

«УТВЕРЖДАЮ»  
директор НИОХ СО РАН  
д.ф.-м.н., профессор РАН  
Багрянская Е.Г.

« 12 » марта 2019 г.

### О Т З Ы В

**Ведущей организации – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН) на диссертационную работу ПИРЯЗЕВА ДМИТРИЯ АЛЕКСАНДРОВИЧА «КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Co(II), Co(III) и Ir(I) С  $\beta$ -ДИКЕТОНАТ-ИОНАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.**

**Актуальность.** Расположение молекул в молекулярных кристаллах определяется преимущественно межмолекулярными взаимодействиями, однако, надежное предсказание кристаллических упаковок продолжает оставаться нерешенной задачей. Наряду с разработкой теоретических подходов к ее решению, целесообразен эмпирический анализ кристаллохимических данных, направленный на установление структурных закономерностей для последующего применения их в целенаправленном синтезе кристаллических твердых форм с заранее заданной структурой и свойствами. Особый интерес вызывают  $\beta$ -дикетонатные координационные соединения металлов, имеющие необычные химические свойства, в том числе стабильность и высокую летучесть. Эти комплексы используются для получения металлсодержащих и оксидных покрытий и пленок методом термического осаждения из газовой фазы, а также в аналитической химии, в катализе и фотоэлектронике. Работа Пирязева Дмитрия Александровича посвящена изучению комплексов кобальта и иридия с  $\beta$ -дикетонат-ионами и их производными. До работы Дмитрия Александровича в литературе обсуждались в



основном геометрические характеристики этих комплексов, но мало внимания уделялось анализу межмолекулярных контактов и супрамолекулярной структуре. Диссертационная работа Пирязева Дмитрия Александровича направлена на рентгеноструктурное исследование новых комплексов кобальта и иридия с  $\beta$ -дикетонат-ионами и их производными. Однако **актуальность работы** в большей степени связана с систематическим анализом межмолекулярных контактов в кристаллах и изучением супрамолекулярной структуры новых и ранее известных комплексов этого ряда. Для выполнения этой работы Дмитрий Александрович проделал большую работу по расчетам поверхностей Хиршфельда для каждой структуры. Таким образом не вызывает сомнения **актуальность** проведения диссертантом рентгеноструктурных, кристаллохимических, топологических исследований для определения структурообразующих факторов для решения фундаментальной задачи корреляции структура – свойства.

**Научная новизна** диссертационной работы Пирязева Дмитрия Александровича заключается в определении строения 19 новых  $\beta$ -дикетонатных комплексов кобальта и иридия методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Выполнено построение поверхностей Хиршфельда, определены характеристики шаровидности и асферичности для 54 комплексов. Проведена большая кропотливая работа с использованием всех современных средств и программ для выявления основных межмолекулярных контактов в кристаллических структурах.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав (литературного обзора, экспериментальной части, двух глав результатов кристаллохимического анализа новых и известных комплексов кобальта и иридия), выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 82 наименований, и приложения. Работа изложена на 111 страницах, содержит 46 таблиц и 78 рисунков.

Во **введении** описывается актуальность выбранного направления, отмечаются работы предыдущих исследований, формулируются цели и задачи диссертационной работы, показывается научная новизна и практическая значимость выполненной работы.



**Первая глава** представляет собой довольно обширный литературный обзор. Пирязев Дмитрий Александрович подробно изучил все предыдущие исследования комплексов кобальта и иридия с  $\beta$ -дикетонатными лигандами, систематизировал их геометрические характеристики, выяснил, что авторы не уделяли достаточного внимания как детальному анализу межмолекулярных контактов в рассмотренных комплексах, так и способам взаимной укладки молекул в структурах.

Во **второй главе** описан метод рентгеноструктурного анализа и методика построения поверхности Хиршвельда, а также кристаллографические и стереохимические характеристики новых комплексов кобальта и иридия.

В **третьей главе** Дмитрием Александровичем проводится анализ межмолекулярных взаимодействий и кристаллических упаковок в комплексах Co(II) и Co(III), проанализирована зависимость стереохимических характеристик комплексов от координационного полиэдра. Представлены сводные характеристики поверхностей Хиршвельда.

В **четвертой главе** Дмитрием Александровичем проводится анализ межмолекулярных взаимодействий и кристаллических упаковок в комплексах иридия. Стоит отметить, что в базе кристаллоструктурных данных имелись сведения о строении только 7 комплексов Ir(I) с  $\beta$ -дикетонат-ионами и их производными. Дмитрием Александровичем выявлены структурообразующие межмолекулярные взаимодействия и общие тенденции упаковки таких комплексов. Например, для них характерно образование стопок по принципу «голова к хвосту» со смещением внутри стопок.

**Практическая значимость** диссертационной работы Пирязева Дмитрия Александровича заключается в том, что сделан очередной кристаллохимический шаг на пути понимания факторов, определяющих формирование кристаллической структуры комплексов Co(III), Co(II) и Ir(I) с  $\beta$ -дикетонат-ионами и их производными. Продолжение данной работы может привести к решению фундаментальной задачи корреляции «структура – свойства».

**Достоверность** выполненных автором исследований не вызывает сомнений.

**Диссертация написана ясным языком**, с использованием принятой терминологии, оформление диссертации замечаний не вызывает.

**Содержание диссертации** в достаточной степени отражено в публикациях



автора, по теме диссертации диссертант имеет 4 статьи и 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Отдельно следует отметить, что все статьи опубликованы в журналах, входящих в международную базу научного цитирования Web of Science. **Автореферат диссертации** соответствует ее содержанию.

Однако, прочтение диссертации, оставляет двойное впечатление. На фоне огромного экспериментального материала сделано мало обобщающих выводов и заключений. Например, в диссертации много уделено внимания расчетам шаровидности и асферичности, но нигде нет информации зачем это надо, чем это может быть интересно и полезно. В выводы было бы полезно вставить обобщающий вывод для всех структур по оценкам шаровидности и сферичности.

Проделана большая работа по расчетам поверхностей Хиршфельда для каждой структуры, но в выводах опять нет обобщающего вывода по этим расчётам для всех структур.

Автору диссертации не удалось связать летучесть и данные по межмолекулярным взаимодействиям, полученные из расчетов поверхностей Хиршфельда. Думаю, что это как раз очень интересный результат, на который надо обратить внимание в плане того, что метод Хиршфельда имеет множество слабых мест, и в данном случае он не сработал. Самым слабым местом этого метода является то, что он опирается опять-таки на геометрические параметры упаковки, что не отражает истинную природу взаимодействий молекул в кристаллах. Более надежно, я считаю, определять по Бейдеру критические точки (наличие их). В литературе уже есть примеры, когда программы, основанные на геометрических параметрах, например, PLATON и расчеты по Хиршфельду выдавали наличие водородной связи, а расчеты по Бейдеру не давали критической точки. В ряде таких случаев удавалось провести сложные квантово-химические расчеты высокого уровня, которые показали, что притягивающая и отталкивающая компоненты равны и Н-связи, действительно, нет.

**Всё вышесказанное не умоляет значимости данной работы.** В целом диссертационная работа оставляет положительное впечатление, выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной, практической ценностью, является самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой и



удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, **Пирызов Дмитрий Александрович**, заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности **02.00.04 – Физическая химия**.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден на семинаре Центра спектральных исследований НИОХ СО РАН "1" марта 2019 г.

**Багрянская Ирина Юрьевна**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник  
ФГБУН Новосибирского института органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

“ 12 ” 03 2019 г.

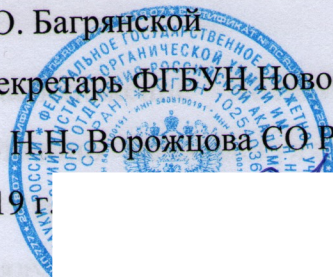
Багрянская И.Ю.

Подпись д.х.н, в.н.с. И.Ю. Багрянской

Подтверждаю Ученый секретарь ФГБУН Новосибирского института  
органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

“ 12 ” 03 2019 г.

Бредихин Р.А.



630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 9

Тел.: (383) 330-88-50, факс: (383) 330-97-52

E-mail: [benzol@nioch.nsc.ru](mailto:benzol@nioch.nsc.ru) <http://www.nioch.nsc.ru>