

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертацию Конника Олега Владимировича на тему:
**«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

Получение новых материалов с заданными свойствами является одним из важнейших направлений научных исследований в настоящее время. Полиядерные координационные соединения хорошо зарекомендовали себя в современном материаловедении. Среди соединений данного типа встречаются материалы, обладающие самыми разнообразными свойствами: фотокаталитическими, магнитными, люминесцентными свойствами и различными комбинациями этих свойств, что определяет их востребованность в современных технологиях. Помимо указанных физических свойств, данный класс координационных соединений активно изучается в рамках поиска биологически активных веществ и препаратов, а также эффективных адсорбентов, химических сенсоров, катализаторов технологических и биохимических процессов. Помимо потенциального практического применения полиядерные координационные соединения также являются крайне интересными моделями для построения микроскопических и феноменологических моделей обменных взаимодействий между конечным числом парамагнитных центров. При решении данного типа задач большое внимание уделяется комплексам с близко расположенными ионами металлов, тогда как соединения, в которых координационные полиэдры разнесены на достаточно большое расстояние и соединены протяженной группой атомов (спейсером), изучены в меньшей степени. Координационные соединения указанного типа представляют собой удобные объекты для исследования эффектов кооперативного магнетизма, поскольку варьирование длины спейсера позволяет изменять расстояние между парамагнитными центрами в достаточно широком интервале. Использование в качестве спейсера гибкого полиметиленового мостика позволяет также исследовать влияние на обменные взаимодействия динамических эффектов.

Исходя из этого, выполненное Олегом Владимировичем Конником исследование следует считать актуальным, поскольку оно направлено как на решение принципиальной важной фундаментальной задачи – изучение обменных взаимодействий и влияние эффектов

спейсирования на магнитные и люминесцентные свойства комплексов меди и лантанидов, так и на использование полученных закономерностей для построения корреляций «структура-свойства».

Рецензируемая диссертация Конника О.В. построена традиционным способом: она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов (три главы), выводов, библиографии и приложения. Работа изложена на 307 страницах машинописного текста, содержит 25 таблиц и 148 рисунков. Список литературы включает 412 наименования.

В *обзоре литературы* представлены сведения о координационных соединениях простых и функционализированных фенолов. Особое внимание уделено описанию особенностей строения и свойств комплексов на основе ацилгидразонов салицилового альдегида и его аналогов.

На основании изучения литературы и после определения актуальности данной тематики автором сформулирована следующая цель работы: **исследование влияния эффектов спейсирования координационных полиэдров на свойства биядерных комплексов меди(II) и лантанидов с ацилдигидразонами дикарбоновых кислот и салицилового альдегида и его аналогов.**

Для достижения поставленной цели автор решал следующие *задачи*:

- Разработать общие синтетические подходы к получению ацилгидразонов алифатических, а также ароматических дикарбоновых кислот и карбонильных соединений разных типов.
- Синтезировать спейсированные координационные соединения меди(II) и лантанидов на основе ацилдигидразонов карбоновых кислот и салицилового альдегида, а также его аналогов.
- Определить состав и изучить особенности молекулярного и кристаллического строения синтезированных координационных соединений;
- Исследовать спектры ЭПР, магнитные и спектральные свойства синтезированных комплексов;
- Проанализировать влияние спейсирования моноядерных субъединиц на свойства исследуемых комплексных соединений.

В *экспериментальной части* приводятся данные, необходимые для анализа и понимания полученных автором результатов, а также оценки их достоверности. Достоверность полученных результатов и выводов обоснована применением комплекса современных научных экспериментальных подходов – РСА, РФА, элементного анализа, ИК-спектроскопии, ТГА, электронной и люминесцентной спектроскопии, ЭПР и магнитных измерений.

В результате проведенного оппонентом анализа диссертации можно однозначно заявить, что поставленные задачи полностью выполнены. Действительно, разработаны общие синтетические подходы к получению спейсерированных координационных соединений меди(II) и лантанидов на основе ацилгидразонов ди- и трикарбоновых кислот, а также к линейным трехъядерным координационным соединениям меди(II); получены данные о молекулярной и кристаллической структуре синтезированных соединений; проведены исследования координационных соединений меди(II), гадолиния и диспрозия методами спектроскопии ЭПР и магнетохимии, а также изучены люминесцентные свойства координационных соединений лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и ацилгидразонами дикарбоновых кислот; показаны возможности управления физико-химическими свойствами координационных соединений за счет вариации длины и природы спейсера.

Основные научно-практические достижения представленной работы, определяющие ее новизну и практическую значимость, могут быть вкратце выражены следующим образом:

- Впервые для спейсерированных биядерных комплексов с ацилгидразонами алифатических дикарбоновых кислот обнаружено образование в кристаллическом состоянии межмолекулярных феноксимистиков 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, разделенными расстоянием 7–11 Å.
- Проанализированы возможные механизмы передачи спиновых взаимодействий через углеводородный спейсер. Обосновано предположение о наибольшей вероятности механизма переноса спиновой плотности через протяженные молекулярные орбитали, включающие орбитали атомов спейсера.
- 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.
- 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 ацилдигидразонами 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксириазола показано, что изменение длины алифатического спейсера позволяет управлять интенсивностью ионной люминесценции лантанида.

Основное содержание диссертационного исследования отражено в монографии, в 22 статьях в журналах, индексируемых Scopus, 16 тезисах докладов на отечественных и международных конференциях, а также 5 патентах Украины и 3 патентах Российской Федерации. Приведенный список публикаций убедительно свидетельствует о высокой оценке химическим сообществом работ автора. Таким образом, на основании анализа текста работы и публикаций автора можно заявить, что цель работы автором достигнута. Представленные в работе **научные положения, выводы и рекомендации** являются обоснованными. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

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

1) Сделанный автором в заключении главы 3 вывод «Перестройка спектров ЭПР комплексов меди(II) на основе ацилдигидразонов N-замещенных аминодикарбоновых кислот и ацетилацетона при повышении температуры раствора свидетельствует в пользу предположения о важной роли динамических эффектов в полиметиленовой цепи в запуске механизмов сверхобмена через углеводородный спейсер» не совсем согласуется с данными, полученными для комплекса **10**, в котором, несмотря на очевидную жесткость спейсера, обусловленную наличием атома цинка, связывающего два координационных полиэдра атомов меди, слабо разрешенный сигнал из семи линий СТС наблюдается как при комнатной температуре, так и при 353 К.

2) Не вполне удачным является многократное повторение (разными словами) в главе 5 правила Латва и стандартной схемы Яблонского для описания процессов сенсибилизации люминесценции. Более того, необходимо отметить, что указанные правила носят чисто эмпирический характер и базируются на экспериментальных данных, полученных для относительно небольшого количества комплексов. В реальности передача возбуждения может наблюдаться не только с триплетного уровня антенны на резонансный уровень металла, но и по другим каналам. Особенно вызывает вопросы то, что автор, используя правило Латва как абсолютную истину, приводит результаты, полученный им для комплекса тербия **63**, которые показывают, что данное правило, по крайней мере для данной системы, в принципе не работает.

Очевидно, что для более глубокого понимания процессов сенсибилизации люминесценции было бы крайне желательно изучить кинетику люминесценции, а также ее температурную зависимость.

3) При обсуждении эффективности люминесценции ряда комплексов авторы использовали абсолютный квантовый выход, что является безусловно наиболее корректным подходом. Однако, для целого ряда комплексов ими применялось сравнение пиковой интенсивности люминесценции (даже не интегральной), что по целому ряду обстоятельств не вполне корректно. Также вызывает удивление, что при получении ряда спектров люминесценции авторы использовали шаг длины волны возбуждения в 5 нм от 270 до 280 нм. Такая величина шага, учитывая полуширины максимумов поглощения для органических лигандов, сводит вероятность возбуждения другого состояния к нулю.

4) Вызывает удивление, что авторы не привели спектр электролюминесценции для изготовленного ими OLED, что с одной стороны позволило бы им четко показать, что люминесценция является металлоцентрированной, а с другой – исключить люминесценцию маточного материала, в особенности учитывая весьма низкую яркость ~ 15 Кд/м².

В целом диссертационная работа Конника Олега Владимировича является **законченной научно-квалификационной работой**, в которой автором предложено решение проблемы химии координационных соединений, обладающее бесспорной практической значимостью, позволяющее путем варьирования длины и природы спейсера управлять энергией обменных взаимодействий (а, следовательно, магнитными свойствами), а также эффективностью сенсибилизации люминесценции ионов редкоземельных элементов в биядерных комплексах меди(II) и лантанидов.

Работа соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.01 –неорганическая химия по формуле и областям исследований (п. 1, 2, 5, 6, 7)

На основании проведенного анализа считаю, что диссертация О.В. Конника «Спейсированные координационные соединения на основе ацилгидразонов салицилового альдегида и его аналогов» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторской диссертации в соответствии с «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., №842 (в пунктах 9–14), а её автор, Конник Олег Владимирович, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Главный научный сотрудник

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук,
доктор химических наук

Лысенко

Лысенко Константин Александрович

119991, Москва, ул. Вавилова, д.28

тел +7 916 475 65 35

email: kostya@ineos.ac.ru.

Подпись К.А. Лысенко заверяю,



11 мая 2017 г.

11 мая 2017 года

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	Лысенко Константин Александрович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.04 – Физическая химия 02.00.08 – Химия Элементоорганических соединений
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
Занимаемая должность	главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28
Телефон	+7 499 135-92-14
Адрес электронной почты	kostya@xray.ineos.ac.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J., Perdew J.P., Lyssenko K.A./ <i>Density functional theory is straying from the path toward the exact functional.</i> <i>Science</i>, 2017, Vol. 355, 49-52</p> <p>Medvedev M. G., Bushmarinov I.S., Lyssenko, K.A. / Z-effect reversal in carboxylic acid associates, <i>Chem. Commun.</i>, 2016, 52, 6593-6596.</p> <p>2. Grykien R., Luszczynska B., Glowacki I., Puntus L., Pekareva I., Lyssenko K., Kajzar F., Rau I., Lazar C.A./ <i>Electric field tunable light emitting diodes containing europium beta-diketonates with [2.2]paracyclophane moiety</i>, <i>Optical Materials</i> 2016, 57, 114–119.</p> <p>3. Trifonov A.A., Shestakov B., Lyssenko K., Long J., Guari Y., Larionova J. / An organoytterbium (III) complex exhibiting field-induced single-ion magnet behavior, <i>Inorg. Chem.</i> 2015. V. 54. P. 7667-7669.</p> <p>4. Nelyubina Y. V., Lyssenko K. A. / <i>Probing Ionic</i></p>

Crystals by the Invariom Approach: An Electron Density Study of Guanidinium Chloride and Carbonate, Chem. Eur. J. **2015**, V. 21, 9733–9741.

5. Roitershtein D.M., Vinogradov A.A., Nifant'Ev I.E., Yakovlev V.A., Kostitsyna N.N., Lyssenko K.A., Nelyubina Y.V., Anan'ev I.V. / Di- and triphenylacetates of lanthanum and neodymium. Synthesis, structural diversity and application in diene polymerization Organometallics, 2013. V. 32. P. 1272-1286.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

Д.Х.Н.

Любимов С.Е.

