

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Алиевой Ирины Сергеевны на тему: «Нуклеофильность золота при образовании галогенных связей», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1.

### Неорганическая химия

Разработка функциональных материалов на основе молекулярных соединений опирается на результаты исследований этих молекул в кристаллах, которые могут представлять собой малые и большие молекулы, высокоразмерные полимеры, где их взаимное расположение и кристаллическая упаковка зависит от множества факторов. В число таких определяющих элементов входят строение самой молекулы, наличие донорных и акцепторных групп, непредельных циклических фрагментов, нековалентных взаимодействий между ними, внешнесферными ионами и сольватными молекулами. Развитие походов к управлению строением кристаллов через различные типы нековалентных взаимодействий позволяет настраивать физико-химические свойства образца (оптические, фотолуминесцентные, магнитные, каталитические и др.), что является актуальной задачей для современной неорганической химии и материаловедения. В связи с чем, прочитанная диссертация на тему «Нуклеофильность золота при образовании галогенных связей» является уникальной и **актуальной** работой в области изучения особенностей нековалентного галогенного связывания молекул в кристалле.

Следует отметить **научную новизну** результатов диссертационного исследования, основанных на изучении полученных автором монокристаллов, анализе их строения и кристаллической упаковки, а также теоретических расчетов для этих систем. Полученные кристаллические структуры дополняют немногочисленную базу соединений золота(I) и золота(III), в которых реализуются галогенные связи различного типа. В этой работе исследованы редкие и неизвестные ранее примеры реализации бифуркатных двух- и трёхцентровых галогенных связей на комплексах золота, где нуклеофильным центром выступает атомы галогена в составе аниона  $\text{AuCl}_4^-$  или атом металла в  $\text{AuCl}_2^-$ . Показано, что металлоцентр с положительным зарядом с «использованием» неподелённой электронной пары на  $d_z^2$  орбитали может быть нуклеофилом при образовании галогенной связи, это еще один инструмент в дизайне кристаллов на основе аниона  $\text{AuCl}_2^-$ . Для серии сольватов  $[\text{PPN}][\text{AuCl}_2]$  с галогенметанами с помощью вычислений показано увеличение прочности галогенной связи с ростом потенциала сигма-дырок в ряду  $\text{CHBr}_3-\text{CHCl}_3-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Анализ полученных структурных и расчетных данных показал разнообразие галогенных связей (шести типов) в кристаллах с анионом  $[\text{AuCl}_2]^-$ .

**Практическая значимость** интересна выделением и исследованием новых супрамолекулярных соединений; комплексным подходом к анализу нековалентных взаимодействий методом РСА и расчетами. Новые данные о возможности реализации нуклеофильного центра на ионе металла при образовании галогенной связи, об образовании бифуркатных двух- и трёхцентровых галогенных связей на комплексах золота являются дополнением к возможностям супрамолекулярной химии, которое может получить дальнейшее развитие в виде подобных соединений с другими металлами.

**Объём и структура диссертации** соответствует формату квалификационной работы, в которой приведены известные литературные данные, постановка цели и задач исследования, выбор объектов, экспериментальная часть, результаты исследований и их обсуждение, выводы. Текстовая часть диссертации подкреплена информативными иллюстрациями.

**Обоснованность и достоверность результатов и выводов** диссертационной работы И.С. Алияровой не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза супрамолекулярных соединений золота, изучением строения выделенных продуктов с использованием современных физико-химических методов (РСА, ИК-спектроскопия, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , масс-спектроскопия), и комплекса теоретических расчётов (топологический анализ распределения электронной плотности, распределение ELF, анализ переноса заряда). Полученные результаты обсуждены с учетом литературных данных, предложена квалификация галогенных связей с участием катиона диарилиодония. Все результаты опубликованы, таким образом работа прошла дополнительное рецензирование квалифицированными экспертами научного сообщества. Вышеизложенное определяет достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **комментарии:**

1. Изучались устойчивость комплексов и сопутствующие энергетические эффекты, которые можно соотнести с нековалентными взаимодействиями в образцах, в рамках термических экспериментов?
2. Поскольку в исследованных соединениях реализуются различные межмолекулярные контакты, то возможна кристаллизация двух и более структурных модификаций в зависимости от условий. Изучалось влияние температуры кристаллизации, соотношения реагентов и др. условий на строение кристаллов?
3. Наблюдались в исследуемых кристаллах фазовые переходы с изменением межмолекулярных контактов?

4. Исходя из результатов работы и анализа литературных данных, можете предложить перспективные комплексы металлов в качестве нуклеофильных блоков в дизайне кристаллов?

Эти комментарии не снижают общей оценки работы и считаю, что диссертация И.С. Алияровой законченным фундаментальным научным трудом соответствует всем требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Три публикации автора в *Crystal Growth Design* и *Inorganic Chemistry* (две статьи) полностью отражают основное содержание диссертации.

Диссертация Алияровой Ирины Сергеевны на тему: «Нуклеофильность золота при образовании галогенных связей» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Алиярова Ирина Сергеевна присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

Член диссертационного совета  
доктор химических наук, профессор РАН,  
ведущий научный сотрудник ИОНХ РАН



Кискин Михаил Александрович

31.01.2023



Кискин Михаил Александрович  
профессор РАН, доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия  
119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН  
+7(495)955-48-17; [mkiskin@igic.ras.ru](mailto:mkiskin@igic.ras.ru)