

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации **Шакировой Юлии Равиленовны** «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.

В диссертационной работе Шакировой Ю.Р. разработаны методы направленного синтеза новых семейств гомо- и гетерометаллических комплексов одновалентного золота, характерной чертой которых являются ауروفильные взаимодействия между атомами элементов 11й группы. Для полученных соединений установлено кристаллическое строение и исследованы фотофизические свойства и особенности взаимодействия гость-хозяин. Диссертант успешно применила разработанные ей синтетические методы для получения трех десятков новых кластерных соединений, доказав тем самым справедливость предложенного подхода к их синтезу. Она исследовала строение новых соединений и установила принципиальное соответствие их структур в растворе и твердой фазе. Ей удалось связать электронное строение новых соединений с проявляемыми ими фотофизическими свойствами, а для гомометаллических комплексов обнаружить образование супрамолекулярных комплексов с сероуглеродом. Для решения поставленной задачи автор использовала подходы неорганической, физической, координационной и супрамолекулярной химии. Исходя из поставленных и решенных задач и примененных подходов и методов, можно утверждать, что исследование Шакировой Ю.Р. актуально, отличается новизной, междисциплинарно и выполнено на высоком современном уровне. Не вызывает сомнения также и качество и достоверность полученных результатов, поскольку практически все выводы сделаны на основании применения целого набора современных методик, включающих рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, спектроскопию ЯМР, абсорбционную спектроскопию, квантовомеханические расчеты и другие методы.

Диссертация Шакировой Ю.Р. построена по классическому типу. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списков сокращений и цитируемой литературы (150 ссылок) и приложения (6 разделов). Общий объем диссертации составил 181 страницу, включая 28 страниц приложения, она сопровождается 11 схемами, 9 таблицами и иллюстрирована 71 рисунком. Во введении автором обоснована актуальность работы, выбор объектов исследования и сформулированы цели работы. Обзор литературы посвящен общим представлениям об ауروفильных и, в целом, о металлофильных взаимодействиях и их роли в формировании кластеров металлов 11й группы, особенностям синтеза, строения и свойств кластеров одновалентного золота с фосфиновыми лигандами, а также особенностям золото-медных и золото-серебряных гетерометаллических соединений с фосфин-алкинильными лигандами. На основании выводов из литературного обзора определена задача настоящего исследования как разработка методов направленного синтеза двух семейств соединений на основе кластерного металлоостова  $Au_3$  с различными лигандами и исследование их фотофизических свойств. Во второй главе автор приводит методы исследований и подробно излагает методики синтеза всех новых соединений, полученных в настоящей работе.

Обсуждению результатов посвящена третья глава диссертации, где обсуждаемые результаты логично сгруппированы соответственно природе новых соединений. В разделе 3.1 реализована оригинальная схема синтеза, позволяющая получать кластерные соединения золота с использованием сульфидных и нитридных лигандов в качестве структурообразующих фрагментов и ароматических дифосфинов и трифосфинов в качестве линкеров. Структурные исследования в растворе и твердой фазе показали, что полученные 7 комплексов соответствуют ожидаемой модели строения. Установлено, что синтезированные автором соединения могут служить рецепторами для различных нейтральных и анионных субстратов небольшого размера. В частности, показано образование супрамолекулярного комплекса с сероуглеродом, сопровождаемое изменением окраски, что может быть

использовано при создании сенсора на  $CS_2$ . Раздел 3.2 посвящен фосфин-алкинильным гетерометаллическим кластерам Au(I)-Cu(I) – синтезу, установлению строения и исследованию фотофизических свойств. Очевидно, что гетерометаллические комплексы вызвали большой интерес диссертанта ввиду проявляемых ими люминесцентных свойств. Используя трис(дифенилфосфино)метан в качестве темплата и набор моно-, бис- и трисалкинильных лигандов, автор получила 24 новых соединения, содержащих кластерный металлоостов  $Au_3$ , связанный триподным фосфином, и дополнительный атом меди, который в большинстве комплексов присоединен к металлоостову металлофильной связью. Исследование электронной структуры и люминесцентных свойств позволило установить и объяснить зависимость фотофизических свойств от донорной способности функциональных групп в алкинильных лигандах. Наконец, для некоторых гетерометаллических комплексов (соединения **24**, **25** и **26**) обнаружена способность изменять спектр люминесценции под действием паров растворителя (вапохромизм). Для комплексов **25** и **26** обнаружено ранее неизвестное проявление вапохромизма, связанное с фазовым переходом в твердом теле под действием паров растворителя, что, по сути дела, означает изменение фотофизических параметров под действием межмолекулярных сил, обеспечивающих формирование супрамолекулярного ансамбля.

Диссертационная работа Шакировой Юлии Равилевны поражает количеством новой, весьма интересной научной информации, имеющей практическое значение, а также оригинальностью подходов. В частности, предложенная стратегия синтеза новых гомо- и гетерометаллических кластеров и, главное, несомненный успех этой стратегии придают работе особое значение. Несмотря на общее высокое качество выполнения работы, по диссертации имеются замечания.

1. Автором проведены квантовомеханические расчеты в рамках теории функционала плотности, из которых сделаны выводы о влиянии природы заместителей на люминесцентные свойства соединений. Одновременно у автора была возможность сделать вывод об особенностях связи Au-Au и Au-Cu в

исследованных соединениях, тем более что Cu(I) вносит большой вклад в НОМО, тогда как в LUMO есть подмешивание состояний Au(I). Учитывая, что металлофильная связь есть взаимодействие  $d^{10}$  оболочек, интересно было бы узнать, есть ли существенное отличие в особенностях связи Cu-Au в соединениях **13** и **10**, которые отличаются расстояниями между атомами меди и золота ( $d = 2.84 \text{ \AA}$  и  $d = 3.18 \text{ \AA}$  соответственно).

2. Вызывает сомнение интерпретация данных определения строения фосфин-трисалкинильных комплексов золота-меди **30** и **31**. Для соединения **30** установлена кристаллическая структура, однако, представленные результаты ее определения вызывают большие сомнения. Из таблицы П1 приложения видно, что в химическую формулу соединения, определенную по данным РСА, входит бор, который не обнаружен химическим анализом продукта. Кроме того, качество определения структуры весьма низкое. На это указывают значения R-факторов 15.9% для рефлексов с  $I > 2\sigma$  и 21.8% для всех рефлексов, которые слишком велики даже для огромной элементарной ячейки объемом около 117 тыс.  $\text{\AA}^3$ . Наконец, интерпретация спектра ЯМР на ядрах  $^{31}\text{P}$  вызывает сомнения относительно эквивалентности атомов фосфора в растворе, поскольку наблюдаются две резонансные линии вблизи 40 ppm, относящиеся к атомам фосфора фосфиновых лигандов. Интересно, что в спектре соединения **31** второй линии нет, поэтому возникает вопрос, верно ли утверждение об одинаковом строении кластерной части комплексов **30** и **31**, состав которых отличается только природой внешнесферного аниона.

3. В таблице П1 приложения для соединения **1** не указаны сингония, пространственная группа, неверно указана формула и отсутствует число независимых рефлексов, при том, что величина  $R(\text{int})$  равна нулю (!).

Все замечания носят частный характер и не затрагивают выносимых на защиту положений.

В целом, актуальность, новизна, объем материала, достоверность результатов и качество их обсуждения не оставляют сомнения в том, что представленная Шакировой Ю.Р. работа соответствует требованиям,

предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее содержание соответствует специальности 02.00.01 – неорганическая химия. По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей и тезисы 7 докладов. Текст автореферата полностью соответствует материалам диссертации. Следует заключить, что Шакирова Юлия Равилевна заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

С результатами диссертационной работы Шакировой Ю.Р. следует ознакомить химические факультеты МГУ, Уральского, Южного федерального, Казанского (Приволжского) федерального и Нижегородского университетов, ИОНХ РАН, ИНХ СО РАН и другие организации.

Официальный оппонент  
доктор химических наук  
зав. кафедрой неорганической химии

А.В. Шевельков

Декан химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова  
академик

В.В. Лунин