

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной деятельности
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный
университет имени В.И. Вернадского»,
Д.т.н, проф. Н.В. Любомирский



22.11.2024.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию 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», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.1 – Неорганическая химия

Традиционным направлением современной координационной химии является целенаправленный синтез координационных соединений с заданным строением и свойствами. Интерес к подобным исследованиям имеет фундаментальный и прикладной аспекты. Первый связан с установлением взаимосвязи между составом и строением комплексов и их физико-химическими характеристиками, второй – с использованием в качестве новых гибридных материалов или биологически активных соединений. Удобным объектом для поиска новых материалов, обладающих широким спектром практически значимых свойств (каталитических, магнитных, оптических и пр.), являются координационные соединения 1,2,4-триазола и его производных. Следует отметить, что структурная химия триазольного ядра изучена довольно подробно, при этом введение дополнительных донорных заместителей в гетероцикл приводит к существенному увеличению координационных возможностей, зачастую трудно предсказуемых и синтетически контролируемых. Поэтому разработка простых и эффективных методов син-

теза координационных соединений d- и f-металлов с производными 1,2,4-триазолов, а также понимание взаимосвязи способа координации и строения таких комплексов с их физическими и биологическими свойствами откроет широкие возможности их применения для создания нового поколения материалов и лекарственных средств.

С учётом всего вышеуказанного, тему диссертации, представленную Бовкуновой А.А., следует признать актуальной.

Диссертационная работа Бовкуновой А.А. написана по традиционному образцу и изложена на 183 страницах из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка цитируемой литературы (188 наименований) и приложения.

Во *введении* кратко, но ёмко, сформулирована актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы, а также положения, выносимые на защиту.

В *литературном обзоре* проанализировано современное состояние координационной химии триазольных лигандов, динамично и интересно изложены литературные данные о способах координации и свойствах замещенных триазолов. Приведённые в обзоре данные четко обосновывают актуальность исследования и определяют выбор объектов для изучения.

Глава 2 посвящена описанию методик синтеза органических лигандов, координационных соединений на их основе. Детально описаны использованные физико-химические методы, которые позволили однозначно идентифицировать новые соединения и установить их свойства.

В *Главе 3* автор анализирует полученные результаты, приводит описание синтетических факторов, определяющих строение координационных соединений, установленное дифракционными методами. Описаны их биологические, оптические и магнитные свойства и обозначены возможные векторы их практического применения. Основной акцент сделан на поиск корреляций

между структурой и свойствами синтезированных соединений.

Отличительной особенностью представленной диссертации является наличие хорошо систематизированных данных о влиянии природы заместителей в азометиновых производных триазольных лигандов на способы координации, особенности молекулярного и кристаллического строения и свойства комплексов на их основе. Необходимо отметить также надёжное экспериментальное подтверждение полученных результатов.

Основные итоги тщательно проведённой диссертационной работы сводятся к реализации систематического исследования новых моно- и полинуклеирующих лигандов на основе азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола, содержащих при атоме углерода иминной связи фрагменты пиридина, пиррола, 2-гидроксифенила и 8-гидроксихинолина. Проанализированы и систематизированы данные о структурных особенностях синтезированных соединений и их биологических и физико-химических свойствах. Представленные материалы могут служить научной основой для получения новых эффективных материалов. К наиболее важным, значимым для развития неорганической и координационной химии результатам следует отнести:

- Анализ влияния геометрических и электронных характеристик азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола, а также условий реакции и исходной соли металла на состав и строение продуктов комплексообразования.
- Обнаружение условия формирования *in situ* нового полидентатного лиганда 4-[бис(пиридин-2-ил-метанол)]амино-1,2,4-триазола и полиядерных координационных соединений Cu^{II} и $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ на его основе.
- Демонстрация возможности взаимного превращения комплексов цинка, содержащих анионную и молекулярную форму 4-(2-гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазола или

4-(8-гидроксихинолин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазола, при добавлении HCl или Et₃N соответственно.

- Увеличение биологической активности при переходе от органических лигандов к комплексам по отношению к штаммам *E. coli*, *P. aeruginosa*, *E. faecium* и *S. aureus* и дрожжевых грибов рода *Candida*.
- На примере полученных комплексов Tb(III) обнаружена зависящая от возбуждения люминесценция, позволяющая управлять цветом эмиссии за счет варьирования длины волны возбуждающего излучения.
- Описаны и проанализированы магнитные свойства полиядерных координационных соединений с парамагнитными 3d и 4f металлами. Установлены структурно-магнитные корреляции

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты представляют ценность для целенаправленного получения сенсорных устройств, обладающих зависимой от внешних факторов люминесценцией в видимой области спектра. Найденные корреляции «структура-свойство» открывают перспективы для научно обоснованных методов получения новых оптических и магнитных материалов.

Диссертационная работа имеет логическое изложение материала, прекрасно читается.

По диссертационной работе имеются замечания:

1. В работе строение комплексов объективно установлено по данным РСА, и это является одной из сильных ее сторон. При этом в обсуждении результатов нет описания ИК спектров комплексов, что позволило бы полнее раскрыть методы контроля способа координации лиганда, для соединений, для которых невозможно выпол-

нить дифракционные исследования.

2. Автором синтезированы интересные полиядерные комплексы меди(II), при этом только для трех из них выполнены магнетохимические исследования. Чем был обусловлен выбор конкретных комплексов меди(II)? Проводились ли исследования ЭПР-спектров данных соединений?
3. В работе есть фотолюминесцентные данные для комплексов тербия и европия, при этом они представлены излишне «скромно» и не полностью позволяют оценить фотофизические свойства. Желательно было бы описать, как проводилась аппроксимация кривых затухания, как определялся квантовый выход, исследовалась ли температурная зависимость спектров люминесценции. Почему не проводилось исследование фотолюминесценции комплексов цинка?
4. Комплекс $[\text{Co}_3(\text{HL}^{14})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (17.2) содержит катион кобальта +2 в полноазотном окружении, что в целом нехарактерно для данной степени окисления. Проводились ли альтернативные методы установления степени окисления кобальта для данного соединения?
5. Использовались ли при оценке биологической активности неорганические соли соответствующих металлов в качестве холостого эксперимента?
6. При описании синтеза автор указывает точное значение температур воздуха, при которой сушились комплексы на воздухе. Является ли данное значение критическим для получения устойчивых фаз соединений?
7. В работе используется неудачное выражение «Спектры *оптического* возбуждения», которое корректнее заменить на спектры фотовозбуждения, более распространённые в данном контексте

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Последние основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 4 статьях в отечественных и зарубежных изданиях, входящих в базу цитирования Scopus и апробированы на многочисленных всероссийских и международных конференциях.

Заключение. По актуальности темы, новизне, достоверности экспериментальных результатов и выводов, их 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» Бовкуновой А.А. соответствует критериям, изложенным 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, а её автор, Бовкунова Анна Андреевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. - Неорганическая химия (Химические науки).

Заключение по материалам диссертационной работы заслушано и обсуждено на заседании кафедры общей химии Института биохимических технологий, экологии и фармации (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского», протокол № 4 от 22.11.2024.

Отзыв ведущей организации составлен Гусевым Алексеем Николаевичем — доктором химических наук (шифр специальности— 02.00.01 — неорганическая химия), доцентом, директором Института биохимических технологий, экологии и фармации ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского».

Директор Института биохимических технологий,
экологии и фармации
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет
имени В.И. Вернадского»,

доктор химических наук, доцент
22 ноября 2024 г., г. Симферополь

Тел.: + 79787234813

E-mail: galex0330@gmail.com

Почтовый адрес: 295007 Российская федерация, Республика Крым, г. Симферополь, проспект Академика Вернадского 4

А.Н. Гусев



Подпись *А.Н. Гусева* подтверждаю
Учредитель секретарь
Крымского федерального университета
имени В.И. Вернадского
М.М. Митрохина
20 24 г.

Сведения о ведущей организации
 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**
полиидентатными азотсодержащими 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)

| | |
|---|--|
| Полное наименование организации в соответствии с уставом | Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского» |
| Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом | ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского» |
| Ведомственная принадлежность организации | Министерство науки и высшего образования Российской Федерации |
| Почтовый индекс, адрес организации | 295007, г. Симферополь, проспект Академика Вернадского, 4 |
| Веб-сайт | https://cfuv.ru |
| Телефон | +7(3652) 54-50-36 |
| Адрес электронной почты | cfuv@crimeaedu.ru |
| Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет | <p>1. A.N. Gusev, E.V. Braga, E.A. Zamnius, I.A. Nauhatskiy, M.A. Kryukova, M.A. Kiskin, E.V. Alexandrov, A.V. Sokolov, W. Linert. Zinc(II) complexes of 3,5-bis(4-pyridyl)-1H-1,2,4-triazole: Synthesis, the role of counter-anions in the formation of a type of crystal structure, and luminescence properties // <i>Polyhedron</i>, 2023, Vol. 243, Art. ID 116573. DOI: 10.1016/j.poly.2023.116573.</p> <p>2. A. Gusev, M. Kiskin, E. Braga, E. Zamnius, M. Kryukova, N. Karaush-Karmazin, G. Baryshnikov, B. Minaev, W. Linert. Structure and emission properties of dinuclear copper(I) complexes with pyridyltriazole // <i>RSC Adv.</i>, 2023, Vol. 13, P. 3899-3909. DOI: 10.1039/D2RA06986E.</p> <p>3. A. Gusev, E. Braga, A. Karmazina, A. Karmazin, O. Konnik, M. Kiskin, G. Baryshnikov, W. Linert. Structure-induced luminescence and bioactivities of Zinc(II) complexes with 2-(2,4-dichlorophenoxy)-N'-[pyridin-2-ylmethylene]acetohydrazide // <i>Inorg. Chim. Acta</i>, 2023, Vol. 551, Art. ID 121481. DOI: 10.1016/j.ica.2023.121481.</p> <p>4. A.N. Gusev, Y.I. Baluda, V.F. Shulgin, M.A. Kryukova, M.A. Kiskin. 4-Benzoyl-3-Methyl-1-Phenylpyrazol-5-One Based Complexes of Nickel(II) and Cobalt(III) with a Schiff Base // <i>J. Struct. Chem.</i>, 2023, Vol. 64, P. 2090-2098. DOI: 10.1134/S0022476623110069.</p> <p>5. A.S. Burlov, V.G. Vlasenko, M.S. Milutka, Y.V. Koshchienko, V.A. Lazarenko, A.L. Trigub, A.A. Kolodina, A.A. Zubenko, E.V. Braga, A.N. Gusev, W. Linert. Zinc Complexes of Fluorosubstituted N-[2-(Phenyliminomethyl)phenyl]-4-methylbenzenesulfamides: Synthesis, Structure, Luminescent Properties, and Biological</p> |

Activity // Materials, 2024, Vol. 17, Art. ID 438. DOI: 10.3390/ma17020438.

6. A.S. Burlov, Y.V. Koshchienko, V.G. Vlasenko, O.P. Demidov, B.V. Chaltsev, M.A. Kiskin, D.A. Garnovskii, A.A. Kolodina, A.N. Gusev, E.V. Braga, I.A. Nauhatsky, W. Linert. Zinc (II) complexes with Schiff bases obtained from N-[2-(cyclohexyliminomethyl)- or 2-(4-cyclohexylphenyliminomethyl) phenyl]-4-methylbenzenesulfonamides and their application as highly luminescent blue emitters for OLEDs // Appl. Organomet. Chem., 2024, Vol. 38, Art. ID e7375. DOI: 10.1002/aoc.7375.

7. A. Gusev, I. Nemeč, R. Herchel, Y. Baluda, K. Babeshkin, N. Efimov, M. Kiskin and W. Linert. Lanthanide(III) SMMs with cationic and anionic complex fragments formed by a Schiff base: structure, luminescence, magnetic properties and ab initio calculations // Dalton Trans., 2024, Vol. 53, P. 11531-11542. DOI: 10.1039/D4DT01284D.

8. M.A. Kiskin, O.V. Konnik, V.F. Shul'gin, A.N. Gusev. Crystal Structure of Lanthanide Salts with 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid // Russ. J. Coord. Chem., 2024, Vol. 50, P. 476-484. DOI: 10.1134/S107032842460030X.

9. A. Gusev, E. Braga, E. Zamnius, K. Zakharov, M. Kiskin, W. Linert. 0D and 1D-dimensional Cu(I)-based halides pyridyltriazoles basis: Synthesis, Structures, and photophysical properties // Inorg. Chim. Acta, 2024, Vol. 568, Art. ID 122077. DOI: 10.1016/j.ica.2024.122077.

10. A. Gusev, E. Braga, E. Zamnius, M. Kiskin, A. Ali, G. Baryshnikov, W. Linert. Mononuclear copper(I) complexes bearing 3-phenyl-5-(pyridin-4-yl)-1, 2, 4-triazole ligand: synthesis, crystal structure, TADF-luminescence, and mechanochromic effects // Dalton Trans., 2023, Vol. 52, P. 14995-15008. DOI: 10.1039/D3DT02633G.

11. A. Gusev, Yu. Baluda, A.K. Matiukhina, M. Kiskin, W. Linert. Coordination number impact on magnetic properties of Schiff base Co(II) complexes // Polyhedron, 2024, Vol. 259, Art. ID 117074. DOI: 10.1016/j.poly.2024.117074.

Проректор по научной деятельности



Н.В. Любомирский

«22» ноября 2024 г.