

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор ФГАОУ ВО «Крымский
федеральный университет имени

В.И. Вернадского

Е.Н. Чуян

« 20 » января 2017 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»

Диссертация Конника Олега Владимировича «Спейсерированные координационные соединения на основе ацилгидразонов салицилового альдегида и его аналогов» выполнена на кафедре общей и физической химии Таврической академии (структурное подразделение) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского» Министерства образования и науки РФ (до 2014 г. Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского).

В период подготовки диссертации соискатель Конник Олег Владимирович работал в должности директора ГП «Севастопольский научно-производственный центр стандартизации, метрологии и сертификации» (в настоящее время Федеральное бюджетное учреждение «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в г. Севастополе»). В 2012 году был прикреплен к кафедре общей химии Таврического национального университета им. В.И. Вернадского для работы над докторской диссертацией (приказ № 11-11/121 от 29.11.2012).

В 1983 году окончил Московский институт стали и сплавов по специальности «Физика металлов». В 1990 году окончил аспирантуру кафедры общей химии Симферопольского государственного университета им. М.В. Фрунзе. В 1990 году присуждена ученая степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, диплом ХМ № 022646. В 1994 году присуждено ученое звание доцента, диплом ДЦ № 005885. Работал в должности ассистента, а затем доцента кафедры общей химии Симферопольского государственного университета им. М.В. Фрунзе, затем Таврического национального университета им. В.И. Вернадского.

По итогам обсуждения диссертации принято следующее заключение:

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

по диссертационной работе Конника О.В. на тему:
«Спейсерированные координационные соединения на основе ацилгидразонов
салицилового альдегида и его аналогов», представленной на соискание
ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 –
неорганическая химия

Актуальность темы и направленность исследования

Повышенный интерес к полиядерным координационным соединениям обусловлен, в первую очередь, 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 (спейсером), изучены в меньшей степени. В то же время, 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.

Одним из хорошо изученных типов комплексов, координационные полиэдры которых связаны протяженным мостиком, являются спейсерированные биядерные комплексы меди(II), которые имеют устойчивую молекулярную структуру в широком диапазоне температур и достаточно хорошо растворимы в малополярных растворителях или в их смесях с пиридином или другими основаниями Льюиса. Это создает благоприятные условия для исследования спектров ЭПР не только твердых образцов, но и жидких или замороженных растворов. Уже в ранних работах в этой области было установлено, что, несмотря на большие расстояния между катионами меди(II), в спектрах ЭПР жидких растворов спейсерированных димеров регистрируются слабые спин-спиновые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами. Наиболее яркими проявлениями спинового обмена в этом случае является наблюдение в спектрах ЭПР семи линий сверхтонкой структуры (СТС) за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди, оба природных изотопа которой имеют ядерный спин $3/2$. Несмотря на неординарность данного явления, механизм проведения обменных взаимодействий через углеводородный спейсер до настоящего времени малоизучен. Частично это

связано с акцентированием внимания исследователей на спейсерированных димерах с гибким полиметиленовым спейсером. Недостаточно полно исследованы спейсерированные биядерные комплексы меди с жестким ароматическим спейсером и спейсерированные координационные соединения более высокой ядерности. Практически не изучены также эффекты спейсерирования в координационной химии лантанидов, хотя они могут быть использованы как способ управления люминесцентными и магнитными свойствами комплексов данного типа.

С учетом выше изложенного, исследование влияния эффектов спейсерирования на физико-химические свойства координационных соединений меди(II) и лантанидов и поиск корреляций физико-химических свойств и строения комплексов можно считать актуальной научной задачей.

Личное участие автора в получении научных результатов

Формулирование научного направления, обоснование идей, постановка задач, выбор объектов исследования, интерпретация и обобщение результатов проведено соискателем совместно с заведующим кафедрой общей и физической химии Таврической академии (структурное подразделение) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского». Автором лично сформулирована идея спейсерного метода управления физико-химическими и биологическими свойствами биядерных координационных соединений.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Обоснованность и достоверность результатов, научных положений и выводов, содержащихся в диссертационной работе, подтверждается согласованностью полученных результатов с известными теоретическими и экспериментальными данными. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных методов и стандартных методик проведения исследований состава, строения и физико-химических, а также биологических свойств органических и координационных соединений.

Степень новизны и практическая значимость диссертации и использование полученных результатов

При выполнении научного исследования по теме диссертации получен большой массив экспериментальных данных по синтезу, строению и свойствам координационных соединений на основе ацилгидразонов дикарбоновых и трикарбоновых кислот.

Синтезирована и исследована серия спейсерированных биядерных комплексов меди(II) и лантанидов(III) на основе ацилгидразонов карбоновых кислот:

- 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, а также их моноядерные аналоги.

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.

Впервые для спейсированных 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, разделенными расстоянием 7–11 Å.

Проведено исследование спектров ЭПР растворов спейсированных 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 спейсированного биядерного комплекса меди(II), содержащего СТС из четырех 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 протяженные молекулярные орбитали, включающие орбитали атомов спейсера.

Впервые проведено прямое наблюдение обменных взаимодействий в спейсированных комплексах меди(II) с ацилдигидразами дикарбоновых и трикарбоновых кислот методами статической магнитной восприимчивости. Установлено, что внутри- и межмолекулярный обмен сопоставимы по величине обменного параметра ($-J \sim 0,3-6,6 \text{ см}^{-1}$ и $zJ' \sim 0,02-0,5 \text{ см}^{-1}$).

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

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 ($\lambda_{\text{макс}} = 645$ и 545 нм соответственно).

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.

Полнота опубликования научных результатов. Научный вклад, внесенный диссертантом в опубликованные работы

По результатам диссертационной работы опубликована монография, обзорная статья и 34 статьи в журналах, входящих в наукометрическую базу Scopus, а также перечень ВАК ведущих рецензируемых журналов и изданий, среди которых Dalton Transactions, Inorganica Chimica Acta, Журнал неорганической химии, Координационная химия. Получено 4 патента Украины на полезную модель, 1 патент Украины на изобретение и 3 патента Российской Федерации на изобретение. Результаты работы были представлены на Международных и Всероссийских конференциях, семинарах и опубликованы в 16 тезисах докладов. Опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации, использование литературных данных сопровождается корректными ссылками на источники.

Экспериментальные данные получены совместно с аспирантами А.И. Обухом, Ю.В. Труш, Е.А. Замниус, З.З. Бекировой (Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского) и С.В. Абхаировой (Крымский инженерно-педагогичный университет). Эксперименты по рентгеноструктурному анализу проведены совместно с д.х.н. М.А. Кискиным, к.х.н. Г.Г. Александровым и академиком РАН И.Л. Еременко (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), а также к.х.н. Э.Б. Русановым (Институт органической химии НАН Украины). Магнетохимические исследования выполнены совместно с д.х.н. В.В. Мининым и к.х.н. Н.Н. Ефимовым (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), а также член-корреспондентом РАН В.И. Овчаренко и к.х.н. С.С. Богомяковым (Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск). Спектры ЭПР изучены совместно с д.х.н., профессором В.В. Мининым (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН) и к.х.н., доцентом В.Я. Зуб (Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко). Исследования спектральных свойств комплексов лантанидов выполнены совместно с д.х.н., профессором С.Б. Мешковой, З.М. Топиловой, А.В. Кириак, П.Г. Догой и С.С. Смолой (Физико-химический институт имени А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса), а также Miki Hasegawa (Department of Chemistry and Biological Science, College of Science and Technology, Aoyama Gakuin University, Kanagawa, Japan).

**Соответствие содержания диссертации специальности, по которой она
рекомендуется к защите**

Диссертационная работа Конника Олега Владимировича на тему: «Спейсерированные координационные соединения на основе ацилгидразонов салицилового альдегида и его аналогов» представляет новый подход к управлению физико-химическими свойствами полиядерных координационных соединений за счет связывания координационных полидров протяженной группировкой атомов - спейсером. Полученные результаты создают перспективы целенаправленного молекулярного дизайна и получения координационных соединений с заданными оптическими, магнитными и биологическими свойствами, имеющих важное значение для современной координационной химии и материаловедения.

Работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Объектами исследований являются химические элементы и их соединения, включая координационные соединения с неорганическими, органическими лигандами и материалы на их основе. Методы включают синтез неорганических соединений различными способами, изучение их строения, химических превращений и свойств физическими и физико-химическими методами.

Области исследований:

1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.
2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.
5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.
6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.
7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений.

Диссертация «Спейсерированные координационные соединения на основе ацилгидразонов салицилового альдегида и его аналогов» Конника Олега Владимировича соответствует пп. 9 и 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года №842 и рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заключение принято на заседании кафедры общей и физической химии. Присутствовало на заседании 13 чел. Результаты голосования: «за» - 13 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 6 от «18» января 2017 г.

Д-р хим. наук, профессор
зав. кафедрой общей и физической химии
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет
имени В.И. Вернадского»



В.Ф. Шульгин