

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию

**Конника Олега Владимировича на тему: «СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ АЦИЛГИДРАЗОНОВ
САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА И ЕГО АНАЛОГОВ»,**

представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности:

02.00.01 – неорганическая химия

В последние годы отмечается повышенный интерес к полиядерным координационным соединениям, обусловленный интенсивными поисками новых оптических и магнитных материалов, биологически активных веществ и препаратов, а также эффективных адсорбентов, химических сенсоров, катализаторов технологических и биохимических процессов. Интересны полиядерные соединения и с точки зрения построения микроскопических и феноменологических моделей обменных взаимодействий между конечным числом парамагнитных центров. При решении подобных задач явное преимущество отдается полиядерным комплексам с близко расположенными катионами металла. Комплексы, содержащие координационные полиэдры, связанные протяженной группой атомов, изучены в меньшей степени, хотя спейсерированные биядерные и полиядерные комплексы представляют собой удобные объекты для исследования эффектов кооперативного магнетизма, поскольку варьирование длины спейсера позволяет изменять расстояние между парамагнитными центрами в довольно широких пределах. Использование в качестве спейсера гибкого полиметиленового мостика позволяет также исследовать влияние на обменные взаимодействия динамических эффектов.

С учётом вышеизложенного тему диссертации, представленной к защите Конником Олегом Владимировичем, следует признать актуальной.

Диссертационная работа О.В. Конника написана в традиционном ключе, изложена на 307 страницах и состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы (412 наименований) и приложения на 19 стр. Диссертация включает 25 таблиц, 148 рисунков.

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. Указаны физико-химические методы исследования состава строения и свойств синтезированных соединений.

Третья глава посвящена описанию особенностей синтеза, строения, спектров ЭПР и магнитных свойств биядерных координационных соединений меди(II) с диацилгидразонами аминокислот.

Четвертая глава посвящена спейсерированным биядерным комплексам меди(II) с ароматическим и 1,4-циклогексановым спейсером.

Пятая глава посвящена результатам исследования комплексов лантанидов 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и ацилдигидразонов на его основе.

Отличительной особенностью представленной диссертации является наличие систематизированных данных о структуре и свойствах спейсерированных биядерных комплексов меди и лантанидов, надёжное экспериментальное подтверждение полученных результатов.

Основные итоги диссертационной работы сводятся к следующему:

- Впервые для спейсерированных биядерных комплексов с ацилдигидразами алифатических дикарбоновых кислот обнаружено образование в кристаллическом состоянии межмолекулярных феноксимостиков между катионами меди(II), которые приводят к организации полимерных или димерных ассоциатов.
- Установлено, что в спектрах электронного парамагнитного резонанса жидких растворов ряда исследуемых биядерных комплексов меди(II) наблюдается сверхтонкая структура из семи линий, которая свидетельствует о наличии слабых спин-спиновых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, разделёнными расстоянием 7–11 Å.
- Проведено исследование спектров ЭПР растворов спейсерированных комплексов меди при высоких температурах. Установлено влияние температуры на общий вид спектра и качество его разрешения. Впервые установлено, что повышение температуры раствора может приводить к переходу спектра ЭПР спейсерированного биядерного комплекса меди(II), содержащего СТС из четырёх линий, к спектру, содержащему семь линий СТС.
- Проанализированы возможные механизмы передачи спиновых взаимодействий через углеводородный спейсер. Обосновано предположение о наибольшей вероятности механизма переноса спиновой плотности через протяжённые молекулярные орбитали, включающие орбитали атомов спейсера.
- Впервые проведено прямое наблюдение обменных взаимодействий в спейсерированных комплексах меди(II) с ацилдигидразами дикарбоновых и трикарбоновых кислот методами статической магнитной восприимчивости. Установлено, что внутри- и межмолекулярный обмен сопоставимы по величине обменного параметра.
- При исследовании 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 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). Показано, что причина наблюдаемой аномалии кроется в отклонении величины зазора между триплетным уровнем органического лиганда и резонансным уровнем катиона европия от оптимального диапазона значений (2500–3500 см^{-1}).

В целом положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

Разработанные синтетические подходы к спейсерированным 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.

Координационные соединения самария(III) и тербия(III) с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном можно рекомендовать к использованию при конструировании новых фото- и электролюминесцентных устройств, которые излучают свет оранжевого и зеленого цвета.

Установлено, что комплексы диспрозия с ацилдигидразами 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-она подавляют развитие плесени. При этом фунгицидная активность препаратов регулируется длиной и природой алифатического спейсера.

Диссертационная работа охарактеризуется логическим изложением материала, хорошо отредактирована и легко читается.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

1. Чем был обусловлен выбор лигандов в рамках проведения исследований, представленных в диссертации?;
2. Известно, что при растирании комплексов лабильных металлоцентров в KBr перед снятием ИК спектра происходит частичное разрушение комплексов кинетически лабильных металлоцентров, вероятно, вследствие замещения бромид-анионами лигандов комплекса. В связи с этим возникает вопрос, в чём регистрировались спектры ИК для полученных соединений? Если в таблетках KBr, то сопоставлялись ли полученные спектры со спектрами, зарегистрированными в растворе или для твёрдого образца методом НПВО?;
3. Для биядерных комплексов были определены расстояния между металлоцентрами в твёрдой фазе, но спектры ЭПР регистрировались в растворе. Конформация комплекса в твёрдой фазе в значительной степени зависит от кристаллической упаковки и в растворе может отличаться. Теоретическое моделирование спектров проводилось для оптимизированной структуры в растворе соответствующего растворителя или на основании данных РСА без оптимизации? Оценивались ли экспериментально межъядерные расстояния в растворе?;
4. стр. 22 автореферата: люминесценция комплексов лантаноидов изучалась в растворе или в твёрдой фазе? В предпоследнем абзаце говорится о разнице в интенсивностях люминесценции более чем на порядок для разных комплексов? На каком основании сделан такой вывод? Регистрировались ли спектры возбуждения люминесценции? Интенсивность люминесценции для каждого комплекса регистрировалась на длине волны с максимумом возбуждающей способности или для всех комплексов на одной длине волны?;
5. Квантовые выходы люминесценции для комплексов **59** и **60** в пределах погрешности измерения равны нулю. Чем можно объяснить такие низкие квантовые выходы по сравнению с аналогичных комплексом **61**?;
6. В разделе «Практическое значение полученных результатов» рекомендовано использование координационных соединений самария(III) и тербия(III) с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном при конструировании новых фото- и электролюминесцентных устройств. Достаточно ли стабильны эти соединения по отношению к воздействию внешних факторов (в частности, к гидролизу)?;
7. В разделе «Актуальность темы» указано, что факт наблюдения в спектрах ЭПР спейсерированных биядерных комплексов меди(II) семи линий сверхтонкой структуры, свидетельствующих о наличии спинового обмена, был известен задолго до работ автора. В этой связи уместность вывода № 2 и его новизна («В спектрах ЭПР жидких растворов ряда исследуемых спейсерированных биядерных комплексов меди(II) наблюдается сверхтонкая структура из семи линий за счёт обменного взаимодействия неспаренных электро-

нов с двумя магнитно эквивалентными ядрами меди») сомнительны;

8. Вывод 3, как мне представляется, вполне очевиден и без проведения представленных экспериментов – температура должна влиять на структуру спектра ЭПР.

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Последние основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 35 статьях в отечественных и зарубежных изданиях, одном обзоре и монографии.

В целом диссертация является научно-квалификационной работой, в которой автором предложено решение проблемы координационной химии, имеющей важное народнохозяйственное значение, поскольку разработан и теоретически обоснован новый метод целенаправленного управления магнитными и оптическими свойствами биядерных комплексов за счёт изменения длины и природы мостика, связывающего координационные полиэдры.

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

Считаю, что диссертация О.В. Конника «Спейсерированные координационные соединения на основе ацилгидразонов салицилового альдегида и его аналогов» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14), а её автор, Конник Олег Владимирович, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент,
заведующий кафедрой физической органической химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»
доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),
профессор, член-корреспондент РАН

Кукушкин Вадим Юрьевич

603950 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26,
Институт химии СПбГУ, Кукушкин Вадим Юрьевич.
Тел. 8 (812) 428 4582, e-mail: v.kukushkin@spbu.ru

20 апреля 2017 г., Санкт-Петербург

Подпись В. Ю. Кукушкина заверяю.
21 апреля 2017 г.

ЛИЧНУЮ ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ

НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА КАДРОВ №3

Н. И. МАШТЕПА



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

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 учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Кукушкин Вадим Юрьевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук по специальности неорганическая химия, 02.00.01
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор, член-корреспондент РАН
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Санкт-Петербургский государственный университет
Занимаемая должность	Профессор, заведующий кафедрой физической органической химии
Почтовый индекс, адрес	Институт химии Санкт-Петербургский государственный университет Университетский пр., 26 198504 Петергоф
Телефон	+7 911 931 9922
Адрес электронной почты	v.kukushkin@spbu.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. A. S. Mikherdov, M. A. Kinzhalov, A. S. Novikov, V. P. Boyarskiy, I. A. Boyarskaya, D. V. Dar'in, G. L. Starova, V. Yu. Kukushkin, Difference in energy between two distinct types of chalcogen bonds drives regioisomerization of binuclear (diaminocarbene)Pd^{II} complexes, <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 138 (2016) 14129–14137; doi: 10.1021/jacs.6b09133. 2. D. S. Bolotin, A. S. Novikov, V. K. Burianova, M. Ya. Demakova, E. A. Daines, C. Pretorius, P. Mokolokolo, A. Roodt, N. A. Bokach, M. S. Avdontceva, A. P. Zhdanov, K. Yu. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, V. Yu. Kukushkin, Nucleophilicity of oximes based upon addition to a nitrilium <i>closo</i>-decaborate cluster, <i>Organometallics</i>, 35 (2016) 3612–3623; doi: 10.1021/acs.organomet.6b00678. 3. T. B. Anisimova, M. A. Kinzhalov, M. L. Kuznetsov, M. F. C. Guedes da Silva, A. A. Zolotarev, V. Yu. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, K. V. Luzyanin, 1,3-Dipolar cycloaddition of nitrones to gold(III)-bound isocyanides, <i>Organometallics</i>, 35 (2016) 3569–3576; doi: 10.1021/acs.organomet.6b00635. 4. E. S. Yandanova, D. M. Ivanov, M. L. Kuznetsov, A. G. Starikov, G. L. Starova, V. Yu. Kukushkin, Recognition of S^{•••}Cl chalcogen bonding in metal-bound alkylthiocyanates, <i>Crystal Growth & Design</i>,

16 (2016) 2979–2987; doi:
10.1021/acs.cgd.6b00346.

5. D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, Yu. V. Kirina, V. Yu. Kukushkin, Halogen bonding between metal center and halocarbon, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 5565–5568; doi 10.1039/C6CC01107A.

Учёный секретарь
к.х.н., доц. Селютин А. А.

