

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Шакировой Юлии Равиленовны

**“Гомо- и гетерометаллические люминесцентные комплексы металлов под-
группы меди: синтез и исследование фотофизических свойств ”,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.01 - Неорганическая химия

В настоящее время методология направленного синтеза трехмерных каркасных координационных соединений d-элементов заняла одно из лидирующих направлений в развитии металлоорганической химии. Совершенно очевидно, что уже сегодня это направление эффективно обеспечивает прогресс не только в прикладных аспектах координационной химии, но и в более глубоком теоретическом понимании природы многих спектральных, фото- и электрохимических явлений. Такие соединения уже в ближайшем будущем могут войти в число промышленно используемых материалов для создания сенсоров, молекулярных реакторов, контейнеров для стабилизации «гостевых» молекул и др. устройств.

Это позволяет сделать однозначное заключение о том, что тема кандидатской диссертации Ю.Р.Шакировой, являются, безусловно, **актуальной**.

Об актуальности и значимости диссертационной работы Ю.Р.Шакировой свидетельствует и ее поддержка таким престижным научным фондом как – Российский Фонд Фундаментальных Исследований (гранты 11-03-92010 ННС_a, 11-03-00541-а и 11-03-00974-а.)

Основная цель работы Ю.Р.Шакировой связана с получением нового класса гомо- и гетерометаллических ди- и трифосфиновых комплексов золота(I) с программируемой пространственной структурой на основе ди- и трифосфинов, обладающих заданными геометрическими параметрами. Последнее исчерпывающе обосновывает четкость поставленной цели, выбор объектов и методов исследования.

Несомненны как **значимость** темы диссертационной работы Ю.Р.Шакировой, посвященной направленному синтезу трехмерных каркасных координационных соединений, так и **новизна** выбора объектов исследования – ди- и трифосфиновых трехмерных каркасных комплексов золота(I).

Диссертационная работа Ю.Р.Шакировой прекрасно оформлена, четко, строго и логично изложена на 154 страницах машинописного текста. Особо следует отметить, что чтению работы очень помогают выполненные в цвете рисунки и схемы.

Диссертация состоит из краткого введения (стр.6-7), трех разделов, посвященных: обзору литературы (стр. 12-53), экспериментальной части (стр. 54-72), результатов и их обсуждения (стр. 73-136), а также заключения (стр. 137-138), в котором приведены основные результаты и выводы, списка сокращений (стр.139-140), списка использованной литературы – 150 наименований (стр. 141-154) и приложений (стр.155-181).

В главе, посвященной обзору литературы, представлен анализ теоретических и экспериментальных работ, выполненных в области химии гомо- и гетерометаллических комплексов золота(I) и гетерометаллических фосфин-алкинильных комплексов Au(I)-Cu(I), Au(I)-Ag(I). Анализ литературных данных позволил автору, помимо освещения современного состояния исследований в избранной им области, обосновать выбор и новизну объектов своего исследования, а также, по сути, определил экспериментальные методы изучения образующихся соединений и описания их фотофизических свойств.

Среди наиболее **значимых научных результатов работы** Ю.Р.Шакировой, отвечающих основной цели диссертации следует указать:

- разработаны методы направленного синтеза гомометаллических каркасных комплексов золота(I) на основе кластеробразующих лигандов S^{2-} , $(tBuN)^{2-}$ и темплатных стерически жестких полифосфинов;
- разработаны методы направленного синтеза гетерометаллических Au(I)-Cu(I) комплексов на основе трис(дифенилфосфино)метана и терминальных ацетиленов;
- для гомометаллических соединений найдена способность вступать во взаимодействия по типу «гость-хозяин» с малыми молекулами;
- для гетерометаллических соединений установлена зависимость фотофизических свойств от природы заместителей в алкинильных лигандах;
- для ряда соединений исследована способность изменять положение максимума эмиссии в твердой фазе под воздействием паров растворителей;

- показано, что гомометаллические комплексы, способные формировать системы «хозяин-гость», могут быть использованы в качестве сенсоров на присутствие малых молекул в растворе, а некоторые из них потенциально могут быть использованы в качестве люминесцентных лазерных красителей;

Необходимо особо подчеркнуть, что Ю.Р.Шакировой выполнено сложное, тонкое и кропотливое исследование, требующее не только аккуратности и высокой степени внимательности, но и высокого уровня профессиональной подготовки в области синтеза металлорганических гомометаллических комплексов золота и гетерометаллических комплексов золота и меди, а также исследований их фотофизических свойств.

Достоверность экспериментальных результатов полностью обоснована согласованностью данных, полученных с применением ряда современных методов исследований, таких как: $1D^1H$, ^{31}P ЯМР и 1H - 1H COSY спектроскопии, рентгеноструктурный анализ, спектрофлуориметрия, квантово-химические расчеты, ESI масс-спектрометрии высокого разрешения.

В целом, все основные, полученные Ю.Р.Шакировой экспериментальные данные выглядят убедительно, а следствия, вытекающие из них, хорошо обоснованы. Результаты работы, несомненно, расширяют современные представления о строении, специфике и условиях формирования олигомерных и полимерных металлорганических соединений и вносят существенный вклад в развитие как теоретической, так и прикладной химии координационных соединений d-элементов.

Выводы, сделанные автором на основании результатов исследования, подкреплены их высококвалифицированным анализом. Поэтому обоснованность выводов сомнений не вызывает.

Текст диссертационной работы тщательно отредактирован автором и содержит мало опечаток и стилистических огрехов. Однако и в тексте диссертации и в тексте автореферата встречаются с моей точки зрения неудачные выражения, например, в автореферате: «...комплексы, **демонстрирующие** высокие квантовые выходы...»(стр.4), «Во введении **демонстрируется** актуальность...» (стр.5), «Протоны центральных фрагментов ...**демонстрируют** в этом случае ...» (стр.7), «Соединения **17-26.... демонстрируют** желто-оранжевую эмиссию...» (стр.13), «Спек-

тры ...соединений **30-31 демонстрируют** несколько максимумов» (стр.15), «Для люминесцирующих соединений **зарегистрированы** электронные спектры» (стр.16; основные результаты, п.3); в тексте диссертации слово «**демонстрируют**» можно найти на стр. 8, 28, 29, 41, 42,...,90, 106, 111, 130 и т.д., «В ЭСИ⁺ масс-спектре **4 был зарегистрирован** доминирующий сигнал...» (стр.84), «Для комплексов **5 – 7 были зарегистрированы** электронные спектры...»(стр.90) и далее.

Из замечаний следует отметить, что квантово-химические DFT расчеты всегда желательно подтверждать численными данными. Хотя бы столь же кратко, как это сделано на стр.112 -115. На стр.111-120 часто более скупо отмечается только качественная констатация типа «...что было подтверждено квантово-химическими TD-DFT расчетами» или «Таким образом, полученные фотофизические данные и квантово-химические расчеты показывают, что наблюдаемая длинноволновая фосфоресценция является в основном металл-центрированной триплетной эмиссией, обусловленной переходами внутри гетерометаллического алкинильного кластера». Разделы не принято заканчивать рисунками или схемами, как это сделано на стр. 78, 89, 99, 102, 106 или 110.

Сильное впечатление производит личный вклад диссертанта, заключающийся «...в ... постановке задач, ... интерпретации данных физико-химических методов анализа, интерпретации фотофизических свойств полученных соединений...». Иногда бывает целесообразно, чтобы интерпретацию данных выполняли бы специалисты, а постановку задач осуществлял бы научный руководитель.

Сделанные замечания носят исключительно редакционный характер и ни в коей мере не связаны с сутью рецензируемой работы и не умаляют ее достоинств и научной значимости.

Суммируя, можно заключить, что диссертационная работа Ю.Р.Шакировой представляет собой научно-квалификационную работу, выполненную на современном научном уровне и имеющую существенное значение в области химии металлоорганических соединений d-элементов. Представленное в диссертации содержание работы соответствует автореферату и публикациям. Научная и практическая значимость работы не вызывают сомнения. По актуальности решаемых задач, совокупности использованных методов исследования и уровню обсуждения результатов она полностью соответствует критериям, установленным Положением о

порядке присуждения ученых степеней, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 30.07.2014), а ее автор **Юлия Равилевна Шакирова**, несомненно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заведующий кафедрой неорганической химии
Санкт-Петербургского государственного
технологического института (технического
университета), д.х.н., проф.
03.12.2014



А.Н.Беляев

