

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Интерес к химии комплексов 3d- и 4f-металлов обусловлен их высоким прикладным потенциалом. В частности, благодаря уникальным фотофизическим свойствам (высокие квантовые выходы, длительные времена жизни возбужденных состояний и узкие полосы излучения) комплексы лантанидов находят применение в светоизлучающих устройствах в качестве компонентов эмиссионного слоя, они служат агентами для биовизуализации, используются в люминесцентной дефектоскопии в качестве индикаторных веществ и во многих других областях. Комплексы парамагнитных ионов металлов 3d-ряда привлекают разнообразием проявляемых ими магнитных свойств; они демонстрируют эффекты магнитного упорядочения и/или медленной релаксации намагниченности. Кроме того, ионы  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , а также  $Zn^{2+}$  относятся к жизненно важным микроэлементам и участвуют во многих физиологических процессах, протекающих в организме человека, поэтому синтез координационных соединений с ионами этих металлов позволяет рассчитывать на получение новых типов лекарственных препаратов. Указанные выше аспекты определяют актуальность темы данного исследования.

Большое значение в химии координационных соединений имеет введение в круг исследований нового типа объектов – комплексов с новым типом лигандного окружения комплексообразователя. Такие исследования формируют фундамент координационной химии, они востребованы и служат инструментом построения корреляций структура-свойство. До недавнего времени относительно малоизученным типом лигандов оставались азометиновые производные 4-амино-1,2,4-триазола, преимуществом которых является возможность варьирования ароматического фрагмента (R) при атоме углерода иминной связи ( $R-C=N-$ ), что, очевидно, может оказывать влияние на геометрию и дентатность органической молекулы, а значит и на строение получаемых координационных соединений, и, как результат, их свойства. Важно и то, что 1,2,4-триазол является известным фармакофором, и его производные проявляют широкий спектр биологической активности, в частности, антибактериальные и противогрибковые свойства, входят в состав лекарственных препаратов. Координация таких биологически

активных молекул ионами жизненно важных  $3d$ -металлов дает возможность увеличить липофильность образующихся соединений и усилить терапевтический эффект, обусловленный органической компонентой. В этой связи синтез и изучение комплексов  $3d$ - и  $4f$ -металлов с полиидентатными азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола является актуальным направлением современной координационной химии.

Диссертационное исследование воспитанницы известной химической школы Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Бовкуновой Анны Андреевны посвящено разработке 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 биологической активности. В своей работе Анна Андреевна сконцентрировалась на решении нескольких основных задач. Первая задача предполагает разработку методов направленного синтеза координационных соединений  $3d$ - и  $4f$ -металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола, содержащими при атоме углерода иминной связи фрагменты пиридина, пиррола, 2-гидроксифенила, 8-гидроксихинолина. Вторая – на исследование состава и строения новых соединений методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Последний, не менее важный блок задач, включает в себя изучение противомикробной активности комплексов с ионами жизненно важных  $3d$ -металлов, изучение магнитных свойств комплексов парамагнитных  $3d$ - и  $4f$ -металлов, фотофизических свойств комплексов  $4f$ -металлов.

Предваряя дальнейший полный анализ работы, можно сразу отметить, что с поставленными задачами Анна Андреевна справилась блестяще. Результатом ее работы стало создание большой группы новых координационных соединений  $3d$ - и  $4f$ -металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола, содержащими при атоме углерода иминной связи фрагменты пиридина, пиррола, 2-гидроксифенила, 8-гидроксихинолина. На основе массива экспериментальных данных, полученных в ходе изучения строения и свойств полученных комплексов выявлено влияние геометрических и электронных характеристик азометинового 1,2,4-триазолсодержащего лиганда, а также условий реакции и исходной соли металла на состав и строение продуктов комплексообразования. Если характеризовать работу в целом, то она выполнена на высоком уровне, полученные в ней результаты вносят большой вклад в развитие химии координационных соединений  $3d$ - и  $4f$ -металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола, они открывают новые перспективы развития химии комплексов

металлов с производными 4-амино-1,2,4-триазола с выходом на продукты, обладающих ценными магнитными и фотофизическими свойствами.

Диссертация включает в себя следующие разделы: введение, обзор литературных данных о синтезе координационных соединений металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола, экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводы, список цитируемой литературы (188 источников) и приложение.

Литературный обзор написан тщательно, в нем систематизированы и обобщены актуальные сведения о методах синтеза, структуре и свойствах гомо- и гетерометаллических координационных соединений d- и 4f-металлов с известными азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола.

Разработке надежных методов получения 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, исследованию их строения, магнитных и фотофизических свойств и биологической активности посвящена основная часть работы Анны Андреевны. В ней автором работы проведено систематическое исследование, в результате которого разработаны методы получения и изучены свойства новых координационных соединений 3d- и 4f-металлов на основе азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола, содержащих при атоме углерода иминной связи фрагменты пиридина, пиррола, 2-гидроксифенила и 8-гидроксихинолина. В этой области впервые получен целый ряд новых, весомых результатов, имеющих значение для развития данной области неорганической химии, в числе которых:

1) выявлено влияния геометрических и электронных характеристик ароматического фрагмента 1,2,4-триазолсодержащего лиганда на состав и строение координационных соединений; установлено, что в реакциях с пиридилсодержащими азометинами, в зависимости от положения пиридинного атома N, природы иона-комплексообразователя, исходной соли и условий синтеза, возможно формирование соединений различных структурных типов; показано, что в соединениях с 4-(пиррол-2-ил)метилиденамино-1,2,4-триазолом, независимо от природы металлоцентра, реализуется исключительно мостиковая координация лиганда за счет триазольного фрагмента, а для соединений 3d-металлов с N,O-донорными азометинами характерно образование мооядерных или 2D-полимерных структур, содержащих бисхелатные фрагменты;

2) открыты координационные соединения с ионами  $Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Cu^{II}$  и  $Zn^{II}$ , которые проявляют ингибирующую активность в отношении бактериальных штаммов *E. coli*, *P.*

*aeruginosa*, *E. faecium* и *S. aureus* и грибков рода *Candida*. Показано, что комплексы  $Zn^{II}$  демонстрируют высокую противогрибковую активность;

3) получена серия новых цепочечных координационных полимеров с ионами  $Cu^{II}$ , для которых наблюдаются сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия, а также соединения  $Co^{II}$  и  $Dy^{III}$ , демонстрирующие медленную релаксацию намагниченности в приложенном магнитном поле; найден комплекс диспрозия, относящийся к ряду комплексов, в которых металлоцентр координирует три хелатирующих нитрат-аниона и находится в окружении девяти атомов, который демонстрирует самое большое значение барьера перемагничивания;

4) обнаружены комплексы  $Eu^{III}$  и  $Tb^{III}$  с 4-(пиридин-2-ил)- и 4-(пиррол-2-ил)метилиденамино-1,2,4-триазолами, в которых реализуется сенсбилизация люминесценции иона 4f-элемента за счет «эффекта антенны»; выявлено влияние длины волны возбуждающего излучения на цвет эмиссии биядерных комплексов  $Tb^{III}$ , что обусловлено изменением вкладов интенсивности ион-центрированной люминесценции и флуоресценции лигандного окружения.

Указанные достижения свидетельствуют как о теоретической, так и практической значимости и ценности результатов работы Бовкуновой А.А.

В экспериментальной части представлены методики синтеза всех представленных в работе соединений. Структура, состав и чистота полученных соединений установлены на основании данных спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ , элементного и рентгеноструктурного анализа. Синтезы и экспериментальные манипуляции описаны тщательно, что имеет значение для воспроизведения результатов работы.

Достоверность полученных в работе данных, обоснованность сформулированных научных положений и выводов не вызывает сомнений. Автором проделано крупное систематическое исследование, продемонстрировавшее высокую квалификацию автора, мастерское и целенаправленное использование спектральных методов, рентгеноструктурного анализа и целого ряда других методов, умение анализировать массивы сложных экспериментальных данных.

Основные результаты работы в полной степени отражены в научной печати. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science и Scopus. Опубликовано тезисы 13 докладов на международных и российских конференциях. Основные теоретические положения и выводы, сформулированные в

диссертации, содержатся в вышедших публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа тщательно подготовлена, написана лаконично, число встречающихся опечаток ничтожно мало. По работе можно высказать следующие вопросы и замечания.

1. Для полиядерного комплекса меди **11.2** в результате теоретической обработки температурных зависимостей  $\chi T$  было определено большое число параметров обменных взаимодействий. Как автор решал проблему применения большого числа варьируемых параметров и их верификации? Почему для предварительной оценки этих параметров, а также для определения их верности не применялись квантово-химические расчеты?

2. Для соединения марганца **19.2** экспериментальное значение  $\chi T$  при 300 К (8.29 см<sup>3</sup>·К/моль) в пересчете на биядерный фрагмент полимера ниже теоретического (8.87 см<sup>3</sup>·К/моль) для двух не взаимодействующих ионов Mn<sup>2+</sup>. Автор объясняет это реализацией антиферромагнитного обмена между парамагнитными центрами. Вместе с тем, зависимость  $\chi T$  при 300 К практически выходит на плато, поэтому данное объяснение не правомерно.

3. Чем обусловлен выбор величины напряженности внешнего магнитного поля  $H = 5000$  Э при изучении температурных зависимостей  $\chi T$ ?

4. Поскольку азометины L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, HL<sup>14</sup> и HL<sup>5</sup> были описаны в литературе, то нет необходимости приводить их спектральные данные и данные элементного анализа; достаточно привести ссылки на соответствующую литературу. В отношении методик получения L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, HL<sup>14</sup> и HL<sup>5</sup> осталось не ясным, использовал ли автор оригинальные методы получения, или применял описанные в литературе. Если имел место последний случай, то в работе достаточно было указать, то такие-то лиганды были получены по известным методикам.

5. В работе указано, что получить комплекс **1.2** в чистом виде и определить его выход не удалось. К чему тогда относится приведенный ИК-спектр?

6. В разделе Обсуждение результатов на Схеме 3.3. и в автореферате обратимые стадии гидролиза азометинов ошибочно обозначены стрелкой, принятой для обозначения резонанса.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не затрагивают высокую научную значимость работы А.А. Бовкуновой. По совокупности полученных

результатов ее можно характеризовать как ценный вклад в развитие неорганической и координационной химии, а именно химии комплексов 3d- и 4f-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола. 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 Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук от 29 марта 2024 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной 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).

Отзыв подготовил

Заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина (№3) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия)

Третьяков Евгений Викторович

Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Тел.: +7 499 137-29-44

e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю  
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.  
e-mail: ikk@ioc.ac.ru

И. К. Коршевец

02 декабря 2024 г.



**Сведения об официальном оппоненте**  
 по диссертационной работе **Бовкуновой Анны Андреевны**  
 на тему «**Комплексы 3d- (Mn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>) и 4f-металлов (Eu<sup>III</sup>, Gd<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup>, Dy<sup>III</sup>) 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	Третьяков Евгений Викторович
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	02.00.03 – Органическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Полное и сокращённое наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Занимаемая должность, структурное подразделение	Заместитель директора по научной работе, Заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина (№3)
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47
Телефон	8 (499) 137-29-44
Адрес электронной почты	tretyakov@ioc.ac.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Е.М. Kadilenko, N.P. Gritsan, E.V. Tretyakov, S.V. Fokin, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov, D.E. Gorbunov, D. Schollmeyer, M. Baumgarten, V.I. Ovcharenko. A black-box approach to the construction of metal-radical multispin systems and analysis of their magnetic properties // <i>Dalton Trans.</i>, <b>2020</b>, Vol. 49, P. 16916–6927. DOI: 10.1039/D0DT03184D.</li> <li>2. O. Guselnikova, G. Audran, J.-P. Joly, A. Trelin, E.V. Tretyakov, V. Svorcik, O. Lyutakov, S.R.A. Marque, P. Postnikov. Establishing plasmon contribution to chemical reactions: alkoxyamines as a thermal probe // <i>Chem. Sci.</i>, <b>2021</b>, Vol. 12, P. 4154-4161. DOI: 10.1039/D0SC06470J.</li> <li>3. I.S. Golovanov, R.S. Malykhin, V.K. Lesnikov, Yu.V. Nelyubina, V.V. Novikov, K.V. Frolov, A.I. Stadnichenko, E.V. Tretyakov, S.L. Ioffe, A.Yu. Sukhorukov. Revealing the Structure of Transition Metal Complexes of Formaldoxime // <i>Inorg. Chem.</i>, <b>2021</b>, Vol. 60, P. 5523–5537. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03362.</li> <li>4. Г.В. Романенко, С.В. Фокин, Э.Т. Чубакова, Е.В. Третьяков, А.С. Богомяков, В.И. Овчаренко. Особенности строения 12-ядерного комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub> со спин-меченым пиразолом // <i>Журн. структ. химии</i>, <b>2021</b>, Т. 62, С. 1975–1981. DOI: 10.26902/JSC_id83857.</li> <li>5. N.B. Asanbaeva, L.Yu. Gurskaya, Yu.F. Polienko, T.V. Rybalova, M.S. Kazantsev, A.A. Dmitriev, N.P. Gritsan, N. Haro-Mares, T. Gutmann, G. Buntkowsky, E.V. Tretyakov,</li> </ol>

- E.G. Bagryanskaya. Effects of Spiro-Cyclohexane Substitution of Nitroxyl Biradicals on Dynamic Nuclear Polarization // *Molecules*, **2022**, Vol. 27, Art. ID 3252. DOI: 10.3390/molecules27103252.
6. I.A. Zayakin, A.A. Korlyukov, D.E. Gorbunov, N.P. Gritsan, A.Ya. Akyeva, M.A. Syroeshkin, D.V. Stass, E.V. Tretyakov, M.P. Egorov. Au–Au Chemical Bonding in Nitronyl Nitroxide Gold(I) Derivatives// *Organometallics*, **2022**, Vol. 41, P. 1710–1720. DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00200.
  7. А.С. Богомяков, Г.В. Романенко, С.В. Фокин, Э.Т. Чубакова, Е.В. Третьяков, В.И. Овчаренко. Комплексы Cu(II) с CF<sub>3</sub>-замещенными спин-мечеными пиразолами // *Коорд. химия*, **2022**, Т. 48, С. 718–729. DOI: 10.31857/S0132344X22600242.
  8. I. Zayakin, E. Tretyakov, A. Akyeva, M. Syroeshkin, J. Burykina, A. Dmitrenok, A. Korlyukov, D. Nasyrova, I. Bagryanskaya, D. Stass, V.P. Ananikov. Overclocking Nitronyl Nitroxide Gold Derivatives in Cross-Coupling Reactions // *Chem. Eur. J.*, **2023**, Vol. 29, Art. ID e202203118. DOI: 10.1002/chem.202203118.
  9. A.S. Budnikov, I.B. Krylov, I.E. Ushakov, I.R. Subbotina, F.K. Monin, G.I. Nikishin, N.N. Efimov, D.E. Gorbunov, N.P. Gritsan, E.V. Tretyakov, B. Yu, A.O. Terent'ev. Two Discoveries in One Crystal:  $\sigma$ -Type Oxime Radical as an Unforeseen Building Block in Molecular Magnetics and Its Spatial Structure // *Inorg. Chem.*, **2023**, Vol. 62, P. 10965–10972. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c00947.
  10. E. Kudryavtseva, A. Serykh, B. Ugrak, T. Dutova, D. Nasyrova, A. Korlyukov, M. Zykin, N. Efimov, A. Bogomyakov, E. Tretyakov. An Influence of Fluorinated Alkyl Substituents on Structure and Magnetic Properties of Mn(II) Complexes with Pyrazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxides // *Crystals*, **2023**, Vol. 13, Art. ID 1528. DOI: 10.3390/cryst13101528.
  11. I. Zayakin, G. Romanenko, I. Bagryanskaya, B. Ugrak, M. Fedin, E. Tretyakov. Catalytic System for Cross-Coupling of Heteroaryl Iodides with a Nitronyl Nitroxide Gold Derivative at Room Temperature // *Molecules*, **2023**, Vol. 28, Art. ID 7661. DOI: 10.3390/molecules28227661.
  12. E. Kudryavtseva, A. Serykh, B. Ugrak, T. Dutova, D. Nasyrova, D. Aleshin, N. Efimov, P. Dorovatovskii, A. Bogomyakov, S. Fokin, G. Romanenko, A. Sergeeva, E. Tretyakov. 5-Fluoro-1-Methyl-Pyrazol-4-yl-Substituted Nitronyl Nitroxide Radical and Its 3d Metal Complexes: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties // *Crystals*, **2023**, Vol. 13, Art. ID 1655. DOI: 10.3390/cryst13121655.
  13. Н.А. Артюхова, Е.В. Третьяков, К.А. Смирнова, Г.А. Летягин, Г.В. Романенко, А.С. Богомяков. Синтез, строение и магнитные свойства комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub> с дихлорфенилзамещенным нитронилнитроксидом // *Журн. структ. химии*, **2024**, Т. 65, 132641. DOI:



10.26902/JSC id132641.

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

Подпись

Третьяков Евгений Викторович

«02» декабря 2024 г.

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

e-mail: [ikk@ioc.ac.ru](mailto:ikk@ioc.ac.ru)

02 декабря 2024 г.



И. К. Коршевец