

отзыв члена диссертационного совета на диссертацию Тойка 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 специальности 1.4.1.
Неорганическая химия.

Диссертационная работа Тойка Юлии Николаевны посвящена актуальной и важной теме в области химии координационных соединений – синтезу и структурным особенностям моно- и олигоядерных комплексов меди(I) и (II) с N-донорными лигандами. Комплексы меди с N-донорными лигандами, которые в свою очередь выступают как источники слабых нековалентных взаимодействий, являются перспективными для изучения с точки зрения их супрамолекулярной организации. Нековалентные взаимодействия, оказывающие значительное влияние на физико-химические свойства веществ, представляют из себя активно развивающееся в настоящее время междисциплинарное направление в различных областях (химия, материаловедения, медицина). Результаты полученных исследований помогают понять особенности супрамолекулярного строения новых медных комплексов и прогнозировать строение ещё не полученных соединений, что открывает горизонты к получению материалов с определенными физико-химическими свойствами.

Работа Юлии Николаевны на примере исследования закономерностей синтеза и структурных особенностей моно- и олигоядерных комплексов меди(I) и (II) с N-донорными лигандами, такими как диалкилцианамиды и сахарин, вносит существенный вклад в синтетическую химию координационных соединений и способствует пониманию закономерностей формирования супрамолекулярных структур, образуемых теми или иными видами слабых нековалентных взаимодействий. В работе приведён обзор литературы, посвященный разнообразию комплексных соединений меди(I) и (II), содержащих кластерные соединения меди(II) $Cu_4X_6OL_4$, меди(I) $Cu_4I_4L_4$, сахаринатные комплексы меди различного состава, а также изучению особенностей их строения и различным областями применения. Выбор объектов исследования обусловлен с одной стороны простотой галогенидов меди в качестве прекурсоров для получения новых комплексов, а с другой гораздо меньшей распространённых диалкилцианамидных лигандов, и, соответственно, их малой представленностью в литературе в составе олигоядерных комплексов меди. Автором было синтезировано и подробно охарактеризовано с помощью различных методов 19 новых соединений. Раскрыто влияние условий синтеза (и произведена его оптимизация) на состав и особенности кристаллической структуры получаемых продуктов. У большинства соединений выявлены и описаны различные нековалентные взаимодействия, такие как классические водородные связи, π -взаимодействия, металлофильные взаимодействия и галогенное связывание, которые определяют супрамолекулярную организацию

кристаллических соединений. Для кубаноподобных кластеров $Cu_4I_4L_4$ были изучены основные параметры люминисценции, такие как спектры эмиссии, времена жизни и квантовые выходы.

Актуальность темы диссертации не вызывает сомнений, поскольку координационные соединения меди(I) и (II) с диалкилцианамидными лигандами и сокристаллизаты этих соединений с различными молекулами (в частности, ароматическими) плохо представлены в литературе, а их свойства недостаточно хорошо изучены.

Диссертация изложена на 107 странице на русском языке и на 101 странице на английском языке и включает 5 разделов. В работе были получены и охарактеризованы новые соединения, для которых продемонстрированы и подробно описаны различные слабые нековалентные взаимодействия, определяющие особенности супрамолекулярных структур вышеописанных веществ.

Практическая ценность работы состоит в том, что полученные вещества могут быть использованы в создании новых материалов с практически значимыми свойствами. Автором были разработаны и оптимизированы способы получения новых координационных соединений меди с высоким выходом продукта реакции, а также установлены закономерности образования и особенности строения полученных соединений.

Достоверность представленных результатов и обоснованность сделанных выводов сомнений не вызывают.

Автором работы было принято участие во всех исследованиях, а именно самостоятельно выполнена вся синтетическая часть, осуществлена идентификация полученных веществ, а также обработка и интерпретация полученных экспериментальных данных. Основные результаты диссертационной работы представлены в трёх высокорейтинговых международных печатных изданиях и на четырех российских и международных конференциях, что подтверждает высокий научный уровень представленной работы.

В качестве замечаний нужно отметить следующее:

(1) Несмотря на то, что диссертация написана хорошим научным языком, кое-где встречаются опечатки в виде орфографических и пунктуационных ошибок. В обозначениях сахарин значится как SacH, однако в тексте в ряде случаев встречается HSac. На стр. 111 в англоязычной версии в разделе «List of abbreviations» обозначение «ацетат» указано на русском языке.

(2) Рисунки со схемами (16, 24, 33) кажутся слишком перегруженными и не очень ясны без прочтения к ним тестового описания. В приложении англоязычной версии (рисунки S.38, S.39) подписи на рентгенограммах указаны на русском языке.

(3) При описании экспериментальных методик (Раздел 5, п. 5.1 «Физико-химические методы исследований») не приведено обоснование использования различных типов

излучений (Mo-K α ; Cu-K α и Co-K α) при проведении рентгеновских методов исследования (РСА, РФА). В частности, почему йодидные кластеры меди(I) и их сокристаллизаты снимались на Cu-K α , а не на Mo-K α ? Присутствие атомов иода приводит к большим коэффициентам поглощения и снижению качества массива данных, поэтому использование молибденового излучения было более целесообразно применять для подобных объектов.

(4) Почему для кластеров меди(I) и их сокристаллизатов не был использован ЯМР в качестве метода характеристики несмотря на то, что медь(I) диамагнитна? Для соединений меди(II) и сокристаллизатов кластеров меди(I) не был использован СНN-анализ, в то время как для кластеров он применялся.

Однако, указанные замечания не носят принципиального характера и не меняют общего хорошего впечатления от сделанной работы.

Диссертация Тойка Юлии Николаевны на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Синтез и структурные особенности моно- и олигоядерных комплексов меди(I) и (II) с N-донорными лигандами» соответствует критериям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 1 1181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета доктор физико-математических наук, доцент, заместитель генерального директора по научной и инновационной работе, Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»,

Республика Беларусь, 220072, г. Минск,
ул. П. Бровки, 19

Труханов Алексей Валентинович

Дата: 02.05.2023 г.

