

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Бовкуновой Анны Андреевны «Комплексы 3d- ( $Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ) и 4f-металлов ( $Eu^{III}$ ,  $Gd^{III}$ ,  $Tb^{III}$ ,  $Dy^{III}$ ) с полидентатными азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия»

Расположение донорных центров во фрагменте 1,2,4-триазола способствует формированию полиядерных соединений с парамагнитными ионами 3d-металлов, для которых могут наблюдаться как сильные спин-спиновые обменные взаимодействия, так и медленная релаксация намагниченности ( $Mn^{III}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Co^{II}$ ), а также эффект спин-кроссовера или термохромизм ( $Mn^{III}$ ,  $Fe^{II/III}$ ,  $Co^{III/II}$ ,  $Cr^{II}$ ). В комплексах 4f-элементов триазолсодержащие азометины могут обеспечивать эффективную сенсбилизацию люминесценции иона лантанида ( $Eu^{III}$ ,  $Tb^{III}$ ) за счет «эффекта антенны», обеспечивая эффективную сенсбилизацию иона лантанида ( $Eu^{III}$ ,  $Tb^{III}$ ) для усиления металл-центрированной люминесценции, а также оказывать влияние на собственную магнитную анизотропию парамагнитного иона ( $Tb^{III}$ ,  $Dy^{III}$ ) для получения веществ со свойствами мономолекулярных магнитов.

Органические триазолсодержащие молекулы способны проявлять широкий спектр биологической активности, в частности, антибактериальные и противогрибковые свойства, поэтому многие из них составляют основу известных лекарственных препаратов. Координация таких биологически активных молекул ионами жизненно важных 3d-металлов ( $Mn^{II/III}$ ,  $Fe^{II/III}$ ,  $Co^{II/III}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ) позволяет повысить биодоступность образующихся соединений и усилить терапевтический эффект, обусловленный органической компонентой.

Анализ научной литературы и Кембриджского банка структурных данных показал, что систематическое исследование строения и свойств соединений 3d- и 4f-металлов с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола отсутствует. В рамках данной тематики наиболее развитым направлением является синтез и изучение комплексов  $Fe^{II}$ , для которых наблюдается эффект спин-кроссовера, а существующие данные о структуре и свойствах соединений других 3d-металлов ( $Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ) носят эпизодический характер. Соединения 4f-металлов с 1,2,4-триазолсодержащими азометинами представлены узким кругом работ, в которых не описаны исследования их магнитных или фотофизических свойств.

Целями настоящей работы были разработка подходов к синтезу координационных соединений 3d- ( $Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ) и 4f-металлов ( $Eu^{III}$ ,  $Gd^{III}$ ,  $Tb^{III}$ ,  $Dy^{III}$ ) на основе азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола и исследование их строения, магнитных и фотофизических свойств и/или биологической активности.

В результате выполнения работы разработаны методики синтеза новых

координационных соединений  $3d$ - и  $4f$ -металлов с азотсодержащими производными 4-амино-1,2,4-триазола, содержащими при атоме углерода иминной связи фрагменты пиридина, пиррола, 2-гидроксифенила, 8-гидроксихинолина. Проанализировано влияние геометрических и электронных характеристик азотсодержащего лиганда, а также условий реакции и исходной соли металла на состав и строение продуктов комплексообразования. Найдены синтетические подходы к получению новых цепочечных координационных полимеров с ионами  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , в которых реализуются сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия, и новых соединений  $\text{Co}^{\text{II}}$  и  $\text{Dy}^{\text{III}}$ , демонстрирующих поведение, характерное для мономолекулярных магнитов.

Получена серия новых комплексов  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  и  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , проявляющих ингибирующую активность в отношении штаммов бактерий *E. coli*, *P. aeruginosa*, *E. faecium* и *S. aureus* и дрожжевых грибков рода *Candida*.

Обнаружен пример редко встречаемой сенсibilизации ион-центрированной люминесценции  $\text{Tb}^{\text{III}}$  за счет прямой передачи энергии излучения от высших возбужденных синглетных уровней лигандного окружения к иону металла.

Строение всех новых соединений установлено методом РСА, синтетические методики приводят к хорошо воспроизводимым результатам. Полученные данные не противоречат друг другу и хорошо воспроизводятся.

Результаты работы были представлены на VII, VIII, IX и XI Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2017-2019, 2021), XXVII и XXVIII Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (г. Нижний Новгород, 2017; г. Туапсе, 2021), IV и VIII Всероссийских конференциях «Российский день редких земель» (г. Москва, 2018; г. Нижний Новгород, 2024), Всероссийском кластере конференций по неорганической химии «Inorgchem 2018» (г. Астрахань, 2018), IX и X Международных конференциях «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (г. Нижний Новгород, 2021; г. Новосибирск, 2023), VI Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (г. Новосибирск, 2022), IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (г. Нижний Новгород, 2022).

Основные результаты работы изложены в 13 публикациях, включая 4 статьи в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий и/или индексирующихся в международных базах цитирования Scopus и Web of Science.

Автореферат диссертации хорошо отражает содержание диссертации. Стоит отметить хорошее визуальное представление результатов, наличие таблиц и схем, которые очень помогают восприятию материала. Однако хочется обратить внимание автора на следующие моменты:

1) В разделе, описывающим биологическую активность отсутствует конкретика по условиям экспериментов. Одно-два предложения не существенно бы увеличили объём автореферата, но добавили бы ясности

2) Таблица 5. Стоит обратить внимание авторов на тот факт, что результаты исследований бактериостатической активности диско-диффузионным методом (зона задержки, мм) для комплексов и свободных лигандов совпадают.

3) Таблица 5. Отсутствуют данные исследований бактериостатической активности диско-диффузионным методом (зона задержки, мм) для исходных солей металлов.

Однако эти замечания носят несущественный характер и никак не снижают уровень работы. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой и соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции) и таковым, изложенным в пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Бовкунова Анна Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
лаборатории Синтеза комплексных  
соединений, Институт неорганической  
химии им. А.В. Николаева СО РАН  
28.11.2024

Абрамов Павел Александрович

Контактные данные:  
тел.: 7(952)9014053,  
e-mail: abramov@niic.nsc.ru

Адрес места работы:  
630090, г. Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 3  
ФГБУН Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева СО РАН  
Тел.: +73833309490; e-mail: niic@niic.nsc.ru

