

## УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института неорганической химии  
им. А.В. Николаева Сибирского отделения  
Российской академии наук

Д.х.н. \_\_\_\_\_ К.А. Брылев  
« 07 » \_\_\_\_\_ 2026 г.



## ЗАКЛЮЧЕНИИ

### Семинара отдела структурной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация **Кочелакова Даниила Валерьевича** на тему « **$\beta$ -Дикетонаты калия, рубидия и цезия: строение, термические свойства, получение летучих производных**» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена в лаборатории кристаллохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН).

Кочелаков Данил Валерьевич в 2021 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (Новосибирский государственный университет, НГУ) по специальности – химия, в период подготовки диссертации с 1 августа 2021 г. по 31 июля 2025 г. обучался в очной аспирантуре ИНХ СО РАН, в настоящий момент работает младшим научным сотрудником в лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН.

Научный руководитель – к.х.н., Викулова Евгения Сергеевна, работает старшим научным сотрудником, заведующим лабораторией металлоорганических соединений для осаждения диэлектрических материалов ИНХ СО РАН.

**На семинаре отдела присутствовали:** 38 сотрудника отдела и приглашенные, в том числе 6 докторов наук – членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.ф-м.н. Громилов С.А., д.ф-м.н. Козлова С.Г., д.х.н., профессор РАН Басова Т.В., д.х.н., профессор Игуменов И.К., д.х.н. Романенко Г.В. (рецензент), д.х.н., доцент Потапов А.С.), 1 доктор наук (д.х.н. Морозова Н.Б.) и 26 кандидатов наук (к.х.н. Первухина Н.В., к.х.н. Корольков И.В., к.х.н. Куратьева Н.В., к.х.н. Юдин В.Н., к.х.н. Зверева В.В., к.ф-м.н. Коротаев Е.В., к.ф-м.н. Крючкова Н.А., к.ф-м.н. Мирзаева И.В., к.ф-м.н. Пищур Д.П., к.ф-м.н. Рыжиков М.Р., к.ф-м.н. Трубина С.В., к.ф-м.н. Шевень Д.Г., к.ф-м.н. Березин А.С., к.ф-м.н. Рядун А.А., к.х.н. Медведев Н.С., к.х.н. Петрова Н.И., к.х.н. Полякова Е.В., к.х.н. Клямер Д.Д., к.х.н. Крисюк В.В., к.х.н. Тургамбаева А.Е., к.х.н. Уркасым

Самара., к.х.н. Бонегардт Д.В., к.х.н. Макаренко А.М., к.х.н. Викулова Е.С. (руководитель), к.х.н. Доровских С.И., к.х.н. Волчек В.В.

**СЛУШАЛИ:** доклад сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук Кочелакова Даниила Валерьевича на тему « $\beta$ -Дикетонаты калия, рубидия и цезия: строение, термические свойства, получение летучих производных», представленный на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Рецензент – д.х.н. Романенко Галина Владиславовна, главный научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН.

**Вопросы задавали:** **к.ф-м.н. Пищур Д.П.** (Как способ координации оказывает влияние на технологию нанесения, структуру покрытий, свойства?); **д.х.н. Игуменов И.К.** (Какая кислотность у свободного лиганда? Значения энтальпии у ваших соединений очень странные. Можете ли вы в ряду летучести бета-дикетонатов показать, где находятся ваши соединения?); **к.х.н. Медведев Н.С.** (Как вы анализировали ваши образцы, оценивалась ли химическая чистота соединений?); **д.х.н. Потапов А.С.** (Вы используете термин тяжелые щелочные металлы. Вы этот термин сами ввели? Какие металлы вы относите к тяжелым? Вы наблюдаете во время синтеза продукты гидролиза?); **д.ф-м.н. Козлова С.Г.** (Вы в выводах пишете исследование спектральных свойств. Какие конкретно спектральные методы вы применяли? Это слишком общий термин для выводов, непонятно, что он под собой подразумевает?).

По результатам рассмотрения диссертации « $\beta$ -Дикетонаты калия, рубидия и цезия: строение, термические свойства, получение летучих производных» принято следующее заключение.

Диссертационная работа Кочелакова Д.В. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук в период с 2021 по 2026 гг.

Диссертационная работа выполнялась по тематикам НИР: V.44.4.3. «Научные основы газофазных процессов формирования наноструктурированных гибридных и композиционных пленочных материалов и наночастиц, развитие возможностей спектральных методов изучения структуры и свойств» (AAAA-A17-117040610360-1), FWUZ-2021-0005 «Разработка методов синтеза координационных соединений. Определение структурообразующих факторов. Теоретическое и экспериментальное исследование электронного строения и физико-химических свойств» (121031700313-8), FWUZ-2025-0003 «Создание новых методов синтеза координационных соединений. Исследование физическими и теоретическими методами структуры, электронного строения и физико-химических свойств. Развитие методологических подходов» (125021302132-4) и FWUZ-2025-0005 «Разработка, синтез и свойства высокочистых металлорганических соединений для газофазных процессов осаждения тонкопленочных систем в компонентах электроники» (125040404830-7). Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке гранта РФФ № 24-79-10272 «Разработка новых функциональных покрытий микроканальных пластин для улучшения характеристик современных электронно-оптических преобразователей».

**Личный вклад автора.** Автором выполнены работы по синтезу, выделению и очистке соединений, выращиванию монокристаллов и изучению их методом РСА, получению молекулярных и неорганических пленок, интерпретации данных РФА, ИК-спектроскопии и ТГА. Обобщение полученных данных, обсуждение результатов и подготовка материалов для публикации проведены совместно с научным руководителем и соавторами работ.

**Актуальность темы.** Устойчивый интерес к  $\beta$ -дикетонатам металлов обусловлен разнообразием их свойств, определяемых строением углеродного скелета аниона ( $L^- = RC(O)CHC(O)CR'$ , сокр. R..R'), что открывает широкие возможности для практического применения. Наименее исследованную группу в этом классе составляют соединения тяжелых щелочных металлов ( $M = K, Rb, Cs = \text{ТЩМ}$ ). Их отличительными чертами являются высокие и вариативные координационные числа, а также значительная структурная лабильность, обуславливающая многообразие кристаллических мотивов.  $\beta$ -Дикетонат-ионы в таких системах способны реализовывать как хелатную или мостиковую функции, так и их сложные комбинации. Для фторированных лигандов ожидается еще большая поливариантность координации за счет формирования дополнительных контактов  $M-F$  наряду с основными связями  $M-O$ . Сочетание этих факторов делает фторированные  $\beta$ -дикетонаты ТЩМ перспективными объектами для кристаллохимических исследований. В прикладном аспекте данные соединения представляют интерес как эффективные прекурсоры для получения гетерометаллических фтороперовскитов ( $MM'F_n$ , где  $M' = p, d$ - или  $f$ -элемент,  $n = 2,3$ ) и родственных фаз. Подобные системы востребованы при создании материалов для солнечной энергетики, фотоники и магнитных устройств.

Важной областью применения  $\beta$ -дикетонатов является получение летучих соединений, востребованных в технологиях химического (MOCVD) и физического (PVD) осаждения из газовой фазы. До настоящего времени катионы ТЩМ вводились в газовую фазу преимущественно в составе гетерометаллических комплексов типа  $M[M'(L)_n]$ . Сведения о летучих монометаллических производных ТЩМ с фторированными лигандами практически отсутствуют, хотя такие комплексы открывают широкие возможности для прецизионного варьирования состава сложных плёночных систем, а также для получения фторидов металлов (MF) с целью улучшения эмиссионных свойств плёночных материалов. Известно, что фторированные алкоксиды и карбоксилаты ТЩМ, в отличие от производных лития и натрия, при нагревании разлагаются без перехода в газовую фазу. Наличие сопряжения в  $\beta$ -дикетонатном лиганде может обеспечить необходимую термическую стабильность молекулы. При этом для подавления олигомеризации и «разбиения» полимерных структур, характерных для  $\beta$ -дикетонатов ТЩМ, необходим подбор дополнительных нейтральных донорных лигандов, способных обеспечить координационное насыщение катиона.

Таким образом, выявление влияния структурных блоков на строение и свойства  $\beta$ -дикетонатов ТЩМ и соответствующих разнолигандных комплексов (РЛК) является актуальной задачей, как в фундаментальном аспекте развития представлений о координационной способно-

сти s-элементов, так и для создания основ направленного синтеза перспективных прекурсоров для получения функциональных материалов.

**Цель работы** состоит в установлении влияния катиона и строения фторированных анионов на кристаллическую структуру и термическое поведение  $\beta$ -дикетонатов калия, рубидия и цезия, а также их летучих разнолигандных комплексов.

**Научная новизна.** Впервые проведено систематическое исследование влияния катиона и строения лиганда на кристаллохимические характеристики и термическое поведение фторированных  $\beta$ -дикетонатов ТЦМ. В ходе работы получено и изучено 18 соединений, включая 15 новых фаз и первые структурно охарактеризованные  $\beta$ -дикетонаты рубидия. На основании рентгеноструктурного анализа 22 соединений (с учетом сольватов и сопутствующих фаз) выявлены закономерности сочленения координационных полиэдров катионов и предложена модель прогнозирования архитектуры цепочечных фрагментов, формирующих структуру  $\beta$ -дикетонатов ТЦМ. Установленные ряды термической стабильности  $\beta$ -дикетонатов ТЦМ позволили впервые выявить ключевые закономерности в изменении термических свойств для соединений данного класса.

Проведено комплексное исследование серии дискретных РЛК с 18-краун-6 для всего ряда ТЦМ и двух типов  $\beta$ -дикетонатных лигандов ( $L^- = CF_3..CF_3, CF_3..^iBu$ ). Синтезировано 5 комплексов и расшифровано 7 структур (6 из которых впервые; включая сольваты), что позволило впервые проследить влияние катиона на состав и строение РЛК. Для комплексов  $[M(18C6)(L)]$ ,  $M = K, Rb$ , обнаружена выраженная анизотропия термического расширения, обусловленная спецификой упаковки с участием межмолекулярных контактов  $M...H(C)/M...F$ . Установлено, что данные соединения являются летучими, причем для  $[M(18C6)(CF_3..CF_3)]$  впервые получены термодинамические характеристики процессов сублимации. Это первые примеры летучих фторированных комплексов калия и рубидия. На примере  $[K(18C6)(CF_3..CF_3)]$  впервые продемонстрирована возможность получения текстурированных  $[h\ 0\ 0]$  молекулярных слоев методами физического газофазного осаждения (PVD) и центрифугирования (spin-coating). Продемонстрирована эффективность данного РЛК как прекурсора в процессах химического газофазного осаждения: впервые методом MOCVD получены плёнки, содержащие фторид калия, а также показана возможность осаждения плёнок, не содержащих фтор.

**Теоретическая и практическая значимость.** Получены фундаментальные данные об особенностях синтеза фторированных  $\beta$ -дикетонатов ТЦМ и серии соответствующих РЛК с 18C6, их спектральных характеристиках, термических свойствах, молекулярных и кристаллических структурах: всего 23 соединения (19 впервые) и 29 расшифрованных структур. Установленные энтальпия и энтропия процессов сублимации  $[M(18C6)(CF_3..CF_3)]$  ( $M = K, Rb$ ), являются справочными величинами. Данные о новых кристаллических структурах соединений внесены в Кембриджский банк структурных данных (CCDC). В практическом аспекте, расширен ограниченный набор летучих соединений калия и рубидия. Для прекурсора  $[K(18C6)(CF_3..CF_3)]$  пред-

ставлены новые данные об условиях формирования молекулярных и неорганических пленок, в том числе, показано влияние реакционной газовой среды на фазовый состав получаемого материала. Разработанные подходы к получению ориентированных молекулярных слоев представляют интерес для задач супрамолекулярной химии и молекулярной инженерии. Подтвержденная в работе принципиальная возможность осаждения фторидов ТЦМ методом МОСVD открывает новые пути к газофазному синтезу сложных пленочных систем, в частности фтороперовскитов и эмиссионных материалов. Результаты исследования могут быть использованы для оптимизации условий получения функциональных наноматериалов термическими (из  $\beta$ -дикетонатов ТЦМ) или газофазными (из РЛК) методами, а также при дизайне новых летучих соединений ТЦМ.

**Положения, выносимые на защиту:**

1) разработка методики синтеза фторированных  $\beta$ -дикетонатов калия, рубидия и цезия с варьируемыми терминальными заместителями в анионе; 2) проведение синтеза разнолигандных комплексов (РЛК) на основе выбранных  $\beta$ -дикетонатов калия, рубидия и цезия с использованием макроциклического полиэфира 18-краун-6 (18C6) в качестве нейтрального лиганда; 3) установление состава и строения полученных соединений с помощью комплекса физико-химических методов; 4) проведение систематического исследования термических свойств соединений и оценка эффективности использования 18C6 для обеспечения летучести и термической стабильности РЛК; 5) выявление корреляции между структурными особенностями и термическими свойствами соединений (летучесть/стабильность).

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность результатов обеспечивается использованием комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования и подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных. Сформулированные в работе выводы и установленные закономерности базируются на строгом анализе полученного фактического материала и их внутренней непротиворечивости. Результаты исследования прошли апробацию на всероссийских и международных научных конференциях, а также рецензирование в ведущих тематических научных изданиях.

**Результаты могут быть использованы** в следующих организациях: Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск); Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск); Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (Москва); Институт химии СПбГУ (Санкт-Петербург); Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова (Москва); Новосибирский государственный университет (Новосибирск); Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск); Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН (Казань).

**Соответствие специальности 1.4.4 Физическая химия.** Диссертационная работа соответствует п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характери-

стик», п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов», 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» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

**Полнота опубликования результатов.** По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых научных журналах, которые входят в перечень ВАК и индексируются в системах цитирования Scopus и Web of Science. В материалах конференций опубликованы тезисы 8 докладов.

**Ценность научных работ соискателя.** Найдены кристаллохимические закономерности для  $\beta$ -дикетонатов K, Rb и Cs, в которых тип сочленения полиэдров катионов (однородные, зигзагообразные или альтернантные) зависит от катиона и объема заместителей в анионе. Полученные разнолигандные комплексы на основе фторированных  $\beta$ -дикетонатов позволили получить термодинамические характеристики процессов сублимации, получить молекулярные пленки методом PVD и неорганические – методом MOCVD. Значимость подтверждается публикациями в международных журналах, рецензируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

#### **Статьи в рецензируемых научных журналах**

1. Кочелаков Д.В., Викулова Е.С., Куратьева Н.В. Бензоил-трифторацетонаты калия и рубидия: кристаллохимическое исследование и термические свойства // Журн. структур. химии. – 2020 – Т.61, №3 – С. 462-471.
2. Кочелаков Д.В., Викулова Е.С., Куратьева Н.В., Громилов С.А. Синтез и строение двух островных комплексов гексафторацетилацетоната цезия с 18-краун-6 эфиром // Журн. структур. химии. – 2022 – Т.63, №3 – С. 375-383.
3. Кочелаков Д.В., Викулова Е.С., Куратьева Н.В., А.С. Сухих, Громилов С.А. Исследование гексафторацетилацетонатов калия и рубидия и побочных продуктов их синтеза и кристаллизации // Журн. структур. химии. – 2023 – Т.64, №1 – 104595.
4. Kochelakov, D.V., Vikulova, E.S., Kuratieva, N.V., Korolkov, I.V. Potassium and Cesium Fluorinated  $\beta$ -Diketones: Effect of a Cation and Terminal Substituent on Structural and Thermal Properties // Molecules.– 2023 – Vol.28 – 5886.
5. Кочелаков Д.В., Викулова Е.С., Плюснин П.Е., Ильин И.Ю., Лазаренко В.А., Дороватовский П.В., Хрусталева В.Н. Теноилтрифторацетонаты калия и рубидия: кристаллохимическое исследование и термические свойства // Журн. структур. химии. – 2025 – Т.66, №10 –153035.
6. Кочелаков Д.В., Викулова Е.С. Комплексы пивалоилтрифторацетонатов калия и рубидия с эфиром 18-краун-6: синтез, строение, термические свойства // Координац. химия. – 2025 – Т.51, №1 –621-633.
7. Kochelakov, D.V., Vikulova, E.S., Kayumova, D.B., Malkerova, I.P., Kuratieva, N.V., Korolkov, I.V., Kompan'kov, N.B., Klyamer, D.D., Alikhanyan, A.S., Gromilov S.A. Potassium hexafluoroacetylacetonate complex with 18-crown-6 ether as a volatile precursor of molecular and inorganic films: thermal and structural insights // Int. J. Mol. Sci.– 2026 – Vol.27 – 2148.

**Материалы диссертационной работы, представленные на конференциях:**

1. Д. В. Кочелаков, Е. С. Викулова, Н. В. Куратьева. *β-Дикетонаты калия и рубидия: синтез, кристаллохимическое исследование и термические свойства* // 57 Международная Научная Студенческая Конференция (МНСК-2019). 14-19 апреля 2019 г. – Новосибирск, 2019, С.
2. Д. В. Кочелаков, Е. С. Викулова, Н. В. Куратьева. *Структура и термические свойства β-дикетонатов тяжелых щелочных металлов* // Сборник тезисов докладов V Школы-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019 30.09-04.10.2019 – Новосибирск, 2019, С.48.
3. Д. В. Кочелаков, Е. С. Викулова, Н. В. Куратьева. *Фторированные β-дикетонаты тяжелых щелочных металлов: эффект терминальных заместителей и дополнительных лигандов* // 59 Международная Научная Студенческая Конференция МНСК-2021. 12-23 апреля 2021 г. – Новосибирск, 2019, С.69.
4. Kochelakov D.V., Kuratieva N.V., Vikulova E.S., Gromilov S.A. *Complexes of heavy alkali metal hexafluoroacetylacetonates with 18-crown-6 ether: synthesis, structures and thermal properties* // The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”. 26-30 September 2022 – Moscow, Russia, 2022, 301.
5. Кочелаков Д.В., Викулова Е.С., Громилов С.А. *Изучение летучих комплексов гексафторацетилацетоната калия с 18-краун-6 эфиром/магнием* // XI Национальная кристаллохимическая конференция. 01-05 июля 2024 – Нальчик, 2024, С. 190.
6. Кочелаков Д.В., Викулова Е.С., Куратьева Н.В., Каюмова Д.Б., Малкерова И.П., Алиханян А.С., Громилов С.А. *Летучие комплексы фторированных β-дикетонатов калия, рубидия и цезия с 18-краун-6 эфиром: строение и свойства* // XXIX Международная Чугаевская конференции по координационной химии. 23-27 июня 2025 – Казань, 2025, С. 131.
7. Кочелаков Д.В., Куратьева Н.В., Викулова Е.С. *β-Дикетонаты калия, рубидия и цезия: строение, термические свойства и получение гетерометаллических производных* // Всероссийская конференция «Николаевские чтения 2025» 20-23 августа 2025 – Новосибирск, 2025, С. 53.
8. Кочелаков Д.В., Викулова Е.С., Куратьева Н.В., Сысоев С.В., Каюмова Д.Б., Малкерова И.П., Алиханян А.С. *Получение летучих комплексов щелочных металлов на примере β-дикетонатных производных калия*. Всероссийская конференция «Кузнецовские чтения – 2026» 2-4 февраля 2026 – Новосибирск, 2026, С. 87.

**Решение о рекомендации работы к защите.** Автор диссертации является сложившимся исследователем, способным самостоятельно ставить, решать и представлять научные задачи. Научные положения и выводы, выполненной Кочелаковым Д.В. работы, не вызывают сомнения. Диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

В обсуждении работы выступили: д.ф.-м.н. Козлова С.Г., д.х.н. Романенко Г.В. – МТЦ СО РАН (рецензент), к.х.н. Викулова Е.С. (руководитель).

В ходе обсуждения работы было отмечено, что диссертационная работа **Кочелакова Даниила Валерьевича** выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям. В диссертации материал подробно изложен, хо-

рошо проиллюстрирован. Есть вопросы к терминологии. На рисунке, где представлены полиэдры, непонятно, как эти структуры связываются между собой.

Руководитель диссертанта к.х.н. Викулова Е.С. отметила настойчивость, нестандартные подходы, большой личный вклад соискателя.

В качестве замечания высказано пожелание исправить ошибки и опечатки, подкорректировать выводы диссертации.

**ПОСТАНОВИЛИ:** диссертация **Кочелакова Данилы Валерьевича** на тему « $\beta$ -Дикетонаты калия, рубидия и цезия: строение, термические свойства, получение летучих производных» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на заседании семинара отдела структурной химии ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 38 чел. Результаты голосования «за» – 38 чел., «против» – нет, «воздержались» – нет, протокол № 1 от 06 апреля 2026 г.

Председатель семинара, зав. отделом  
структурной химии, д.ф.-м.н.



Светлана Геннадьевна Козлова

Секретарь семинара, с.н.с. лаб. физической  
химии конденсированных сред, к.ф.-м.н.



Светлана Владимировна Трубина