

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Самсонова Максима Андреевича на тему:

«ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ В КОМПЛЕКСАХ
ТРИАРИЛСУРЬМЫ, СОДЕРЖАЩИХ *o*-ХИНОНОВЫЕ,
o-ИМИНОХИНОНОВЫЕ И КАРБОКСИЛАТНЫЕ ЛИГАНДЫ», представленную
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 - физическая химия

Поиск корреляционных взаимосвязей «структура-свойство» определяет одну из фундаментальных проблем современной химической науки, ориентированной на направленный дизайн новых материалов перспективных с точки зрения практического применения. Хорошо известно, что наиболее полная информация о геометрическом строении молекулярных соединений может быть получена из данных рентгеноструктурного исследования монокристалла. Подобные исследования давно приобрели широкую распространенность в химическом сообществе и можно сказать получили статус «рутинного анализа» для описания и характеристики новых соединений, особенно в области координационной и металлоорганической химии. В гораздо меньшей степени известна и практически используется уникальная возможность получить в результате рентгенодифракционного эксперимента полную информацию о распределении электронной плотности в кристаллическом образце. Практика подобных прецизионных рентгенодифракционных исследований ограничена несколькими научными лабораториями в нашей стране и за рубежом и всегда привлекает повышенный интерес с точки зрения получения новой информации об электронном строении разнообразных соединений. Особенно это становится востребованным в случае проявления соединением необычных химических или физических свойств и при сравнении в рядах родственных молекул.

В связи с этим, выполненное Максимом Андреевичем Самсоновым исследование молекулярного, кристаллического и электронного строения *o*-

амидофенолятных, катехолатных, спироэндопероксидных и карбоксилатных комплексов сурьмы является актуальным, а полученные результаты о взаимосвязи между строением и некоторыми свойствами этих соединений определяют новизну и практическую значимость работы.

Диссертация построена по традиционной схеме и содержит введение, обзор литературы, две главы обсуждения результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы. Текст диссертации изложен на 176 страницах, содержит 23 таблицы, 81 рисунок, 2 схемы и 2 приложения. Список литературы включает 169 наименований.

Обзор литературы разделен на два принципиально разных раздела, каждый из которых содержит необходимую для дальнейшего обсуждения информацию. В первом разделе рассмотрены работы, посвященные экспериментальному исследованию электронной плотности в кристаллах комплексов непереходных металлов. Детально рассмотрено применение теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах» (АМ) для описания химического связывания, энергии межатомных взаимодействий, атомных зарядов и других характеристик электронного строения этих соединений. Важно отметить, что, насколько мне известно, подобное обобщение результатов экспериментального и квантово-химического описания особенностей распределения электронной плотности в соединениях непереходных металлов в литературе отсутствует. Поэтому эта часть литературного обзора может представлять значительный интерес для широкого круга специалистов и может послужить основой для публикации в виде отдельной обзорной статьи.

Во второй части литературного обзора приведены данные о строении карбоксилатных и катехолатных комплексов сурьмы(V) и описаны электронные и стерические критерии способности катехолатных и *o*-амидофенолятных комплексов Sb(V) обратимо присоединять и элиминировать молекулярный кислород. Поиск других критериев, связанных с энергетикой процесса или особенностями распределения электронной плотности в исходных комплексах, на

основании которых можно предсказать и объяснить обратимое присоединение кислорода, определяет одну из основных задач диссертационного исследования.

Обсуждение результатов разделено на две главы (Главы II и III). В Главе II обсуждаются результаты моделирования обратимого присоединения кислорода, прецизионных рентгенодифракционных исследований и данных АМ анализа электронной плотности в кристаллах *o*-амидофенолятных, катехолатных, спироэндопероксидных и карбоксилатных комплексов сурьмы. В Главе III проведен анализ кристаллического строения, распределения электронной плотности и поиск кристаллохимических закономерностей в серии родственных дикарбоксилатных комплексов триарилсурьмы с целью интерпретации их необычных физико-химических свойств и, в частности, способности к формированию в кристаллическом состоянии координационных полимеров.

Несомненное достижение диссертанта заключается в получении данных о распределении электронной плотности в представительном ряду *o*-амидофенолятных, катехолатных, спироэндопероксидных и карбоксилатных комплексов сурьмы. В общей сложности автором проведено 14 прецизионных рентгенодифракционных экспериментов, каждый из которых представляет самостоятельное полноценное исследование и включает: получение монокристаллов высокого качества (в некоторых случаях и синтез соединения); собственно рентгенодифракционный эксперимент; мультипольное уточнение, позволяющее получить функцию электронной плотности в аналитическом виде; анализ этой функции, в том числе в рамках теории АМ, для описания природы и энергии межатомных взаимодействий, а также распределению зарядов в рассматриваемых системах; сопоставление экспериментальных данных с результатами квантово-химических расчетов. Важно отметить, что процедура мультипольного уточнения представляет собой многопараметрическую задачу, окончательный алгоритм которой определяется в ходе каждого конкретного исследования. Эта процедура требует глубоких знаний в области теории строения молекул и практики рентгенодифракционных методов, которыми без сомнения в полной мере владеет М.А.Самсонов.

Важный результат диссертационного исследования заключается в успешном моделировании основных стадий реакции обратимого присоединения молекулярного кислорода для десяти катехолатных и трёх *o*-амидофенолятных комплексов Sb(V). Это позволило обнаружить граничные значения энергии активации реакции и энергии реакции для активных и инертных по отношению к молекулярному кислороду комплексов. Найдено, что энергия ионизации может служить критерием для предсказания активности катехолатных и *o*-амидофенолятных комплексов Sb(V) по отношению к молекулярному кислороду.

Функция электронной плотности, полученная из рентгенодифракционного эксперимента, содержит полную информацию о кристаллическом образце, что позволяет анализировать не только молекулярное строение целевого соединения, но и все типы межмолекулярных взаимодействий, реализующихся в кристалле. Эта уникальная особенность экспериментально определенной функции электронной плотности, в полной мере использована в диссертации для анализа кристаллического строения карбоксилатных комплексов триарилсурьмы. Данный подход позволил автору выявить роль стэкинг контактов между ненасыщенными фрагментами соседних молекул в стопочных упаковках для проведения реакции полимеризации в кристаллическом состоянии, а на основании анализа энергии межмолекулярных взаимодействий были интерпретированы особенности фазовых переходов в комплексах трифенилсурьмы с метакриловой и винилуксусной кислотами.

В экспериментальной части приведены необходимые сведения, позволяющие оценить достоверность полученных автором экспериментальных результатов. Также приводятся подробности квантово-химических расчетов и использованных программных пакетов для анализа экспериментальных и расчетных данных о распределении электронной плотности.

Основное содержание диссертационного исследования отражено в 4 статьях в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, индексируемых Scopus, и 4 тезисах докладов на научных конференциях. Таким образом, на основании анализа текста диссертации и публикаций автора можно заключить,

что цель работы автором достигнута, и поставленные задачи полностью выполнены. Представленные в работе научные результаты и выводы являются достоверными и обоснованными. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Работа лишена серьезных смысловых или методических недостатков. Тем не менее, по работе имеются некоторые дискуссионные замечания и вопросы:

1) В названии диссертации использованы термины «*o*-хиноновые» и «*o*-иминохиноновые» лиганды. Однако далее в тексте работы эти термины полностью проигнорированы и при описании комплексов сурьмы и/или лигандов используются термины «катехолатные» и «*o*-амидофенолятные». Такое несоответствие вызывает недоумение при чтении диссертации и, по-видимому, требует дополнительных пояснений.

2) В начале Литературного обзора напрашивается небольшой параграф с кратким изложением основных понятий теории «Атомы в молекулах» (типы критических точек, понятие связевого пути, критерии разных типов химических взаимодействий, объем атома и его заряд, методики определения энергии взаимодействия, и т.д.). Все эти понятия используются автором как основной инструмент для анализа функции электронной плотности.

3) Для описания граничных условий для присоединяющихся и не присоединяющихся молекулярный кислород комплексов используются неравенства типа:

$$\begin{aligned} -5.09(\text{инертные}) < E_{\text{ВЗМО}} < -5.06(\text{активные}) \text{ эВ} \quad \text{или} \\ -8.29(\text{актив}) < \Delta E_{\text{P1}} < -4.87(\text{инерт}) \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Такая запись неверна. Математически эти неравенства означают, что энергия находится в интервале между двумя отрицательными величинами. Хотя автор вкладывает в них совершенно иной смысл. В качестве альтернативного написания можно использовать отрицательное значение энергии, например,

$$8.29(\text{актив}) < -\Delta E_{\text{P1}} < 4.87(\text{инерт}) \text{ ккал/моль,}$$

или поменять знаки неравенства, например,

$$-5.09(\text{инертные}) > E_{\text{ВЗМО}} > -5.06(\text{активные}) \text{ эВ.}$$

4) Экспериментальное исследование электронной плотности в *o*-амидофенолятных комплексах проведено на примере соединений **1** и **2** (раздел **II.2**). Согласно электронным критериям ($E_{ВЗМО}$) оба комплекса могут обратимо взаимодействовать с кислородом. Поэтому для этой пары соединений трудно ожидать интересные результаты при сравнении особенностей распределения электронной плотности с точки зрения возможности присоединения O_2 . Предпочтительнее было провести такое сравнение для пары соединений с противоположными свойствами по отношению к возможности присоединения O_2 и с минимальными стерическими затруднениями. Сравнение возможно для модельных комплексов по результатам квантово-химических расчетов. В диссертации достоверно показано, что DFT моделирование дает результаты близкие к данным прецизионных рентгенодифракционных экспериментов и в этом без сомнения заключается один из наиболее важных результатов работы.

5) При описании особенностей распределения электронной плотности для всех соединений много внимания уделено анализу топологических и энергетических характеристик внутримолекулярных невалентных контактов (Н...Н, Н...С и др.). Однако, этот трудоемкий анализ не приводит к каким-либо выводам. В этой ситуации кажется разумным провести сравнительный анализ контактов и стерического фактора G . Возможно, такое сравнение может дать дополнительную информацию для описания комплексов и их свойств.

6) В тексте имеются неудачные фразы или сленговые выражения, например, «экспериментальное и теоретическое распределение ЭП», «межмолекулярные стекинги», «рентгеноструктурные исследования экспериментальной электронной плотности». В Таблице 23 для ромбической сингонии использован неверный термин «орторомбическая».

Все замечания не имеют принципиального характера и не снижают положительную оценку диссертации Самсонова Максима Андреевича, которая является законченной научно-квалификационной работой и содержит экспериментальные и теоретические данные о молекулярном, кристаллическом и электронном строении *o*-амидофенолятных, катехолатных,

спироэндопероксидных и карбоксилатных комплексов триарилсурьмы в их взаимосвязи с физико-химическими свойствами соединений.

Работа соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки).

На основании проведенного анализа считаю, что диссертация М.А.Самсонова «Экспериментальная электронная плотность в комплексах триарилсурьмы, содержащих *o*-хиноновые, *o*-иминохиноновые и карбоксилатные лиганды» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатской диссертации в соответствии с «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., №842 (в пунктах 9 – 14), а ее автор, Самсонов Максим Андреевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Старший научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук,
кандидат химических наук

Долгушин Федор Михайлович

119991, Москва, ул. Вавилова, д.28

тел. +7 916 082 19 27

e-mail: fedya@ineos.ac.ru

Подпись Ф.М.Долгушина заверяю

19 сентября 2017 г.

