

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета Мерещенко Андрея Сергеевича на диссертацию Алияровой Ирины Сергеевны на тему: «Нуклеофильность золота при образовании галогенных связей», представленную на соискание ученой степени кандидата наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

В последнее время в научной среде возник большой интерес к различным нековалентным взаимодействиям, включающих, помимо водородных связей, другие типы слабых взаимодействий, таких как галогенные и халькогенные связи. Образование внутримолекулярных и межмолекулярных связей способно существенным образом влиять на конформацию молекул, их агрегацию и структуру кристаллических материалов. Однако, количество исследований посвященное галогенным и халькогенным связям существенно меньше, чем число работ, описывающих водородную связь. Поэтому, работа Алияровой И.С., посвященной исследованию галогенных связей в координационных соединениях золота в степенях окисления +1 и +3 является актуальной и имеет большое научное и практическое значение.

Работа состоит из обзора литературы, трёх глав, в которых приводятся основные результаты исследования, экспериментальной части, выводов, списка литературы, благодарностей и списка сокращений.

В главе 1 «Обзор литературы и постановка задачи диссертационного исследования» представлен литературный обзор теории галогенных связей, обсуждаются основные акцепторы галогенной связи. Особое внимание уделено обсуждению соединений, в которых в роли акцепторов галогенной связи выступают катионы металлов.

В главе 2 обсуждается сольваты $[\text{PPN}][\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]$ (PPN = бис(трифенилфосфин)иминий) с молекулами бромформона, хлороформона и дихлорметана. Анализ структур данных соединений по данным рентгеноструктурного анализа и характера взаимодействий по данным квантово-химических расчётов выявил способность положительно заряженного катиона Au^+ выступать в качестве при образовании галогенных связей, в которых σ -дырка атома галогена связаны с d -электронами катионом золота. Впервые выявлены двухцентровые галогенные связи $\text{X}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$).

В главах 3 и 4 обсуждаются структура и характер взаимодействий в тетрахлоуроуратах диарилиодония $[\text{Ar}^{\text{I}}\text{IAr}^{\text{II}}][\text{AuCl}_4]$ по результатам рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчётов. Для большинства изученных соединений (глава 3), наблюдается только образование бифуркатных двух- и трёхцентровые галогенных связей, $\text{C}-\text{I}\cdots\text{Cl}-\text{Au}$ и $\text{C}-\text{I}\cdots(\text{Cl}-\text{Au}-\text{Cl})$, соответственно. Однако для соединений $[(p\text{-XC}_6\text{H}_4)_2\text{I}][\text{AuCl}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (глава 4), в которых наряду с электрофильным центром иода(III) содержатся атомы хлора(I) и брома(I), способные выполнять функцию доноров галогенной связи, имеет место образование двухцентровых галогенных связей $\text{Cl}-\text{Au}^{3+}$ и $\text{Br}-\text{Au}^{3+}$. Таким образом выявлена способность катиона трехвалентного золота, также, как и одновалентного золота, выступать в качестве нуклеофильного центра при образовании галогенных связей.

Глава «Экспериментальная часть» содержит описание синтеза используемых соединений, а также их спектральные характеристики (ЯМР, ИК, масс-спектры). Также, в

данной главе указаны характеристики приборов, используемых для измерения спектральных характеристик и проведения рентгеноструктурного анализа и приведены детали проведения квантово-химических расчётов.

Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций диссертационной работы Алияровой И.С. основывается на большом числе полученных экспериментальных данных, главным образом структур соединений по результатам рентгеноструктурного анализа, подкреплённых квантово-химическими расчётами. Материалы выполненных исследований опубликованы в международных научных журналах. Научная значимость результатов определяется высоким общим уровнем результатов синтеза и квантово-химических расчётов. Полученные выводы о возможности образования галогенных связей ионами золота (I) и (III) в многочисленных соединениях, в том числе участие в бифуркатных связях, на основе экспериментальных данных и теоретического моделирования показывают значительный вклад данного исследования в развитие координационной химии.

Замечания и рекомендации по диссертации:

- 1) В диссертации не отражена теоретическая и практическая значимость работы. Новизна исследования слабо отражена в выводах. Не приведены основные положения, выносимые на защиту. Также, не ясно, были ли представлены результаты диссертации в виде докладов на научных конференциях.
- 2) В Таблице 2.2. на стр. 40 указано, что наименьшее расстояние C-X...Au-Cl наблюдается для сокристаллизата с бромформом. Как можно объяснить данное наблюдение?
- 3) На стр. 44-45 рассматривается энергия димеризации как величина, связанная с прочностью галогенных связей. Хотелось бы, чтобы автор привёл химическую реакцию, для которой рассчитана данная энергия. Также, автор, говоря про прочность водородных связей использует термин «энергия взаимодействия». Что подразумевается под «энергией взаимодействия» и как она связана с «энергией димеризации»?
- 4) В экспериментальной части на стр. 79 указано, что «комплекс золота(I) [PPN][AuCl₂] получен по известной методике, описанной в работе [67]». Стоило бы указать более подробно методику синтеза данного соединения.
- 5) В выводах на стр. 84 указано, что главной научной новизной проведённого исследования является то, что золото в трёх степенях окисления – 0, I и III - способно выступать в роли нуклеофильного центра по отношению к донорам галогенных связей. Однако, автор представил исследование только соединений золота в степенях окисления I и III. То, что золото в степени окисления 0 способно выступать в роли нуклеофильного центра сообщалось в работах других авторов, поэтому не может считаться новизной данного исследования.

Также, у меня имеется ряд замечаний по структуре и стилю изложения:

- 6) В диссертации отсутствует глава Введение, что не соответствует требованиям ГОСТ Р 7.0.11.-2011 «Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления».

- 7) Так как в главах 3 и 4 обсуждаются тетрахлоораураты диарилиодония, представляется логичным объединить данные главы в одну главу.
- 8) В версии диссертации на английском языке ученая степень научного руководителя указана как «Dr. in Chemistry», хотя корректнее было бы указать «D.Sc. in Chemistry»

Несмотря на вышеуказанные замечания, диссертация Алияровой И. С. «Нуклеофильность золота при образовании галогенных связей» представляет из себя законченное научное исследование в области координационной химии. Автором диссертации, несомненно, достигнута поставленная в работе цель. Синтезировано большое количество новых соединений, экспериментально и теоретически определена их структура. Грамотно проведенные квантово-химические расчеты позволили подробным образом проанализировать характер наблюдаемых нековалентных взаимодействий. Диссертация выполнена на очень высоком научном уровне с применением современных методов и подходов, диссертация прекрасно написана.

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 заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Председатель диссертационного совета,
доктор хим. наук,
доцент кафедры лазерной химии
и лазерного материаловедения
Института Химии
Санкт-Петербургского государственного университета

Мерещенко Андрей Сергеевич



26.01.2023