

«УТВЕРЖДАЮ»



25» мая 2021 г.

Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института химии
Дальневосточного отделения
Российской академии наук,
чл.-корр. РАН С.В. Гнеденков

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Короленко Светланы Евгеньевны

на тему «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», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия.

Химия бороводородов – пример очень быстро развивающейся области науки благодаря особенностям строения этих соединений и свойствам, которые нашли широкое практическое применение. Когда была обнаружена способность полизэдрических бороводородных анионов, их производных и аналогов к участию в реакциях комплексообразования, в свою очередь, получил развитие раздел, возникший на стыке специфической химии бороводородов и классической химии координационных соединений.

Подъем интереса к исследованию в этой области уже нашел отражение в ранее выполненных работах Е.А. Малининой и В.В. Авдеевой, связанных с изучением реакционной способности кластерных анионов бора в реакциях комплексообразования, определением условий синтеза комплексов с внешнесферными и внутрисферными кластерными анионами бора, их строением и свойствами.

В связи с этим, представленная работа, связанная с синтезом комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с бороводородными анионами и N-донорными гетероциклическими лигандами и исследование их строения и свойств, находится в русле

развития современных представлений о координационной химии высших полизидрических бороводородных анионов, носит фундаментальный характер и соответствует актуальности развивающей темы.

Основные **научно-практические достижения** могут быть сформулированы следующим образом. Изучены закономерности комплексообразования металлов Zn(II) и Cd(II) с кластерными анионами бора, находящимися как во внешней, так и во внутренней координационной сфере металла в получаемых комплексах, в присутствии N-донорных гетероциклических лигандов. Установлено влияние природы металла комплексообразователя, конкурирующего лиганда и физико-химических параметров реакций на состав и строение образующихся комплексов.

На основании обобщения особенностей строения синтезированных соединений разработаны эффективные методики синтеза комплексных соединений Zn(II) и Cd(II) с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) и азагетероциклическими лигандами L (L = BPA, BiPy, Phen). Получены смешаннолигандные комплексы цинка(II) и кадмия(II) с производными бензимидазола L^1 и L^2 , в состав которых помимо L входят анионы-лиганды Cl^- , $(NO_3)^-$ и $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, проявляющие люминесцентные свойства по интенсивности превосходящие характеристики соединений, используемых в качестве лигандов L^1 и L^2 .

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части, включающей методики синтеза и данные физико-химических методов исследования (глава 2), и обсуждение результатов исследования полученных соединений методами РФА, РСА, ИК спектроскопии и изучения люминесценции (глава 3).

Рассматриваемая диссертация представляет собой совокупность результатов работ (химических, рентгеноструктурных, спектроскопических исследований) большого коллектива.

Автору диссертации принадлежит решение центральной задачи – на основе анализа литературных данных и данных, полученных в результате исследований синтезированных соединений, разработка стратегии синтеза новых соединений, основанной на различных препаративных приемах. Выбор растворителей позволил получить новые прекурсоры, содержащие в координационной сфере молекулы растворителя, для получения комплексных соединений. К примеру, путем последовательного замещения молекул ацетонитрила в комплексе $[Cu_2(CH_3CN)_4][B_{10}H_{10}]$ лигандами L^1 удалось выделить промежуточные продукты, установить наличие двух изомеров и предположить механизм их образования. Фракционное осаждение из растворов соединений с разным составом позволило удалить из реакционного раствора

кислородсодержащие лиганды, что привело в последующем к сформированию координационного полиздра металла из необходимых лигандов с получением целевых продуктов. Для получения комплексов использованы не только синтезы в растворах растворителей, но и твердофазный синтез. Видно, что автор работы виртуозно владеет сложными методами синтеза и эффективно ими пользуется для получения новых соединений. В работе получено 49 новых координационных соединений Zn(II) и Cd(II), 26 из которых структурно охарактеризованы. Применение рентгеноструктурного анализа позволило получить полную информацию о тонких деталях строения синтезированных соединений.

Научная новизна работы заключается в том, что в участие в процессах комплексообразования с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) в присутствии N-донорных гетероциклических лигандов: 2,2'-бипиридила (Bipy), 2,2'-бипиридилиамина (BPA), 1,10-фенантролина (Phen), 1-метилбензимидазо-2-ил-метиленанилина (L^1) и 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазола (L^2) вовлечены металлы промежуточной группы по Пирсону (Zn(II) и Cd(II)) в качестве металлов-комплексообразователей. Получены и структурно охарактеризованы новые комплексы, в том числе смешаннолигандные и позиционные изомеры.

Использование для исследования соединений высокоточных физико-химических методов анализа (PCA, РФА, спектроскопических методов), выполненных на современном оборудовании, обеспечивает достоверность результатов экспериментальных исследований.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. с. 7. В разделе «**Практическая значимость результатов исследования**» указано «На основании полученных результатов обнаружено увеличение интенсивности люминесценции на один или два порядка в исследуемых комплексах ...» Но не указано *по сравнению с чем?*

2. с. 69. Когда обсуждается взаимодействие цинка(II) с декагидро-клозодекаборатным анионом в присутствии Bipy, приведенного на схеме 5, обсуждается азотсодержащий лиганд, а предположение неожиданно делается относительно кислородсодержащих лигандов

«Анализируя полученный результат, можно предположить, что наличие в реакционном растворе избытка кислородсодержащих лигандов, приводит к тому, что они становятся приоритетными при формировании координационного полиздра цинка(II).»

3. с. 71. В структуре **10 · DMF** «Анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ координирован атомом металла апикальным ребром за счет образования двух трехцентровых двухэлектронных связей (MHB). В координации, скорее всего, участвует не ребро, а атомы H с образованием трехцентровой связи M–H–B.

4. с. 75, 76. Не очень понятно, почему по отношению к комплексу **15**, образующемуся по схеме 10 (и комплексу **16** – схема 11), употребляется выражение «селективно образуется». Возможно, правильнее сказать, что это единственный выпавший комплекс. Тогда как при фракционной кристаллизации в разных фракциях кристаллизуются разные продукты.

5. с. 79. Фрагмент абзаца «*Металлы Zn(II) и Cd(II)*, как известно, являются кислотами-промежуточной группы по Пирсону, поэтому получение комплексов, в которых анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ выполнял роль внутрисферного лиганда задача трудновыполнимая. Только наличие соответствующего по силе конкурентоспособного лиганда и *более мягкого «жесткого» металла-комплексообразователя*, каковым является кадмий(II), позволяет решить данную задачу.» содержит не слишком удачные выражения (выделено курсивом).

6. с. 131, вывод 3. «На базе модельных систем получены и охарактеризованы первые примеры координационных соединений ...» (первые примеры не могут быть получены и охарактеризованы; охарактеризованы соединения).

7. с. 59 и с. 131. В работе никак не обосновано, почему комплексные соединения Zn(II) и Cd(II) с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n=10, 12$) и азагетероциклическими лигандами L (L= BPA, Bipy, Phen), являются *модельными системами* для получения комплексов цинка(II) и кадмия(II) с органическими лигандами-основаниями Шиффа L (L= L¹, L²). В соответствии с чем разделены выводы 2 и 3. В силу каких особенностей лигандов L¹ и L² это сделано?

8. Отсутствует список сокращений. Введение в текст сокращений английских названий растворителей в принципе оправдано, поскольку они входят в формулы комплексов и упрощают чтение работы. Однако, например, N,N-диметилформамид (DMF) на русском языке ДМФА.

Высказанные замечания преимущественно носят дискуссионный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа С.Е. Короленко представляет собой законченную научно-квалификационную работу в области неорганической химии, выполненную с привлечением современных физико-химических методов, в которой

решена научная проблема разработки методов синтеза координационных соединений с участием полиэдрических гидридов бора, с поиском новых возможностей расширения спектра их практического применения.

Научные результаты диссертационной работы можно рекомендовать к использованию в Московском, Санкт-Петербургском, Новосибирском государственных университетах, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет, Институте тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте химии ДВО РАН и ряде других организаций.

Автореферат полностью отвечает содержанию диссертации, диссертация логично построена, текст сопровождается схемами, существенно облегчающими понимание выбранной стратегии синтеза, и очень хорошо оформлена с точки зрения представления структурных данных. Основное содержание диссертации опубликовано в российских и международных журналах с высоким индексом цитирования.

По объему выполненной работы, своей актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов, диссертация соответствует требованиям 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 октября 2018 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Короленко С.Е., безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертация С.Е. Короленко рассмотрена, отзыв заслушан и одобрен на заседании совместного семинара лаборатории рентгеноструктурного анализа и лаборатории светотрансформирующих материалов Института химии Дальневосточного отделения РАН 25 мая 2021 года, протокол № 1.

Доктор химических наук,
(специальность 02.00.04 – физическая химия)
ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных
процессов
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Института химии Дальневосточного
отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Зас —

Земскова Лариса Алексеевна

e-mail: zemskova@ich.dvo.ru
тел.: +7(914)6619608

Кандидат химических наук
(специальность 02.00.04 – физическая химия)
заведующий лабораторией рентгеноструктурного анализа
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Института химии Дальневосточного
отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

gerasimenko@ich.dvo.ru
тел.: +7(950)2822905

Герасименко Андрей Владимирович

Почтовый адрес организации: пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток,
Приморский край, РФ, 690022
тел. 8(423)2215298

25 мая 2021

Подписи сотрудников Института химии Л. А. Земковой и А.В. Герасименко заверяю.

Ученый секретарь Института химии ДВО РАН, к.х.н.

Д.В. Маринин



Сведения о ведущей организации
по диссертационной работе Короленко Светланы Евгеньевны
на тему «**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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИХ ДВО РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	690022 Приморский край, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159
Веб-сайт	www.ich.dvo.ru
Телефон	+8 (423) 2 312590
Адрес электронной почты	chemi@ich.dvo.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Zaeva A.S., Ivanov M.A., Gerasimenko A.V., Ivanov A.V., Antzutkin O.N. Dialkyldithiocarbamate platinum(II) complexes of $[Pt(S_2CNR_2)_2]$ ($R = iso-C_3H_7$, $iso-C_4H_9$): Preparation, ^{13}C CP-MAS NMR, molecular structure, supramolecular self-assembly and thermal behaviour // Polyhedron. 2020. Vol. 175. DOI: 10.1016/j.poly.2019.114166.</p> <p>2. Voit E.I., Didenko N.A., Gerasimenko A.V., Slobodyuk A.B. Synthesis and complex study of the crystal hydrate $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ // Journal of Fluorine Chemistry. 2020. Vol. 232. # 109475. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109475.</p> <p>3. Салдин В.И., Суховей В.В. Термодинамические свойства додекагидро-клозо-додекабората 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина // Вестник ДВО РАН. 2020. № 6. С. 56–60. DOI: 10.37102/08697698.2020.214.6.006.</p>

4. Udovenko A.A., Laptash N.M. Ammonium tantalum oxide fluorides: new features of dynamic disorder // Acta Crystallographica. 2019. Vol. B75. P. 1164–1173. DOI: 10.1107/S2052520619013994.
5. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A.V. o-Hydroxydibenzoylmethanate of boron difluoride: A complex with multi-stimuli-responsive emission effects // Spectrochimica Acta. Part A. 2019. Vol. 223. # 117367. DOI: 10.1016/j.saa.2019.117367.
6. Gerasimenko A.V., Kavun V.Ya., Davidovich R.L., Polyantsev M.M., Logvinova V.B., Merkulov E.V. New aqua-fluoride and fluoride indium(III) complexes with monodentate-coordinated molecules of 4-amino-1,2,4-triazole. Synthesis, crystal structure, and thermogravimetry, DSC, and ^{19}F , ^1H NMR study // Journal of Solid State Chemistry. 2019. V.277. P. 548–555. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.07.015.
7. Салдин В.И., Суховей В.В., Игнатьева Л.Н., Савченко Н.Н., Слободюк А.Б., Кавун В.Я. Перспективы производства бороводородных соединений // Химическая технология. 2019. Т. 20, № 13. С. 615–619. DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-13-615-619.
8. Корнеева Е.В., Иванов А.В., Герасименко А.В., Лосева О.В., Новикова Е.В., Иванов М.А. Шестиядерный гексаметилендитиокарбамат серебра(I) кластерного типа $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$: Получение, молекулярная структура (проявление аргентофильного взаимодействия) и термическое поведение // Журнал общей химии. 2019. Т. 89, № 8. С. 1260–1268. DOI: 10.1134/S0044460X19080158.
9. Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Жихарева П.А. Кристаллическая структура и люминесценция комплекса $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3]$ // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126, № 3. С. 275–279. DOI: 10.21883/OS.2019.03.47366.268-18.
10. Буквецкий Б.В., Калиновская И.В. Кристаллическая структура, люминесценция и триболюминесценция комплекса

- [Eu₂(Quin)₄2H₂O2Dipy]₂(NO₃)₂ H₂O // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 127, № 3. С. 412–419. DOI: 10.21883/OS.2019.09.48193.245-18.
11. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A.V., Beloliptsev A.Y., Merkulov E.B. Mechanofluorochromism, thermofluorochromism, solvatochromism, and solid-state luminescence of difluoroboron o-hydroxy-, p-benzoyloxydibenzoylmetanates // Dyes and Pigments. 2018. Vol.159, No. 12.P. 557–572.DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.07.022.
12. Fedorenko E.V., Mirochnik, A.G., Beloliptsev A.Yu. Molecular design and luminescence of boron difluoride benzoylacetonates // Journal of Luminescence. 2018. Vol.196, No. 4. P.316–325.DOI:10.1016/j.jlumin.2017.12.071.
13. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Yu. New polymers containing BF₂-benzoylacetonate groups. Synthesis, luminescence, excimer and exciplex formation // Journal of Luminescence. 2017. Vol. 185. P. 23–33 (DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.01.002).
14. Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Zhikhareva P.A., Triboluminescence and crystal structure of the complex [Eu(NO₃)₃(HMPA)₃]. Role of cleavage planes // Luminescence. 2017. Vol. 32. P. 341–347(DOI:10.1002/bio.3184).
15. A.V. Gerasimenko, K.A. Gaivoronskaya, A.B. Slobodyuk, N.A. Didenko. Magnesium hexafluoridozirconates MgZrF₆·5H₂O, MgZrF₆·2H₂O, and MgZrF₆: structures, phase transitions, and internal mobility of water molecules // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643, Is. 22. P. 1785–1792. DOI: 10.1002/zaac.201700166.

Директор
член-корреспондент РАН

« 26 » 04 2021 г.

С.В. Гнеденков

