

Отзыв официального оппонента на диссертацию
Евстифеева Игоря Сергеевича на тему
**«Синтез, строение и свойства гомо- и гетерометаллических комплексов Cu^{II} ,
 Zn^{II} , Cd^{II} и 4f-металлов с анионами монокарбоновых кислот»**

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности
02.00.01 – неорганическая химия

Значительный интерес к полиядерным гетерометаллическим карбоксилатным комплексам переходных и редкоземельных металлов с ароматическими N-донорными лигандами в последние годы обусловлен их интересными магнетохимическими и фотофизическими свойствами, с возможностью их тонкой настройки за счет направленной модификации их молекулярной и кристаллической структуры. В частности, в современной литературе описаны их магнетизм, фотофизические эффекты, сольватохромизм, представляющие практический интерес для создания высокотехнологичных компонентов электронной техники, сенсоров и функциональных материалов.

С учётом вышеизложенного, тему диссертации, представленную к защите И.С. Евстифеевым, следует признать актуальной.

Диссертация состоит из введения, трех глав (литобзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения), выводов, списка литературы (146 пунктов) и приложений. Основной текст диссертации иллюстрируют 51 рисунок, он содержит 18 таблиц и изложен на 129 страницах.

Во введении сформулированы актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы.

Литературный обзор достаточно полно обобщает известные на сегодняшний день данные о синтезе, молекулярном и кристаллическом строении гомо- и гетерометаллических комплексов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ и 4f-металлов с анионами монокарбоновых кислот и их магнитну и люминесценции.

Второй раздел представляет собой экспериментальную часть (обычно идущую после обсуждения), которая содержит описание методик измерения физико-химических свойств, синтеза и аналитические данные новых соединений. Далее следует заключение, выводы, список литературы и приложение (10 страниц, 16 рисунков с рентгенограммами и электронными спектрами поглощения новых комплексов).

Основные результаты всестороннего исследования гомо- и гетерометаллических комплексов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ и 4f-металлов с анионами монокарбоновых кислот, представленные в диссертационной работе, можно обобщить в следующем:

1) синтезировано более 50 новых гомо- и гетерометаллических комплексов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ и 4f-металлов с анионами монокарбоновых кислот. Строение более 60% новых соединений изучено методом монокристалльного РСА (остальные - РФА);

- 2) с учетом перспективности данного класса соединений для создания материалов, систематически исследованы такие важные физико-химические свойства полученных соединений как магнетизм, электронные спектры, люминесценция;
- 3) с использованием современных расчетных методов изучено электронное строение фото- и магнитоактивных комплексов;
- 4) изучены корреляции между условиями образования, молекулярным и кристаллическим строением продуктов и их физико-химическими свойствами.

С практической точки зрения, результаты работы представляются важными для направленного создания новых перспективных фото и магнитоактивных материалов.

Диссертационная работа логично выстроена, доступно изложена и легко читается и в целом, выносимые на защиту положения, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость не вызывают у оппонента серьезных замечаний.

Тем не менее, по представленной диссертации у оппонента имеются некоторые замечания частного и общего свойства:

Частные замечания, или скорее даже - вопросы:

- 1 с.67. «...увеличение атомного и Ван дер Ваальсового радиусов при переходе от цинка(II) к кадмию(II) сопровождается увеличением координационного числа атома CdI в 89 до шести.» Как Ван дер Ваальсов радиус связан с координационным числом переходных металлов?
- 2 с.69. «Одни из атомов кислорода взаимодействует с ионом цинка на несвязывающем расстоянии Zn1–O2 равном 2.496(1)». Как можно охарактеризовать такое взаимодействие?
- 3 с.95 На Рис.35 даны структуры в формате ORTEP и balls and sticks. Не совсем понятен смысл такого отступления от единого формата.
- 4 С.119 В выводах, п.4 – не совсем ясно насколько новыми являются предложенные подходы к синтезу Zn-Ln комплексов общего состава $[Zn_2Ln(4-phbz)_6(NO_3)(L)_2] \cdot (Ln = Eu, Gd, Tb; L = py, 2,3-lut, bpy)$.

Опечатки немногочисленны, но изредка встречаются:

- 1 С.70 «...N-халатной»
- 2 С.69 «... центр симметрии расположен между атомами металлов (Cd...Cd 4.040 Å) (рис. №№).»

В качестве основного общего замечания по существу представленной работы, следует отметить отсутствие расчетов энергетики межмолекулярных взаимодействий, которые могли бы подтвердить визуально наблюдаемые автором мотивы межмолекулярных взаимодействий в кристаллической структуре. Часто бывает, что визуально наблюдаемые мотивы упаковки или короткие межмолекулярные контакты являются следствием “механических” взаимодействий или упаковочных эффектов.

Например на с. 69 отмечается, что «Анализ кристаллических упаковок молекул соединений 90 и 91 в кристалле (рис. 20) показал, что молекулы обоих соединений

связываются в димеры посредством межмолекулярных π -стэкинг взаимодействий между фенантролиновыми и фенильными фрагментами двух независимых молекул». Из рассмотрения упаковки молекул в кристалле, действительно видно, что плоскости фенантролиновых и фенильных фрагментами двух соседних молекул паралельны и находятся на вполне характерном для π -стэкинг взаимодействий расстоянии, но в отсутствии расчетов из этого следует, только то, что фенильные фрагменты двух соседних молекул паралельны и находятся на вполне характерном для π -стэкинг взаимодействий расстоянии и *в принципе, могут* взаимодействовать. В более радикальном виде, подобный подход был сформулирован редактором CrystEngComm, Angelo Gavezzotti: «Никакой разумный журнал не должен больше принимать предложения типа «кристаллическая структура состоит из пар / цепей / слоев, удерживаемых вместе такими-то взаимодействиями...» и аналогичные утверждения, если они не поддерживаются надежными энергетическими данными» (“No sensible journal should any more accept sentences like “the crystal structure consists of pairs/chains/layers held together by such and such interactions...” and similar assertions, when they are not supported by reliable energy numbers.») [CrystEngComm. 2013, 15, 4027]”. Простейший (оценочный, но вполне адекватный) расчет энергии межмолекулярных взаимодействий для таких систем возможен уже в Mercury (в ее полной версии, входящей в пакет программ КБСД и разработан при участии А. Gavezzotti) и занимает всего несколько секунд. Сравнение полученных этим или иным способом данных о энергетике межмолекулярных взаимодействий с литературными, не только придало бы больший вес наблюдениям автора за особенностям упаковки, но и позволило бы обсудить их на более интересном уровне, с возможностью нахождения новых и важных корреляций структура-свойство. Особенно учитывая большое количество полученных в работе и имеющихся в литературе структурных данных, где наблюдаются такие взаимодействия.

Перечисленные замечания не затрагивают основные выводы и итоги работы. Представленные выводы являются результатом добросовестно и на высоком уровне проведенных экспериментов, расчетов, тщательной систематизации и анализа полученных данных в сопоставлении с имеющимися в литературе. Автореферат диссертации и публикации по теме работы полностью отражают ее основное содержание. Материалы диссертации представлены в 3 статьях в авторитетных рецензируемых (индексируемых Scopus и Web of Science) отечественных и зарубежных научных журналах.

Диссертационная работа Евстифеева Игоря Сергеевича «Синтез, строение и свойства гомо- и гетерометаллических комплексов Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} и 4f металлов с анионами монокарбоновых кислот» соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.01 – Неорганическая химия в пунктах:

1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.
5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.
6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.
7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

Диссертация Евстифеева Игоря Сергеевича является научно-квалификационной работой, в которой предложено решение важной задачи для неорганической химии – выработаны оригинальные подходы к синтезу гомо- и гетерометаллических комплексов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и 4f металлов на основе анионов монокарбоновых кислот, обладающих физико-химическими свойствами, перспективными для создания на их основе магнитных и люминесцентных материалов.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Евстифеева Игоря Сергеевича «Синтез, строение и свойства гомо- и гетерометаллических комплексов Cu^{II}, Zn^{II}, Cd^{II} и 4f металлов с анионами монокарбоновых кислот» полностью отвечает требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842) и пп. 2.1-2.5 «Положений о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 26 октября 2018г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Ведущий научный сотрудник лабораторией химии обменных кластеров
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
доктор химических наук по специальности
02.00.01 - неорганическая химия (химические науки)

Торубаев Юрий Валентинович

2 октября 2020 г.

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

Телефон: +7 (495) 954-38-41 e-mail: torubaev@igic.ras.ru

Подпись руки Торубаев Ю.В.
УДОСТОВЕРЯЮ _____
Нач. отд. кадров ИОНХ РАН



Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Евстифеева Игоря Сергеевича на тему
**«Синтез, строение и свойства гомо- и гетерометаллических комплексов Cu^{II},
 Zn^{II}, Cd^{II} и 4f-металлов с анионами монокарбоновых кислот»**
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
 по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Торубаев Юрий Валентинович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.01 - Неорганическая химия (хим. науки)
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор РАН
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)
Подразделение	Лаборатория химии обменных кластеров
Занимаемая должность	Ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинский пр., 31
Телефон	8(495)954-38-41
Адрес электронной почты	Torubaev@igic.ras.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Torubaev Y. New Supramolecular Heterosynthon [C-I...O=C(carboxylate)] at Work: Engineering of the Copper Acetates Cocrystals. / Y. Torubaev, I. V. Skabitskiy // CrystEngComm – 2020. 2. Torubaev Y.V. Cluster core growth upon the decarbonylation of cyclopentadienyl-iron-dicarbonyl ferrocenyltelluride CpFe(CO)₂TeFc: Fe₁Te₁ to Fe₃Te₃ / Y. V. Torubaev, S. S. Shapovalov, O. G. Tikhonova, A. V. Pavlova, I. V. Skabitskiy, A. A. Pasynskii, V. A. Grinberg, S. G. Sakharov // Polyhedron – 2020. – Т. 177 – 114298с. 3. Torubaev Y. V. Isomorphic substitution in molecular crystals and geometry of hypervalent tellurium: comments inspired by a case study of RMeTeI₂ and [RMe₂Te] + I – (R = Ph, Fc) / Y. V. Torubaev, F. M. Dolgushin, I. V. Skabitskiy, A. E. Popova // New J. Chem. – 2019. – Т. 43 – № 31 – 12225–12232с. 4. Torubaev Y. V. Energy framework approach to the supramolecular reactions: interplay of the secondary bonding interaction in Ph₂E₂ (E = Se, Te)/ p-I-C₆F₄-I co-crystals / Y. V. Torubaev, D. K. Rai, I. V. Skabitskiy, S. Pakhira, A. Dmitrienko // New J. Chem. – 2019. – Т. 43 – № 21 – 7941–7949с. 5. Torubaev Y. V. Organometallic halogen bond acceptors: directionality, hybrid cocrystal precipitation, and blueshifted CO ligand vibrational band / Y. V. Torubaev, I. V. Skabitskiy, P. Rusina, A. A. Pasynskii,

- D. K. Rai, A. Singh // CrystEngComm – 2018. – Т. 20 – № 16 – 2258–2266с.
6. Torubaev Y. V. Self-assembly of conducting cocrystals via iodine $\cdots\pi$ (Cp) interactions / Y. V. Torubaev, K. A. Lyssenko, P. Y. Barzilovich, G. A. Saratov, M. M. Shaikh, A. Singh, P. Mathur // CrystEngComm – 2017. – Т. 19 – № 34 – 5114–5121с.
7. Torubaev Y. V. Crystal structures of the products of unusual interactions between organotellurides and iodoacetylenes / Y. V. Torubaev, A. A. Pasynskii, A. V. Pavlova, M. M. Shaikh // Mendeleev Commun. – 2017. – Т. 27 – № 2 – 141–143с.
8. Torubaev Y. V. First structural evidence of a Se–Br–Br halogen-bonded molecular complex / Y. V. Torubaev, I. V. Skabitskiy, A. V. Pavlova, A. A. Pasynskii // New J. Chem. – 2017. – Т. 41 – № 9 – 3606–3611с.
9. Torubaev Y. V. Synthesis, molecular structures, Mössbauer and electrochemical investigation of ferrocenyltelluride derivatives: (Fc₂Te₂)Fe(CO)₃I₂ [(CO)₃IFe(μ -TeFc)]₂, CpFe(CO)₂TeFc, CpFe(CO)₂TeX₂Fc (X = Br, I) and CpFe(CO)₂(μ -TeFc)Fe(CO)₃I₂ / Y. V. Torubaev, A. A. Pasynskii, A. V. Pavlova, M. Tauqeer, R. H. Herber, I. Nowik, I. V. Skabitskii, G. L. Denisov, V. A. Grinberg, P. Mathur, M. M. Shaikh, G. K. Lahiri // J. Organomet. Chem. – 2015. – Т. 777 – 88–95с.
10. Pasynskii A.A. Synthesis and Molecular Structure of Redox Active Platinum–Bis(Telluroferrocenyl) Complex and its Chelated Rhenium-Chloro(Tricarbonyl) Derivative / A. A. Pasynskii, Y. V. Torubaev, A. Pavlova, I. V. Skabitskiy, G. Denisov, V. A. Grinberg // J. Clust. Sci. – 2015. – Т. 26 – № 1 – 247–255с.

Ведущий научный сотрудник лаборатории химии обменных кластеров
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук,

доктор химических наук по специальности
02.00.01 - неорганическая химия (химические науки)


Торубаев Юрий Валентинович