

О Т З Ы В

официального оппонента Вацадзе Сергея Зурабовича
на диссертационную работу 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**

В современной неорганической химии активно развивается химия полиядерных координационных соединений на основе парамагнитных катионов. Разнообразие молекулярных структур, высокая устойчивость, определенные магнитные и оптические свойства обеспечивают большой теоретический интерес и практический потенциал соединениям данного класса. На основе таких соединений создаются новые материалы с уникальными магнитными и оптическими свойствами для запоминающих устройств и для области молекулярных магнетиков. В этой связи химию би-, три- и олигоядерных комплексов и способов управления их структурой/свойствами в настоящее время можно отнести **к актуальной области современной науки**, что подтверждается уверенным ростом количества публикаций по исследованию данных объектов.

Представленная на рассмотрение работа является удачным примером сочетания глубокого фундаментального исследования с важными практическими приложениями. Действительно, в одной стороны, варьирование длины спейсера между двумя хелатирующими субъединицами позволяет изменять расстояние между парамагнитными центрами в довольно широких пределах, в результате чего появляется возможность исследования эффектов кооперативного магнетизма и/или люминесценции. Использование в качестве спейсеров гибких полиметиленовых мостиков позволяет также исследовать влияние динамических эффектов на обменные взаимодействия. С другой стороны, в результате реализации предложенной автором методологии могут открыться возможности получения практически важных материалов.

Рецензируемая диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения. Работа изложена на 301 странице машинописного текста, содержит 25 таблиц и 148 рисунков. Список литературы включает 412 наименований.

Во Введении обоснованы актуальность темы исследования и степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, методология и методы исследования, степень достоверности и апробация результатов, вклад автора, структура и объем диссертации.

Первая глава работы посвящена обсуждению достижений и проблем в области координационной химии фенолов и полифенолов, оснований Шиффа и гидразидов кислот. В заключение обзора автор делает вывод о том, что настоящему времени накоплен достаточно большой материал по разнообразным биядерным комплексам; в то же время ряд принципиальных вопросов, таких как роль длины и природы спейсера на проявляемые свойства координационного соединения, остается невыясненным.

С учетом литературных данных **цель работы** автором сформулирована следующим образом: исследование влияния эффектов спейсерирования координационных полиэдров на свойства биядерных комплексов меди(II) и лантанидов с ацилдигидразонами дикарбоновых кислот и салицилового альдегида или его аналогов. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка общих синтетических подходов к ацилдигидразонам алифатических, а также ароматических дикарбоновых кислот и карбонильных соединений разных типов;
- синтез координационных соединений меди(II) и лантанидов на основе ацилдигидразонов карбоновых кислот и салицилового альдегида, а также его аналогов;
- определение состава и изучение особенностей молекулярного и кристаллического строения синтезированных координационных соединений;
- исследование спектров ЭПР, магнитных и спектральных свойств синтезированных комплексов;
- анализ влияния пространственного разнесения моноядерных субъединиц на свойства исследуемых комплексных соединений.

В Главе 2 представлен краткий обзор использованных автором экспериментальных подходов, обобщенных методик синтеза и деталей установления структур полученных соединений. Глава 3 посвящена би- и трехядерным координационным соединениям меди с ацилдигидразонами алифатических дикарбоновых и

аминодикарбоновых кислот. Глава 4 обобщает результаты по координационным соединениям меди с ацилгидразами ароматических дикарбоновых кислот. В Главе 5 приведены результаты авторских исследований эффекта спейсерирования на люминесцентные свойства координационных соединений лантанидов. В Заключении представлены выводы по работе и перспективы ее развития. В Приложении приведены данные РСА исследований.

Научная новизна работы заключается в том, что на примере комплексов меди(II) и лантанидов(III) с ацилгидразами дикарбоновых кислот изучено влияние эффектов спейсерирования координационных полиэдров на магнитные и спектральные свойства координационных соединений. Разработана методология контроля и управления искомыми свойствами с помощью варьирования длины и/или природы мостиковой группы. Основные **научно-практические достижения** диссертации кратко могут быть выражены следующим образом: синтезирована и исследована серия спейсерированных биядерных комплексов меди(II) и лантанидов(III) на основе ацилдигидразонов дикарбоновых кислот – в работе описаны и охарактеризованы методами химического и термогравиметрического анализа, а также ИК-спектроскопии 116 новых координационных соединений; молекулярная и кристаллическая структура 29 новых комплексов установлены методом рентгеноструктурного анализа. Найдено, что в спектрах ЭПР растворов ряда биядерных комплексов меди(II) наблюдается сверхтонкая структура из семи линий, которая свидетельствует о наличии слабых спин-спиновых обменных взаимодействий между пространственно разнесенными парамагнитными центрами. Установлено влияние температуры на общий вид спектров ЭПР и качество их разрешения. 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 ионной люминесценции лантанида. 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). Спейсерированные комплексы меди(II) и лантанидов могут быть использованы при конструировании новых магнитных материалов (молекулярные парамагнетики со слабым ферро- или антиферромагнетизмом) и молекулярных магнитов. Координационные соединения самария(III) и тербия(III) с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном можно

рекомендовать при конструировании новых фото- и электролюминесцентных устройств, которые излучают свет оранжевого и зеленого цвета ($\lambda_{\text{макс}} = 645$ и 545 нм, соответственно).

Особо хотелось бы отметить следующие научные находки автора: (1) фактическое установление критерия существования обменного взаимодействия в биядерных медных комплексах по наличию 7 линий в спектрах ЭПР; (2) установление факта, что механизм спиновой поляризации атомов мостиковой органической группы для координационных соединений иной, нежели для органических радикалов; (3) установление факта, что варьирование длины и природы спейсера позволяет управлять энергией обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в биядерных комплексах меди(II) и интенсивностью ионной люминесценции биядерных комплексов лантанидов(III).

Достоверность полученных результатов и выводов обоснована применением комплекса современных научных аналитических подходов, в первую очередь, это химический и термогравиметрический анализ, электронная и колебательная спектроскопия поглощения, спектроскопия испускания, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, метод статической и динамической магнитной восприимчивости.

Основное содержание диссертационного исследования отражено в 1 монографии, 35 статьях, тезисах 16 докладов на отечественных и международных конференциях, 5 патентах Украины и 3 патентах Российской Федерации. Приведенный список публикаций убедительно свидетельствует о достаточно высокой оценке химическим сообществом работ автора.

В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Конника О.В. можно заявить, что поставленные **задачи выполнены, а цель работы достигнута**. Представленные в работе **научные положения, выводы и рекомендации** являются обоснованными. Автореферат и публикации полностью **отражают** содержание диссертации.

Работа практически лишена методических и стилистических недостатков. Тем не менее, по работе могут быть сделаны некоторые замечания и заданы вопросы, которые могут стать основой для плодотворной дискуссии:

- лиганды **1-7** хиральны, однако, нигде в диссертации это не отражается и не применяется;

- *стр. 66*: неочевидно, что структура, найденная методом РСА для кристаллического образца, сохраняется и в растворе; в частности, вопрос супрамолекулярной ассоциации в большинстве случаев в диссертации остается открытым; для установления возможности ассоциации молекулярных комплексов в растворе, сопровождающейся образованием супрамолекулярных комплексов высокой нуклеарности, можно рекомендовать применение методов динамического светорассеяния и малоуглового нейтронного рассеяния;
- *стр. 86-87* – почему в ряде случаев улучшаются ЭПР спектры при повышении температуры? краткий ответ дан на стр. 147, но его следовало детализировать;
- *стр. 131* – необходимо дополнительно объяснить, что за “органический радикал” образуется и почему повышение температуры приводит к его исчезновению;
- *стр. 139* – не приводится объяснений, почему циклоалкановый мостик является более эффективным проводником слабых обменных взаимодействий по сравнению с ароматическим аналогом;
- *стр. 187 и 197* - как определяли энергию синглетного и триплетного уровней лиганда;
- *закключение*: работа много бы выиграла в плане обобщения полученных результатов, если бы автор сформулировал методические указания по дизайну новых лигандов для получения координационного соединения с определенным свойством – магнитным или оптическим;
- *редакторские*: ТОФО - триоктилфосфиноксид; 8-гидроксихинолят; рис. 1.45 – необходимо указать, к чему относятся цифры на рисунке; на рис. 3.4 изображен остаток L-аминокислоты, в то время как на рис. 3.6 – D-аминокислоты; π - π -стекинг не относится к гидрофобным взаимодействиям (стр. 136); неудачным выглядит термин «бинуклеирующий»; рис. 5.26, по сути, дублирует рисунок 5.15;
- *рекомендации*: понятие «спейсерированный» вводится в диссертации на стр. 42, хотя стоило это сделать во введении; я бы использовал следующие аналогии: спейсер – мостик, линкер – связка; я бы предложил термин «синтон» заменить на «строительный блок»; в автореферате приводятся нерасшифрованные сокращения, например, Pigg.

В целом, несмотря на отмеченные замечания и вопросы, диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу. Труд Конника О.В. представляет собой объединение развитых автором методологических подходов к

установлению закономерностей образования, строения, проявлений спектральных и магнитных эффектов. Это, в свою очередь, позволяет расширить имеющиеся представления о природе обменных взаимодействий в ди- и трехъядерных комплексах переходных металлов и лантанидов, обозначить пути применения полученных данных для целенаправленного конструирования новых магнитных и оптических материалов. Диссертация Конника О.В. соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия в областях исследований: Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений, Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Спейсерированные координационные соединения на основе ацилгидразонов салицилового альдегида и его аналогов» представляет собой научно-квалификационную работу, которая по уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов удовлетворяет всем требованиям, установленным пунктами 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в последней редакции от 2016 года) для докторских диссертаций, а ее автор, Конник Олег Владимирович, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия,
профессор кафедры органической химии
Химического факультета МГУ, профессор РАН
Вацадзе Сергей Зурабович

Декан Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
академик РАН, профессор
Лунин Валерий Васильевич



Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
Наименование организации:
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,
Химический факультет
Телефон: +74959391234
Адрес электронной почты: svz@org.chem.msu.ru

11 мая 2017 г.

Сведения об оппоненте

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

Фамилия Имя Отчество оппонента	Вацадзе Сергей Зурабович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.03 – Органическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	-Профессор, Профессор РАН
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	ФГОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Занимаемая должность	Профессор
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 3, к. 508
Телефон	+79037487892
Адрес электронной почты	szv@org.chem.msu.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Vatsadze S. Z., Loginova Y. D., dos Passos Gomes G., Alabugin I. V. "Stereo-electronic Chameleons: The Donor-Acceptor Dichotomy of Functional Groups" // <i>Chem Eur J</i> – 2016. – V. 22. – P. 1-22. DOI: 10.1002/chem201603491.</p> <p>2. Medved'ko A. V., Egorova B. V., Komarova A. A., Rakhimov R. D., Krut'ko D. P., Kalmykov S. N., Vatsadze S. Z. "Copper-Bispidine Complexes: Synthesis and Complex Stability Study." // <i>ACS Omega</i> – 2016. – V. 1. – №5. – P. 854-867.</p> <p>3. С.З. Вацадзе, Г.В. Гаврилова, Ф.С. Зюзькевич, В.Н. Нуриев, Д.П. Крутько, А.А. Моисеева, А.В. Шумянцев, А.И. Ведерников, А.В. Чураков, Л.Г. Кузьмина, Дж.А.К. Ховард, С.П. Громов / Синтез, строение, электрохимия и фотофизика 2,5-дибензилиленциклопентанонов, содержащих различные по полярности заместители в бензольном кольце // <i>Известия АН, серия химическая</i> – 2016 – 65(7) – 1761-1772.</p> <p>4. В.Н. Нуриев, И.А. Вацадзе, Н.В. Свириденкова, С.З. Вацадзе / Получение 3,7-дизамещенных гексагидро- и тетрагидро-2-Н-индазолов из кросс-</p>

сопряженных диенонов // *Журнал органической химии* – 2016 – 52 (3) – 409-416.

5. А.И. Курамшин, С.З. Вацадзе, В.И. Галкин, Р.А. Черкасов / Синтез и гидрофосфорилирование π -комплексов дибензилиденацетона и циклических сопряженных диенонов с гомокарбонильными и карбонилциклопентадиенильными производными молибдена // *Журнал общей химии* – 2016 – 86(3) – 505-517.

6. Захарова Г.В., Зюзькевич Ф.С., Нуриев В.Н., Вацадзе С.З., Плотников В.Г., Громов С.П., Чибисов А.К. / Фотоника бис-(диэтиламинобензилиден)-циклопентанона и его бис-азакраунсодержащего аналога в ацетонитриле // *Химия высоких энергий* – 2016 – 50(1) – С. 29-33.

7. Sergey Z. Vatsadze, Dmitry A. Shulga, Yulia D. Loginova, Irina A. Vatsadze, Li Wang, Haojie Yu, and Konstantin V. Kudryavtsev / Computer modeling of ferrocene-substituted 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes as serine proteases inhibitors // *Mendeleev Communications* – 2016 – 26 – 212–213.

8. Sun Ruoli, Wang Li, Yu Haojie, Chen Yongsheng, Khalid Hamad, Abbasi Nasir M., Akram Muhammad, Vatsadze Sergey Z., Lemenovskii Dmitri A. / Studies on Preparation and Hydrogen Storage Properties of Dual-Metal Ferrocenyl Coordination Polymer Microspheres // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* – 2016 – 26(3) – 545-554.

9. Васильев Н. В., Кострюкова Т. С., Затонский Г. В., Вацадзе С. З. “Фторированные 1,3,4-оксадиазолы и другие азолы в реакциях циклоприсоединения. (обзор)” // *ХГС*. – 2016. – Т. 52. – № 9. – С. 675-686.

10. Васильев Н. В., Кострюкова Т. С., Затонский Г. В., Вацадзе С. З. “Циклоприсоединение фторированных оксадиазолов с триаллиламином.” // *ХГС*. – 2016. – Т. 52. – № 9. – С. 750-752.

11. Vasily M. Muzalevskiy, Aleksei V. Shastin, Alexandra D. Demidovich, Namiq G. Shikhaliev, Abel M. Magerramov, Victor N. Khrustalev, Rustem D. Rakhimov, Sergey Z. Vatsadze and Valentine G. Nenajdenko / A new approach to ferrocene derived alkenes via copper-catalyzed olefination // *Beilstein Journal of Organic Chemistry* – 2015 – 11 – 2072–2078.

12. С.В. Балахонов, С.З. Вацадзе, Б.Р. Чурагулов. Влияние параметров сверхкритической сушки на фазовый состав и морфологию аэрогелей на основе оксида ванадия // *Журнал неорганической химии* – 2015 – 60(1) – 11-17.

13. K.V. Kudryavtsev, D.A. Shulga, V.I. Chupakhin, E.I. Sinauridze, F.I. Ataulakhanov, S.Z. Vatsadze. Synthesis of novel bridged dinitrogen heterocycles and their evaluation as potential fragments for the design of biologically active compounds // *Tetrahedron* – 2014 –

70 – 7854-7864.

14. В.П. Анаников, Л.Л. Хемчян, Ю.В. Иванова, В.И. Бухтияров, А.М. Сорокин, И.П. Просвирин, С.З. Вацадзе, А.В. Медведько, В.Н. Нуриев, А.Д. Дильман, В.В. Левин, И.В. Коптюг, К.В. Ковтунов, В.В. Живонитко, В.А. Лихолобов, А.В. Романенко, П.А. Симонов, В.Г. Ненайденко, О.И. Шматова, В.М. Музалевский, М.С. Нечаев, А.Ф. Асаченко, О.С. Морозов, П.Б. Джеваков, С.Н. Осипов, Д.В. Воробьева, М.А. Топчий, М.А. Зотова, С.А. Пономаренко, О.В. Борщев, Ю.Н. Лупоносков, А.А. Ремпель, А.А. Валева, А.Ю. Стахеев, О.В. Турова, И.С. Машковский, С.В. Сысолятин, В.В. Малыхин, Г.А. Бухтиярова, А.О. Терентьев, И.Б. Крылов.

Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью // *Успехи химии* – 2014 – 83(10) – 885-985.

15. Amer Wael, Haojie Yu, Wang Li, Sergey Vatsadze, Rongbai Tong / Synthesis, Characterization and Properties of Some Main-Chain Ferrocene-Based Polymers Containing Aromatic Units // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* – 2013 – 23 – 1431-1444.

Оппонент,
профессор

 С.З.Вацадзе



М.П.