

Отзыв официального оппонента

**на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук
Кочелакова Данила Валерьевича на тему: «β-Дикетонаты калия, рубидия и цезия:
строение, термические свойства, получение летучих производных» по специальности
1.4.4. Физическая химия**

Соединения с β-дикетонат-ионами привлекают интерес благодаря широким возможностям варьирования состава и структуры, что определяет их применение в качестве эффективных прекурсоров для получения материалов солнечной энергетики и фотоники (в частности, гетерометаллических фтороперовскитов и родственных фаз), а также для создания летучих соединений, востребованных в технологиях химического и физического осаждения из газовой фазы. Вместе с тем сведения о β-дикетонатах тяжелых щелочных металлов (ТЩМ: калия, рубидия и цезия) ограничены описанием всего 25 соединений, многие из которых изучены крайне неполно и бессистемно, а для четверти из них состав не подтвержден аналитическими методами. Ограниченный объем термических данных для аналогов калия и рубидия не позволяет предложить общую стратегию получения летучих монометаллических прекурсоров на основе фторированных β-дикетонатов ТЩМ.

Диссертационная работа Д.В. Кочелакова призвана восполнить пробел в структурной химии данного класса соединений и направлена на установление влияния катиона и строения фторированных анионов на кристаллическую структуру и термическое поведение β-дикетонатов калия, рубидия и цезия, а также их летучих разнолигандных комплексов. В ходе работы автором получено и изучено 18 соединений, включая 15 новых фаз; впервые структурно охарактеризованы β-дикетонаты рубидия. На основании рентгеноструктурного анализа выявлены кристаллохимические закономерности сочленения координационных полиэдров тяжелых щелочных металлов и предложена модель прогнозирования архитектуры цепочечных фрагментов, формирующих кристаллическую структуру. Проведено комплексное исследование серии дискретных разнолигандных комплексов с 18-краун-6 для всего ряда ТЩМ и двух типов β-дикетонатных лигандов. На их примере продемонстрирована эффективность использования изученных разнолигандных комплексов (РЛК) в качестве прекурсоров в процессах химического газофазного осаждения.

Диссертация изложена на 221 странице, содержит 83 рисунка и 38 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (181 наименование) и двух приложений.

Во введении диссертант обосновывает актуальность работы, определяет ее цели и задачи, раскрывает научную новизну и практическую значимость полученных результатов, приводит данные об апробации работы на конференциях, перечисляет опубликованные по теме научные работы, указывает личный вклад в исследованиях, а также формулирует основные защищаемые положения, которые в дальнейшем обосновываются в последующих главах.

Глава 1 представляет собой подробный и детальный обзор литературы и обобщение данных по теме диссертации. Глава состоит из трех крупных частей. В первой части приведены общие сведения о методах синтеза, особенностях строения и термических свойствах β-дикетонатов лития и натрия, а также РЛК на их основе. Вторая часть

посвящена β -дикетонатам ТЦМ. В ней детально рассмотрены кристаллохимические особенности этих соединений с использованием трех современных подходов: анализа топологии полиэдров катионов, классификации способов координации анионов и выделения структурных блоков. Такой подробный анализ позволил установить ряд основных закономерностей их строения, связанных с дополнением координационной сферы молекулами воды, формированием координационных полиэдров с КЧ = 8, преимущественно цепочечным характером сочленения полиэдров катионов, что определяет общий слоистый мотив кристаллической структуры. В третьей части рассмотрены разнолигандные комплексы на основе β -дикетонатов ТЦМ, для которых показано, что координация дополнительного нейтрального лиганда к поли□/олигомерным β -дикетонатам способствует формированию молекулярных комплексов, многие из которых обладают стабильностью и высокой летучестью.

Глава 2 (экспериментальная часть) содержит перечень использованных реактивов и растворителей, подробное описание методов и методик синтеза β -дикетонатов ТЦМ, в том числе разнолигандных комплексов, а также информацию о методах исследования, включая элементный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопию, рентгеноструктурный и термический анализ. Кроме того, в главе приведено описание осаждения молекулярных и неорганических слоев методом физического переноса в токе газа-носителя, реализованного в вертикальном МОСVD-реакторе проточного типа.

Глава 3 (результаты и их обсуждение) является наиболее объемной.

В разделе 3.1.1 приведены результаты синтеза β -дикетонатов ТЦМ, а также сольватов и сопутствующих фаз, методы их диагностики и характеристики (Табл. 19). Однофазность большинства исследованных соединений подтверждена методом РФА, а наличие или отсутствие воды в соединениях – методом ИК-спектроскопии. Показано, что по стехиометрии и склонности к гидратации β -дикетонаты рубидия проявляют большее сходство с аналогичными производными цезия, нежели калия. Эта тенденция указывает на близость свойств тяжелых катионов (Rb^+ , Cs^+) в рамках рассматриваемого класса соединений. Кроме того, в изученных гомологических рядах β -дикетонатных лигандов наиболее характерно образование гидратов переменного состава $\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})\}$, где $n = 0 \dots 1$.

Раздел 3.1.2 посвящен описанию кристаллических структур β -дикетонатов ТЦМ, а раздел 3.1.3 – их сравнительному кристаллохимическому анализу. На основе полученных данных и изучения топологии сочленения полиэдров выделены основные типы структурной организации, которые успешно использованы в работе. Установлен ряд важных фундаментальных закономерностей. Так, большинство β -дикетонатов ТЦМ имеют слоистую упаковку. Для катиона калия координационные числа (КЧ) обычно составляют 7–8, но наблюдаются и минимальные значения 5–6 (в присутствии объемных заместителей). Для катионов рубидия и цезия характерны КЧ = 8, однако также проявляются значения 7 и 9. Наиболее распространенное КЧ = 8 преимущественно реализуется за счет трех типов окружения (8O, 6O2F, 4O4F), среди которых самый характерный – 6O2F.

Для безводных β -дикетонатов рубидия и цезия, а также калия (при наличии одного небольшого заместителя) характерно образование зигзагообразных цепей, которые формируются при соединении полиэдров по ребрам и квадратным граням (преимущественно при КЧ = 7, 8). Альтернативные цепи образованы парами полиэдров, соединенных по ребрам и квадратным или треугольным граням (КЧ = 7); этот мотив

характерен для безводных β -дикетонатов калия или сольватов при наличии объемного заместителя либо двух CF_3 -групп. В кристаллических структурах большинства акватированных производных присутствуют однородные цепи полиэдров, формирующиеся при сочленении по ребрам и квадратным граням ($\text{КЧ} = 8$). Выявленные закономерности сведены в прогностическую схему определения типа структурной организации в зависимости от катиона и объема заместителей в анионе.

Раздел 3.1.4 содержит результаты СТА, которые показали, что независимо от атмосферы полная деструкция β -дикетонатов ТЩМ происходит в один этап (от 150–220°C до 300–350°C). Далее наблюдается догорание органических продуктов, более эффективное в присутствии кислорода, что в итоге приводит к совпадению расчетных и экспериментальных остатков массы.

В разделе 3.2.1 приведены результаты синтеза разнолигандных комплексов на основе фторированных β -дикетонатов ТЩМ и эфира 18-краун-6. Перечень изученных объектов представлен в табл. 30. Хотя в изучаемых системах для калия и рубидия изменение состава продуктов синтеза в зависимости от β -дикетонат-иона или среды маловероятно, для цезия это влияние может проявляться заметно – данные особенности были в полной мере учтены при планировании синтезов.

Раздел 3.2.2 посвящен кристаллохимическому анализу разнолигандных комплексов. Показано, что для РЛК $\{\text{M}(18\text{C}6)(\text{L})\}$ при $\text{L} = \text{CF}_3\text{..CF}_3$ возможны два типа структурной организации, зависящие от катиона ТЩМ. Для $\text{L} = {}^1\text{Bu}\text{..CF}_3$ у всех M формируются линейные цепочки, где островные фрагменты связаны контактами $\text{M}\text{...H/C}$. Поведение рубидия при формировании РЛК демонстрирует выраженное сходство с калием, что проявляется в стабильности стехиометрии 1:1 и идентичности структурных мотивов для обоих типов анионных лигандов. Установлено, что РЛК $\{\text{M}(18\text{C}6)(\text{L})\}$ с линейным цепочечным мотивом упаковки являются структурно родственными и характеризуются выраженной анизотропией теплового расширения вдоль оси роста цепей.

В разделе 3.2.3 приведены результаты определения термических свойств разнолигандных комплексов в интервале 20–720°C. Основная потеря массы всех РЛК происходит в две перекрывающиеся ступени. Ненулевые остатки массы указывают на протекание процессов разложения, которые для некоторых соединений идут параллельно с испарением. Для получения наиболее полной информации о процессах парообразования РЛК, включая определение состава паров, использован эффузионный метод Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы.

Раздел 3.2.4 описывает осаждение молекулярных пленок из комплекса $[\text{K}(18\text{C}6)(\text{CF}_3\text{..CF}_3)]$. В результате получены однородные пленки белого цвета с равномерной по площади подложки толщиной ~8 мкм. Важно отметить, что при ориентации $[\text{h}00]$ пленок половина поверхностных катионов калия доступна для дальнейшей координации посредством характерных контактов «сквозь» полость макроцикла. Упорядоченность поверхности текстурированных молекулярных пленок $[\text{K}(18\text{C}6)(\text{CF}_3\text{..CF}_3)]$ потенциально выше, чем у мусковита. Подобные ионно-молекулярные взаимодействия могут быть использованы для создания молекулярных сенсоров или формирования гибридных и супрамолекулярных структур (включая металлорганические каркасы).

В разделе 3.2.5 приведены результаты по осаждению неорганических пленок методом МOCVD из комплекса $[\text{K}(18\text{C}6)(\text{CF}_3\text{..CF}_3)]$, которые демонстрируют возможность использования РЛК серии $\{\text{M}(18\text{C}6)(\text{L})\}$ на основе фторированных β -дикетонатов ТЩМ в

качестве универсальных MOCVD-прекурсоров для осаждения как фторидных, так и оксидных функциональных пленок.

В Главе 4 (Заключение) и Главе 5 (Выводы) кратко сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых научных журналах (5 – в российских, 2 – в международных), которые входят в перечень ВАК и индексируются в системах цитирования Scopus и Web of Science. Опубликовано тезисы 8 докладов в материалах конференций.

Вопросы и замечания:

1. Поскольку полученные соединения характеризуются интересной топологией, для анализа геометрии координационных полиэдров и оценки влияния термического расширения на кристаллические структуры было бы полезно привлечь программный пакет *ToposPro*.
2. Для кристаллов триклинной сингонии в таблицах П1, П4–П7 указана пространственная группа $P1$, тогда как в описании структур – $P-1$ (например, стр. 96, 97). Связан ли выбор группы $P1$ с реальным отсутствием центра инверсии, или это техническая опечатка?
3. В работе подробно не объяснено, почему для β -дикетонатов с $L = {}^t\text{Bu}\cdot\text{CF}_3$ порядок термической стабильности имеет вид: $\text{M} = \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ (стр. 132). Вероятно, это связано с уменьшением дентатности и ослаблением связей $\text{M}-\text{F}$, но следовало бы обсудить подробнее.
4. В части обзора литературы отмечалось, что некоторые β -дикетонаты калия и рубидия (в т.ч., с $L = \text{CF}_3\cdot\text{CF}_3$ и ${}^t\text{Bu}\cdot\text{CF}_3$, Табл. 10) способны к сублимации и в отсутствие дополнительных лигандов. Однако в данной работе сублимационные тесты оказались неуспешными (выход менее 2%, стр. 136). С чем связано такое расхождение, и проводились ли какие-либо испытания в MOCVD-процессах для однозначного доказательства или опровержения достаточной летучести данных соединений?
5. В работе синтезировано соединение $[\text{Cs}_2(18\text{C}6)_3(\text{CF}_3\cdot\text{CF}_3)_2]$ (**23**). Почему для K^+ и Rb^+ аналогичные «сэндвичевые» структуры не образуются даже при избытке 18C6? Связано ли это только с геометрическим соответствием размера полости и ионного радиуса, или есть и энергетические причины (например, более слабое связывание второго краун-эфира с K^+)?

Сделанные комментарии и вопросы не влияют на значимость полученных диссертантом результатов и ее общую положительную оценку. Все полученные экспериментальные и теоретические данные, приведенные в диссертации, являются новыми, а выводы, сделанные на их основе, не вызывают сомнений.

Диссертационная работа по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, практической значимости полученных результатов является завершённой научно-квалификационной работой и соответствует требованиям п. **9-11, 13, 14** Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции) «О порядке присуждения учёных степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание

учёной степени кандидата наук, тема и содержание работы соответствует паспорту специальности. Научная ценность работы заключается в решении задачи физической химии по созданию летучих комплексов калия, рубидия и цезия и установлению влияния их кристаллического строения на физико-химические свойства в ряду β -дикетонатов калия, рубидия и цезия.

Нет никаких сомнений, что автор диссертации Кочелаков Данил Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

05.06.2026

Официальный оппонент:

Аксенов Сергей Михайлович

доктор химических наук,
главный научный сотрудник,
и.о. заведующего Лабораторией арктической
минералогии и материаловедения
Центра наноматериаловедения
Федерального исследовательского центра
«Кольский научный центр РАН»

Согласен на обработку персональных данных

Контактные данные:

Телефон: +7 (916) 717-90-54

e-mail: aks.crys@gmail.com; s.aksenov@ksc.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

1.4.4. Физическая химия (хим. науки)

Адрес места работы:

184209, Мурманская область, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14

Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН»,

Центр наноматериаловедения, Лаборатория арктической минералогии и материаловедения

ПОДПИСЬ
ПО МЕСТУ РАБОТЫ УДОСТОВЕРЯЮ
Начальник общего отдела
ФНИ КНЦ РАН
05.06.2026