

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Суслонова Виталия Валерьевича на тему: «Межмолекулярные взаимодействия с участием анионных комплексов платины(II)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Суслонова Виталия Валерьевича посвящена изучению особенностей галогенного связывания в кристаллах соединений на основе анионных комплексов платины(II), выступающих в роли акцепторов нековалентного взаимодействия. В роли донора σ -дырки выбраны катионные и нейтральные соединения иода(I) и (III); такое разнообразие доноров галогенной связи позволило исследовать влияние заряда, геометрии и количества донорных центров атома галогена на супрамолекулярную организацию солей. Особенности супрамолекулярной структуры зачастую определяют значимые свойства функциональных материалов, таких как люминесцентные, магнитные свойства, сорбционная активность и др.; поэтому исследование закономерностей строения и поиск подходов к управлению супрамолекулярной организацией являются **актуальными** задачами современной химии. Среди нековалентных взаимодействий, определяющих супрамолекулярную структуру кристаллических соединений и их сокристаллов, галогенные связи являются одними из наиболее изучаемых в последнее десятилетие. Популярность данного вида взаимодействий в инженерии кристаллов и дизайне функциональных материалов связана с их выраженной направленностью и прочностью образуемых контактов, сопоставимой с прочностью водородных связей. Несмотря на широкую изученность галогенного связывания в целом, остаются недостаточно исследованными структурные особенности комплексов переходных металлов, образующих галогенные связи. Так, в диссертационной работе исследуются особенности галогенного связывания с участием соединений гипервалентного иода и анионных комплексов переходных металлов, предоставляющих несколько акцепторных по отношению к нековалентному связыванию центров и открывает новые возможности для

получения полезных материалов с использованием галогенного связывания, что определяет не только **теоретический**, но и **практический** интерес.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, приложения и списка цитируемой литературы из 133 наименований. Работа изложена на 101 странице машинописного текста, включает в себя 53 рисунка и 16 таблиц. Во **введении** автором четко и убедительно сформулированы актуальность, цель, научная новизна и практическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту. Большим достоинством работы является ее структурированность и грамотный научный язык. Рецензируемая работа обладает хорошей логикой изложения и интерпретацией научного материала.

В разделе «**Обзор литературы**» представлены определение и критерии галогенной связи, более подробно рассмотрены примеры галогенного связывания с участием соединений иода(III) и с участием комплексов переходных металлов.

В разделе «**объекты и методы исследования**» объясняется логика выбора объектов исследования, а также синтез и характеристизация солей тетрахлороплатината (тетрацианаметаллатов, $M=Ni, Pd, Pt$) и их сокристаллизаторов.

«**Обсуждение результатов**» включает рассмотрение получения солей и кристаллов тетрахлороплатината и тетрацианометаллатов с донорами галогенной связи, соединениями иода(I) и (III), особенностей их строения в твёрдой фазе на основании данных РСА. На примере аддукта **1·FIB** и соли **2** показано, что анион $[PtCl_4]^{2-}$ способен участвовать в галогенном связывании с соединениями иода(I). При этом обнаружено образование двухцентровых $I...Cl$ галогенных связей. Следующая часть обсуждения результатов посвящена образованию галогенных связей между анионом $[PtCl_4]^{2-}$ и соединениями иода(III) (катионами диарилиодония). Показано, что благодаря наличию нескольких акцепторных центров ГС в анионе тетрахлороплатината и двух донорных центров (двух σ -дырок) у атома иода диарилиодония возможна реализация нескольких типов супрамолекулярной организации солей: гетеротримеров на основе четырёхцентровой трифуркатной ГС $\mu_3\text{-I}...(Cl,Cl,Pt)$ в структуре **6**, гетеротримеров на основе трёхцентровой ГС $\mu_2\text{-I}...(Cl,Cl)$ в

структурах **3–5** и бесконечных цепей на основе двухцентровой ГС I...Cl и ГС иода с π -системой фенильного кольца катиона дифенилиодония в структуре **3**. Короткие контакты в системах **1·FIB** и **2–6** исследовались методами квантовой химии и последующим топологическим анализом распределения электронной плотности (QTAIM). Найдены связевые пути и КТ(3,-1), характеризующие галогенные связи, исследована их природа (взаимодействия замкнутых оболочек) и энергия (1.7–6.98 ккал/моль). Показано, что для серии **3–6**, образование наиболее прочной и направленной ГС I...Cl соответствует участию в роли донора частицы $[\text{Ph}_2\text{I}]^+$ с наибольшей σ -дыркой (наибольшее значение МЕР). Аналогичным образом исследованы кристаллические структуры $(\text{Ph}_2\text{I})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (**1a**) и $(\text{Ph}_2\text{I})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**1b**). Расчет функции распределения электронов (ELF) подтвердил вовлечение неподеленной пары электронов атома азота в образование ГС. Кроме того, были исследованы тетрацианометаллаты диарилиодония вида $(\text{ArI}(2,4,6-(\text{MeO})_3\text{C}_6\text{H}_2))_2[\text{M}(\text{CN})_4]$, где M = Ni, Pd, Pt; Ar = Ph, Tol, 4-FC₆H₄, 4-(NO₂)C₆H₄, 4-(CN)C₆H₄. Для всех структур характерным является наличие контакта I...N между атомом I иодониевого катиона и атомом N лиганда CN[−]. Иодониевый катион образует двуцентровые ГС за счет двух σ -дырок напротив ковалентных связей C–I.

Экспериментальная часть содержит описания методов исследования, синтеза соединений, их характеристик и процедуры кристаллизации образцов для РСА.

Автором сформулированы некоторые закономерности строения кристаллических соединений в зависимости от структуры анионного комплекса и соединений иода, а также проведено сопоставление экспериментально найденных особенностей строения с результатами квантово-химических расчетов.

Наиболее значимыми результатами работы являются следующие: в рамках диссертационного исследования изучена супрамолекулярная сборка диарилиодониевых солей тетрахлорплатината(II) и тетрацианометаллатов(II) металлов подгруппы платины и установлено, что анионы $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ способны выступать в роли тетрадентатных 90/180°-ориентирующих акцепторных тектонов, которые в сочетании с углковыми бидентатными донорными

тектонами $[Ar^1IAr^2]^+$ образуют бесконечные цепи или двумерные псевдослоистые структуры. Показано, что в случае диарилиодониевых солей $[PtCl_4]^{2-}$ образуются гетеротримеры за счет вовлечения в галогенное связывание фрагментов *cis*- Cl_2Pt , то есть характер супрамолекулярной организации иодониевых солей $[M(CN)_4]^{2-}$ и $[PtCl_4]^{2-}$ различен и определяется параметрами комплексного аниона. В структуре соли $(PhI(2,4,6-(MeO)_3C_6H_2)_2[PtCl_4]$ обнаружен четырехцентровой контакт μ_3 -I...(Cl,Cl,Pt), содержащий в своем составе галогенную связь между нуклеофильным металлоцентром и атомом иода в соединении гипервалентного иода.

Практическая ценность работы состоит в том, что установленные закономерности супрамолекулярной сборки тетрацианометаллатов диарилиодония вносят вклад в создание путей управления структурой цианометаллатов переходных металлов, находящих применение в конструировании магнитных наноматериалов, компонентов литиевых батарей, фоточувствительных элементов, проводящих материалов и др. полезных материалов на их основе.

Достоверность экспериментальных результатов и выводов диссертации подтверждена использованием современных методов физического и физико-химического анализа, наличием обширного экспериментального материала, глубоким и грамотно проведенным анализом экспериментальных данных, выполненных на высоком научном уровне.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1) Диссертант сообщает об установлении закономерностей супрамолекулярной организации диарилиодониевых солей тетрахлороплатината(II) и тетрацианометаллатов(II) металлов подгруппы платины. В чем состоит зависимость характера галогенного связывания (межатомного расстояния, углов) от природы заместителей в арильном кольце диарилоидониевых катионов? Или такой зависимости не было установлено?

2) В работе в качестве основных нековалентных взаимодействий, определяющих структуру солей, обсуждаются галогенные связи, при этом практически не рассмотрены другие присутствующие виды взаимодействий – например, водородные связи. Можно ли сопоставить вклад этих видов

взаимодействий в определение супрамолекулярной структуры?

3) На рис.52 представлено семикоординационное взаимодействие между нитрогруппой и металлоцентром. Однако взаимодействий на рисунке только 6.

4) стр. 15

«Контакты I типа ГС не являются, характеризуются близкими связевыми углами и, полагается, что они обусловлены эффектами упаковки и являются вынужденными»

Имеются ли плотностные (связевой путь, КТ(3,-1), индекс NCI) или энергетические характеристики того, что контакты I типа являются вынужденными?

5) стр. 62

«Данный анализ критических точек связывания для структур соединений 3–6 более сложен, вследствие многоцентровости взаимодействий в данных структурах»

Чем обусловлена сложность анализа КТ(3,-1) в многоцентровых взаимодействиях?

6) В данной работе проведены теоретические расчеты, а поэтому хотелось бы знать заряды на атомах иода и хлора в ГС, а также как изменяется заряд на иоде в зависимости от центрности (фуркатности) ГС?

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость проведенной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Суслонова В.В. является законченным и целостным научным исследованием.

По теме диссертации опубликовано три статьи в международных реферируемых журналах уровня Q1, таких как *Crystal Growth & Design* (две публикации) и *CrystEngComm*. Результаты были представлены на всероссийских и международных конференциях.

Диссертация Суслонова В.В. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований установлены закономерности супрамолекулярной организации иодониевых солей тетрахлороплатината(II) и тетрацианометаллатов(II) металлов подгруппы

платины, а также впервые описана галогенная связь между нуклеофильным металлоцентром (платиной(II)), и атомом иода в соединении гипервалентного иода.

Диссертация Суслонова Виталия Валерьевича на тему:
«Межмолекулярные взаимодействия с участием анионных комплексов платины(II)» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Суслонов Виталий Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета:

Доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник, руководитель сектора рентгенодифракционных исследований Института металлогорганической химии

им. Г.А. Разуваева РАН,

профессор РАН

Фукин Георгий Константинович

Подпись Фукина Г.К. заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН

к.х.н. Шальнова К.Г.

Дата 12.09.2022

