

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу 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
полиидентатными азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия (Химические науки)

Контроль свойств молекулярных соединений и систем, как следствие, возможность создания функциональных молекулярных материалов на их основе, представляет собой как фундаментально важную задачу, так и предмет активных прикладных исследований в современной химической науке. В применении к синтезу координационных соединений с заданными свойствами, решение этой задачи строится на рациональном использовании донорных свойств лигандов с одной стороны, и на максимальном использовании акцепторных свойств ионов металлов, управляемых их электронной конфигурацией, с другой. Таким образом, установление факторов, влияющих на формирование и устойчивость моно- и полиядерных координационных соединений и их взаимосвязь со свойствами составляющих их центрального атома и лигандной сферы никогда не потеряет своего значения.

Рассматривая координационные соединения, которые являются единой молекулярной системой образующейся в результате взаимодействия ионов переходных металлов и политопных лигандов, необходимо тщательно учитывать физико-химические свойства последних, принимая во внимание, что они определяются количеством потенциальных донорных сайтов и их донорными свойствами, топологическими особенностями всей молекулы лиганда, возможностью реализации внутренних и межмолекулярных нековалентных взаимодействий и природой связи с ионом переходного металла в конкретной электронной конфигурации.

Азометиновые производные 4-амино-1,2,4-триазола являются довольно известным классом гетероциклических соединений, который находит применение в качестве основы для лекарственных препаратов, в частности, антибактериальных и противогрибковых средств. При этом считается, что связывание с биогенными металлами улучшает биодоступность и усиливает терапевтический эффект органического фармакофора. С другой стороны, наличие нескольких донорных сайтов способствует формированию полиядерных соединений, в том числе, с парамагнитными ионами, что открывает широкие возможности для дизайна так называемых молекулярных магнитов. Наличие гетероцикла, способного эффективно поглощать энергию в ближнем ультрафиолетовом диапазоне, способно обеспечивать сенсбилизацию ионов лантаноидов, демонстрирующих излучение в видимом диапазоне света. Таким образом, азометиновые производные 4-амино-1,2,4-триазола представляют собой практически универсальный инструмент для дизайна разнообразных координационных соединений с заданными свойствами. Однако, несмотря на этот факт, систематическое исследование строения и свойств соединений 3d- и 4f-металлов с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола на сегодняшний день практически отсутствует.

Таким образом, диссертационная работа А.А. Бовкуновой, посвященная разработке рациональных 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, исследование их строения, магнитных и фотофизических свойств и/или биологической активности, является **актуальной и практически значимой**.

В результате проделанной работы, А.А. Бовкуновой разработана воспроизводимая методика получения координационных соединений 3d- и 4f-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола, содержащими при атоме углерода иминной связи такие заместители, как пиридин, пиррол, 2-гидроксифенил и 8-гидроксихинолин. Для подавляющего большинства полученных соединений однозначно установлена молекулярная структура методом рентгеноструктурного анализа. Для комплексов с ионами биогенных 3d-металлов (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) исследована противомикробная активность, а для комплексов с парамагнитными 3d- (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II}) и 4f- (Tb^{III} , Dy^{III}) металлами – магнитные свойства. Также исследованы фотофизические (люминесцентные) свойства комплексов 4f- (Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III}) металлов. Можно утверждать, что результаты работы А.А. Бовкуновой содержат новые данные о координационных возможностях азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола по отношению к ионам переходных (3d- и 4f-) металлов и имеют потенциал практического применения.

Таким образом, описанные в диссертационной работе результаты вносят вклад в развитие неорганической химии, а именно – в развитие общих представлений о формировании комплексных соединений переходных металлов с политопными лигандами, способах управления их физико-химическими свойствами и биологической активностью, что и определяет научную **новизну и значимость** представленной работы.

Диссертация А.А. Бовкуновой построена согласно классическому канону и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы, который содержит 188 наименований. Работа изложена на 183 страницах, включает 61 рисунок, 31 схему и 29 таблиц, приложение, а также содержит список основных обозначений.

Литературный обзор посвящен рассмотрению имеющихся в литературе сведений о методах синтеза, структуре и свойствах гомо- и гетерометаллических координационных соединений переходных металлов с известными на сегодняшний день азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола. В экспериментальной части описаны методики синтеза, физико-химические характеристики полученных координационных соединений, методы исследования. Обсуждение экспериментальных результатов разделено на четыре смысловых части, одна из которых включает описание синтеза и подробную структурную характеристику полученных соединений. Три остальных посвящены вопросам исследования и обсуждению полученных результатов касательно биологической активности, магнитных свойств и фотофизических свойств соединений на основе классификации по иону металла.

Сделанные по результатам работы соискателем выводы в целом отражают **объем, научную новизну и практическую значимость** проведенного диссертационного исследования.

Обоснованность сформулированных в работе научных положений и выводов, а также достоверность полученных результатов обусловлены использованием целого ряда

высокоточных взаимодополняющих физико-химических методов исследования и анализа с получением хорошо воспроизводимых и согласующихся данных.

Диссертация Бовкуновой А.А. соответствует паспорту специальности 1.4.1- Неорганическая химия в пунктах:

- П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.
- П.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.
- П.3. Химическая связь и строение неорганических соединений.
- П.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.
- П.6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.
- П.7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Материалы работы опубликованы в 4 статьях в журналах из списка ВАК, докладывались на профильных научных конференциях. Автореферат в достаточной мере отражает содержание диссертационной работы. Материал и выводы работы изложены последовательно и вполне аргументированно, текст структурирован, однако при его прочтении возникает ряд вопросов и замечаний:

1. Почему в набор ионов лантаноидов для изучения магнитных свойств комплексов не был включен Gd^{III} , как имеющий наибольшее количество неспаренных электронов?
2. На Схеме 1.1 не соблюдена геометрия связей.
3. Стр. 13. Автор производил поиск известных координационных соединений азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола только в Кембриджском банке структурных данных и соединения, для которых не были получены рентгеноструктурные данные, могли выпасть из обсуждения.
4. На Схемах 11.1 и 17.1 структура пятичленного гетероцикла приведена некорректно.
5. Зачем нужно было описывать синтез соединений L^1 , L^2 , HL^5 и HL^{14} , если они являются известными и описаны в литературе?
6. В работе не приведен и не обоснован принцип выбора конкретного набора лигандов L^1 , L^2 , HL^5 , HL^{14} и HL^{29} .
7. Для соединений 28.2_{Ln} координация нитрат-иона превалирует над координацией L^1 , который, в результате, не входит в состав лигандного окружения. Была ли предпринята попытка заменить нитрат-анион?
8. Стр. 133. Исходя из строения соединений 28.2_{Ln} очевидно, что L^1 не будет являться эффективным сенсibilизатором эмиссии лантаноидов. Однако, в спектрах люминесценции 28.2_{Eu} и 28.2_{Tb} наблюдается интересный эффект, а именно гипсохромный сдвиг полосы эмиссии L^1 в присутствии Ln^{III} , который не обсуждается в тексте.

9. Стр. 137. Приведенная модель сенсбилизации эмиссии Tb^{III} вызывает вопросы, поскольку возбуждение светом с длиной волны 320 нм соответствует переходу $^7F_6 \rightarrow ^5H_7$, активному в спектрах поглощения.
10. Выводам работы недостает конкретики и классификации полученных данных по типам лигандов и ионов металлов. В частности, Вывод 2 содержит чрезвычайно общий постулат «Установлено, что в реакциях с пиридилсодержащими азометинами, в зависимости от положения пиридилного атома N, природы иона-комплексообразователя, исходной соли и условий синтеза, возможно формирование соединений различных структурных типов (от моноядерных комплексов до координационных 1D-полимеров)», а конкретные данные приведены только для одного из 5 исследованных лигандов.

Сделанные замечания носят дискуссионный (технический или рекомендательный) характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы А.А. Бовкуновой.

Заключение. Считаю, что по актуальности темы, новизне, достоверности экспериментальных результатов и выводов, теоретической и практической значимости диссертационная работа «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» соответствует критериям, указанным в пп. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции) и пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук от 29 марта 2024 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Считаю, что автор работы, Бовкунова Анна Андреевна, **заслуживает** присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия (Химические науки).

Грачева Елена Валерьевна

Доктор химических наук,

профессор кафедры общей и неорганической химии

Института химии Санкт-Петербургского государственного университета

Университетский пр., д. 26

198504, г. Санкт-Петербург, Старый Петергоф

e-mail: e.grachova@spbu.ru

web: <https://go.spbu.ru/egrachova>



05.12.2024

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.htm>

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертационной работе **Бовкуновой Анны Андреевны**
 на тему «**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 на соискание ученой степени кандидата химических наук
 по специальности 1.4.1 — неорганическая химия (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Грачева Елена Валерьевна
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	02.00.01 – Неорганическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента, структурное подразделение	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ), институт химии
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Занимаемая должность	Доцент, профессор кафедры общей и неорганической химии
Почтовый индекс, адрес	198504 г. Санкт-Петербург, Университетский проспект, 26
Телефон	8 (812) 363-67-22
Адрес электронной почты	e.grachova@spbu.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	<ol style="list-style-type: none"> 1. A. Paderina, S. Slavova, E. Tupikina, D. Snetkov and E. Grachova, Aggregation game: changing solid-state emission using different counterions in mono-alkynylphosphonium Pt(II) complexes // <i>Inorg. Chem.</i>, 2024, Vol. 63(38), P. 17548-17560; DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c02130. 2. Paderina A., A. Sizova, E. Grachova, Cationic or Neutral: Dependence of Photophysical Properties of Bis-alkynylphosphonium Pt(II) Complexes on Ancillary Ligand // <i>Chem. Eur. J.</i>, 2024, Vol. 58(30), Art. ID. e202402242; DOI: 10.1002/chem.202402242. 3. B.A. Faizullin, A.R. Khazieva, A.D. Voloshina, A.P. Lyubina, A.S. Sapunova, G.V. Sibgatullina, D.V. Samigullin, A.V. Paderina, E.V. Grachova, K.A. Petrov, A.R. Mustafina, pH-responsive composite nanomaterial engineered from silica nanoparticles and luminescent mitochondrion-targeted Pt(II) complex as anticancer agent // <i>J. Mol. Liq.</i>, 2024, Vol. 399, Art. ID 124381; DOI: 10.1016/j.molliq.2024.124381. 4. S.K. Petrovskii, E.V. Grachova, and K.Yu. Monakhov, Bioorthogonal Chemistry of Polyoxometalates – Challenges and Prospects // <i>Chem. Sci.</i>, 2024, Vol. 15, P. 4202-4221; DOI: 10.1039/D3SC06284H. 5. A. Gitlina, V. Khistiaeva, A. Melnikov, M. Iyonina, V. Sizov, D. Spiridonova, A. Makarova, D. Vyalikh and E. Grachova, Organometallic Ir(III) complexes: post-synthetic modification, photophysical properties and binuclear complex construction // <i>Dalton Trans.</i>, 2023, Vol. 52, P. 8986-8997; DOI: 10.1039/D3DT00901G.

6. S. Petrovskii, A. Paderina, A. Sizova, E. Grachova, Homoleptic alkynylphosphonium Au(I) complexes as push-pull phosphorescent emitters // *Inorg. Chem.*, **2023**, Vol. 62(13), P. 5123-5133; DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c04360.
7. A. Paderina, R. Ramazanov, R. Valiev, C. Müller and E. Grachova, So Close, Yet so Different: How One Donor Atom Changes Significantly the Photophysical Properties of Mononuclear Cu(I) Complexes // *Inorg. Chem.*, **2022**, Vol. 61(30), P. 11629-11638; DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c01145.
8. M.A. Kinzhalov, E.V. Grachova and K.V. Luzyanin, Tuning the Luminescence of Transition Metal Complexes with Acyclic Diaminocarbene Ligands // *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, Vol. 9, P. 417-439; DOI: 10.1039/D1QI01288F.
9. M. Beliaeva, A. Belyaev, E. Grachova, A. Steffen, I. Koshevoy, Ditopic phosphide oxide group: a rigidifying Lewis base to switch luminescence and reactivity of a disilver complex // *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, Vol. 143(37), P. 15045-15055; DOI: 10.1021/jacs.1c04413.
10. Paderina A.V., I.O. Koshevoy and E.V. Grachova, Keep it tight: a crucial role of bridging phosphine ligands in the design and optical properties of multinuclear coinage metal complexes // *Dalton Trans.*, **2021**, Vol. 50, P. 6003-6033; DOI: 10.1039/D1DT00749A.
11. F. Temerov, K. Pham, P. Juuti, J. Mäkelä, E. Grachova, S. Kumar, S. Eslava, J. Saarinen, Silver Decorated TiO₂ Inverse Opal Structure for Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant and Hydrogen Evolution // *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2020**, Vol. 12(37), P. 41200-41210; DOI: 10.1021/acsami.0c08624.

Согласна на обработку персональных данных, связанную с работой диссертационного совета 01.4.001.91

Подпись



Грачева Елена Валерьевна

«05» 12 2024 г.



05.12.2024