

«УТВЕРЖДАЮ»

директор
Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института общей
и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук,
чл.-корр. РАН, д.х.н., В.К. Иванов


(подпись)
«16» 09 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

секции «Координационная химия»

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

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 подготовки диссертации в 2014-2019 гг. соискатель Бовкунова Анна Андреевна обучался в аспирантуре ИОНХ РАН и работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в должности младшего научного сотрудника 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.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Бовкуновой Анна Андреевны носит фундаментальный характер и посвящена разработке методов синтеза, исследованию строения и свойств комплексов 3d- и 4f-металлов с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола. Такой класс соединений представляют интерес благодаря разнообразию проявляемых ими свойств, а также имеет потенциальную практическую значимость для

медицины и различных областей науки и техники. Однако 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, таким образом, предполагается необходимость систематического исследования.

В рамках работы осуществлен детальный анализ литературных источников, в которых собраны актуальные сведения о методах синтеза, структуре и свойствах известных гомо- и гетерометаллических координационных соединений *d*- и *4f*-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола.

В экспериментальной части описаны используемые реактивы и оборудование, приведены методики синтеза всех полученных соединений, представлены данные их характеристики методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и спектроскопии ЯМР.

В диссертации 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» поставлены и решены актуальные задачи современной неорганической химии. Так, был получен ряд новых координационных соединений *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.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы по синтезу новых соединений и их выделению в виде качественных монокристаллов, а также изучению полученных образцов в твердой фазе методом ИК-спектроскопии. При непосредственном участии соискателя были проведены обзор литературы, постановка задач исследования, анализ кристаллических структур новых соединений и результатов исследований физико-химических свойств и биологической активности, сформулированы выводы.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований, их апробация.

Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса высокоточных физико-химических методов исследования, взаимоподтверждающих и удостоверяющих полученные сведения.

По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликованы 4 статей в зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК. Результаты работы были представлены и обсуждались в ходе работы ряда профильных и тезисы 13 докладов на профильных научных конференциях всероссийского и международного уровня

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

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)метилиденамино-1,2,4-триазолом, 4-(пиридин-3-ил)метилиденамино-1,2,4-триазолом, 4-(пиррол-2-ил)метилиденамино-1,2,4-триазолом, 4-(2-гидроксифенил)метилиденамино-1,2,4-триазолом и 4-(8-гидроксинолин-2-

ил) метилиденамино-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.

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*.

Практически для всех новых соединений меди(II) и марганца(II) выполнено исследование магнитного поведения методом статической магнитной восприимчивости, определены параметры спин-спиновых обменных взаимодействий, реализующихся между парамагнитными центрами в полиядерных фрагментах координационных полимеров.

Найдены подходы к конструированию мономолекулярных магнитов на основе кобальта(II) и диспрозия(III) с 1,2,4-триазолсодержащими азометиновыми лигандами, 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).

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 высших возбужденных синглетных уровней лигандного окружения.

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.

Научная специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Бовкуновой Анны Андреевны соответствует паспорту научной специальности 1.4.1. «Неорганическая химия» (отрасль наук – 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 научные результаты диссертации представлены в 4 статьях в зарубежных рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ и 13 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня:

1. Bazhina E. Lanthanide(III) (Eu, Gd, Tb, Dy) Complexes Derived from 4-(Pyridin-2-yl)methyleneamino-1,2,4-triazole: Crystal Structure, Magnetic Properties, and Photoluminescence / Bazhina E., Bovkunova A., Medved'ko A., Varaksina E., Taidakov I., Efimov N., Kiskin M., Eremenko I. // *Chemistry – An Asian Journal* – 2018. – Vol. 13. – P. 2060–2068.
2. Bazhina E.S. Unusual Polynuclear Copper(II) Complexes with a Schiff-Base Ligand Containing Pyridyl and 1,2,4-Triazolyl Rings / Bazhina E.S., Bovkunova A.A., Medved'ko A.V., Efimov N.N., Kiskin M.A., Eremenko I.L. // *Journal of Cluster Science* – 2019. – Vol. 30. – P. 1267–1275.
3. Bazhina E.S. 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 / Bazhina E.S., Bovkunova A.A., Shmelev M.A., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Eremenko I.L., Kiskin M.A. // *Polyhedron* – 2022. – Vol. 228. – P. 116174.
4. Bazhina E.S. Zinc(II) and copper(II) complexes with N-substituted imines derived from 4-amino-1,2,4-triazole: Synthesis, crystal structure, and biological activity / 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. // *Inorganica Chimica Acta* – 2023. – Vol. 547. – P. 121359.
5. Бовкунова А.А., Бажина Е.С., Вараксина Е.А., Медведько А.В., Ефимов Н.Н., Корлюков А.А., Кискин М.А., Ерёменко И.Л., Комплексы 3d- и 4f-элементов с 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом // Тезисы докладов VII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – 2017. – г. Москва. – С. 23–24.
6. Bovkunova A.A., Bazhina E.S., Varaksina E.A., Medvedko A.V., Efimov N.N., Korlyukov A.A., Kiskin M.A., Eremenko I.L., Synthesis, structure and properties of the new complexes of copper(II) and lanthanides(III) with 4-(pyridin-2-yl)methyleneamin-1,2,4-triazole // *Book of abstracts of 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry*. – 2017. – Nizhny Novgorod. – P. P17.
7. Бовкунова А.А., Бажина Е.С., Медведько А.В., Ефимов Н.Н., Корлюков А.А., Кискин М.А., Сидоров А.А., Ерёменко И.Л., Комплексы Cu(II) с N-донорными лигандами - производными 4-амино-1,2,4-триазола и 1,2,4,5-тетразина // Сборник тезисов VIII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – 2018. – г. Москва. – С. 109–110.
8. Бовкунова А.А., Бажина Е.С., Вараксина Е.А., Медведько А.В., Ефимов Н.Н., Кискин М.А., Ерёменко И.Л., Синтез, строение и свойства комплексов Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III) с 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом // Сборник тезисов Всероссийской конференции «IV Российский день редких земель». – 2018. – г. Москва. – С. 55.
9. Bovkunova A., Bazhina E., Medved'ko A., Rusinov G., Korlyukov A., Varaksina E., Taidakov I., Efimov N., Kiskin M., Sidorov A., Eremenko I., New 3d- and 4f-metal complexes with 1,2,4-triazole and 1,2,4,5-tetrazine derivatives // *Book of abstracts of The Russian Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry «InorgChem 2018»*. – 2018. – Astrakhan. – P. 242-243.
10. Бовкунова А.А. Бажина Е.С., Медведько А.В., Русинов Г.Л., Корлюков А.А., Вараксина Е.А., Тайдаков И.В., Ефимов Н.Н., Кискин М.А., Сидоров А.А., Ерёменко

- И.Л., Комплексы 3d- и 4f-металлов с гетероциклическими лигандами – производными 1,2,4-триазола и 1,2,4,5-тетразина // Сборник тезисов IX конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – 2019. – г. Москва. С. 34-35.
11. Бовкунова А.А., Шмелев М.А., Бажина Е.С., Кискин М.А. и Еременко И.Л., Исследование влияния условий синтеза на состав и строение комплексов меди(II) с 4-(пиридинил)метиленамино-1,2,4-триазолами // Сборник тезисов XI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – 2021. – г. Москва. – С. 11-12.
12. Bovkunova A., Bazhina E., Evstifeev I., Shmelev M., Voronina Yu., Babeshkin K., Kiskin M., Eremenko I., A New family of $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ carboxylate complexes: crystal structure and magnetic properties // Book of abstracts of IX International conference « High-spin molecules and molecular magnets». – 2021. – Nizhny Novgorod. – P.96.
13. Бовкунова А.А., Бажина Е.С., Шмелев М.А., Зубенко А.А., Кискин М.А., Еременко И.Л., Синтез, строение и противомикробные свойства комплексов Cu^{II} и Zn^{II} с триазолсодержащими основаниями Шиффа // Сборник тезисов докладов VI Школы-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022. – 2022. – г. Новосибирск. – С. 37.
14. Бовкунова А., Шмелев М., Бажина Е., Кискин М., Еременко И., Роль условий синтеза при формировании комплексов меди(II) с 4-(пиридинил)метиленамино-1,2,4-триазолами // Сборник тезисов XI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – 2022. – г. Туапсе. – С. 158.
15. Бовкунова А.А., Шмелев М.А., Кононенко К.Н., Зубенко А.А., Бажина Е.С., Кискин М.А., Еременко И.Л., Новые биоактивные комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ с иминовыми производными 4-амино-1,2,4-триазола // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022». – 2022. – г. Нижний Новгород. – С. 93.
16. Bovkunova A., Bazhina E., Shmelev M., Babeshkin K., Efimov N., Varaksina E., Metlin M., Taidakov I., Kiskin M., Eremenko I., A new family of lanthanide(III) complexes with triazole-containing Schiff bases: slow magnetic relaxation and luminescent properties // Book of abstracts of X International Conference «High-spin molecules and molecular magnets». – 2023. – Novosibirsk. – P. 020.
17. Бовкунова А.А., Бажина Е.С., Шмелев М.А., Вараксина Е.А., Бабешкин К.А., Метлин М.Т., Тайдаков И.В., Ефимов Н.Н., Кискин М.А., Еременко И.Л., Комплексы лантанидов(III) с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола: синтез, структура, молекулярный магнетизм и люминесценция // Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции с международным участием "VIII Российский день редких земель". – 2024. – г. Нижний Новгород. – С. 014.

Таким образом, диссертация Бовкуновой Анна Андреевны является научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи для неорганической химии – изучены координационные возможности с ионами 3d- и 4f-металлов; производных 4-амино-1,2,4-триазола с фрагментами пиридина, пиррола, 2-гидроксифенила, 8-гидроксихинолина. Строение новых соединений установлено данными рентгеноструктурного анализа, также выделенные продукты характеризовались комплексом физико-химических методов анализа, такими как рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия и элементный анализ. Для соединений с ионами жизненно важных 3d-металлов (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) исследована антимикробная активность. Были изучены 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. Для комплексов комплексов 4f-металлов (Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III}) были исследованы фотофизические свойства.

Диссертационная работа 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» на соискание ученой степени кандидата наук 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.

По результатам заседания секции «Координационная химия» Учёного совета ИОНХ РАН постановили:

1. Утвердить положительное заключение секции «Координационная химия» по 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» на соискание ученой степени кандидата наук.
2. Рекомендовать диссертацию «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.
3. Назначить в качестве научного руководителя к.х.н. Бажину Евгению Сергеевну, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) с её письменного согласия.
4. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов (давших на это свое письменное согласие):

Доктора химических наук, профессора кафедры общей и неорганической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Грачеву Елену Валерьевну.

Доктора химических наук, заведующего Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина (№3), зам. директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии науки Третьякова Евгения Викторовича.

5. Рекомендовать в качестве ведущей организации Федеральное государственное автономное образовательное учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», предоставившую на это письменное согласие.

Заключение принято на заседании секции «Координационная химия» учёного совета ИОНХ РАН 12 сентября 2024 г. (протокол №6/2). Присутствовало на заседании 36 человек, в том числе: членов секции «Координационная химия» - 12 (из 24 чел), докторов химических наук - 9, кандидатов химических наук - 18.


Результаты голосования: «за» - 12 человек, «против» - 0 человек, «воздержалось» - 0 человек.

Председатель секции «Координационная химия» Ученого совета ИОНХ РАН академик
РАН



Еременко И.Л.

Учёный секретарь секции «Координационная химия» Учёного совет ИОНХ РАН,
кандидат химических наук



Николаевский С.А.