

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Тойкка Юлии Николаевны 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

Получение новых комплексных соединений меди(I) и (II) и изучение их физико-химических свойств является важной областью координационной химии и кристаллохимического дизайна. Кластерные и супрамолекулярные структуры соединений меди(I) широко применяются в катализе, а также для создания различных материалов с фото-, термо- и электролюминесцентными, сорбционными и сенсорными свойствами. Однако существующая на сегодняшний день библиотека подобных комплексов неполная, данные по образованию сокристаллизатов (кристаллосольватов) с кластерами меди(I) практически отсутствуют. В связи с этим актуальность диссертационной работы Ю.Н. Тойкка, направленной на синтез новых моно- и олигоядерных комплексов меди(I) и (II) с N-донорными лигандами, такими как диалкилцианамиды и сахаринат при различных условиях, сомнений не вызывает.

Диссертационная работа изложена на 107 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части, приложения (ИК-спектры соединений, данные термогравиметрии, рентгеноструктурный анализ и рентгенофазовый анализ) и списка использованной литературы (117 наименования).

В литературном обзоре (глава 1) Юлия Николаевна приводит сведения о строении известных комплексных соединений с диалкилцианамидами, кластерных соединениях на основе галогенидов меди(I) и (II), комплексных соединениях на основе сахаринатов, слабых взаимодействиях, а также супрамолекулярных структурах, образующихся в результате слабых взаимодействий. При этом литобзор очень компактный, всего 19.5 страниц. Однако материал хорошо структурирован. Автор правильно акцентирует внимание на существующем в настоящий момент дефиците информации о структурных типах комплексов меди(I) и (II) с диалкилцианамидами и о закономерностях их образования и строения, формулирует проблемы в области и связывает их с задачами диссертационного исследования.

Стоит особо отметить, что после литературного обзора грамотно представлена отдельная глава, посвященная выбору объектов исследований, обоснованию актуальности проведенных исследований, постановке цели и задач.

В главе 3 подробно представлены собственные результаты Юлии Николаевны: изучено влияние условий синтеза на состав и строение кластеров $Cu_4X_4O(NCNR_2)_4$ ($X = Cl, Br; R = Me, \frac{1}{2}C_5H_{10}, \frac{1}{2}C_4H_8, \frac{1}{2}C_4H_8O$) и их сокристаллизатов с электроноизбыточными ароматическими молекулами; выявлено, что слабые взаимодействия являются основным фактором, определяющим тип кристаллической упаковки в сокристаллизатах кластера $Cu_4X_4O(NCNR_2)_4$ с ароматическими молекулами (толуол, стирол); показано, что введение сахарина (SacH) влияет на направленность реакции в системе $NCNMe_2/CuX_2 \cdot nH_2O$ с последующим получением нового гетеролигандного комплекса $Cu(Sac)_2(NCNMe_2)(H_2O)_2$;

оптимизированы условия синтеза новых гетеролигандных комплексов с сахаринатом (Sac^-) и диалкилцианамидами (NCNR_2 , $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$); установлены закономерности образования и строения кубановых кластеров $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), изучены их некоторые фотофизические свойства; показано влияние введения доноров галогенной связи (1,4-диiodоперфторбензола и 1,4-дибромоперфторбензола) на состав и строение получаемых продуктов. Описаны слабые взаимодействия и особенности кристаллической упаковки в кластерах $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4$ и их сокристаллизатах с донорами галогенной связи.

В главе «Экспериментальная часть» автор приводит основную информацию об использованных в работе физико-химических методах исследования и их значимости для анализа синтезируемых соединений.

Полученные результаты значимы для развития фундаментальных представлений о подходах к синтезу новых комплексных соединений меди(I) и (II), реакционной способности диалкилцианамидов в присутствии соединений меди и других лигандов (в частности сахараина), условиях образования сокристаллизатов (кристаллосольватов, аддуктов) данных комплексов и выявлении в них нековалентных взаимодействий.

Установленные в работе закономерности позволяют прогнозировать области их потенциального практического применения, в частности, возможное создание новых фоточувствительных элементов и люминофоров.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её практическая значимость и выводы существенных замечаний не вызывают. Содержание диссертации Ю.Н. Тойкка полностью соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

По работе есть следующие вопросы и замечания:

1. Основное замечание – это недостаточное исследование физико-химических свойств синтезированных соединений меди. Например, в актуальности работы автор подчеркивает, что *«получение новых комплексных соединений меди(I) и (II) и изучение их физико-химических свойств... является актуальной и перспективной областью в координационной химии, кристаллохимическом дизайне и катализе»*. Однако о реальной возможности использования (на примере модельных реакций) полученных соединений в катализе нет ни слова. В практической значимости работы автор пишет: *«Комплексы меди применяются в ... создании магнитных материалов, фоточувствительных элементов, люминофоров, проводящих материалов...»*. При этом никакие магнитные свойства и, тем более, электропроводность не были изучены. В целом, в диссертации неоднократно упоминаются «гипотетические свойства» для полученных комплексов, которые никак не подкреплены экспериментальными исследованиями.
2. На стр. 52 указано: *«Соединения 13–16 относительно стабильны на воздухе и не теряли люминесцентных свойств от двух дней до нескольких недель (12·1,4-FBB, 13 – примерно 2–3 суток, 14–16 – до 14 суток)»*, а на стр. 62: *«В разделе 3.3.4 показано, что для люминофоров на основе меди(I) варьирование лигандов позволяет изменять фотофизические свойства комплексов, что позволяет*

управлять люминесцентными свойствами веществ». В связи с этим несколько вопросов. Первый вопрос – каковы причины потери люминесцентных свойств синтезированных соединений со временем, что происходит с комплексами на структурном уровне через две недели? Второй вопрос – как можно «управлять люминесцентными свойствами», если комплексы дезактивируются через 2 недели? Третий вопрос – в каких областях науки и техники могут быть востребованы столь нестабильные при хранении на воздухе люминофоры?

3. В экспериментальной части на стр. 66 указано, что все растворители, включая стирол, использовались без дополнительной очистки. При этом не указано, как проверяли чистоту используемых реактивов. Например, для предотвращения полимеризации в стирол практически всегда добавляют ингибитор. В связи с этим, непонятно, как диссертант исключил влияние возможных примесей в растворителях на процессы комплексообразования в изученных системах?
4. Для соединений 12–16 (стр. 60) следовало привести более информативный трехмерный спектр излучения при различных длинах волн возбуждения.
5. В тексте присутствует некоторое количество опечаток, например, «люминисценция» (стр. 32, 62, 65), «дорны галогенной связи» (стр. 8, 51) и др. Стоит отметить несколько небрежное обращение с сокращениями в тексте. Например, ВС (сокращение используется на стр. 21, но расшифровка дана на стр. 24), ГС (сокращение используется на стр. 8, но расшифровка дана на стр. 23 и повторно на стр. 29) и др.

Указанные вопросы и замечания ни в коей мере не затрагивают основных выводов и итогов работы. Последние основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях, как собственных данных, так и имеющихся в литературе. Публикации отражают основное содержание работы. Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях в журналах WoS и Scopus и тезисах 4 докладов на международных и всероссийских конференциях.

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

Член диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент по специальности,
профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений
Института химии СПбГУ
26.05.2023 г. _____ Исламова Регина Маратовна

