

ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа, представленная Тойкка Ю.Н., посвящена развитию координационной химии меди, в частности, получению новых комплексных соединений меди(I) и меди(II), как моно- так и полиядерных с органическими N-донорными соединениями в качестве лигандов. Последние в работе представлены нейтральными диалкилцианамидами и сахарином (в нейтральной и депротонированной форме). Выбор лигандов обусловлен их возможностями для создания супрамолекулярных структур за счет различных видов слабых взаимодействий. Таким образом, работа также вносит вклад в развитие кристаллохимического дизайна и сопутствующих ему областей химической науки.

Тема диссертационного исследования соответствует специальности 1.4.1 «Неорганическая химия» и направлениям исследования п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.» и п.6 «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные».

Целью диссертационной работы являлось установление закономерности образования и особенностей строения моно- и олигодерных комплексов меди(I) и меди(II) с N-донорными лигандами, такими как диалкилцианамиды и сахаринат при различных условиях. Для достижения поставленной цели был синтезирован представительный набор комплексных соединений, исследованы особенности их супрамолекулярной сборки. Для полученных люминесцентных соединений на основе кластерных комплексов меди(I) были исследованы некоторые фотофизические характеристики.

Актуальность настоящей работы связана с популярностью кристаллохимического дизайна, как инструмента для управления различными физико-химическими (магнитными, оптическими, люминесцентными, каталитическими) свойствами соединений переходных металлов. С другой стороны, практическая привлекательность именно соединений меди обусловлена такими факторами, как невысокая стоимость металла, относительно малая токсичность соединений, наличие двух устойчивых степеней окисления металла, разнообразие его координационных соединений, возможность формирования кластерных структур и реализации металлофильных взаимодействий, чувствительность строения комплекса к условиям синтеза.

Практическая значимость работы определяется вкладом в понимание закономерностей супрамолекулярной организации в координационных соединениях, которая управляет структурой и свойствами высокоорганизованных материалов.

Научная новизна работы заключается в получении следующих результатов:

- Впервые синтезированы и охарактеризованы соединения меди с диалкилцианамидными лигандами NCNR_2 ($R = \text{Me}, \text{Et}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8, \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}$) и

получены ранее неизвестные сокристаллизаты кластеров $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4$ с ароматическими молекулами (толуол, стирол), которые представляют собой супрамолекулярные структуры, образованные за счет π -дырочных взаимодействий с участием лигандов NCNMe_2 и аренов, причем возможность их существования была подтверждена теоретически (в соавторстве).

- Изучено влияние галогенидов меди(II) на реакцию конденсации $\text{SacH}/\text{NCNMe}_2$, и присутствия сахаринатного лиганда (в протонированной форме) в системе $\text{CuX}_2 \times n\text{H}_2\text{O}/\text{NCNMe}_2$ на кластерообразование при различных условиях. Проведена оптимизация методики синтеза комплекса $\text{Cu}(\text{Sac})_2(\text{NCNMe}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$, в ходе которой был получен ряд новых комплексных соединений, которые образуют супрамолекулярные структуры за счет различных видов слабых взаимодействий.
- Из CuI и NCNMe_2 были синтезированы ранее неизвестные кластерные соединения меди(I) $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4$. Исследованы сокристаллизаты этих кластеров с фторированными иод(бром)бензолами, и показано, что супрамолекулярная организация определяется водородными контактами, π -взаимодействиями и галогенным связыванием. Для люминесцентных кластеров получены основные фотофизические характеристики, такие как энергия фотоэмиссии, времена жизни и квантовый выход люминесценции.

Результаты, полученные в работе, характеризуются достаточной внутренней согласованностью, соответствием литературным данным, и могут быть признаны достоверными. Это подтверждается большим числом проанализированных объектов каждого типа, применением современного научного оборудования, корректным привлечением результатов квантово-химических расчетов (в соавторстве) для поддержки химических моделей.

Изложенные в работе результаты получены соискателем лично или при его непосредственном участии. Личный вклад автора включает сбор и анализ литературных данных, постановку цели, экспериментальную часть работы (разработка и оптимизация методик синтеза новых комплексов, идентификация полученных соединений, получение монокристаллов, расшифровка рентгеноструктурных данных, уточнение и описание структур), интерпретация полученных экспериментальных данных. В случае использования соискателем результатов, выполненных в соавторстве, в диссертации отмечается это обстоятельство соответствующими ссылками.

По материалам настоящей работы опубликованы 3 (три) статьи в международных научных журналах из списка ВАК, которые с достаточной степенью полноты отражают содержание диссертации. Результаты работы прошли апробацию на четырех международных профильных конференциях.

Текст диссертации написан хорошим, довольно ясным языком с небольшим количеством опечаток, материал логичен и систематизирован, обсуждение изложено последовательно и аргументированно. По тексту имеются следующие замечания:

1. Не понятно, о каком взаимодействии идет речь в выражении «...представляют собой вещества с частично ковалентными связями, что говорит о потенциально высокой возможности взаимодействия данных частиц друг с другом с образованием различных кластеров», стр. 13.

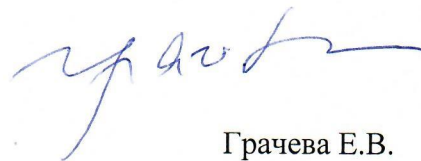
2. Нумерация соединений в заголовках дана в квадратных скобках, что вносит некую путаницу, поскольку таким же образом даны ссылки на литературу.
3. На Рис. 16 (стр. 34), Рис. 26 (стр. 44) и Рис. 33 (стр. 52) не приведена нумерация соединений.
4. На рентгенограмме порошка образца соединения **1** (Рис. 18. Стр. 35) присутствует пик при $\sim 10^\circ$, который никак не комментируется в обсуждении результатов.
5. Существенным отрицательным моментом оформления текста работы является отсутствие легенд/обозначений/нумерации атомов при визуализации кристаллических структур. Этот факт сильно усложняет анализ и восприятие структурного материала. В частности, из-за этого содержание Таблицы 2 (стр. 40) не может быть адекватно прочитано.
6. Мотивация «Все кластеры **12–16** проявляют люминесцентные свойства при разных температурах, поэтому целесообразно детальнее изучить их основные фотофизические характеристики» (стр. 60) выглядит несколько странно, особенно в свете того, что спектры эмиссии и времена жизни возбужденного состояния были измерены только при комнатной температуре.
7. Нумерация соединений на Рис. 42 (стр. 60) не совпадает с нумерацией в тексте, что не позволяет адекватно проанализировать соответствующий материал.
8. Какова концентрация насыщенного раствора комплексов **12–16** (стр. 60) и почему именно насыщенный раствор (при использовании которого может нарушаться закон Бугера-Ламберта-Бера) был использован вместо стандартного с концентрацией 10^{-5} М? Также не указан растворитель, в котором проводились измерения.
9. Объяснение присутствия примесного сигнала флюоресценции в спектрах эмиссии **12–16** (стр. 61) неубедительно. Этот сигнал выглядит, как артефакт и обладает характеристиками времени жизни возбужденного состояния, которые не позволяют учитывать его в обсуждении.
10. В тексте никак не обсуждается феномен аппроксимации кривой затухания люминесценции при помощи двойной экспоненциальной модели, а в Таблице 3 (стр. 61) не приведены весовые вклады каждой экспоненты.
11. Какие конкретно безызлучательные процессы имеются ввиду в выражении «...увеличением вероятности перехода энергии света в безызлучательные процессы» (стр. 63) и в Выводе 5 (стр. 65)?
12. Почему таблицы кристаллографических параметров приведены только для двух объектов?
13. Почему для комплексов меди(I) не были измерены спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для подтверждения структуры в растворе?

Сделанные замечания носят дискуссионный (технический или рекомендательный) характер и, в общем, не снижают общей оценки диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа Тойка Юлии Николаевны на тему «Синтез и структурные особенности моно- и олигодерных комплексов меди(I, II) с N-донорными лигандами» по всем формальным признакам соответствует основным требованиям,

установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», и соискатель Тойкка Юлия Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Председатель диссертационного совета
Доктор химических наук, доцент,
Профессор кафедры общей и неорганической химии
Института химии СПбГУ



Грачева Е.В.

26.05.2023