

## 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

Диссертация Ефименко Зарины Маратовны посвящена **актуальной** и важной теме – установлению закономерностей образования и особенностей нековалентных взаимодействий в аддуктах комплексов никеля(II) с донорами галогенной связи. Изучение слабых нековалентных взаимодействий, возникающих в твердой фазе – это интенсивно развивающаяся в последнее время область неорганической химии. Знания, полученные в результате этих исследований, помогают спрогнозировать физические и физико-химические свойства новых материалов. В частности, посредством направленного создания определённого супрамолекулярного строительного блока, можно разработать процедуру синтеза кристалла с заданными свойствами, что до сих пор является одной из нерешенных проблем кристаллохимии.

Несмотря на то, что такие нековалентные взаимодействия, как например водородные связи хорошо известны и давно детально изучены, другие слабые межмолекулярные взаимодействия, например галогенные связи, стали пристальным объектом внимания ученых только в последнее время. Диссертационная работа Зарины Маратовны на примере комплексов никеля с молекулярным иодом вносит существенный вклад в понимание закономерностей образования галогенных связей.

В работе сделан обзор литературы по комплексам платины(II), цинка(II) и никеля(II) с би- и полидентатными лигандами, которые являются удобными моделями для изучения природы галогенной связи. Выбор объектов исследования также обусловлен традицией, связанной с изучением реакционной способности лигандов NCR, сложившейся на кафедре, где была сделана данная работа. Проведен анализ реакционной способности ряда нуклеофилов по отношению к нитрильным лигандам координированным к металлоцентру. Показано, что общая реакционная способность кетоксимов по отношению к нитрильным лигандам выше, чем у гидразонов и хлороксимов, и ниже, чем у гидроксиламинов, гидроксамовых кислот и амидоксимов.

Поскольку, амидоксимы были впервые изучены в данной работе в промотируемых никелем(II) реакциях нитрильных субстратов, **актуальность** темы диссертации не вызывает сомнений.

Диссертация изложена на 130 страницах на русском языке и на 123 страницах на английском языке и включает 5 глав. В работе **впервые** было показано, что никелевые(II) центры в зависимости от лигандного окружения и природы соединения йода, могут проявлять электрофильный-нуклеофильный дуализм, образуя семикоординационные связи Ni...I и галогенные связи I...Ni, в результате чего, образуются различные строительные блоки. Установлены закономерности образования этих нековалентных связей. В результате выполнения работы был выявлен новый тип реакционной способности замещенных цианамидов в присутствии солей никеля(II) – каскадная реакция с участием ацетамидоксима, приводящая к образованию нитрозогуанидинатных комплексов никеля(II).

**Практическую ценность** работы состоит в том, что полученные знания могут быть использованы в создании новых материалов. Также был предложен безопасный и удобный способ получения малоизученных ранее, замещенных нитрозогуанидинатных комплексов никеля(II).

**Достоверность** представленных результатов и обоснованность сделанных выводов не вызывают сомнений.

Автор работы лично участвовал во всех исследованиях, самостоятельно выполнял обработку экспериментальных данных. Основные результаты диссертационной работы представлены в пяти высокорейтинговых международных печатных изданиях. Материалы диссертации докладывались автором на российских и международных конференциях.

В качестве замечаний нужно отметить следующее:

- (1) Несмотря на то, что диссертация написана хорошим научным языком, кое где встречаются опечатки, например на стр. 26 “Кннетической”
- (2) Из представленных результатов видно, что выход нитрозогуанидинатных комплексов Ni(II) 1-7 низкий. На мой взгляд, одной из вероятных причин низкого выхода является тот факт, что автор проводил синтез, используя не безводные соли никеля, а соответствующие кристаллогидраты. В работе также есть утверждение, что вода может реагировать с промежуточными соединениями синтеза нитрозогуанидинатных комплексов, тем самым понижая их выход. Не очень понятна причина, по которой автор не использовал безводные условия синтеза.

- (3) При описании ИК спектра комплекса  $[8]Cl_4 \cdot 6H_2O$  автор наблюдает широкую полосу “в районе  $3200\text{ см}^{-1}$ , которая относится к некоординированной воде гексагидрата”, но почему то не видит соответствующую полосу деформационных колебаний в районе  $1600\text{ см}^{-1}$ . Может быть, широкую полосу при  $1636\text{ см}^{-1}$  следовало бы отнести к  $\delta_{H_2O}$  колебаниям а не к  $\nu_{(C=N)}$ .
- (4) В экспериментальной части работы при описании ЯМР спектров желательно было привести рабочую частоту и температуру, при которой был записан спектр. Однако, указанные замечания не носят принципиального характера и не меняют общего очень хорошего впечатления от высококлассно сделанной работы.

Диссертация **Ефименко Зарины Маратовны** на тему: «Молекулярный дизайн синтонов на основе плоско-квадратных комплексов никеля(II) для супрамолекулярной сборки» соответствует/не 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  
д.х.н, доцент кафедры радиохимии СПбГУ



Мирославов Александр Евгеньевич

7 сентября 2020 г.