

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

Представленная диссертационная работа затрагивает две важные тематики, первая – это комплексы меди, которые активно исследуются и находят применение в различных направлениях от оптики до медицины, второе – супрамолекулярная химия, жизненно важная и непредсказуемая, определяющая свойства веществ нековалентными контактами. Ион меди уникален по своей природе, с одной стороны соединения меди(II) диамагнитны, люминесцируют, с другой комплексы меди(II) ярко окрашены, парамагнитны; ион меди – это ион Яна-Теллера, что сказывается на строении координационного окружения атома, а заполненная d_{z^2} -орбиталь участвует в образовании слабых контактов с донорными молекулами, подобно многим объектам супрамолекулярной химии. Разнообразие комплексов и кластеров меди дает широкий круг возможностей подбора уникальных физико-химических свойств (эмиссия, электрическая проводимость, фазовые переходы 1-ого рода, магнитное упорядочение и др.). Уникальность комплексов меди и подходы супрамолекулярной химии – это классическая стратегия химика-синтетика при решении задач по поиску условий управления свойствами веществ и разработке функциональных материалов. Объектами данного исследования выбраны галогенидные соединения меди с N-донорными диалкилцианамидами, это новые, ранее не изученные металлсодержащие соединения, свойства которых могут быть настроены за счет эффектов межмолекулярных взаимодействий. Таким образом направленность этой работы является **актуальной** в рамках задач координационной и супрамолекулярной химии, и материаловедения.

Следует отметить **научную новизну** результатов диссертационного исследования, основанных на полученных диссертантом новых соединений меди(I/II) с диалкилцианамидными лигандами NCNR_2 . В том числе, новые сокристаллы, определение условий синтеза комплексов с сахаринном и его продуктов конденсации с диметилцианамидом, новые тетраядерные кластеры Cu_4I_4 с диалкилцианамидами. Полученные кристаллические структуры дополняют базу соединений меди(I) с N-донорными лигандами. Анализ строения полученных структур выполнен с учетом межмолекулярных взаимодействий (водородные связи, стекинг и галогенные взаимодействия) и соответствующими расчетами.

Практическая значимость интересна выделением новых соединений меди: кластеров $\text{Cu}_4\text{X}_4\text{O}(\text{NCNR}_2)_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{Me}, \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) и их сокристаллизатов с электроноизбыточными ароматическими молекулами; новых

гетеролигандных комплексов $\text{Cu}(\text{Sac})_2(\text{NCNMe}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$, $[\text{Cu}(\text{Sac})_2(\text{NCNEt}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{Cu}_2(\text{Sac})_4(\text{THF})_2] \cdot 2\text{THF}$, кубановых кластеров $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4$ и их сокристаллов, определением условий синтеза, результатами структурных исследований, термического анализа, ИК-спектроскопии, фотофизических данных. Обобщающим результатом диссертации является определенные закономерности образования и особенности строения новых медных комплексов, перспективных в кристаллохимическом дизайне функциональных материалов.

Объём и структура диссертации соответствует формату квалификационной работы, в которой приведены известные литературные данные, постановка цели и задач исследования, выбор объектов, результаты исследований и их обсуждение, выводы, экспериментальная часть. Текстовая часть диссертации подкреплена информативными иллюстрациями.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза новых соединений меди, изучением строения выделенных продуктов с использованием современных физико-химических методов (РСА, РФА, ИК-спектроскопия, элементного анализа, ТГА, масс-спектроскопия), и теоретических расчётов в рамках теории функционала плотности DFT. Полученные результаты обсуждены с учетом литературных данных. Для соединений на основе кластера Cu_4I_4 исследованы фотофизические характеристики (спектры возбуждения и эмиссии, квантовый выход, время жизни возбужденного состояния). Все результаты опубликованы и прошли дополнительное рецензирование квалифицированными экспертами научного сообщества. Вышеизложенное определяет достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **комментарии**:

1. Что препятствовало получению и исследованию кристалло-сольватов комплексов **3-8**? Эти данные могли бы расширить круг объектов для построения корреляций. Возможно, диалкилцианамиды, подобно NCNMe_2 , образуют сокристаллизаты за счет слабых π -дырочных взаимодействий с электроноизбыточными ароматическими молекулами.
2. На рисунке 18 (стр. 35) представлена рентгенограмма порошка образца **1**, которая содержит полосы от исходного хлорида меди и дополнительные полосы, которые не обсуждаются, например, полоса в области 9-10 град. С другой стороны, анализ данных РФА целесообразно проводить методом Ритвельда, позволяющего количественное определение фаз.

3. «Кластер-центрированные переходы» на странице 17 не корректно, скорее всего имелось ввиду кластер-центрированные переходы.
4. Описание термического распада образца $1 \cdot 4 \text{ PhCH}=\text{CH}_2$ выделяет две ступени удаления сольватных молекул. Можно ли, исходя из данных РСА, определить участников первой и второй стадии?
5. «Связываться с беками» на странице 21, скорее всего ошибочно, и имелись в виду белки.
6. «Моно и -олигоядренные комплексы» - дефис стоит не на своем месте.
7. «Фонариковый комплекс» звучал бы благороднее в виде «биядерного» или «комплекса со структурной фонарика».
8. При обсуждении строения комплексов 9-10 на странице 45 стоило уточнить смысл параметра тригональности, определяющего геометрию атома металла.
9. На рисунке 42 (стр. 60) нет отнесений представленных кривых с объектами исследований.

Эти комментарии не снижают общей оценки работы и считаю, что диссертация Ю.Н. Тойкка законченным фундаментальным научным трудом соответствует всем требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Три публикации автора в *Crystal Growth Design*, *Inorganics* и *Журнале общей химии* полностью отражают основное содержание диссертации.

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 № 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. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

Член диссертационного совета
доктор химических наук, профессор РАН,
ведущий научный сотрудник ИОНХ РАН

Кискин Михаил Александрович



Кискин Михаил Александрович
профессор РАН, доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия
119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН
+7(495)955-48-17; mkiskin@igic.ras.ru