

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Пирязева Дмитрия Александровича

«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

Стабильные координационные соединения β -дикетонатов являются важными материалами современной промышленности. Одной из перспективных областей их применения являются ионофоры в пластифицированных поливинилхлоридных мембранах, применяемых в качестве ионоселективных электродов для гидрогеохимического каротажа в условиях нефтяных скважин. Кроме того, β -дикетонаты металлов проявляют интересные химические, физические и структурные свойства. Например, характерной чертой β -дикетонат-ионов является способность координироваться к атому металла различными способами. Важное свойство β -дикетонов - способность к таутомерии, которая реализуется за счет подвижности атома водорода, находящегося между карбонильными группами. Кето-енольная таутомерия β -дикетонов позволяет им образовывать электронейтральные комплексные соединения с катионами металлов, в которых металл координирует бидентатные β -дикетонат-ионы.

Несмотря на сказанное, данные о строении комплексов Co(III), Co(II) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными не являются полными. В основном исследователи обсуждали геометрические характеристики, но мало внимания уделяли анализу межмолекулярных контактов и упаковке кристаллических структур. Таким образом, систематический кристаллохимический анализ таких фаз является **актуальной** и научно значимой задачей, решению которой посвящена диссертационная работа Пирязева Д.А.

ИНХ СО РАН
ВХ. № 15325-193
01 19.04.19

Сформулированная цель работы – кристаллохимический анализ молекулярных комплексов Co(III), Co(II) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными (β -кетоиминат-ионами, β -дииминат-ионами и др.) – вполне соответствует выбранной тематике.

Диссертация построена традиционным образом и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов исследований (главы 3 и 4), выводов, списка использованных источников из 84 наименований и приложения.

Во **введении** обоснованы актуальность, основные цель и задачи работы, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором подробно рассмотрено строение комплексов кобальта (II) и (III) с различными лигандами: β -дикетонат-ионами – Co(β -dik)₃, β -дикетонат-ионами – Co(β -dik)₂, Co(diam)(β -dik)₂ и Co(i- β -dik)₂. Также проведен анализ известных комплексов иридия (I) с β -дикетонат-ионами и карбонильными группами, а также с β -дикетонат-ионами и циклооктадиеном. Подробно описаны подходы к анализу межмолекулярных взаимодействий в структуре и определению мотивов построения структур.

Следует отметить глубину проработки уже имеющихся литературных данных. В целом круг рассмотренных вопросов адекватен теме диссертации. Список использованных источников вполне достаточен для кандидатской диссертации, в нем ссылки на ранние источники сочетаются со ссылками на работы последних лет, которые подтверждают научную актуальность выбранной темы. На основе результатов детального анализа литературных данных сформулированы конкретные задачи работы и выбраны объекты исследования.

Во второй главе охарактеризованы основные методы исследования, среди которых рентгеноструктурный эксперимент, методики построения

поверхности Хиршвельда и анализа общего мотива упаковки структур. Подробно описаны стереохимические характеристики исследованных комплексов.

Использование совокупности взаимно дополняющих методов исследования и анализа делают полученные результаты корректными и обуславливают их **достоверность**.

Третья глава представляет собой обсуждение результатов анализа кристаллических структур комплексов Co(III) и Co(II). Автором рассмотрены октаэдрические, тетраэдрические и плоские комплексы Co(II).

Так например, Пирязевым Д.А. установлено, что комплексы Co(II) с квадратным окружением представлены различными классами: β -кетоиминатными $\text{Co}(i\text{-dpm})_2$, двойными кетоиминатными $\text{Co}[\text{en}(\beta\text{-dik})_2]$, β -дииминатными $\text{Co}(ii\text{-}\beta\text{-dik})_2$. Наиболее часто встречающимся способом упаковки является образование стопок молекул с их дальнейшей укладкой по квадратному или гексагональному (в случае $\text{Co}[\text{en}(\text{ba})_2]$) мотиву. Как правило, при этом возникает дополнительная координация к атому Co, проявляющаяся в укороченных контактах с атомами соседних молекул (Co...Co или Co...H-C). У всех молекул, образующих стопки, наблюдаются довольно высокие значения асферичности (0.152-0.296). В случае кетоиминатного комплекса $\text{Co}(i\text{-dpm})_2$, обладающего несколько меньшим значением асферичности (0.096), у центрального атома возникает дополнительная координация с трет-бутильными группами соседних молекул, что приводит к образованию слоев, в которых молекулы уложены по паркетному мотиву. У молекулы $\text{Co}(\text{Ar}5ii\text{-pbm})_2$ значение асферичности (0.052) на уровне значений для октаэдрических комплексов Co, что и проявляется в таком же гексагональном мотиве укладки молекул в кристалле.

Четвертая глава посвящена анализу кристаллических структур Ir(I). Отмечается, что структуры $\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})$ и $\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})$, характеризующиеся отсутствием Ir...H контактов, отличаются также максимальными величинами

кратчайших расстояний Ir...Ir: 6.301 и 5.982 Å, соответственно. Пирязев Д.А. отмечает, что в структурах Ir(cod)L ($L=acac, dpm, tfac, Mei-tfac$) без таких контактов наблюдается укладка молекул в стопки по типу «голова к хвосту», но ни в одной структуре с укороченными контактами Ir...N стопки не образуются. Таким образом, с учетом относительно большего размера заместителей в β -дикетонатных лигандах остальных комплексов можно предположить, что контакты Ir...N существенно влияют на кристаллическую упаковку.

Таким образом, поставленные цели и задачи диссертационной работы решены полностью. **Научная новизна, практическая ценность и достоверность** полученных результатов не вызывает сомнений; сделанные на их основе выводы характеризуют соискателя как квалифицированного исследователя. Рентгеноструктурные данные для 19 новых β -дикетонатных комплексов Co и Ir внесены в CSD и могут быть использованы для квантово-химических, термодинамических или иных расчетов теоретических свойств изученных фаз. Кроме того полученные фундаментальные характеристики соединений могут использоваться как справочный материал, в том числе для идентификации веществ. Установленные закономерности и результаты кристаллохимического анализа вносят определенный вклад в установление корреляций в триаде «состав – строение – свойства».

Работа хорошо оформлена, изложена четким литературным языком. Существенных замечаний к работе, подвергающих сомнению достоверность результатов и сделанные автором выводы, нет. Вместе с тем, следует сделать несколько замечаний.

1. Чем обусловлен выбор нестандартных установок пространственных групп симметрии для некоторых моноклинных кристаллов? Например, на стр. 38, табл. 3, строка 7 – $P2_1/n$. Аналогичная ситуация с табл. 4.
2. Широко обсуждаемые в работе параметры поверхностей Хиршфельда не содержат погрешностей, см. например, табл. 6 на стр. 54 и т.д. по всему тексту работы. Вопрос точности вычисления характеристик па-

раметров поверхностей Хиршфельда в работе также не обсуждается. Почему?

3. На стр. 118 в табл. 24 сообщается, что остаточная электронная плотность (ЭП) для кристалла $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{ptac})$ составила 2.40/-4.13. В табл. 25, стр. 120 сообщается о двух кристаллах $\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpm})$ и $\text{Ir}(\text{cod})(\text{zis1})$ с остаточной ЭП превышающей $3 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. В работе отсутствует обсуждение причин наличия в итоговом разностном синтезе ЭП таких «сильных» пиков. С чем связано наличие «большой» остаточной ЭП в этих кристаллах?

Сделанные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации и не снижают ее научной и практической ценности. Характеризуя работу в целом, необходимо подчеркнуть, что она представляет собой заметный вклад в фундаментальные знания химии и кристаллохимии β -дикетонат-ионов. Тематика диссертации, поставленные в ней задачи, круг объектов, при исследовании которых достигнута основная цель работы, использованные методы исследования и сделанные выводы полностью соответствуют паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия. Полученные автором результаты с достаточной полнотой освещены в 4 публикациях, а также 6 тезисах докладов на международных и национальных научных конференциях. Автореферат диссертации и публикации по работе в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Пирязева Дмитрия Александровича «Кристаллохимический анализ молекулярных комплексов $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{III})$ и $\text{Ir}(\text{I})$ с β -дикетонат-ионами и их производными» представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, в котором содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития неорганической химии. Работа полностью соответствует критериям, которые предъявляются к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правитель-

ства Российской Федерации 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор Пирязев Дмитрий Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,
Сомов Николай Викторович,
к.ф.-м.н. (01.04.07 – Физика конденсированного состояния),
доцент кафедры Кристаллографии и
экспериментальной физики Физического факультета
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
e-mail: somov@phys.unn.ru, т. (831) 462-33-02



Н.В. Сомов

« 7 » февраля 2019 г.

Подпись Сомова Николая Викторовича заверяю:

Согласен на обработку персональных данных

