

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Кочелакова Данила Валерьевича на тему «β-дикетонаты калия, рубидия и цезия: строение, термические свойства, получение летучих производных», представленную диссертационному совету 24.1.086.01 при ИНХ СО РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. — Физическая химия .

Координационные соединения металлов с органическими лигандами представляют интерес для современного материаловедения благодаря различным структурно-чувствительным функциональным свойствам — каталитическим, магнитным, люминесцентным, термомеханическим и т. д. Одним из важнейших применений координационных соединений является использование их в качестве исходных веществ — прекурсоров, для получения наноматериалов — наночастиц и тонких пленок. Методы нанесения из газовой фазы MOCVD и ALD требуют от летучих соединений-прекурсоров наличия заметного давления насыщенного пара при умеренных температурах, а также конгруэнтного испарения/сублимации, высокой устойчивости соединения при длительном хранении. Эти требования особенно трудно удовлетворить в случае щелочных элементов K, Rb, Cs. Большие ионные радиусы, высокие и переменные координационные числа приводят к тому, что их координационные соединения имеют полимерную структуру даже с объемными органическими лигандами и не проявляют заметной летучести. Вместе с тем, щелочные металлы входят в состав многих функциональных материалов на основе сложных оксидов и фторидов. В связи с вышесказанным разработка летучих координационных соединений щелочных элементов представляет большой фундаментальный и прикладной интерес. В современной литературе разработаны летучие прекурсоры на основе бета-дикетонатов Li, Na, K и их разнолигандных комплексов, сведения о соединениях тяжелых щелочных металлов крайне ограничены. В связи с этим настоящая работа, направленная на синтез, установление строения и физико-химических свойств бета-дикетонатов тяжелых щелочных металлов, является **актуальной**.

Научная новизна данного исследования заключается в систематическом исследовании влияния катиона и боковых заместителей в бета-дикетонат-анионах на строение и термическую стабильность соединений тяжелых щелочных металлов и выявлении ключевые закономерности в изменении термических свойств.

Работа Кочелакова Д.В. является законченным многоплановым исследованием, включающим в себя детальный анализ современного состояния проблемы, экспериментальные работы по синтезу соединений и комплексному анализу их состава современными физико-химическими методами, выращивание монокристаллов и установление их кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа, исследование термических свойств соединений и обобщение полученных данных для прогнозирования строения и свойств соединений. Необходимо отметить комплексный подход автора к вопросам идентификации полученных комплексов. Для доказательства строения, состава и чистоты полученных соединений использованы ИК-спектроскопия, элементный анализ, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ. Используемый комплекс современных методов обеспечивает **достоверность полученных результатов и обоснованность выводов**.

Диссертация состоит из Введения, Обзора литературы, Экспериментальной части,

Результатов и обсуждения, Заключение, Выводов, Списка литературы и Приложения. Подробный обзор литературы, основанный на 124 источниках, рассматривает методы синтеза, строение и термические свойства бета-дикетонатов щелочных металлов, на основании этих данных обоснован выбор объектов исследования. В экспериментальной части содержится подробное описание методик синтеза и приведены результаты физико-химического анализа соединений. В главе «результаты и обсуждение» обсуждаются детали синтеза соединений, приведено описание их кристаллических структур, представлены результаты исследования их поведения при нагревании по данным термогравиметрии и масс-спектрометрии, а также результаты использования соединений для получения тонких пленок.

В заключении и выводах сформулированы основные результаты, полученные в работе. **Общее содержание диссертационной работы и все основные выводы в полной мере представлены в автореферате.** Приложение содержит кристаллографические данные, результаты химического и физико-химического анализа полученных соединений, порошковые рентгенограммы и ИК-спектры соединений.

Диссертанту удалось получить большой объем систематических результатов и полностью достичь цели, поставленной в работе.

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако необходимо обозначить некоторые вопросы, пожелания и неточности, встречающиеся в работе:

1. Для описания координационного окружения ионов ЩЭ в диссертации использован подход Continuous Shape Measurement, на основании которого определяется ближайший идеализированный координационный полиэдр с выбранным для анализа числом вершин. При этом для щелочных элементов, в силу ионного характера связей, типичен большой диапазон межатомных расстояний  $M - X$  и сильное искажение координационного окружения, что затрудняет определение координационного числа и делает неоднозначным выбор идеализированного полиэдра.

В тексте диссертации автор лишь приводит названия выбранных топологий, например «*Полиэдры  $K1$ ,  $K2$  и  $K3$  представляют собой тригональный додекаэдр ( $TDD-8$ ), но для  $K3$  также возможна квадратная антипризма ( $SAPR-8$ )*» без указания значений метрик искажения — как для выбранных, так и для альтернативных полиэдров.

Насколько значимо выделялся выбранный идеализированный полиэдр от остальных по метрике CShM? Какие критерии включения контакта  $M - X$  в расчет координационного окружения использовали?

2. Анализ координационных соединений проведен совокупностью физико-химических методов — рентгеноструктурного анализа монокристаллов, рентгеновской дифракции поликристаллов, элементного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и ЯМР-спектроскопии (для соединений **9-11**). Вместе с тем рентгенограммы поликристаллических образцов, зарегистрированные при комнатной температуре, для ряда соединений демонстрируют отличия от рентгенограмм, рассчитанных по данным низкотемпературного структурного анализа (например: Рис. П-2  $\{Rb(CF_3..CF_3)\}_\infty$  (а),  $\{K(H_2O)(C_4H_3S..CF_3)\}_\infty$  (д),  $\{Cs(Me..C_3F_7)\}_\infty$  (м); Рис. П-7:  $[Cs_2(18C_6)3(CF_3..CF_3)_2]$ ).

В тексте диссертации автор ограничивается визуальным сопоставлением теоретической и экспериментальной рентгенограмм без количественного описания. Индексирование рентгенограмм и полнопрофильное уточнение методом Ритвельда позволили бы получить параметры кристаллической структуры при комнатной температуре и однозначно

подтвердить соответствие поликристаллического образца и монокристалла с учетом теплового расширения и эффектов преимущественной ориентации.

3. Для соединений, кристаллизующихся в нецентросимметричных группах (например, соединение **3** пр. гр.  $R_{32}C_2$  и соединение **12** пр. гр.  $F_{222}$ ) в тексте диссертации (Таблица П1) не приведены значения параметра Флэка. На основании каких критериев были выбраны нецентросимметричные группы? Были ли исследованные монокристаллы энантиомерно чистыми или имело место инверсионное (рацемическое) двойникование? Как была установлена абсолютная структура?

4. Для исследования молекулярной пленки, полученной из соединения  $K(CF_3...CF_3)$  ( $18C6$ ) использовали геометрию 2D GIXRD на монокристалльном дифрактометре, что является оригинальным приемом. В экспериментальной части дано следующее описание эксперимента (стр. 82) «... обломок подложки с пленкой (линейный размер  $\sim 0.1$  мм) был закреплен на держателе ... и выставлен почти перпендикулярно Мо-источнику рентгеновского излучения, что обеспечивало полную засветку образца.» Если плоскость подложки была перпендикулярна пучку, то такая геометрия съемки не может называться GIXRD (Grazing Incidence = скользящее падение). Схема дифракционного эксперимента позволила бы объяснить наблюдаемый эффект, но она в тексте диссертации отсутствует.

5. Анализ теплового расширения  $[K(18C6)(CF_3..CF_3)]$  и  $[Rb(18C6)(CF_3..CF_3)]$  проведен по данным исследования монокристаллов в интервале температур 100-400К с шагом 50К. При этом в обоих случаях температурные зависимости демонстрируют ярко выраженный нелинейный характер: наблюдается увеличение наклона графиков (рост коэффициента теплового расширения) при температурах выше 200–250 К, что может свидетельствовать о смене механизма теплового расширения. Для лигандов, содержащих  $CF_3$ -группы, при этих температурах характерно «размораживание». Анализировали ли структурные изменения в лигандах, например появление разупорядочения  $CF_3$ -групп?

6. На с.166 диссертации описаны результаты исследования пленок, полученных из  $[K(18C6)(CF_3..CF_3)]$  методом MOCVD. Автор отмечает:

*«По данным РФА, плёнки... состоят из фаз  $KF$ ,  $K_2SiF_6$  и  $K_3SiF_7$ . Полуколичественный анализ, выполненный методом корундовых чисел, указывает на их равное массовое соотношение.»* При толщине пленки 2 мкм из-за глубокого проникновения рентгеновского пучка сквозь пленку в подложку происходит систематическое уменьшение рассеивающего объема, и как результат можно ожидать искусственного занижения интенсивности рефлексов на больших углах  $2\theta$  в 2-3 раза. Проводилась ли коррекция интенсивности пиков на рентгенограмме пленок на конечную толщину пленки?

Высказанные замечания носят частный характер и не влияют на общее положительное впечатление о работе. В целом диссертация, выполненная Кочелаковым Д.В., изложена и оформлена на высоком профессиональном уровне. Работа заслуживает высокой оценки как большое и систематическое экспериментальное исследование. Автореферат и публикации (7 статей в рецензируемых отечественных и международных журналах, 8 тезисов докладов) достаточно полно отражают основные положения диссертации.

Диссертация Кочелакова Д.В. является завершенным научным исследованием, по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям **9-11, 13, 14** «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г (в действующей редакции), в работе разработаны методики синтеза и подробно исследован

класс бета-дикетонатов тяжелых щелочных металлов и их разнолигандных производных (23 соединения), получены данные о кристаллическом строении соединений (расшифровано 29 кристаллических структур), определены значения энтальпии сублимации ряда соединений, разработаны условия применения соединений для нанесения тонких пленок. Таким образом, в рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи выявления взаимосвязи «структура-свойство» для бета-дикетонатов калия, рубидия и цезия, и разработки летучих комплексов на их основе, имеющей значение для развития физической химии.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в паспорте специальности и в области исследования в п. 1., п. 2., п. 9. и п. 12., а ее автор Кочелаков Д.В. **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Согласен на обработку персональных данных

Официальный оппонент,  
старший научный сотрудник  
кафедры неорганической химии  
химического факультета  
Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова  
кандидат химических наук

Цымбаренко Д.М.

Дата « 04 » июля 2026 г.

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1  
МГУ, химический факультет  
Адрес электронной почты: [tsymbarenko@inorg.chem.msu.ru](mailto:tsymbarenko@inorg.chem.msu.ru)  
тел.: 8 (495)939-14-92,

Подпись Цымбаренко Д.М. заверяю:

И.О. Декана химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова  
д.х.н., профессор РАН



Карлов С.С.