

## Отзыв

на автореферат диссертации **Дмитрия Александровича ПИРЯЗЕВА**

**«КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Co(II), Co(III) и Ir(I) с β ДИКЕТОНАТ-ИОНАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ»,**

**представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.**

Сочинитель сего отзыва полвека назад определял кристаллические и молекулярные структуры бета-дикетонатов лананоидов и с тех пор не утратил живого интереса к подобным объектам исследования.

Автор диссертации совершенно справедливо указывает на необходимость изучения межмолекулярных контактов и упаковок металлокомплексов в кристаллах в том числе с заменой одного β дикетонат-иона электронейтральным лигандом. Соискателем методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов определено строение 19 новых β дикетонатных комплексов Co(II) и Ir(I). Расшифровки кристаллических и молекулярных структур выполнены на современном уровне. Выявлены основные типы межмолекулярных контактов в кристаллических структурах.

Автором показано отличие характеристик координационного окружения центрального атома в октаэдрических комплексах  $\text{Co}(\beta \text{dik})_3$  и  $\text{Co}(\text{diam})(\beta \text{dik})_2$ : в последних значения длин связей Co–O увеличены до 2.04–2.11 Å, а углы OCoO уменьшены до 85.7–88.6°. Оба изменения симбатны.

Анализ строения комплексов Co(II) с тетраэдрическим координационным полиэдром, выполненный Д.А. Пирязевым, показал, что нижняя граница углов разворота хелатных лигандов (Ψ) составляет 65.5°. Величины межатомных связей Co–O и углов OCoO соответствуют наблюдаемым в  $\text{Co}(\beta \text{dik})_3$ .

Очень интересен анализ строения 10 комплексов  $\text{Ir}(\text{cod})\text{L}$ . Он показал, что координационный полиэдр представляет собой квадрат: Ir–O 2.023–2.073 Å, Ir–N 2.012–2.087 Å и Ir–C' 1.955–2.003 Å, углы OIrO(N) и C'IrC' соответственно равны 89.9–90.8° и 87.6–89.0°. Металлофильные контакты Ir...Ir не обнаружены, в большинстве структур реализуются межмолекулярные агостические контакты Ir...H (2.70–2.96 Å). Показано, что в структурах  $\text{Ir}(\text{cod})(\text{btfac})$ ,  $\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})$  и  $\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei tfac})$  молекулы объединены в димеры, при этом короткие межмолекулярные контакты, обнаруженные в данных структурах, становятся внутренними. Для структур характерно образование стопок по принципу «голова к хвосту» со значительным взаимным смещением молекул.

Любопытно, что в четырех комплексах  $\text{Ir}(\text{CO})_2(\beta \text{dik})$  значения валентных углов OIrO 88.7–89.4° заметно меньше, чем, в комплексах  $\text{Ir}(\beta \text{dik})_3$  – 93.6–95.9°. При этом, интервал значений Ir–O 2.02–2.07 Å соответствует верхней границе характеристик  $\text{Ir}(\beta \text{dik})_3$ . Координационный полиэдр – почти идеальный квадрат с длинами связей Ir–C 1.80–1.86 Å и величинами углов ClrC 86.5–90.2°. При этом обнаружен кратчайший металлофильный контакт Ir...Ir 3.21 Å в структуре  $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{btfac})$ ,

который возникает при реализации стопочной упаковки комплексов по принципу «голова к хвосту».

Считаю, что Дмитрий Александрович Пирязев заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук.

Полные фамилия, имя, отчество: Асланов Леонид Александрович

Ученая степень, звание, должность: доктор химических наук, профессор, зав.лаб. структурной химии.

Полное название места работы и подразделения: Федеральное государственное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет.

Почтовый адрес с индексом: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Контактный телефон: Тел. 495-939-13-27.

Адрес электронной почты: aslanov@struct.chem.msu.ru

Дата: 01.03.2019

Подпись Асланова Л.А. заверяю

И.о. декана химического факультета МГУ, чл.-корр. РАН, профессор

С.Н. Калмыков

