

## 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.

Нековалентные взаимодействия, включающие помимо водородных ещё и галогенные и халькогенные связи, в последние два десятилетия интенсивно изучались в лабораториях всего мира. Внутри- и межмолекулярные нековалентные взаимодействия способны оказывать существенное влияние на конформацию и агрегацию молекул, в том числе при образовании кристаллической структуры. Причём, из-за более позднего открытия, количество работ, посвященных галогенным связям, значительно меньше, чем посвящённых водородным связям. Поэтому диссертационная работа Суслонова В.В., исследующая галогенные связи в комплексах металлов платиновой группы, несомненно, актуальна и имеет большое научное и практическое применение.

Работа состоит из введения и семи глав, затрагивающих мотивировку выбора объектов, их получение и исследование их кристаллических структур с привлечением расчётных методов для характеристики галогенных связей. Работа также включает выводы, приложение и список литературы.

В первой главе приведён обзор литературы по галогенным связям в общем и в похожих системах. Приведены релевантные результаты в данной области исследования.

Во второй главе даётся мотивировка выбора объектов исследования для настоящей диссертации, что является логическим продолжением предыдущей главы. Кратко приведены методики получения указанных соединений.

В третьей главе обсуждаются кристаллохимические особенности строения монокристаллов для выбранных систем. Производится сравнение полученных данных с тем, что известно из литературных источников. Обсуждаемые контакты исследованы методами квантовой химии с привлечением методов функционала плотности. Обнаружена неизвестная ранее трифуркатная галогенная связь между тетрахлороплатинатным анионом и атомом гипervalентного иода.

Четвёртая глава составляет более подробное описание экспериментальной части и характеристику полученных соединений.

В заключительных частях содержатся выводы, в которых сформулированы основные положения полученных автором результатов. Показано, что тетрахлороплатинатный анион в большинстве случаев склонен образовывать

трёхцентровые  $\mu_2$ -I $\cdots$ (Cl,Cl) галогенные связи в паре как с моновалентным, так и с гипервалентным иодом. Также в одной из структур обнаружен редкий вид контакта, который для платинового комплекса описан впервые:  $\mu_3$ -I $\cdots$ (Cl,Cl,Pt). При этом для тетрацианометаллатов такого вида контакты не характерны и все четыре цианидных лиганда участвуют в галогенном связывании по отдельности. Плоскоквадратные комплексы металлов плохо описаны в литературе в роли акцепторов галогенных связей, а тетрахлоро- и тетрацианометаллатные в данном качестве описаны не были, что обуславливает новизну выполненной работы и её научную значимость.

В целом исследования, выполненные Суслоновым В.В. и их представление в диссертации, оставляют положительное впечатление, однако, при чтении текста возникает ряд замечаний и вопросов.

1. В работе встречается ряд опечаток. В частности, в оглавлении русской версии сбита нумерация глав. Глава под номером 4 встречается дважды. При этом в английской версии нумерация корректная.
2. ИК и масс-спектры приведены для ограниченного набора соединений, в частности для 3 и 6, однако в тексте написано, что данные спектры снимались для всех новых соединений. Чем обусловлен выбор именно этих соединений в качестве иллюстративных?
3. В таблице 11 на странице 77 указаны нормализованные межатомные расстояния к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов Бонди для семикоординационных связей. При этом, во второй строке (для комплекса палладия), приведённое значение немного больше 1, остальные значения также близки к 1. Это вызывает сомнения в наличии семикоординационных взаимодействий в данных случаях. Поводились ли попытки доказать наличие таких взаимодействий другими способами? Чем можно объяснить значение большее 1?
4. Автором для исследования выбраны два ряда солей тетрахлоро- и тетрацианоплатинатов диарилиодония. При этом, из набора всех возможных катионов, для приведённых рядов, совпадают лишь два. Для репрезентативного сравнения такое количество представляется недостаточным. Чем может быть обусловлено такое малое перекрытие наборов?
5. В тексте работы указано на наличие растворителя в составе кристаллических структур. При этом автор ссылается на то, что данный растворитель не участвует в галогенном связывании. Однако растворитель может опосредованно влиять на геометрию коротких контактов в кристаллической структуре, отчего производить сравнение межмолекулярных взаимодействий в структурах с

разными растворителями и без растворителя нужно с осторожностью. Какова роль кристаллизационного растворителя и можно ли «вычесть» его влияние при рассмотрении межмолекулярных взаимодействий?

Сделанные выше замечания и комментарии не влияют на общее высокое качество работы, а диссертация Суслонова Виталия Валерьевича на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Межмолекулярные взаимодействия с участием анионных комплексов платины(II)» соответствует критериям, 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

профессор РАН,

доктор химических наук,

заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов,

директор НИИ "Перспективные материалы и технологии ресурсосбережения"

Южно-Уральский государственный университет (НИУ),

г. Челябинск,

Дата 16.09.2022



Винник Денис Александрович

Верно  
Ведущий документовед  
О.В. Гришина