

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Юлии Николаевны Тойкка на тему: «Синтез и структурные особенности моно и олигоядерных комплексов меди(I) и (II) с N-донорными лигандами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

**Актуальность.** В рамках проблем, относящихся к координационной химии, наибольшее внимание исследователей привлекают комплексные соединения 4d-и 5d-элементов. Это связано, прежде всего, с чрезвычайно широким набором физико-химических характеристик, используемых в катализе, в фотоэлектронике, в оптике. Однако те же свойства, иногда еще более разнообразные присущи комплексным соединениям меди в разных валентных состояниях. При этом медь весьма перспективна в силу ее широкой распространенности, относительно малой токсичности и далеко не в последнюю очередь с ее дешевизной. Одним из наиболее интересных направлений в химии комплексов меди являются кластерные соединения меди(II) и, на удивление, меди(I). Кластеры на основе меди(I) уже находят применение для создания новых материалов с фото-, термо- и электролюминесцентными, а также сорбционными и сенсорными свойствами. Однако количество таких соединений сравнительно невелико.

В последнее время в координационной химии большое внимание уделяется слабым нековалентным взаимодействиям. Изучение их роли в реализации различных физико-химических свойств, в частности в получении кристаллосольватов, чему в значительной мере посвящена данная работа, несомненно, является актуальным.

**Научная новизна.** В работе впервые синтезирован и охарактеризован обширный ряд комплексных соединений меди (I) и меди (II) с диаккилцианамидными лигандами и получены ранее неизвестные сокристаллизаты с ароматическими молекулами. Возможность их образования подтверждена теоретически. Исследованы фотофизические свойства вновь полученных соединений.

**Практическая значимость.** Установленные закономерности образования и строения ряда комплексов меди открывают возможности направленного синтеза новых соединений с заданными физико-химическими характеристиками. При этом некоторые из полученных соединений представляют собой супрамолекулярные структуры, которые могут быть использованы в кристаллохимическом дизайне функциональных материалов.

**Объем диссертации и достоверность полученных результатов.** Диссертация написана на 104 страницах, что немного. Однако она включает в себя очень большой объем работ по синтезу новых соединений. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием

широкого ряда физико-химических методов – одним из которых является рентгеноструктурный анализ, для которого получались монокристаллы, что требует в каждом случае применения сложных и трудоемких методик. Для дальнейшей характеристики применялись атомно адсорбционная и эмиссионная спектроскопия, термогравиметрический анализ, целый ряд оптических методов. Результаты подтверждаются теоретическими расчетами, выполненными на вполне современном уровне.

Основные результаты работы были доложены на четырех всероссийских научных конференциях и опубликованы в виде трех статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендуемых ВАК РФ и индексируемых базами данных Scopus и Web of Science.

Работе предшествует подробный обзор литературы, исчерпывающе обосновывающий выбор целей исследования, суммированный в главе 2. Особое внимание уделено супрамолекулярным структурам и их связи с нековалентными слабыми взаимодействиями. При этом к несомненным достижениям работы следует отнести анализ энергетики нековалентных взаимодействий, приведенный в литобзоре. Основная часть работы изложена в главе 3, посвященной синтезу, характеристике объектов исследования, изучению их фотофизических свойств и, на основе полученных данных выявлению определенных закономерностей в рамках общей для неорганической химии взаимосвязи «синтез↔строение↔свойства».

В ходе исследования тетраядерных кластеров меди (II) с диалкиламидами обнаружено существенное влияние растворителя-осадителя на состав и строение получаемых кластеров с  $\text{NCNMe}_2$  и их сокристаллизатов, что получило адекватное объяснение в рамках обнаруженных нековалентных взаимодействий, которые достаточно подробно описаны и подтверждены теоретическими расчетами.

Как логичное продолжение исследований, проводимых на кафедре ФОХ, выглядит изложенное во второй части диссертации изучение влияния галогенидов меди на реакцию конденсации сахарина с диалкилцианамидами и влияние сахарина на образование полиядерных кластеров меди (II). Обнаружено интересное явление образования моноядерных кластеров при использовании воды и спиртов в качестве растворителя, получившее логичное объяснение за счет образования водородных связей. При этом в ТГФ в качестве растворителя получен биядерный кластер.

В работе получен ряд т.н. кубановых кластеров из четырех атомов меди (I), что само по себе интересно, поскольку при полном отсутствии у меди(I) неспаренных электронов не совсем понятно, за счет чего образуется связь металл-металл. Но факт образования таковой убедительно доказывается данными РСА. Получены интересные данные для по оптическим и люминесцентным свойствам сокристаллизатов, содержащих галогензамещенные перфторарены. Сделан вывод о том, что нековалентные

взаимодействия в кристаллических структурах определяются выбором диалкилцианамидного лиганда.

### **Замечания по работе.**

1. Работа оформлена несколько нетрадиционным способом – экспериментальная часть, наглядно демонстрирующая объем проведенной работы, вынесена в самый конец, что затрудняет ее прочтение в интернете. При этом в описании экспериментальных методов отсутствует оценка возможных погрешностей методов анализа состава вещества.
2. В недостаточной мере проанализированы причины влияния растворителя на продукты реакции при получении различных комплексов меди с диалкилцианамидными лигандами и сахарином.
3. В работе постоянно сравниваются Ван-дер-Ваальсовы радиусы элементов в качестве критерия образования нековалентных связей. Следовало бы более подробно обосновать этот критерий, поскольку в реальных фрагментах молекул и в соединениях радиусы атомов неизбежно уменьшаются или увеличиваются в силу валентного состояния соответствующих элементов.
4. Подписи к рисункам не всегда дают исчерпывающую информацию об их содержании. Например, на рисунке 42 отсутствует отнесение кривых, обозначенных на поле рисунка как 1,...5.
5. Стр. 57. При обсуждении водородных связей в сокристаллизатах кластеров меди(I) с донорами ГС фтор характеризуется как наиболее электроотрицательный элемент. Дело в том, что мы имеем дело уже с восстановленным атомом фтора и известные водородные связи в HF являются следствием того, что атомы фтора имеют наименьший размер среди галогенов, в связи с чем охотно поставляют свою электронную пару для образования водородной связи. Кстати и энергия такой связи кратно больше чем связи галоген-галоген даже в случае иода.
6. Имея дело с комплексами меди, не оценимую информацию о состоянии атомов меди и межатомных взаимодействиях в комплексе могло бы дать применение метода магнитной восприимчивости, однако в силу многих причин, не зависящих от соискателя, это оказалось невозможным.

Указанные замечания не снижают в целом положительной оценки работы и могут рассматриваться как советы для продолжения исследований в этой области. Диссертация по объему полученных данных и их обработке полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Выводы работы адекватны полученным результатам. Автореферат достаточно полно описывает содержание диссертации

Диссертация Юлии Николаевны Тойкка на тему: «Синтез и структурные особенности моно и олигоядерных комплексов меди(I) и (II) с N-донорными лигандами соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Юлия Николаевна Тойкка полностью заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1 – Неорганическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены .

Член диссертационного совета

Доктор хим. наук, профессор, профессор  /Н.В.Чежина/

14.05.2023