

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Алияровой Ирины Сергеевны «Нуклеофильность золота при образовании галогенных связей», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Работа, представленная И.С. Алияровой, относится к одному из сравнительно юных направлений супрамолекулярной химии – изучению галогенной связи (ГС). Как и иные «нетрадиционные» нековалентные взаимодействия (халькогенная, пниктогенная, тетрельная и др. связи), феномен ГС долгое время оставался вне поля зрения химиков (или, правильнее сказать, не изучался систематически), а в последнее десятилетие эта область переживает быстрое развитие. Оно затрагивает разные сферы. Во-первых, эволюционируют представления о самой природе такого вида связывания, в том числе благодаря прогрессу в области квантовохимических методов. Во-вторых, не прекращается поиск новых «строительных блоков», способных к образованию сильных ГС, что происходит за счет как синтеза новых веществ, так и переосмысления роли уже давно известных. В-третьих, продолжается изучение многочисленных функциональных свойств, вызываемых ГС (или она, по меньшей мере, может существенно на них повлиять) – сенсорные, в том числе связанные с люминесценцией, каталитические и др. Вышесказанное обуславливает **актуальность данной работы** - она не вызывает сомнений.

Логика изложения в тексте диссертации несколько отличается от традиционной. Вначале следует не введение, в котором формулируется цель и задачи исследования, а обзор литературы. Кратко описывается: 1) что такое ГС и как менялось со временем ее определение, в т.ч. в контексте наиболее новых работ научной школы, к которой принадлежит автор, 2) современные квантовохимические методы изучения ГС, в том числе их количественной характеристики (при этом весьма метко описываются их преимущества и недостатки), 3) возможная роль металлоцентров как акцепторов ГС и 4) соли диарилиодония как доноры ГС. Уже исходя из этого, формулируется общая цель работы – изучение нуклеофильного поведения золота в различных степенях окисления в контексте образования ГС. Как верно отмечается в разделе 1.4, соединения золота в этом отношении изучены заметно слабее, чем комплексы других металлов. Это тем более интересно с учетом того, что своеобразие супрамолекулярной химии этого элемента отмечалось достаточно давно (ауорофильные взаимодействия). В качестве доноров ГС автор выбрал, помимо «традиционных» галогеналканов (хлоро- и бромформ, дихлорметан), катионы диарилиодония, которые, как верно отмечается, обладают рядом преимуществ (сравнительная доступность, наличие двух сигма-дырок на атоме I) и изучение которых в контексте ГС с металлоцентрами вообще было начато всего несколько лет назад. Все это говорит о **высокой научной новизне работы** – исследования таких супрамолекулярных систем ранее не проводились.

Вторая часть работы посвящена получению сокристаллизатов дихлороаурата(II) с галогеналканами. На основании анализа упаковок делается вывод о предположительном наличии ГС с участием как хлоридных лигандов, так и металлоцентров (включая бифуркатные трехцентровые); далее были проведены квантовохимические расчеты, которые подтверждают существование данных взаимодействий, позволяют оценить их энергии и установить природу участников (нуклеофильная роль металлоцентра) с использованием нескольких подходов.

Третья часть посвящена тетрахлороауратам диарилиодония. В данном случае ГС с участием металлоцентра и I(III) не образуются, что может быть связано с низкой нуклеофильностью Au(III) в сравнении с Pt(II), где подобные примеры были описаны ранее. Вместе с тем, во всех случаях наблюдается образование многочисленных и разнообразных с точки зрения геометрии ГС типа Cl...I.

Наконец, четвертый раздел описывает диарилиодониевые соли **5** и **6**, содержащие в катионе арильные заместители с атомами хлора и брома в *п*-положении. Их наличие создает возможности для построения дополнительных нековалентных взаимодействий галоген...галоген – и здесь, наконец, реализуется тот сценарий, который автор явно желал увидеть в предшествующей части работы, а именно ГС с участием Au. Хотя эти контакты весьма слабы, их наличие, тем не менее, достоверно подтверждается расширенным набором теоретических методов. В завершение автор, применяя эти же приемы, анализирует опубликованные ранее кристаллографические данные и находит подтверждение тому, что *d*-нуклеофильность золота, действительно, имела место в некоторых случаях.

Результаты и выводы (стр. 83-84) содержательны и полностью отражают суть работы.

Следует добавить, что со стилистической точки зрения диссертация также производит прекрасное впечатление. Она достаточно компактна (русскоязычная версия, включая и список литературы, занимает 102 страницы) и написана очень хорошим литературным русским языком; число опечаток и мелких ошибок (пропущенные слова и т.д.) минимально, и они не заслуживают того, чтоб акцентировать на них внимание.

Принципиальных замечаний, связанных с сутью работы, нет. **Достоверность** полученных результатов и выводов основывается на использовании взаимодополняющего комплекса физико-химических и теоретических методов, а также их профессиональной интерпретации, уровень которой не вызывает сомнений.

Тем не менее, можно сделать несколько комментариев, часть из которых относится к представлению результатов, а часть носит скорее дискуссионный характер:

1) Во всех рассматриваемых в работе случаях автор убедительно доказывает, что рассматриваемые взаимодействия с участием атомов галогена являются именно ГС. Более того, природа «строительных блоков» позволяет предположить, что они могут считаться **главными** структурообразующими факторами (кстати, в этом контексте было бы интересно увидеть данные расчета поверхностей Хиршфельда). По мнению автора, так ли это – действительно ли ГС играет доминирующую роль в образовании упаковки в рассмотренных случаях? Отсюда следует два частных вопроса:

а) **Стр. 40 и далее (раздел 2.4):** из данных расчетов ЭСП следует, что его значения для хлоридных лигандов выше, чем у металлоцентра. Из таблицы 2.4 следует, что расчетные энергии соответствующих ГС также выше. Почему, по мнению автора, в принципе реализуется сценарий образования ГС с металлоцентрами, хотя можно было бы представить упаковку, где число ГС с Cl-лигандами на элементарную ячейку было бы выше?

- б) **Раздел 4.** ЭСП атомов Cl и Br, находящихся в пара-положении к I, предсказуемо гораздо ниже, чем для I(III), тем не менее, ГС с участием золота реализуются именно с ними. По мнению автора, почему это происходит?
- 2) **Стр. 37-38:** «Сходные параметры ячейки и особенности упаковки, рассмотренные далее...» - к сожалению, сами параметры ячейки далее не указаны. Учитывая, что в работе получено небольшое число монокристаллов, было бы логичным представить в экспериментальной части сводную таблицу с основными кристаллографическими характеристиками, а также деталями РСА (это позволило бы в том числе судить о качестве экспериментов).
  - 3) **Стр. 45 и далее.** Техническое замечание/пожелание: для читателя было бы гораздо удобнее, если в таблице с расчетными энергиями взаимодействий были бы еще раз приведены соответствующие межатомные расстояния (тем более что они упоминаются в обсуждении).
  - 4) **Стр. 54 и далее.** Не сразу становится ясным, что из себя представляют **6a** и **6b** – судя по всему, это полиморфы (окончательно это проясняется на стр. 78). Если так, то логично было бы подробнее описать отличия между их структурами более подробно (см. замечание 1 о сводной таблице по РСА). Что такое соединение **5a** (стр. 63 и далее) и чем оно отличается от **5**?
  - 5) В экспериментальной части нет ссылок на процедуры синтеза исходных солей диарилиодония.
  - 6) **Глава 4:** Интересно было бы увидеть оценку расчетных энергий взаимодействий Au...NaI.
  - 7) **Стр. 83** (Результаты и выводы). «Обнаруженные взаимодействия подтверждают электрофильность атома I<sup>III</sup> не только в направлении  $\sigma$ -дырок, но и в широком диапазоне углов относительно связи C-I» – вообще говоря, это очень хороший повод для того, чтобы еще раз пересмотреть критерии отнесения к ГС, сделав, наконец, «геометрический подход» вспомогательным. Я совершенно убежден, что сам факт электрофильности галогена как движущей силы в отдельно взятом нековалентном взаимодействии, если он подтвержден совокупностью теоретических методов (о конкретном наборе которых можно спорить), должен считаться **необходимым и достаточным условием**, чтобы считать это ГС. Традиционный принцип отнесения к «типу II» перестает быть состоятельным уже при рассмотрении бифуркатных взаимодействий, не говоря о более сложных системах. Данная диссертационная работа показывает это весьма наглядно.

Ни одно из замечаний не носит принципиального характера и ни в коей мере не оспаривает результаты и выводы работы. Учитывая, что последняя носит выраженный фундаментальный характер, ее **значимость** состоит в том, что она вносит вклад развитие представлений о природе нековалентных взаимодействий с участием атомов золота и галогенов. Это полностью

соответствует выбранной специальности (неорганическая химия). Согласно отзыву руководителя, **личный вклад** соискательницы состоит в том, что она самостоятельно проводила рентгеноструктурный анализ и квантовохимические расчеты, интерпретировала полученные данные.

Результаты работы представлен в виде 3 публикаций в ведущих научных журналах (2 статьи в Inorganic Chemistry и 1 в Crystal Growth&Design) – это прекрасные показатели для кандидатской диссертации.

Можно смело утверждать, что исследование, проведенное И.С. Алияровой, представляет собой научно-квалификационную работу, выполненную на очень высоком уровне. Впрочем, это неудивительно, учитывая, что научная школа, к которой относится соискательница, принадлежит к числу мировых лидеров в области неклассических нековалентных взаимодействий.

Убежден, что диссертация «Нуклеофильность золота при образовании галогенных связей» полностью соответствует требованиям, установленным Приказом № 11181/1 от 19.11.2021 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете». Ее автор – Ирина Сергеевна Алиярова – заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Член диссертационного совета

Доктор химических наук, профессор РАН,

ведущий научный сотрудник Института

неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Адонин Сергей Александрович

09.01.2023

Подпись *Алиярова С.А.*  
заверяю *Г. Герасимова О.А.*  
Ученый секретарь ИНХ СО РАН  
" 09 " 01 2023 г.

