ОТЗЫВ

председателя 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 научной специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность выбранной темы. Диссертация В. В. Суслонова посвящена установлению закономерностей галогенного связывания с участием анионных плоскоквадратных комплексов металлов подгруппы платины в системах с соединениями иода(I) и (III), которые являются нейтральными и заряженными донорами галогенных связей. Актуальность работы связана с тем, что нековалентные взаимодействия являются основой для создания новых материалов с прогнозируемыми и управляемыми свойствами.
Помимо этого, диссертационная работа имеет фундаментальную значимость, связанную с пополнением кристаллографических баз данных.

Степень обоснованности научных положений и выводов. Диссертация В. В. Суслонова представляется цельным, стройным исследованием. Выносимые на защиту положения и выводы, в целом, вполне логично вытекают из проведённого исследования. В тексте диссертации описаны подходы, которые В. В. Суслонов использовал для синтеза и характеризации солей и сокристаллизата тетрахлороплатината, а также солей тетрацианометаллатов. Отдельное внимание уделено применению рентгеноструктурного анализа для исследования полученных кристаллических структур, включая выявление и описание основных структурных мотивов кристаллических образцов и определение геометрических параметров галогенной связи. Нековалентный характер контактов между донорными центрами – атомами иода(I) и (III) в составе органических соединений иода и акцепторными центрами – атомами Cl, N и Pt в составе комплексных анионов (тетрахлороплатината и тетрацианометаллатов), а также их направленность и отнесение к галогенным связям дополнительно подтверждены с привлечением результатов квантово-химических расчетов.

Достоверность результатов и выводов диссертационной работы основывается на большом количестве выполненных экспериментов, их воспроизводимости и согласованности, а также на использовании целого ряда современных взаимодополняющих методов исследования физико-химических свойств.

Научная новизна и практическая значимость. Научная новизна диссертационной работы связаны с тем, что впервые систематически изучена супрамолекулярная сборка диарилиодониевых солей тетрахлороплатината и тетрацианометаллатов, основанная на образовании галогенных связей. В результате выполнения диссертационной работы получен комплекс новых и практически значимых данных по синтезу и физико-химическим свойствам аддуктов на основе анионных плоскоквадратных комплексов металлов подгруппы платины в системах с соединениями иода(I) и (III).

Помимо того, что полученные экспериментальные и теоретические результаты вносят вклад в развитие синтетической неорганической и физической химии, практическая значимость работы заключается в том, что комплекс полученных данных по супрамолекулярной сборке тетрацианометаллатов диарилиодония основанной на галогенном связывании, открывает возможность управлять свойствами материалов на их

33-06-917 от 21.09.2022

основе. Данный подход может быть использован при создании магнитных наноматериалов, компонентов литиевых батарей, фоточувствительных элементов, проводящих материалов.

Оценка содержания диссертации, её завершённости, подтверждение публикаций автора. Диссертация В. В. Суслонова написана на актуальную тему хорошим научным языком. Методическую и экспериментальную части предваряет подробный литературный обзор, в котором достаточно полно рассмотрено современное состояние проблемы, что, в свою очередь, позволяет автору грамотно поставить цель и задачи исследования. В целом, рассматриваемая диссертация является завершённым исследованием, отличающимся новизной, имеющим научную и практическую значимость. Результаты диссертации достоверны, а выводы научно обоснованы. Материалы диссертации хорошо апробированы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях. Полученные результаты опубликованы в трех научных статьях в рецензируемых международных журналах первого и второго квартилей, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science, и трех тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях. Кроме того, представленное научное исследование было поддержано грантами РФФИ, РНФ и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках мегагранта, в которых диссертант выступал в качестве исполнителя.

По существу диссертации возникли следующие замечания и вопросы:

1. В актуальности темы указано, что нековалентные взаимодействия могут быть использованы в качестве инструмента для создания (дизайна) новых материалов с прогнозируемыми и управляемыми свойствами, однако в диссертации не проанализированы возможные области практического использования полученных соединений на основании их структуры и свойств.
2. Почему для съёмки ЯМР-спектров не использовался дейтерированный метанол (на странице 81 указано, что синтезированные соединения растворимы в метаноле)? Почему в работе не использовался метод твердотельного ЯМР для идентификации полученных продуктов?
3. Обычно для характеризации новых комплексных соединений приводятся данные о выходе продукта, Тпл., указываются параметры рентгеноструктурного анализа, CCDC номер. К сожалению, данная информация отсутствует. Какова чистота синтезированных соединений?
4. Почему для характеризации аддуктов не проводился элементный анализ?
5. В выводах указано, что в работе синтезировано 19 новых соединений, однако на странице 84 и 85 представлены данные по идентификации только для восьми соединений.
6. Описание ИК- и масс-спектра соединения 6 (стр.84) не совпадает с Рис. 25 и 26.
7. В работе отсутствуют спектры полученных соединений, порошковая дифрактограмма приведена только для одного соединения.
8. Из полученных масс-спектров видно, что синтезированные соединения разлагаются в условиях электроспрей - ионизации. Почему не использован метод MALDI? Например, в диссертации А. С. Михердова «Нековалентные взаимодействия в диаминокарбеновых комплексах палладия(II)» были получены масс-спектры и ЯМР-спектры малорастворимых комплексов палладия.
9. В диссертационной работе не указано, в какой среде проводись расчёты — в вакууме или в растворителе с учётом поляризации?

10. Как данные лапласиана электронной плотности и собственных значений (Таблицы 6, 7, 9) связаны с анализом нековалентных взаимодействий?

11. Почему для соединений 1FIB и 2 применялся функционал ωB97XD, для 3-6 — функционал PBE0 (стр. 58), а для 1a и 1b применялся функционал M06 (стр. 70)? Не правильнее было бы провести расчёты в рамках одной вычислительной схемы для сравнения?

Перечисленные выше вопросы и замечания существенно не влияют на основные выводы и положения диссертации В. В. Суслонова.

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 наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

Председатель диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент, профессор
кафедры химии твердого тела Института химии СПбГУ Семёнов К.Н.

20.09.2022 г.