

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета на диссертацию Ефименко Зарину Маратовну 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 последние два десятилетия исследования различных нековалентных взаимодействий, включающих, помимо водородных связей, другие типы слабых связей, таких, например, как галогенные и халькогенные, интенсивно развивались в лабораториях всего мира. Образование внутримолекулярных и межмолекулярных нековалентных связей способно существенным образом влиять на конформацию молекул без изменения их внутренней структуры, их агрегацию и структуру кристаллических материалов. При этом количество исследований посвященное галогенным и халькогенным связям существенно меньше, чем число работ, посвященных изучению водородных связей. Поэтому, диссертационная работа Ефименко З.М., связанная с исследованием галогенных связей в металлогорганических комплексах никеля(II), несомненно актуальна и имеет большое научное и практическое значение.

Работа состоит из введения, четырех глав, одна из которых описывает синтез целевых комплексов никеля, а три последующих посвящены исследованию галогенных связей, образованных этими соединениями при образовании кристаллических фаз. Работа также содержит выводы, список литературы и приложения. Структура диссертации нетрадиционна, поскольку отсутствует общий обзор литературы, но каждая из глав содержит анализ опубликованных данных по соответствующей теме и в целом такой формат диссертации вполне приемлем.

В первой главе автор обосновывает актуальность выполненных исследований и формулирует ключевые задачи диссертационной работы, которые логично вытекают из общего состояния дел в области изучения галогенных связей, а также определяет научную новизну и практическую значимость диссертационной работы.

Вторая глава дает обзор литературы по химическим свойствам нитрильных лигандов, включая реакции нуклеофильного присоединения к активированным координацией нитрильным группам. Там же приведены разработанные автором методики синтеза целевых соединений, а также полученные с помощью современных физико-химических методов характеристики нитрозогуанидинатных комплексов никеля(II) с различными заместителями и биядерного комплекса никеля(II) с карбimidолиамидоксимными лигандами и О-координированным аминонитроном. Автором изучено влияние условий проведения синтетических реакций (природа противоиона солей никеля, температура, соотношение компонентов реакционной смеси) и предложены оптимальные подходы к синтезу целевых соединений. Однако, стоит отметить, что выходы реакций невелики и колеблются в интервале 12-26%, что, вероятно, оставляет шанс для разработки альтернативных синтетических схем. Для реакции получения нитрозогуанидинатных комплексов никеля(II) из самых общих соображений предложен возможный механизм, обоснование которого, в действительности, требует более

детального исследования, вероятно, с применением кинетических и спектральных методов детектирования гипотетических интермедиатов реакции. С целью установления строения этого класса соединений для четырех нитрозогуанидинатных комплексов был выполнен рентгеноструктурный анализ, подтвердивший предложенный автором структурный мотив плоскоквадратного окружения иона никеля и состав лигандной сферы. ИК спектры комплексов подтвердили присутствие NO группы в координированных лигандах, а полученные протонные спектры комплексов соответствуют составу и симметрии лигандного окружения. Биядерный комплекс никеля(II) упомянутый выше является результатом специфической реакции сочетания ароматического нитрила с амидоксимом в координационной сфере никеля, при этом алифатические нитрилы не вступают в реакции этого типа, что указывает на изолированный характер найденной реакции, которая, по всей видимости, не представляет широкого синтетического интереса. Тем не менее, методы синтеза нитрозогуанидинатных комплексов, разработанные и описанные в этой части диссертации, представляют несомненный интерес, как альтернатива известным подходам, использующим взрывоопасные и токсичные реагенты.

В третьей главе, наряду с анализом литературных данных по нековалентным взаимодействиям в комплексах переходных металлов, даны ключевые определения понятий, используемых при описании галогенных и других слабых нековалентных связей, что немаловажно, учитывая относительную новизну этой области химии и нетрадиционные определения «донорно-акцепторного» взаимодействия. Далее автором представлены результаты изучения этих специфических нековалентных взаимодействий в аддуктах нитрозогуанидинатных комплексов никеля с донорами галогенной связи (молекулярный йод и полигалогенбензолы), возникающих при сокристаллизации компонентов аддуктов. Детальное исследование структуры двенадцати аддуктов в твердой фазе методом РСА и анализ коротких контактов между атомами лигандов (акцепторы) и атомами иода (донорами галогенной связи) показало присутствие терминальной и бифуркатной галогенных связей, наряду с хорошо известными водородными связями пи-стэкинговыми взаимодействиями между ароматическими системами компонентов кристаллов. При этом было показано, что галогенная связь I \cdots (O,N) является структуроопределяющим для данного типа аддуктов и это первое описание такой бифуркатной галогенной связи. В двух аддуктах также были обнаружены короткие контакты Ni \cdots I, которые автором были определены как «семикоординационные» связи. Отмечу, что использование автором такого термина для описания слабой координационной нековалентной связи является достаточно дискуссионным, поскольку он был предложен впервые 50 лет назад и очень редко используется в терминологии координационной химии. Как в итоге сказано в тексте диссертации: «Нековалентный характер связи M \cdots X следует определять на основе разработанных теоретических подходов [130]», т.е. пока присутствие «семикоординации» может быть подтверждено лишь с помощью расчетной модели, определяющей соотношение ковалентной и нековалентной составляющих в обнаруженных контактах. Тем не менее, определенный интерес представляет, проделанный автором анализ литературных РСА данных для кристаллических структур, в которых возможны такого рода взаимодействия. Было обнаружено некоторое число примеров соединений с короткими контактами Ni \cdots I, которые можно описать как «семикоординационные» и в которых ион никеля проявляет «электрофильный-нуклеофильный дуализм», явление нетривиальное для координационных соединений.

В четвертой главе выполнен анализ литературы по современным исследованиям систем (диоксимат) $2\text{Ni}^{\text{II}}/\text{I}_2$, содержащий о-бензохинондиоксим, а также представлены результаты исследования аддуктов диоксимата никеля(II) с молекулярным йодом и трийодид-ионом I_3^- , в которых методом рентгеноструктурного анализа показано наличие галогенных связей $\text{Ni} \dots \text{I}$, наряду с существованием других нековалентных внутри- и межмолекулярных взаимодействий, которые определяют структуру получающихся кристаллических фаз, а также состав и состояние окисления молекулярных компонентов этих твердофазных систем. Было обнаружено, что варьирование соотношения реагентов в реакции комплекса никеля с молекулярным йодом позволяет направленно получать аддукты разного состава, в том числе, содержащие анион-радикальную форму диоксиматного лиганда, существование которой было подтверждено с помощью спектроскопии ЭПР. Электронная структура аддуктов была исследована с помощью квантово-химических методов.

Глава «Экспериментальная часть» содержит подробное описание синтеза используемых соединений и их спектральные характеристики (ЯМР, ИК, масс-спектры). Там же приведены ключевые характеристики использованного в исследованиях оборудования.

В разделе «ВЫВОДЫ» сформулированы основные положения, вытекающие из полученных автором экспериментальных результатов и анализа доступных литературных данных. Они адекватно отражают содержание выполненной работы и суммируют найденные автором закономерности в области синтеза нитрозогуанинатных, амидоксиматных и бензохинондиоксиматных комплексов никеля и способов получения их нековалентных аддуктов с йод-содержащими соединениями (молекулярный йод, фторированные йодарены), способными выступать в качестве доноров терминальных и бифуркатных галогенных связей. Ключевым результатом настоящей работы является детальный анализ строения кристаллических фаз полученных аддуктов с точки зрения влияния слабых нековалентных взаимодействий на формирование структурных мотивов в синтезируемых твердофазных образцах, которые в конечном итоге определяют функциональные свойства этих материалов. В диссертации также продемонстрирована возможность участия $\text{Ni}(\text{II})$ металлоцентра в образовании слабых нековалентных взаимодействий с атомами йода в малых неорганических и органических молекулах, что может служить новым инструментом для кристаллохимического дизайна и получения материалов с необычными физико-химическими свойствами. Именно эти выводы составляют принципиальную новизну выполненной работы, ее научную и практическую значимость.

В целом исследования, выполненные Ефименко З.М. и их представление в диссертации, оставляют положительное впечатление, однако, чтении текста возникает ряд замечаний и вопросов, которые диссиденту необходимо прокомментировать в ходе защиты.

1. Как уже отмечалось выше, предложенный механизм образования нитрозогуанинатных комплексов вызывает ряд вопросов, в том числе не выглядит убедительным объяснение отсутствия влияния на выход реакций добавления аммиака и оксида азота в реакционную смесь. Автор также отмечает возможность

реализации других путей реакции, но не приводит альтернативных гипотез, рассматривались ли они?

2. На стр. 37 и 38 приведены спектры поглощения полученных нитрозогуанидинатных комплексов, однако их характеристики никак не обсуждаются. Эти спектры как-то использовались для интерпретации свойств или структуры полученных соединений?
3. Чем все же «семикоординационная» связь, в принципе, отличается от слабой координационной? Есть ли какие-то экспериментальные методы, позволяющие выявить «свидетельства нековалентного взаимодействия между электрофильной областью металлоцентра в молекуле и нуклеофильной областью неметалла», или это можно сделать только с помощью расчетов?
4. В тексте диссертации отсутствует описание личного вклада автора в выполненные исследования. В частности, при такой важной роли квантовомеханических расчетов в идеологии описания слабых связей, хотелось бы понять роль автора в этих исследованиях. На какой стадии интерпретации полученных расчетных данных роль автора была уже активной?
5. Само по себе формирование супрамолекулярных структур в кристаллической фазе не может являться самоцелью, важно как эти структуры влияют на характеристики полученных фаз. Имеются достаточно яркие примеры того, как образование галогенных связей в кристалле, позволяет получить, например, уникальные фотофизические характеристики материалов. В объектах, исследованных автором, удалось ли установить наличие каких-то практически важных свойств, которые принципиально меняются при образовании галогенных и «семикоординационных» связей и соответствующих изменениях структуры кристаллов?

Сделанные выше замечания и комментарии не влияют на общее высокое качество работы и 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.

Председатель диссертационного совета

Доктор химических наук, доцент,
Профессор Института Химии СПбГУ

28.08.2020



Туник С. П