

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»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04-физическая химия

Диссертационная работа посвящена систематическому кристаллохимическому анализу молекулярных комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными.

Актуальность темы

Координационные β -дикетонатные соединения металлов обладают интересными химическими свойствами, в частности, стабильностью и высокой летучестью. Для β -дикетонатов характерна способность координироваться к атому металла различными способами. Кето-енольная таутомерия β -дикетонов определяет возможность образования электронейтральных комплексов с металлами при координации бидентатных β -дикетонат-ионов. Интерес представляют также азозамещенные производные комплексных β -дикетонатов и соединения, полученные варьированием числа β -дикетонатных лигандов. Данные о строении комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными были разрознены и в основном касались обсуждения геометрических характеристик, в то время как анализу межмолекулярных контактов и упаковке кристаллических структур уделено мало внимания, что делает актуальной задачу систематического кристаллохимического анализа этих фаз.

Структура работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, результатов и выводов, списка литературы, содержащего 84 наименования,

и приложения. Работа выполнена в ИНХ СО РАН в рамках тем НИР института.

Во **введении** обоснована актуальность, поставлены цель и задачи работы, указаны научная новизна, практическая значимость полученных результатов, методология диссертационного исследования и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации содержит обзор теоретических и экспериментальных литературных данных о кристаллических структурах комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными. По итогам литературного обзора отмечено, что не уделялось достаточного внимания детальному анализу межмолекулярных контактов и способам их взаимной укладки в структурах рассмотренных комплексов, хотя эти данные интересны как с точки зрения кристаллохимии, так и для установления связей физико-химических свойств соединений с их строением.

Вторая глава включает описание использовавшихся в работе оборудования, методов измерений и программного обеспечения. Представлены стереохимические характеристики комплексов Co(II) и Ir(I), методики построения поверхности Хиршвелда и анализа общего мотива упаковки структур.

Третья глава посвящена построению и анализу характеристик поверхностей Хиршвелда для молекул известных в литературе и новых комплексных соединений Co(II), Co(III) с β -дикетонат-ионами и их производными. В комплексах Co(III) показано отсутствие сильных межмолекулярных контактов и высокие показатели сферичности, что обуславливает гексагональные мотивы их взаимного расположения. Значимых кристаллохимических корреляций с летучестью не прослеживается. Для комплексов Co(II) с тетраэдрическим координационным окружением центрального атома и высокими значениями сферичности характерны гексагональные мотивы построения структур. Упаковку соединений Co(II) с октаэдрическим координационным

окружением центрального атома можно рассматривать как образованную из пар комплексов, связанных в димеры, что практически не изменяет показатели шаровидности. Квадратное КО и, как следствие, высокий показатель асферичности, приводит к паркетному типу упаковки.

Четвертая глава посвящена анализу молекулярных комплексов Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными. Обнаружены упаковки стопок соединений в структурах, демонстрирующих гексагональную тенденцию, а также более сложные упаковки структур.

Полученные при выполнении исследования результаты обобщены в **основных результатах и выводах.**

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.

Диссертант выносит на защиту три положения, которые с достаточной убедительностью обоснованы представленным в работе комплексом результатов исследований и их критическим анализом.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов определяется тщательностью и воспроизводимостью рентгеноструктурных экспериментов, надежностью и точностью использованных методик, программного обеспечения и оборудования.

Апробация. Основные результаты работы докладывались на 5 научных конференциях разного уровня в период с 2015 по 2017 гг.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, из них 1 в зарубежном и 3 в российских рецензируемых журналах, все входят в базу научного цитирования Web of Science, а также 6 тезисов докладов на конференциях.

Автореферат соответствует диссертации и в полной мере отражает ее содержание.

Научная и практическая значимость работы:

- внесенные в Кембриджскую базу структурных данных результаты определения структур 19 новых молекулярных комплексов Co(II) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными могут быть использованы для квантово-химических, термодинамических и других теоретических расчетов свойств изученных фаз;

- результаты анализа строения 54 комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными;

- результаты анализа межмолекулярных контактов в новых и известных структурах молекулярных комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными и способов их упаковки в кристаллических структурах.

Научная новизна

В качестве новых научных результатов диссертантом представлены:

- методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов определено строение 19 новых молекулярных комплексов Co(II) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами;

- проведено построение поверхностей Хиршвельда, определены характеристики шаровидности и асферичности 54 новых и известных молекулярных комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными;

- показано, что при показателях шаровидности более 0,7 и асферичности менее 0,1 и отсутствии сильных межмолекулярных взаимодействий, реализуются псевдогексагональные мотивы упаковки структур;

- выявлены основные типы межмолекулярных контактов в кристаллических структурах.

Личный вклад автора заключался в участии в постановке задач работы, разработке плана исследований, подготовке и проведении рентгеноструктурных экспериментов, анализе полученных результатов. Формулировка выводов и подготовка публикаций по теме диссертационной

работы проведены соискателем совместно с научным руководителем и соавторами.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04-физическая химия в части «Экспериментальное определение и расчет строения молекул и пространственной структуры веществ»

Основные вопросы и замечания по работе:

1. Чем обусловлен выбор объектов исследования? Почему вместе с молекулярными комплексами Co(II) , Co(III) с β -дикетонат-ионами и их производными оказались соединения Ir(I) ?
2. Что понимается под термином “стабильность” комплексов (с. 6, 101 диссертации)?
3. Хотя по комплексам металлов с β -дикетонат-ионами и их производными имеется достаточно много опубликованных работ, что позволяет выявить связь между проведенными исследованиями и физико-химическими свойствами соединений (корреляции состав-структура-свойства), в работе этому уделено мало внимания (упоминание только о попытке проследить значимые кристаллохимические корреляции с летучестью в ряду комплексов Co(III) (с. 56 диссертации).
4. Отсутствуют квантово-химические расчеты для поиска межмолекулярных взаимодействий.
5. При изучении плотностей упаковок ряда комплексов иридия утверждается, что “введение двух объемных ... заместителей в β -дикетонатный лиганд приводит к разрыхлению кристаллической структуры” (с.100). Возможен ли другой вариант?

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на общее положительное впечатление о работе. Диссертация Пирязева Д.А. представляет законченную работу, которая вносит вклад в кристаллохимический анализ молекулярных комплексов переходных металлов. Результаты работы могут быть использованы в научно-

исследовательской практике организаций, занимающихся физико-химическими исследованиями координационных соединений: ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), ИНХ СО РАН (г. Новосибирск), ИОФХ КНЦ РАН (г. Казань), ИК СО РАН (г. Новосибирск), МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва), НИ НГУ (г. Новосибирск), СПбГУ (г. Санкт-Петербург), СФУ (г. Красноярск).

Заключение

Анализ результатов диссертационной работы Пирязева Д.А. «Кристаллохимический анализ молекулярных комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными» позволяет сделать заключение о том, что работа полностью отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Все защищаемые положения достаточно полно отражены в публикациях автора и в достаточной степени апробированы.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор Пирязев Дмитрий Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Черкасова Татьяна Григорьевна, д.х.н., профессор,
директор института химических и нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический
университет имени Т.Ф. Горбачева»
650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28, e-mail: ctg.htny@kuzstu.ru

Подпись Черкасовой Т.Г. зав
ученый секретарь КузГТУ

Черкасова