

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук доктор технических наук, член-корреспондент РАН А.А. Вошкин

«27»

06

2024 г.



Заключение расширенного заседания Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «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» выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период 2014-2019 гг. соискатель Бовкунова Анна Андреевна (дата рождения 02.05.1996) получала образование в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, в период подготовки диссертации (2020-2024 гг.) обучалась в аспирантуре ИОНХ РАН и работала в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в должности старшего лаборанта-исследователя с 2017 года и в должности младшего научного сотрудника Лаборатории химии координационных полиядерных соединений с 2019 года.

Научный руководитель – к.х.н. Бажина Евгения Сергеевна, старший

научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Цель работы – синтез комплексов $3d$ - (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) и $4f$ -металлов (Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III}) с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола, исследование их строения, физико-химических свойств и/или биологической активности.

Для достижения заданной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Синтезировать азометиновые производные 4-амино-1,2,4-триазола с фрагментами пиридина, пиррола, 2-гидроксифенила, 8-гидроксихинолина;
- Изучить координационные возможности выбранных лигандов в реакциях с ионами $3d$ - и $4f$ -металлов;
- Установить состав и строение выделенных соединений методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа;
- Для соединений с ионами жизненно важных $3d$ -металлов (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) исследовать биологическую активность в отношении возбудителей бактериальных и грибковых инфекций;
- Изучить магнитные свойства новых соединений с ионами парамагнитных $3d$ - (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II}) и $4f$ -металлов (Tb^{III} , Dy^{III}) методом измерения статической и динамической магнитной восприимчивости;
- Исследовать фотофизические свойства комплексов $4f$ -металлов (Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III}).

Степень разработанности темы исследования. На момент начала работы были известны комплексы железа(II) с основаниями Шиффа на основе 4-амино-1,2,4-триазола, для которых активно исследовался эффект спин-кроссовера. Соединения лантанидов(III) с 1,2,4-триазолсодержащими азометинами на сегодняшний день представлены узким кругом работ, в которых не описаны исследования их магнитных и/или фотофизических свойств. Примеры $3d$ - $4f$ гетерометаллических соединений с данным типом лигандов ранее не были известны. Таким образом, анализ литературы и Кембриджского банка структурных данных показал, что закономерности между строением и свойствами соединений $3d$ - и $4f$ -металлов с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола до настоящего

времени не были установлены.

Методология и методы исследования. Методология исследования включает в себя поиск условий образования новых координационных соединений в виде качественных монокристаллов, их выделения и очистки. Для получения новых соединений в виде монокристаллов использовались общепринятые для подобных систем синтетические методы: кристаллизация путем медленного испарения растворителя или концентрирование реакционных растворов при пониженном давлении; для мало- или высокорастворимых соединений применялся метод медленной диффузии паров соответствующего летучего растворителя в реакционный раствор; в некоторых случаях выполнялась перекристаллизация.

Для установления структуры и подтверждения фазового состава использовалась совокупность методов монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА), инфракрасной спектроскопии, элементного СНN-анализа и рентгенофазового анализа (РФА). Для подтверждения строения и чистоты органических соединениях дополнительно использовался метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^1H и ^{13}C . Для исследования магнитного поведения комплексов парамагнитных металлов проводились измерения магнитной восприимчивости в статическом ($H_{\text{dc}} = 5000 \text{ Э}$) и динамическом режиме (переменное поле). Биоактивность полученных соединений в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий (*E. coli*, *P. aeruginosa*, *E. faecium* и *S. aureus*), а также грибков рода *Candida* оценивали методами серийных разведений и диско-диффузионным методом. Исследования оптических и фотофизических характеристик синтезированных соединений в растворе и в кристаллическом состоянии проводились с помощью УФ-видимой и фотолюминесцентной спектроскопии соответственно.

Научная новизна заключается в разработке методик синтеза новых координационных соединений 3d- и 4f-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола (4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом, 4-(пиридин-3-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом, 4-(пиррол-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом, 4-салицилиденамино-1,2,4-триазолом и 4-(8-гидроксихинолин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом), а также в исследовании влияния гетероциклического фрагмента при атоме углерода иминовой связи на состав и строение формирующихся

координационных соединений. Для ряда соединений с ионами жизненно важных 3d-металлов (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) впервые была исследована биологическая активность в отношении некоторых возбудителей бактериальных и грибковых инфекций. Практически для всех новых соединений меди(II) и марганца(II) выполнено исследование магнитного поведения методом статической магнитной восприимчивости, а для комплексов кобальта(II), тербия(III) и диспрозия(III) также исследование магнитного поведения в динамическом режиме. Для соединений, проявляющих свойства, характерные для молекулярных магнитов, определены важнейшие характеристики релаксационных процессов – величины энергетических барьеров перемагничивания $\Delta E/k_B$ и времен релаксации τ_0 . С целью оценить вклад полученных азометинов в роли антенны в полученных соединениях лантанидов, были изучены фотофизические свойства соединений европия(III) и тербия(III).

Теоретическая и практическая значимость. Получен ряд комплексов меди(II) и цинка(II), проявляющих ярко выраженную антибактериальную и противогрибковую активность в отношении штаммов бактерий *E. coli*, *P. aeruginosa*, *E. faecium* и *S. aureus* и грибков рода *Candida*. Найдены подходы к конструированию мономолекулярных магнитов на основе кобальта(II) и диспрозия(III) с 1,2,4-триазолсодержащими азометиновыми лигандами. На примере полученных соединений тербия(III) показана возможность управления цветом эмиссии при вариации длины волны оптического возбуждения. Найден пример редко встречаемой сенсбилизации ион-центрированной люминесценции тербия(III) за счет прямой передачи энергии излучения от первого возбужденного синглетного уровня лигандного окружения.

Специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Бовкуновой Анны Андреевны соответствует паспорту научной специальности 1.4.1- Неорганическая химия (отрасль науки – химические), 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.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем. Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в виде 13 тезисов докладов на научных конференциях, в том числе международных.

1. Bazhina E., Bovkunova A., Medved'ko A., Varaksina E., Taidakov I., Efimov N., Kiskin M., Eremenko I. Lanthanide(III) (Eu, Gd, Tb, Dy) Complexes Derived from 4-(Pyridin-2-yl)methyleneamino-1,2,4-triazole: Crystal Structure, Magnetic Properties, and Photoluminescence // *Chem. Asian J.*, 2018, 13, 2060-2068. DOI: 10.1002/asia.201800511.

2. Bazhina E.S., Bovkunova A.A., Medved'ko A.V., Efimov N.N., Kiskin M.A., Eremenko I.L. Unusual Polynuclear Copper(II) Complexes with a Schiff-Base Ligand Containing Pyridyl and 1,2,4-Triazolyl Rings. // *J. Clust. Sci.*, 2019, 30, 1267-1275. DOI: 10.1007/s10876-019-01575-y

3. Bazhina E.S., Bovkunova A.A., Shmelev M.A., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Eremenko I.L., Kiskin M.A. Solvent-dependent formation of 1D coordination polymers based on polynuclear copper(II)-carboxylate fragments and 4-(pyridine-3-yl)methyleneamino-1,2,4-triazole linkers // *Polyhedron*, 228, 2022, 116174. DOI: 10.1016/j.poly.2022.116174

4. Bazhina E.S., Bovkunova A.A., Shmelev M.A., Korlyukov A.A., Pavlov A.A., Hochvaldová L., Kvítek L., Panáček A., Kopel P., Eremenko I.L., Kiskin M.A. Zinc(II) and copper(II) complexes with N-substituted imines derived from 4-amino-1,2,4-triazole: Synthesis, crystal structure, and biological activity // *Inorganica Chim. Acta*, 547, 2023, 121359. DOI: 10.1016/j.ica.2022.121359

Апробация результатов. Результаты данной работы были представлены на VII, VIII, IX и XI Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии, XXVII и XXVIII Международных Чугаевских конференциях по координационной химии, IV и VIII Всероссийских конференциях «Российский день редких земель», Всероссийском кластере конференций по неорганической химии «Inorgchem 2018», IX и X Международных конференциях

«Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики», VI Школы-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров.

Диссертационная работа Бовкуновой Анна 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» полностью соответствует требованиям 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.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации. Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы и большей части спектроскопических измерений, в проведении обзора литературы в соответствии с темой диссертации, а также в участии в постановке целей и задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных о строении и составе выделенных соединений и результатов физико-химических измерений и исследований биологической активности ряда образцов.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований определяется использованием данных, полученных с помощью комплекса взаимодополняющих физико-химических методов анализа, выполненных с применением высокоточного сертифицированного оборудования, а также данных о биологической активности, полученных с применением современных стандартизованных методов оценки чувствительности микроорганизма к противомикробным веществам.

Ценность научных работ соискателя состоит в разработке методик синтеза ряда новых координационных соединений 3d- и 4f-металлов с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола, в определении зависимости строения и состава формирующихся комплексов от геометрических характеристик исследуемых органических лигандов, исходных солей металлов и условий проведения реакций, а также в результатах исследования физико-химических свойств и биологической активности полученных соединений.

По докладу Бовкуновой Анна Андреевны были заданы следующие вопросы:

к.х.н. Гавриков А.В.:

1. Помимо определения релаксационных характеристик не пытались ли Вы сравнить полученные результаты с подобными комплексами из литературы? Например, можно обсудить взаимосвязь SMM-характеристик с геометрией полиэдра для моноядерных комплексов диспрозия.

к.х.н. Шаповалов С.С.:

1. Как химия пиразола коррелирует с химией триазола?
2. Там, где идет частичный гидролиз и каталитическая трансформация лиганда, это кислотный гидролиз или щелочной? Как влияет координация ионов меди? Влияет ли pH?

К.х.н. Николаевский С.А.:

1. Насколько важно влияние координации ионов меди в случае гидролиза и деструкции первого лиганда? Известны ли похожие превращения из литературы?
2. Какого максимального квантового выхода люминесценции Вам удалось достичь для ваших соединений?
3. Окрашены ли лиганды? Проявляют ли они люминесценцию?

д.х.н. Луценко И.А.:

1. Насколько полно растворим полимер меди(II) с производным первого азометина? Насколько достоверны полученные данные МИК?
2. Удалось ли выявить корреляцию – с каким из лигандов биологическая активность лучше?

д.х.н., проф. РАН Кискин М.А.:

1. Почему 4-амино-1,2,4-триазол не включен в список исследований биологической активности?
2. Изучались ли триплетные уровни лигандов? Их нужно привести на слайде.
3. Когда вы говорите об изменении координат эмиссии от длины волны – чем это обусловлено?
4. Пытались ли Вы депротонировать лиганд с пиррольным фрагментом?
5. Близкие ли параметры ячейки имеют полимеры меди и цинка с HL⁴?

По результатам рассмотрения диссертации постановили:

1. Утвердить положительное заключение Лаборатории химии координационных полиядерных соединений по диссертации Бовкуновой

А.А. «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» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1- Неорганическая химия.

2. Рекомендовать диссертацию Бовкуновой А.А. «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» к защите по специальности 1.4.1- Неорганическая химия (химические науки) на диссертационном совете 01.4.001.91 на базе ИОНХ РАН.

3. Рекомендовать диссертацию Бовкуновой А.А. «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» к рассмотрению профильной секцией Учёного совета ИОНХ РАН.

Всего присутствовало 27 человек, из них, 5 докторов химических наук и 11 кандидатов химических наук.

Результаты голосования: «за» - 16 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.

Решение принято единогласно.

Протокол заседания Лаборатории химии координационных полиядерных соединений № 113 от 26.06.2024 г.

Заведующий Лабораторией химии координационных полиядерных соединений

Акад. РАН



Еременко Игорь Леонидович

Секретарь лабораторного коллоквиума Лаборатории химии координационных полиядерных соединений

К.х.н., с.н.с.



Бажина Евгения Сергеевна