, что ставит под сомнение правильность предложенного механизма.
- 2) В разделе 2.3. «Синтез биядерного комплекса никеля(II) с карбимидолиамидоксимными лигандами и O-координированным аминитроном» следует добавить механизм образования комплекса [8]Cl₄.
- 3) В главе 2 «Синтез комплексов никеля(II) с иминолигандами на основе реакций координированных нитрилов и цианамидов» выход большинства ключевых продуктов составлял менее 15 %. Необходимо объяснить причины такого низкого выхода и охарактеризовать побочные продукты реакции.

Вышеуказанные замечания, однако, не искажают сущности изложенных в диссертации результатов, положений и выводов, не снижают общую положительную оценку научного уровня работы. Диссертационная работа Ефименко З. М. представляет собой целостный научный труд. Автором диссертации достигнута поставленная в работе цель. Для синтезированных в работе новых соединения никеля (II) подробно изучены нековалентные взаимодействия с донорами галогенной связи.

Диссертация Ефименко Зарины Маратовны на тему: «Молекулярный дизайн синтонов на основе плоско-квадратных комплексов никеля(II) для супрамолекулярной сборки» 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,
доктор хим. наук,
доцент кафедры лазерной химии
и лазерного материаловедения
Института Химии
Санкт-Петербургского государственного университета

Мерещенко Андрей Сергеевич



21.08.2020