

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Короленко Светланы Евгеньевны  
"Синтез, строение и свойства смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II)  
с декагидро-клозо-декаборатным и додекагидро-клозо-додекаборатным анионами и  
N-донорными гетероциклическими лигандами",  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

В диссертация Короленко Светланы Евгеньевны решена важная задача современной неорганической химии – получение смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с декагидро-клозо-декаборатным и додекагидро-клозо-додекаборатным анионами и N-донорными гетероциклическими лигандами, проведен анализ влияния различных факторов (природа металла и лигандов, состав исходных реагентов и их соотношения, характер используемого растворителя) на состав и строение образующихся соединений, а также изучены люминесцентные свойства полученных смешаннолигандных комплексов.

*Актуальность направления исследования* обусловлена тем, что синтезируемые комплексные соединения могут быть использованы для создания новых люминесцентных материалов на основе  $d^{10}$ -металлов и производных бензимидазола.

*Новизна и практическая значимость исследования.* В ходе исследования впервые получены фундаментальные данные о процессах комплексообразования металлов промежуточной группы по Пирсону (Zn(II) и Cd(II)) с кластерными анионами бора  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) в присутствии N-донорных гетероциклических лигандов: 2,2'-бипиридила (Bipy), 2,2'-бипиридиламина (BPA), 1,10-фенантролина (Phen), 1-метилбензимидазо-2-ил-метилениламина ( $L^1$ ) и 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазола ( $L^2$ ). Установлено влияние природы металла-комплексообразователя, конкурирующих лигандов, состава исходных реагентов и их соотношения, используемого растворителя на состав и строение образующихся комплексов. На основании полученных данных разработаны оригинальные эффективные методики синтеза смешаннолигандных комплексов Zn(II) и Cd(II) с азогетероциклическими лигандами L ( $L = BPA, Bipy, Phen$ ) и кластерными анионами бора, которые могут выступать в качестве модельных систем для получения комплексов с заданными функциональными свойствами, представляющими практический интерес.

На базе модельных систем получены и охарактеризованы первые примеры координационных соединений Zn(II) и Cd(II) с кластерными анионами бора  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) и фенилсодержащими производными бензимидазола  $L^1$  и  $L^2$  с линкерными группами C=N

или N=N соответственно – потенциальными люминофорами. Установлена специфика формирования координационных полиэдров металлов с участием производных бензимидазола: бидентатно-циклическая координация с образованием пятичленных металлоциклов в случае лиганда  $L^1$  и реализация КЧ ( $M(II)$ ) = 4 + 2, обусловленная наличием внутримолекулярного контакта атома металла с атомом азота линкерной N=N- группы, при монодентатной координации лиганда  $L^2$ .

Методом РСА определено строение **26** новых координационных соединений, в том числе первые примеры смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с анионами  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ), координированными многоцентровыми связями (МНВ) или М-Н(В), в том числе позиционные изомеры.

В ряду новых координационных соединений Zn(II) и Cd(II) с лигандами- люминофорами  $L$  ( $L = L^1, L^2$ ) и неорганическими анионами  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  исследованы люминесцентные свойства. Проанализированы интенсивность люминесценции и положение полосы излучения в зависимости от состава и структуры комплексов. Учтены структурные факторы, влияющие на величину безызлучательных потерь и, соответственно, на интенсивность люминесценции. Обнаружено увеличение интенсивности люминесценции в синтезированных соединениях на один или два порядка по сравнению с некоординированными лигандами.

*Ценность научных работ соискателя* состоит в разработке эффективных методик синтеза **49** новых координационных соединений Zn(II) и Cd(II), из них **26** охарактеризованы методом РСА. Для ряда смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) проведены исследования люминесцентных свойств и установлены закономерности интенсивности люминесценции и положение полосы излучения в зависимости от состава и структуры изученных комплексов.

*Степень достоверности результатов исследования.* Все синтезированные соединения охарактеризованы методами элементного, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, ИК- и УФ-спектроскопией. Данные, полученные целой группой высокоточных физико-химических методов анализа с использованием современного оборудования, не противоречат друг другу и хорошо воспроизводятся.

Работа производит хорошее впечатление. Автореферат диссертации изложен ясно и современным языком, оформлен аккуратно. К представленной работе *замечаний нет*. Достоверность полученных результатов, их научная новизна не вызывают сомнений. Основные результаты диссертационного исследования представлены на российских и международных научных мероприятиях и опубликованы в **4** статьях в российских и зарубежных рецензируемых изданиях.

Диссертационное исследование "Синтез, строение и свойства смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с декагидро-клозо-декаборатным и додекагидро-клозо-додекаборатным анионами и N-донорными гетероциклическими лигандами" по объему проведенных исследований, актуальности, научной новизне, практической значимости, степени обоснованности научных достижений и выводов полностью соответствует требованиям, установленным в пп. 2.1-2.4 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук от 26.10.2018 г., а ее автор – Короленко Светлана Евгеньевна – заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Кандидат технических наук (специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов), и.о. ведущего научного сотрудника лаборатории новых технологий металлических и керамических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

 Чернявский Андрей Станиславович

Седьмое июня две тысячи двадцать первого года

Почтовый адрес организации: 119334 г. Москва, Ленинский просп., дом 49

тел.: +7(910)433-51-62

эл. почта: andreych\_01@mail.ru

Подпись Чернявского Андрея Станиславовича удостоверяю.

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,

кандидат технических наук

м.п.



О.Н. Фомина