

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.01

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от «31» мая 2017 г. протокол № 20

О присуждении Коннику Олегу Владимировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Спейсерированные координационные соединения на основе салицилового альдегида и его гетероциклических аналогов» по специальности 02.00.01 – неорганическая химия принята к защите 15 февраля 2017 года, протокол № 16, диссертационным советом Д 002.021.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31), приказ о создании диссертационного совета № 105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Конник Олег Владимирович, 1960 года рождения, в 1988 году освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре при Симферопольском государственном университете им. М.В. Фрунзе, в 1990 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Координационные соединения 3d-металлов с арилоксикарбоновыми кислотами и их гидразидами» в специализированном совете Д.016.58.01, созданном на базе Физико-химического института имени А.В. Богатского АН УССР. В 1994 году Коннику Олегу Владимировичу присвоено ученое звание доцента кафедры общей химии.

Соискатель Конник Олег Владимирович в настоящее время занимает должность директора Федерального бюджетного учреждения «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в городе Севастополе» (ФБУ «Севастопольский ЦСМ»). В период подготовки диссертации Конник Олег Владимирович был прикреплен в качестве соискателя к кафедре общей химии Таврического национального университета имени В.И. Вернадского (с 01 января 2015 года кафедра общей и физической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»).

Официальные оппоненты:

Кукушкин Вадим Юрьевич, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий кафедрой физической органической химии (Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета);

Вацадзе Сергей Зурабович, доктор химических наук, профессор кафедры органической химии (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»);

Лысенко Константин Александрович, доктор химических наук, главный научный сотрудник (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук)

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток, в положительном заключении, подписанном заведующим лабораторией светотрансформирующих материалов, доктором химических наук (02.00.04 – физическая химия) Мирочником Анатолием Григорьевичем и утвержденном директором института академиком РАН Сергиенко Валентином Ивановичем, указала, что диссертационная работа

Конника Олега Владимировича 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.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

Соискатель имеет 121 опубликованную работу, в том числе 44 работы по теме диссертации, из них 22 статьи в журналах, активных в наукометрических базах Scopus и Web of Science, 4 патента Украины на полезную модель, 1 патент Украины на изобретение и 3 патента Российской Федерации на изобретения. Основные научные результаты, содержащиеся в диссертации Конника Олега Владимировича, отражены в следующих публикациях: 1) В.Ф. Шульгин, О.В. Конник, Р.И. Гуртовой и др. Трехъядерный комплекс меди(II) с салицилиденгидразоном тримезиновой кислоты: синтез, строение и магнитные свойства // Журн. неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 4. – С. 644–649; 2) В.Ф. Шульгин, Ю.В. Труш, О.В. Конник и др. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами бензолдикарбоновых кислот и пирролидином

или пиперидином // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 6. – С. 919–925;

3) В.Ф. Шульгин, Е.А. Замниус, А.Н. Гусев, О.В. Конник и др. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с салицилиденгидразами N-бензоиламинокарбоновых кислот // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 10. – С. 1678–1682; 4) В.Ф. Шульгин, Е.А. Замниус, А.Н. Гусев, О.В. Конник и др. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами N-бензолсульфонил-L-аспарагиновой кислоты // Координац. химия. – 2011. – Т. 37, № 11. – С. 814–819; 5) А.Н. Гусев, Е.А. Замниус, В.Ф. Шульгин, О.В. Конник и др. Синтез и строение комплекса меди(II) с γ -салицилиденгидразоном 2-салицилидениминоглутаровой кислоты // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 11. – С. 1811–1815; 6) В.Ф. Шульгин, О.В. Конник, А.С. Богомяков и др. Магнитные свойства спейсерированных биядерных комплексов меди(II) // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 4. – С. 615–620; 7) V.F. Shul'gin, O.V. Konnik, A.N. Gusev et al. Spacer-armed copper(II) complexes with benzenecarboxylic acids and trifluoroacetylacetone aroylhydrazones // Dalton Trans. – 2013. – V. 42, No 48. – P. 16878–16886; 8) V.F. Shul'gin, O.V. Konnik, S.V. Abchairova et al. The lanthanide anionic complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one and hydroxonium cation as a counter ion // Inorg. Chim. Acta. – 2013. – V. 402. – P. 33–38; 9) В.Ф. Шульгин, С.В. Бахирева, О.В. Конник и др. Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-4-формил-1-фенил-5-пиразолоном // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 6. – С. 769–774; 10) О.В. Конник, З.З. Бакирова, В.Ф. Шульгин и др. Координационные соединения неодима, самария и европия с ацилдигидразами имино-, оксо- и тиодиуксусной кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 462–469; 11) О.В. Конник, В.Ф. Шульгин, З.З. Бакирова и др. Координационные соединения диспрозия(III) с диацилдигидразами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 11. – С. 1481–1487; 12) О.В. Конник, В.Ф. Шульгин, Е.А. Замниус и др. Трехъядерные

комплексы меди(II) на основе салицилиденгидразона иминодиуксусной кислоты // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60, № 5. – С. 664–671.

В перечисленных работах обоснована перспективность исследований, новизна подходов, актуальность и ценность полученных результатов для развития данной области знаний.

На автореферат поступили отзывы: доктора химических наук Тайдакова Ильи Викторовича (отдел люминесценции им. С.И. Вавилова Физического института им. П.Н. Лебедева РАН), доктора физико-математических наук Степанова Владимира Александровича (Обнинский институт атомной энергетики – филиал Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»), доктора химических наук Ураева Али Исхаковича (НИИ физической и органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»), доктора химических наук, профессора Филяковой Веры Ивановны (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН), доктора химических наук, профессора Бориса Михайловича Булычева (кафедра химической технологии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова).

В поступивших отзывах отмечена новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость результатов диссертационной работы. В качестве критических замечаний в отзывах на автореферат отмечено:

- В частности, в части, посвященной люминесценции лантанидных комплексов. Сравняется интенсивность эмиссии в относительных единицах. Это не совсем корректно для сравнения интенсивности люминесценции, поскольку не учитывается коэффициент отражения образцов и различие спектральной чувствительности детектора. Правильнее было бы сравнивать абсолютные квантовые выходы.
- Различия в интенсивностях люминесценции комплексов Tb, Eu и Sm трудно объяснить только изменением разности энергий между

триплетным уровнем лигандов и резонансным уровнем иона. Очевидно, что здесь имеют место более сложные процессы. И спектрально-кинетические измерения могли бы помочь в этом разобраться.

- Из автореферата не видно влияния эффектов спейсерирования на проявления свойств молекулярного магнита комплексов диспрозия.
- В автореферате указано, что в первой главе проведен анализ литературных данных о координационных соединениях простых и функционализированных фенолов. Это, на наш взгляд, является лишним, так как объектами исследований выбраны комплексы ацилдигидразонов дикарбоновых кислот и салицилового альдегида или его аналогов. Логичнее было бы акцентировать внимание на обсуждении полиядерных комплексов с координационными полиэдрами, разнесенными в пространстве и комплексных соединений ацилгидразонов.
- В тексте автореферата, например, страница 21, 28 (вывод 7), автор пишет об ацилпроизводных пиразол-5-она, в то время как речь идет о формилпроизводных (см. *Acylpyrazolone ligands: Synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications* / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari // *Coord.Chem.Rev.* – 2005 – Vol. 249, N 24. – P. 2909–2945, *Recent advances in acylpyrazolone metal complexes and their potential applications* / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari // *Coord.Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 303. – P. 1–31.
- На странице 28 в выводе 5 неправильно названо соединение: вместо 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолон-5-он надо писать 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он.
- В списке публикаций, содержащем описание результатов диссертационного исследования, значительную часть занимают статьи в журнале «Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского», который не входит в список

специализированных изданий ВАК Российской Федерации. Поскольку список содержит 22 статьи в журналах, индексируемых наукометрическими базами Web of Science и Scopus, издания, не входящие в список ВАК, можно смело опустить.

- Не совсем понятно использование автором в качестве объектов исследования ацилдигидразонов 4-формилпиразолона-5. Проще было бы ограничиться ацилдигидразонами салицилового альдегида. Кроме того, в разделе, где автор описывает комплексы меди на основе ацилдигидразонов иминодиуксусной кислоты, логично было бы уделить внимание близким по структуре производным оксодиуксусной кислоты. Это позволило бы оценить влияние природы гетероатома в углеводородной цепи на исследуемые слабые обменные взаимодействия.
- Замечания по сути данной работы не имею. Но меня очень сильно смущает авторская терминология. Я не могу спокойно читать фразу «Отличительной чертой исследованных комплексов является наличие двух координационных полиэдров, связанных тремя алифатическими спейсерами», а также название работы «Спейсерированные координационные соединения ...». Уж лучше было бы «линкеры», хотя есть русское «мостики». Приняв слово «спейсер», можно говорить, что он связывает координационные полиэдры, а мостики все же связывают атомы металлов, в данном случае атомы меди или РЗЭ. Хотя и спейсеры и линкеры делают то же самое.

Во всех отзывах отмечен непринципиальный характер замечаний, не влияющих на общую высокую оценку диссертационной работы и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым ВАК Российской Федерации к докторским диссертациям.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- *Разработаны и реализованы* общие синтетические подходы к биядерным координационным соединениям меди и лантанидов, в которых координационные полиэдры соединены углеводородным мостиком (спейсером) разной длины и природы. Они позволили получить спейсерированные биядерные и трехъядерные координационные соединения с варьируемым расстоянием между парамагнитными центрами, что создает условия для исследования слабых обменных взаимодействий между катионами металлов на больших расстояниях. Использование гибкого полиметиленового спейсера позволило исследовать влияние динамических эффектов на слабые обменные взаимодействия.
- *Предложен* новый оригинальный метод тонкой настройки магнитных свойств координационных соединений меди(II) и оптических свойств координационных соединений лантанидов, который заключается в изменении расстояния между координационными полиэдрами за счет изменения длины углеводородного спейсера при сохранении пространственного и электронного окружения катионов металла.
- *Установлено* влияние температуры на спектры ЭПР спейсерированных биядерных комплексов меди(II), а также *обосновано* предположение о наибольшей вероятности механизма переноса спиновой плотности в спейсерированных биядерных комплексах через протяженные молекулярные орбитали, включающие орбитали атомов углерода углеводородного спейсера.

Применительно к проблематике диссертации:

1) Синтезирована и исследована серия спейсерированных биядерных комплексов меди(II) и лантанидов(III) на основе ацилдигидразонов дикарбоновых кислот, в том числе описаны 116 новых координационных соединений, состав и строение которых исследованы методами химического и термогравиметрического анализа, а также ИК-

спектроскопии. Молекулярная и кристаллическая структура 29 комплексов установлена методом рентгеноструктурного анализа.

2) Впервые для спейсированных биядерных комплексов с ацилгидразонами алифатических дикарбоновых кислот обнаружено образование в кристаллическом состоянии межмолекулярных феноксимостиков между катионами меди(II), которые приводят к организации полимерных или димерных ассоциатов.

3) 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.

4) Впервые проведено прямое наблюдение обменных взаимодействий в спейсированных комплексах меди(II) с ацилгидразонами дикарбоновых и трикарбоновых кислот методами статической магнитной восприимчивости. Установлено, что внутри- и межмолекулярный обмен сопоставимы по величине обменного параметра ($-J \sim 0.3\text{--}6.6 \text{ см}^{-1}$ и $zJ' \sim 0.02\text{--}0.5 \text{ см}^{-1}$).

5) 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 оксостостики.

6) На примере комплексов неодима и самария с ацилдигидразонами 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола показано, что изменение длины алифатического спейсера позволяет управлять интенсивностью ионной люминесценции лантанида.

7) Обнаружена аномально высокая интенсивность люминесценции комплексов самария(III) с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и

ацилдигидразонами, 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 ($2500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$).

Значение полученных соискателем результатов исследований для практики подтверждается тем, что:

1) *Разработаны* общие синтетические подходы к спейсерированным комплексам, которые 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.

2) *Определены* перспективы использования координационных соединений самария(III) и тербия(III) с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном для создания новых фото- и электролюминесцентных устройств, которые излучают свет оранжевого и зеленого цвета ($\lambda_{\text{макс}} = 545$ и 645 нм, соответственно).

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

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

1) Результаты исследования строения и физико-химических свойств получены на современном сертифицированном оборудовании мирового уровня, проходящем необходимые плановые процедуры проверки по современным методикам.

2) Синтетические эксперименты выполнены с применением стандартного лабораторного оборудования по воспроизводимым методикам с использованием доступных материалов и могут быть легко проверены.

3) Данные экспериментов, полученные в диссертационной работе, согласуются с достоверными данными других исследователей.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач исследования, критическом анализе литературных источников по теме диссертации, разработке подходов к решению конкретных проблем, разработке и реализации экспериментальных методик синтеза исследуемых координационных соединений (некоторые эксперименты проведены совместно с коллегами, чья роль отмечена в диссертации и автореферате), интерпретации и анализе полученных результатов на всех стадиях работы, подготовке публикаций.


Таким образом, диссертация Конника Олега Владимировича «Спейсерированные координационные соединения на основе салицилового альдегида и его гетероциклических аналогов» является научно-квалификационной работой, в которой решены актуальные научные проблемы современной неорганической химии, имеющие также важное практическое значение, а именно созданы новые методы направленного синтеза биядерных комплексов, обладающих магнитными и оптическими свойствами, изменяемыми за счет варьирования длины и природы мостиковой группы, связывающей координационные полиэдры.

Диссертационная работа Конника Олега Владимировича соответствует критериям, установленным пунктами 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

На заседании от «31» мая 2017 года, протокол № 20, диссертационный совет принял решение присудить Коннику Олегу Владимировичу ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **20** человек, из них **14** докторов наук по специальности 02.00.01, участвовавших в заседании, из **25** человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – **нет** человек, проголосовали: за присуждение ученой степени – **20**, против присуждения ученой степени – **нет**, недействительных бюллетеней – **нет** (протокол заседания счетной комиссии №7 от 31.05.2017 г.).

Председатель диссертационного совета
академик РАН

 Н.Т. Кузнецов

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

 А.Ю. Быков

31 мая 2017 г.



