

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор
государственного
учреждения науки
«Международный
центр» Сибирского
Российской академии наук,
чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н.
Матвей Владимирович Федин



» мая 2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
Данила Валерьевича Кочелакова "β-Дикетонаты калия, рубидия и цезия: строение,
термические свойства и получение летучих производных",
представляемую на соискание ученой степени *кандидата химических наук*
по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Представленная диссертационная работа представляет собой фундаментальное систематическое исследование по синтезу, изучению строения и свойств β-дикетонатов тяжелых щелочных металлов (K, Rb, Cs). Стойкий – уже более 50 лет – интерес к β-дикетонатам металлов обусловлен разнообразием свойств, которое обеспечивается, в первую очередь, вариацией заместителей в дикетонном фрагменте и металлоцентров, разнообразием строения и, соответственно, возможностями их практического применения. Одним из важнейших свойств служит летучесть данных соединений, необходимая для использования в технологиях получения тонких пленок заданного состава методами химического (MOCVD) и физического (PVD) осаждения из газовой фазы при изготовлении изделий микроэлектроники, фотовольтаики, хемосенсорики, магнитных материалов. Достаточно детально исследуются β-дикетонаты переходных и щелочноземельных металлов, в то время как данные по соединениям щелочных металлов разнородны – больше информации по соединениям Li и Na, а для K, Rb и Cs далеко не всегда имеется информация как по строению, так и по свойствам. Особенностью данных металлов является большой радиус их ионов и, соответственно, число донорных атомов лигандов, формирующих их окружение, варьируется от 6 до 10. А это напрямую определяет тип кристаллической структуры и характер межмолекулярных взаимодействий. По этой причине детальные систематические исследования стереохимических характеристик дикетонатов K, Rb и Cs,

их зависимости от заместителей в дикетонном фрагменте, стабильности, условий образования новых полиморфов, влияния введения дополнительных лигандов, процессов, происходящих при термодеструкции целевых соединений, и состава конечных продуктов, несомненно *актуальны* и определяют *практическую значимость* работы.

Представленная диссертация полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия – "Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик" (п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», п. 12. "Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов").

Порядок изложения материала в диссертации классический. Во *Введении* обосновывается актуальность исследования, определяется основная цель работы и задачи, решение которых будет способствовать ее достижению.

Далее следует *Литературный обзор*. Отмечается, что в связи с ростом интереса к новым эмиссионным и люминесцентным материалам и возможности получения гетерометаллических фтор-перовскитов, которые могут образовываться при разложении летучих фторированных дикетонатов, стала актуальной разработка прекурсоров для этих процессов, что определило тематику диссертационной работы. Соответственно, в Обзоре рассмотрена имеющаяся к настоящему времени информация по строению и свойствам дикетонатов Li и Na, отмечена фрагментарность аналогичных данных для K, Rb и Cs. В связи с этим определились два направления исследований: (1) расширение информации по кристаллохимическим и термодинамическим характеристикам дикетонатов калия, рубидия и цезия, в том числе разнолигандных (с 18-краун-6), для выявления корреляций между строением и термическим поведением и (2) установление влияния заместителей в дикетонате на примере сравнения соединений калия и соответствующих соединений цезия.

В *Экспериментальной части* (Глава 2) кратко описаны методы синтеза 27 соединений, выращивания монокристаллов для РСА (23 соединения) и получения пленок. Кратко описаны использованные физико-химические методы паспортизации соединений. Все характеристические данные приведены в двух Приложениях в виде таблиц и рисунков. Для синтезированных соединений – это данные рентгеноструктурных экспериментов, термогравиметрического анализа и ТГА с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов, температурные зависимости давления насыщенных паров с масс-спектральным анализом состава газовой фазы, для пленок – данные РФА, КР, электронной

спектроскопии поглощения (ЭСП), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Следует отметить прекрасные для большинства соединений данные элементного анализа, особенно по фтору.

Заслуживает высокой оценки проделанная работа по оптимизации условий синтеза и анализу влияния температуры, стехиометрии реакционной смеси и природы растворителя на выход целевых соединений.

Что касается РСА, то большая часть экспериментов проводилась при 150 К – это, несомненный "плюс" для потенциально летучих соединений. Но отмечено, что часть экспериментов проводили при 220 К – в тех случаях, когда кристаллы при охлаждении разрушались. Но такое поведение кристалла, скорее всего, свидетельствует о наличии фазового перехода, и на это следует обращать внимание. Кроме того, замечание по представленным в Приложении данным структурных экспериментов: поскольку в таблицах даны значения R-факторов не только по всем отражениям, но и по наблюдаемым (у которых $I > 2\sigma$), то необходимо приводить и число этих – наблюдаемых – отражений.

Желательно было бы включить в Таблицы для опубликованных соединений номера CCDC.

В целом, следует отметить солидное число проведенных структурных экспериментов, в том числе и высокотемпературных (100–400 К), термохимических и спектральных, результаты и анализ которых суммировались в достаточно объемной рукописи: всего 221 страница и 187 стр. – без Приложений.

В последующих главах приведены данные по строению β -дикетонатов K, Rb и Cs и их разнолигандных комплексов с краун-эфиром 18C6, результаты сравнительного кристаллохимического анализа и изучения термических свойств, способы получения молекулярных пленок из $[K(18C6)(CF_3..CF_3)]$ методом *термического испарения* с переносом пара газом-носителем и методом МОСVD.

Весь фактографический материал автор постарался максимально систематизировать, но, тем не менее, именно из-за огромного объема информации при чтении диссертации достаточно сложно проследить и сопоставлять все эти данных.

Каждая глава диссертации заканчивается краткими выводами, подчеркивающими основные результаты по представленному материалу. В итоговой части работы – Заключение – перечисляются важнейшие результаты. Несмотря на значительное структурное разнообразие исследованных соединений, автору удалось выделить три основных типа их структурной организации и предложить схему, позволяющую

предсказывать строение твердых фаз соединений в зависимости от радиуса катиона и объема заместителей в анионе.

Продемонстрирован дуализм рубидия как «промежуточного» члена ряда между K и Cs, заключающийся в особенностях структурно-химического поведения. Так, полимерные дикетонаты Rb по составу и строению схожи с соединениями *цезия*, тогда как разнолигандные комплексы – с соединениями *калия*.

Установлено, что для дикетонатов K, Rb и Cs характерно образование полимеров, даже при включении в состав комплексов молекул воды или других сольватных молекул. Показано, что комплексы β-дикетонатов K, Rb и Cs с краун-эфиром обычно образуют молекулярные моноядерные комплексы, что способствует летучести и термической стабильности соединений.

При анализе строения исследованных комплексов следует отметить, что включение в структуру комплекса молекул воды приводит к значительному увеличению длин межслоевых/межцепочечных F...F контактов.

Продемонстрирована возможность получения ориентированных молекулярных пленок из $[K(18C6)(CF_3..CF_3)]$ как методом центрифугирования из раствора, так и осаждением из газовой фазы.

Неосвещенным остался вопрос по поводу выбора дикетонатов именно с разветвленными алкильными заместителями: почему не рассматривались дикетонаты с линейными изомерами (*n*-Pr и *n*-Bu)?

К сожалению, выборочная проверка структурных данных показала недочеты при описании структур. Например, для соединения 15d в табл. 22 указано, что КЧ цезия равно 8+3, но полиэдр представлен как 8-вершинник. Хотя реально КЧ = 8+4. При КЧ = 8 полиэдр получается невыпуклый. Кроме того, в тексте на стр. 105 такой полиэдр, форма которого определена с использованием программы SHAPE, назван "*гексагональной пирамидой (НРУ-8)*", но НРУ-8 – это *гептагональная пирамида*. Для соединения 13 координационное окружение также необходимо рассматривать как более изометричный 10-вершинник.

В целом, текст хорошо вычитан, число опечаток минимально. Встречаются отдельные некорректные фразы, например, на стр. 77 ("методом наслаивания гексана к раствору вещества в диэтиловом эфире") или на стр. 84 "(... структура $\{K_2(EtOAc)(CF_3..CF_3)_2\}_\infty$ **1a**). Молекулы этилацетата легко отщепляются на воздухе при комнатной температуре, приводя к образованию безводного продукта $\{K(CF_3..CF_3)\}_\infty$ **1**."

Следует отметить отсутствие на стр. 72 ссылки на работу, в которой приведены данные по синтезу $[\text{Cs}(\text{18C6})(\text{CF}_3)_2]$, хотя далее на стр. 78 она приведена – это ссылка [89].

Высказанные замечания не затрагивают сути работы в плане достоверности полученных экспериментальных данных и корректности их интерпретации. Это позволяет рассматривать представляемую Д. В. Кочелаковым диссертационную работу как законченное научно-квалификационное исследование, в котором впервые проведено систематическое исследование строения и свойств β -дикетонатов K, Rb и Cs, проанализирована связь кристаллической структуры с типом и размером заместителей в дикетонате, размером катиона s-элемента, а также термическими свойствами. Полученные в ходе выполнения работы данные расширяют представления о строении и термических свойствах фторированных β -дикетонатов K, Rb и Cs.

По результатам, полученным в ходе выполнения диссертационной работы, опубликовано 7 статей в рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах и представлены доклады на ведущих конференциях по тематике исследований.

Заключение: по актуальности, новизне, объему материала, анализу и интерпретации полученных данных диссертационная работа " *β -Дикетонаты калия, рубидия и цезия: строение, термические свойства и получение летучих производных*", соответствует всем требованиям п.п. 9-11,13,14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, и автор работы, Данил Валерьевич Кочелаков, заслуживает присуждения искомой степени по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Отзыв заслушан и обсужден на семинаре лаборатории многоспиновых координационных соединений, утвержден на заседании Ученого совета МТЦ СО РАН (протокол №7 от 29.05.2026).

Отзыв подготовлен доктором химических наук (специальность 1.4.4. Физическая химия), главным научным сотрудником лаборатории многоспиновых координационных соединений Галиной Владиславовной Романенко.

Главный научный сотрудник
Лаборатории многоспиновых координационных соединений,
доктор химических наук (1.4.4. – Физическая химия)

Г.В. Романенко

29 мая 2026 года

Романенко Галина Владиславовна
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт «Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН)
Тел.: +7 (383) 333-1945 (раб.); +7-913-918-8190 (моб.)
e-mail: romanenko@tomo.nsc.ru

Подпись Г.В. Романенко заверяю
Заведующий отделом кадров МТЦ СО РАН
Е.Е. Позднякова



29.05.2026