

«Утверждаю»



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Конника Олега Владимировича «Спейсерированные координационные соединения на основе ацилгидразонов салицилового альдегида и его аналогов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация «Спейсерированные координационные соединения на основе ацилгидразонов салицилового альдегида и его аналогов», выполненная доцентом, к.х.н. О.В. Конником, посвящена изучению особенностей строения и физико-химических свойств координационных соединений меди(II) и лантаноидов с ацилдигидразами дикарбоновых кислот и некоторых бифункциональных карбонильных соединений, таких как салициловый альдегид и его аналоги, β -дикетоны и 4-ацилпиразолон-5. Интерес к подобным объектам определяется способностью ацилдигидразонов выступать в роли дитопных лигандов, образуя биядерные координационные соединения, перспективные для использования в качестве основы новых магнитных и оптических микро- и наноматериалов. Спейсерированные биядерные комплексы на основе ацилдигидразонов представляют собой удобные объекты для исследования эффектов кооперативного магнетизма, поскольку варьирование длины мостиковой группы позволяет изменять расстояние между парамагнитными центрами в довольно широких пределах без заметного изменения ближайшего окружения катиона металла. Использование в качестве спейсера гибкого полиметиленового мостика позволяет исследовать влияние на обменные взаимодействия динамических эффектов.

Одним из хорошо изученных типов комплексов, координационные полиэдры которых связаны протяженным мостиком, являются спейсерированные биядерные комплексы меди(II), достаточно хорошо растворимые в малополярных растворителях или в их смесях с пиридином. Это создает благоприятные условия для исследования спектров ЭПР не только твердых образцов, но и жидких или замороженных растворов. Ранее было установлено, что, в спейсерированных биядерных комплексах регистрируются слабые спин-спиновые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами, что приводит к появлению в спектрах ЭПР сверхтонкой структуры из семи линий. Однако механизм проведения обменных взаимодействий через углеводородный спейсер до

настоящего времени малоизучен. Недостаточно полно исследованы спейсерированные биядерные комплексы меди с жестким ароматическим спейсером и спейсерированные координационные соединения высокой ядерности. Практически не изучены эффекты спейсерирования в координационной химии лантанидов, хотя они могут быть использованы как метод управления люминесцентными и магнитными свойствами комплексов данного типа. По этим причинам тема диссертационного исследования, несомненно, актуальна и интересна как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитированной литературы (412 наименований) и приложения на 16 стр. Работа содержит 148 рисунков и 25 таблиц. Общий объем работы составляет 301 страницу, из них 43 страницы занимает список литературы.

Основные результаты работы представлены в 35 статьях, в том числе в 22 статьях, опубликованных в журналах, активных в наукометрических базах Web of Science и Scopus, а также включенных в перечень ВАК Российской Федерации, среди которых Dalton Transactions, Inorganica Chimica Acta, Журнал неорганической химии и Координационная химия.

Во введении обоснована актуальность темы, определена цель и задачи исследования, показана новизна и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту. В литературном обзоре (первая глава) проанализированы литературные данные о способах координации простых и функционализированных фенолов. Особое внимание уделено описанию особенностей строения и свойств комплексов на основе ацилгидразонов салицилового альдегида и его аналогов.

Во второй главе диссертации описаны методики синтеза лигандов и координационных соединений на их основе. Описаны физико-химические методы исследования состава строения и свойств синтезированных соединений. Следует отметить, что на всех этапах исследования использовались современные методы, такие как спектроскопия ЭПР, метод статической магнитной восприимчивости и рентгеноструктурный анализ, обеспечивающие достоверность полученных данных при определении строения и свойств исследуемых объектов. Обращает на себя внимание высокий уровень кооперации при проведении исследования, в ходе которого участвовали ученые из Российской Федерации, Австрии, Чехии и Украины.

Третья глава посвящена описанию особенностей синтеза, строения, спектров ЭПР и магнитных свойств биядерных координационных соединений меди(II) с диацилгидразонами аминокислот. При выполнении исследования установлено, что в спектрах электронного парамагнитного резонанса жидких растворов

ряда исследуемых биядерных комплексов меди(II) наблюдается сверхтонкая структура из семи линий, которая свидетельствует о реализации слабых спин-спиновых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. Впервые установлено, что повышение температуры раствора может приводить к переходу спектра ЭПР спейсерированного биядерного комплекса меди(II), содержащего СТС из четырех линий, к спектру, содержащему семь линий СТС.

Четвертая глава посвящена спейсерированным биядерным комплексам меди(II) с ароматическим и циклогексановым спейсером. Проведено исследование спектров ЭПР растворов спейсерированных комплексов меди при высоких температурах. Установлено влияние температуры на общий вид спектра и качество его разрешения. Результаты магнетохимических исследований комплексов меди с ацилдигидразонами ароматических дикарбоновых кислот и трифторацетилацетона позволили проанализировать возможные механизмы передачи спиновых взаимодействий через углеводородный спейсер. Обосновано предположение о наибольшей вероятности механизма переноса спиновой плотности через протяженные молекулярные орбитали, включающие орбитали атомов углерода мостиковой группы.

Впервые проведено прямое наблюдение обменных взаимодействий в спейсерированных комплексах меди(II) с ацилгидразонами дикарбоновых и трикарбоновых кислот методами статической магнитной восприимчивости. Установлено, что внутри- и межмолекулярный обмен сопоставимы по величине обменного параметра.

Результаты исследования биядерных комплексов меди(II) с ацилгидразонами дикарбоновых кислот свидетельствуют о том, что эффекты спейсерирования координационных полиэдров позволяют модифицировать магнитное поведение молекулярных парамагнетиков, накладывая на их магнитное поведение дополнительные слабые ферро- или антиферромагнитные взаимодействия. С целью исследования возможности использования спейсерного подхода при управлении другими свойствами координационных соединений, в первую очередь, люминесцентной активностью, были изучены координационные соединения лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном - гетероциклическим аналогом салицилового альдегида и спейсерированными ацилдигидразонами на его основе. Данным исследованиям посвящена пятая глава. В результате выполненных исследований кристаллической структуры 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-онатов Ln^{III} , Ce^{III} , Pr^{III} и Nd^{III} впервые для комплексов лантанидов с 4-ацилпиразол-5-онами зарегистрировано образование димерных комплексов, содержащих альдегидные оксомостики.

На примере комплексов неодима и самария с ацилдигидразами 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола показано, что изменение длины алифатического спейсера позволяет управлять интенсивностью люминесценции лантанидного иона.

Обнаружена аномально высокая интенсивность люминесценции комплексов самария(III) с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и ацилдигидразами, синтезированными на его основе, по сравнению с аналогичными комплексами европия(III). Показано, что причина наблюдаемой аномалии кроется в отклонении величины зазора между триплетным уровнем органического лиганда и резонансным уровнем катиона европия от оптимального диапазона значений.

Научная новизна полученных результатов. Соискателем синтезирован представительный ряд координационных соединений на основе спейсированных ацилдигидразонов:

- биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами N-защищенных аминокислот;
- биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами иминодиуксусной кислоты;
- биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами ароматических дикарбоновых кислот;
- трехъядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты;
- линейные гомо- и гетеротриядерные комплексы меди(II) на основе ацилдигидразонов дикарбоновых кислот и бисацилдигидразинов салициловой кислоты и предельных дикарбоновых кислот;
- биядерные комплексы лантанидов(III) с ацилдигидразами насыщенных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она.

Изучены особенности строения и физико-химические свойства синтезированных соединений, проанализирована взаимосвязь между составом и строением координационных соединений и их свойствами. Полученные результаты представляют не только фундаментальный интерес, но и позволяют расширить область практического применения координационных соединений ацилдигидразонов, в первую очередь, в материаловедении и люминесцентном анализе.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в разработке спейсерного метода управления физико-химическими свойствами координационных соединений ацилдигидразонов за счет варьирования длины и природы мостиковой группы, соединяющей координационные полиэдры. Разработанные синтетические подходы к спейсированным комплексам могут быть использованы при

целенаправленном синтезе координационных соединений с заданными свойствами. Спейсерированные комплексы меди(II) и лантанидов могут быть использованы при конструировании новых магнитных материалов (молекулярные парамагнетики со слабым ферро- или антиферромагнетизмом) и молекулярных магнитов.

Приоритет и новизна полученных результатов подтверждены 5 патентами Украины и 3 патентами Российской Федерации.

Научные положения, выносимые на защиту, выводы и результаты, полученные в работе, основываются на использовании большого объема экспериментальных данных. Особый интерес представляют обнаруженные автором высокие люминесцентные показатели комплексов самария и тербия с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном, которые можно рекомендовать к использованию при конструировании новых фото- и электролюминесцентных устройств

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Методически неудачно сформулирована цель диссертационной работы - исследование не может быть целью.
2. Для обозначения алифатической мостиковой группы, автор использует не совсем устоявшийся в координационной химии термин «спейсер». Без потери смысла более корректно можно было использовать традиционный термин «мостик» или более новый термин «линкер».
3. При описании результатов исследования биологической активности комплексов диспрозия с ацилдигидразами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она отсутствует сравнение с известными фунгицидными препаратами, а также со свойствами свободных лигандов и солей диспрозия.
4. В выводе номер 9 автором отмечена более высокая интенсивность комплекса самария по сравнению с изоструктурным комплексом европия. Основная причина, по мнению автора, неоптимальная величина энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и иона. Однако в этом же выводе указано на важную роль стерического фактора: наращивание спейсера и введение дополнительных метиленовых групп существенно влияет на интенсивность люминесценции.
5. Замечания по автореферату.
 1. Текст автореферата должен начинаться со стр. 1, а не стр.3 (обложка не входит в нумерацию автореферата).
 2. Мелковаты обозначения к рисункам 3,6,10, 13.
 3. Неудачно оглавление Табл.1 “Характеристика люминесценции...”

Перечисленные замечания не снижают общей высокой оценки рецензируемой диссертационной работы «Спейсерированные координационные соединения на основе ацилдигидраонов салицилового альдегида и его аналогов». Поставленная цель и задачи

исследования выполнены в полном объеме. **Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой предложено оригинальное решение проблемы координационной химии, имеющей важное народнохозяйственное значение** - разработан и апробирован новый метод тонкой настройки магнитных и оптических свойств биядерных комплексов за счет изменения длины и природы мостиковой группы, связывающей координационные полиэдры, что перспективно для разработки новых функциональных материалов.

Диссертационное исследование, выполненное О.В. Конником, соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по формуле и областям исследования (пп. 1, 2, 5, 6, 7).

По актуальности, научной новизне, практической значимости диссертационная работа соответствует критериям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Конник Олег Владимирович заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Отзыв на диссертационную работу О.В. Конника «Спейсерированные координационные соединения на основе ацилгидразонов салицилового альдегида и его аналогов» обсужден и утвержден на заседании лаборатории светотрансформирующих материалов Института химии Дальневосточного отделения Российской Академии наук 25 апреля 2017 г., протокол № 2.

Заведующий лабораторией
светотрансформирующих материалов,
доктор химических наук (02.00.04 - физическая химия)



Мирочник Анатолий Григорьевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук
690022, г. Владивосток, проспект 100-лет-Владивостоку, 159
тел.8(4232)215338
e-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Подпись д.х.н. Мирочника А.Г. заверяю
Ученый секретарь ИХ ДВО РАН к.х.н. Маринин Д.В.
25.04.2017 г.



Сведения о ведущей организации

по диссертационной работе Конника Олега Владимировича на тему «Спейсерированные координационные соединения на основе ацилгидразонов салицилового альдегида и его аналогов», представленную к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

| | |
|--|---|
| Полное наименование организации в соответствии с уставом | Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук |
| Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом | ИХ ДВО РАН |
| Почтовый индекс, адрес организации | 690022, г. Владивосток, просп. 100-летия Владивостоку, 159 |
| Веб-сайт | http://www.ich.dvo.ru |
| Телефон | (432)2312590 |
| Адрес электронной почты | chemi@ich.dvo.ru |
| Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций) | <ol style="list-style-type: none"> 1. A.G.Mirochnik, N.V.Petrochenkova, A.S.Shishov, B.V.Bukvetskii, T.B.Emelina, A.A.Sergeev, S.S.Voznesenskii. Europium(III) tris-dibenzoylmethanate as an efficient chemosensor for detection of ammonia. Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, 155, 111-115. 2. Bukvetskii B.V., Shishov B.V., Mirochnik A.G., Triboluminescence and crystal structure of the centrosymmetric complex $[Tb(NO_3)_2Acac(Phen)_2]H_2O$, Luminescence, 2016, v.31, N7, 1329-1334 3. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Y. New polymers containing BF_2-benzoylacetate groups. Synthesis, luminescence, excimer and exciplex formation. Journal of Luminescence, 2017, 185, 23-33. 4. Fedorenko E.V., Tretyakova G.O., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Y., Svistunova I.V., Sazhnikov V.A., Atabekyan L.S. Nitrogen-Containing Analog of Dibenzoylmethanate of Boron Difluoride: Luminescence, Structure, Quantum Chemical Modeling, and Delay Fluorescence, Journal of Fluorescence, 2016, v.25, 5, 1934-1847 |

Ученый секретарь Института
химии Дальневосточного отделения РАН
К.Х.Н.



Маринин Д.В.