

## УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУ Науки Института  
неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения РАН (ИНХ СО РАН)  
чл.-к. РАН \_\_\_\_\_ В.П. Федин

«20 ноября» 2014 г.

## ОТЗЫВ

### ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**ФГБУ науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН**

о диссертационной работе **Шакировой Юлии Равиленны**

«Гомо- и гетерометаллические люминесцентные комплексы металлов подгруппы меди: синтез и исследование фотофизических свойств», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа Ю.Р. Шакировой посвящена направленному синтезу, идентификации и физико-химическому исследованию полиядерных гомо- и гетерометаллических комплексов золота(I), имеющих трехмерную структуру. Разработка методов синтеза трехмерных каркасных структур представляет интерес как для развития синтетических методов координационной химии, так и в связи с потенциальными возможностями практического применения этих соединений. Выбранное автором направление – использование для получения трехмерных каркасных комплексов в качестве структурообразующих элементов полифосфинов – является весьма перспективным в связи с широкими возможностями функционализации и относительной доступностью фосфиновых лигандов, однако исследования в этой области немногочисленны. Недостаточно разработанным направлением является также использование металлических кластеров в качестве координирующих центров. Выбор для исследования полиядерных комплексов золота(I) обусловлен тем, что его комплексы с фосфиновыми лигандами являются хорошими строительными блоками для создания трехмерных каркасных соединений. Все вышесказанное свидетельствует о том, что диссертационная работа Ю.Р. Шакировой является актуальной и современной.

Материалы диссертационной работы Ю.Р. Шакировой изложены на 181 странице. Диссертация состоит из 4 глав – введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, приложения (27 страниц), содержит 71 рисунок, 11 схем и 9 таблиц. Список литературы включает 150 наименований. Во

введении автором сформулированы актуальность выбранного научного направления, цель исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В литературном обзоре достаточно полно и подробно рассмотрены имеющиеся в литературе методы синтеза гомо- и гетерометаллических комплексов золота(I) на основе мостиковых гетероатомов и фосфиновых лигандов, синтез гомо- и гетерометаллических фосфин-алкинильных комплексов золота(I), получение гетерометаллических Au(I)–Cu(I) и Au(I)–Ag(I) комплексов на основе мостиковых гетероатомов и фосфиновых лигандов. Автором подробно рассмотрены также структурные особенности и фотофизические свойства описываемых комплексов. На основании анализа литературных данных сделаны выводы о факторах, которые определяют состав синтезируемых соединений, а также способствуют стабилизации их структуры. В обзоре литературы хорошо рассмотрено явление ауروفильности, введенное Шмидбауэром. Вероятно, имело смысл добавить одну-две ссылки на ранние работы академика А.Н. Несмеянова, где впервые были получены комплексы золота с короткими расстояниями Au...Au, например, золотой оксоний.

Завершая обзор литературы, диссертант указывает на то, что, несмотря на большое число опубликованных работ, посвященных синтезу и исследованию гомо- и гетерометаллических комплексов золота(I) на основе мостиковых гетероатомов и фосфиновых лигандов, а также фосфин-алкинильных комплексов, в этой области имеется ряд перспективных направлений. Сделан вывод, что одним из таких направлений является синтез каркасных соединений на основе жестких лигандов, обладающих заданными геометрическими параметрами.

Таким образом, из проведенного анализа литературных данных вытекает формулировка цели исследования – разработка методов направленного синтеза гомо- и гетерометаллических комплексов золота(I) с фосфиновыми лигандами для получения двух классов каркасных соединений, состоящих из Au<sub>3</sub>-кластерных координирующих металлоцентров и стабилизирующих би- и тридентантных лигандов.

В результате проведенного исследования автором разработаны методики синтеза 7 новых полиядерных комплексов золота(I) с ди- и трифосфинами и 24 гетерометаллических фосфин-алкинильных Au(I)–Cu(I) комплексов каркасной архитектуры. Следует отметить, что методики получения комплексов приведены с достаточной полнотой, подробно описаны все этапы синтеза, что позволит их воспроизвести. Для выделенных твердых фаз приведены данные элементного анализа и выход соединений. Следует отметить, что, несмотря на сложность полученных комплексов, данные элементного анализа надежно подтверждают их состав. Для характеристики и исследования соединений был использован целый ряд современных физико-химических методов: полиядерная ЯМР-спектроскопия, ESI масс-спектрометрия высокого разрешения, ИК-спектроскопия, РФА, для подтверждения предлагаемой интерпретации фотофизических данных проведены



квантово-химические расчеты. Молекулярные и кристаллические структуры 13 соединений определены методом РСА. Применение всей совокупности данных методов позволило диссертанту сделать достоверные выводы о составе, индивидуальности и строении синтезированных соединений.

Для гомометаллических комплексов золота(I), имеющих строение молекулярного контейнера, была исследована способность к взаимодействию гость – хозяин с рядом небольших анионов и нейтральных молекул. Было найдено, что эти соединения вступают во взаимодействие «гость – хозяин» с молекулами сероуглерода. На основании данных об изменении люминесцентных свойств после включения молекул (ионов) гостя можно предполагать, что такие соединения могут быть использованы для создания сенсоров. Возможным важным направлением таких работ может быть переход от молекулярных контейнеров к трехмерным координационным пористым материалам.

Для всей синтезированной серии гомо- и гетерометаллических соединений золота(I) исследованы фотофизические свойства в твердой фазе и в растворе. Определены параметры люминесценции: спектры испускания, времена жизни возбужденных состояний, квантовые выходы люминесценции. Автором обнаружено, что заметную люминесценцию проявляют лишь те гомометаллические комплексы, в которых кластерообразующими  $\mu_3$ -мостиковыми лигандами являются сульфид-ионы. В то же время в большинстве гетерометаллических фосфин-алкинильных Au(I)-Cu(I) комплексов проявляется умеренная эмиссия в растворе и твердой фазе. Для некоторых гетерометаллических соединений обнаружена способность изменять положение максимума эмиссии в твердой фазе под воздействием паров растворителей. Автором сделан вывод, что это явление, названное вапохромизмом, проявляется вследствие образования кристаллической фазы при поглощении паров растворителя аморфной фазой комплекса. Хромотропные явления, в частности, фото-, термо-, сольватохромизм всегда вызывают повышенный интерес исследователей как с теоретической, так и с практической точек зрения. На наш взгляд, наблюдаемое явление, названное авторами вапохромизмом, можно отнести к частному случаю сольватохромизма.

Замечания и пожелания к работе:

1. На наш взгляд, название работы является слишком общим. Поскольку в работе синтезированы и исследованы соединения только двух металлов – золота(I) и меди(I) – было бы правильнее именно это и отразить в названии.
2. Несколько небрежно оформлен список литературы. В ссылке 150 отсутствуют название журнала, год, том и страницы. Сокращения названий ряда журналов приведены в различных формах.

Высказанные замечания не имеют принципиального характера и не влияют на общую оценку работы. Диссертационная работа Ю.Р. Шакировой содержит большой

экспериментальный материал, который имеет теоретическую и практическую значимость. Все выводы диссертации достаточно обоснованы. При выполнении диссертационной работы Ю.Р. Шакировой проявила разностороннюю научную эрудицию. Диссертация хорошо оформлена, текст содержит мало опечаток и легко читается. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Работа хорошо апробирована. Материалы диссертации изложены в четырех статьях, имеющих высокий импакт-фактор, сделаны девять докладов на российских и международных конференциях.

Таким образом, диссертационная работа Ю.Р. Шакировой является завершенным исследованием, выполненным на высоком профессиональном уровне. По своей актуальности и достоверности результатов обсуждаемое исследование отвечает всем требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а его автор, Юлия Равиловна Шакирова, несомненно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа обсуждена и рекомендована к защите на семинаре отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН 21.11.14 г., протокол № 155.

Г.н.с. лаборатории синтеза комплексных  
соединений ИНХ СО РАН  
д.х.н., профессор

Лавренова Людмила Георгиевна

Подпись заверяю:  
Ученый секретарь д.х.н.

Герасько Ольга Анатольевна