

О Т З Ы В

официального оппонента
Мамардашвили Галины Михайловны
на диссертационную работу

Князевой Марии Валерьевны

«Синтез и применение (тия)каликс[4]аренов, их карбоксильных и иминных производных в конструировании металл-органических структур с магнитными и сорбционными свойствами»
на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.3. Органическая химия

Диссертационная работа Князевой Марии Валерьевны посвящена конструированию металл-органических структур на основе (тия)каликс[4]аренов с магнитными и сорбционными свойствами. Выбранная тема диссертации представляет интерес не только для специалистов в области органической химии, но и в области супрамолекулярной химии инженерии и дизайна кристаллов, которые используются для получения практически значимых наноматериалов. Ключевую роль в процессах спонтанной молекулярной сборки кристаллических супрамолекулярных ансамблей играет структура и природа используемых органических молекулярных строительных блоков. Очень удобными для этих целей являются каликс[4]ареновые и тиакаликс[4]ареновые макроциклы, благодаря возможности их различной функционализации и пространственной предорганизации.

Конструирование супрамолекулярных кристаллических материалов и координационных полимеров, содержащих микроскопические поры, представляют собой сложную, но необыкновенно плодотворную область исследования. Самосборка (тия)каликс[4]аренов с *d*- и *f*-катионами и политопными солигандами позволяет конструировать как новые дискретные кластеры, обладающие свойствами молекулярных магнитов, так и новые координационные клетки, представляющие собой пористые структуры, которые могут быть использованы в химии «гость-хозяин» для специфического связывания, адсорбции, хранения, разделения веществ, катализа и прочее. Если возможность синтетической модификации макроциклической платформы позволяет более тонко настраивать структуру (а именно, размеры кластерного ядра, его геометрию и координационное окружение) и магнитные свойства получаемых кластеров, то варьируя природу используемого солиганда, гибкость/жесткость его заместителей, можно настраивать мотив, размер, кристаллическую упаковку комплексных соединений, а, следовательно, и адсорбционные характеристики полученных координационных клеток.

Для достижения главной цели данной диссертационной работы, заключающейся в получении новых супрамолекулярных металл-органических

ансамблей на основе макроциклических лигандов (тия)каликс[4]аренов, их карбоксильных и иминных производных с *d*- и *f*-катионами и политопными солигандами автором были поставлены и успешно решены следующие задачи:

- получение новых соединений, способных выступать в качестве кластерообразующих лигандов (тектонов);
- подбор наиболее подходящих условий кристаллизации *d*- и *f*-металлокомплексов полученных каликсареновых лигандов, в том числе в присутствии хелатных солигандов различной природы;
- изучение кристаллической структуры полученных супрамолекулярных кластеров и их функциональных свойств (молекулярный магнетизм и адсорбция).

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Осуществлен синтез ряда новых макроциклических лигандов на основе иминных и карбоксильных производных (тия)каликс[4]аренов, обладающих пространственно предорганизованным расположением координирующих центров;

- Предложен метод получения несимметрично замещенного дииминного производного тиакаликс[4]арена с различной длиной алкильного спейсера в структуре заместителей нижнего обода;

- В результате взаимодействия (тия)каликс[4]аренов и их производных, функционализованных иминными и карбоксильными группами, с катионами *d*- и *f*-металлов сконструирован ряд новых кристаллических металл-органических супрамолекулярных ансамблей, проявляющих магнитные и адсорбционные свойства;

- Впервые продемонстрировано влияние длины и природы углеводородного спейсера дизамещенных карбоксилатных и иминных производных (тия)каликс[4]аренов и условий получения на: а) плотность упаковки супрамолекулярных кластеров на основе катионов кобальта (II); б) возможность контроля количества атомов марганца (II/III) в кластерном ядре; в) магнитные свойства кластерных комплексов марганца (II/III) и диспрозия (III); г) координационное окружение катионов металла (Zn(II), Fe(III)) и структурный мотив супрамолекулярных кристаллических металл-органических ансамблей.

Установлено, что полученный дизамещенный тиакаликс[4]арен, содержащий иминофенольные координирующие фрагменты, при взаимодействии с катионами лантаноидов (Er(III), Dy(III), Lu(III), Eu(III)) образует изоструктурные моноядерные комплексы, из которых эрбиевый проявляет свойства молекулярного магнетика ($T_b=3.8$ K). Впервые продемонстрировано влияние гибкости спейсера дикарбоксильного линкера (янтарная и фумаровая кислоты), а также природы катиона металла и условий кристаллизации на структурный мотив и хиральность супрамолекулярных клеток на основе тетрасульффонилкаликс[4]арена и катионов переходных металлов (Co (II), Ni (II), Zn (II)).

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в разработке методик и синтезе ряда как известных в литературе, так и новых макроциклических соединений на основе (тиа)каликс[4]аренов, содержащих карбоксильные, иминофенольные, иминокатехольные, иминопиридильные, иминоимидазолильные группы – потенциальные полидентатные лиганды для получения новых кластерных комплексов – молекулярных магнитов и координационных клеток. Подборе оптимальных условий кристаллизации новых гомо- и гетерометаллических кластеров на основе макроциклических лигандов, в том числе с хелатными солигандами. Изучение особенностей комплексообразования полученных соединений с катионами металлов и выявление некоторых закономерностей "структура - свойство", продемонстрированных в данной работе, может быть полезным при создании более эффективных молекулярных магнетиков и координационных клеток, способствовать развитию новых технологий их производства и широкого применения.

Представленная диссертация состоит: из введения; обзора литературы, основного содержания работы - обсуждения полученных экспериментальных данных, экспериментальной части, включающей описание проведённых синтетических и физико-химических экспериментов, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Диссертационная работа изложена на 193 страницах машинописного текста и содержит 127 рисунков, 8 таблиц и 16 схем. Список использованной литературы содержит 168 ссылок на работы российских и зарубежных авторов.

Во введении автором обозначены актуальность, научная новизна, практическая значимость работы, сформулирована цель и основные задачи исследования.

Обзор литературы, включающий 121 ссылку, посвящен особенностям строения и синтеза каликсаренов и тиакаликсаренов - молекулярных строительных блоков для создания металл-органических кластеров и координационных клеток, обладающих магнитными и сорбционными свойствами, условиям конструирования и разным типам структур дискретных кластеров, которые могут образовываться при взаимодействии макроциклических тектонов с катионами d- и f-металлов и политопных солигандов. Продемонстрировано многообразие кластерных структур, описанных в литературе, отмечены возможные проблемы при их синтезе, описан принцип действия молекулярных магнитов и требования, которые к ним предъявляются. Показано, как функционализация макроциклической платформы (тиа)каликс[4]аренов иминными фрагментами может приводить к получению новых лигандов, способных участвовать в координационном взаимодействии с d- и f- катионами металлов, образуя комплексы с привлекательными магнитными, люминесцентными и каталитическими свойствами в кристаллической фазе.

Вторая глава работы, в которой изложено её основное содержание работы, состоит из 8 подразделов.

Первые два подраздела (2.1 и 2.2) посвящены синтезу 18 новых соединений, в том числе целевых дизамещённых по нижнему ободу карбоксильных и дииминных производных (тиа)каликс[4]аренов в конфигурации *конус*. Разработан метод и описан постадийный синтез нового несимметрично замещённого по нижнему ободу (тиа)каликс[4]арена в конформации *конус*, содержащего иминофенольные координирующие центры. Структура полученных соединений подтверждена комплексом физико-химических методов, включая монокристалльный РСА.

Следующие 4 подраздела посвящены получению 32 новых гомо- и гетероядерных супрамолекулярных комплексов *d* и *f*-металлов - металлоорганических кластеров и координационных клеток на основе незамещённых по нижнему ободу тиакаликс[4]аренов с парамагнитными катионами металлов (подраздел 2.3); на основе сульфонилкаликс[4]арена (подраздел 2.4); на основе дикарбоксильных производных каликс[4]арена и катионов цинка (подраздел 2.5); на основе иминных производных тиакаликс[4]аренов (подраздел 2.6). Методом РСА установлена их структура (супрамолекулярные мотивы). Из данных сравнительного анализа рассчитанных по результатам монокристалльного РСА и экспериментальной дифрактограмм порошкового образца сделаны выводы о чистоте полученных кристаллических фаз. Обсуждается как влияют на супрамолекулярный мотив и свойства металлоорганических ансамблей в кристаллической фазе различные структурные параметры тиакаликс[4]аренов, их конформационная подвижность, природа катионов металла и солигандов. Показано, как гибкость (длина спейсера) и наличие мостиковых атомов серы дикарбоксильных и дииминных производных тиакаликс[4]аренов позволяет переключать супрамолекулярный мотив комплексов Fe(III) и Zn(II) с мономерного на димерный, а также влиять на искажение координационной сферы катионов металлов и расстояния между ними. Продемонстрировано, как используя дикарбоксикаликс[4]арены с различным числом метиленовых групп в спейсерах и вводя солиганды различной конформационной жёсткости/гибкости (янтарной или фумаровой кислот) с образованием димерных или октаэдрических клеток можно регулировать размеры и форму полиядерных клеток.

В последних двух подразделах продемонстрированы практически полезные свойства полученных комплексов: молекулярный магнетизм (подраздел 2.7) и адсорбция (подраздел 2.8).

Третья глава диссертации включает в себя описание проведённых синтетических и физико-химических экспериментов. Это методики получения тиакаликс[4]аренов с различными координационными центрами с их основными физико-химическими характеристиками - данными масс-спектрометрии, ИК-, ^1H - и ^{13}C ЯМР спектроскопии, методики получения супрамолекулярных кластеров и

клеток и выращивания монокристаллов с данными монокристаллического РСА.

К *достоинствам работы* можно отнести то, что диссертационная работа Князевой М.В. отличается целостностью, оставляет благоприятное впечатление тем, что хорошо оформлена, написана грамотным литературным языком, материал изложен четко и логично, для всех полученных соединений и комплексов были выращены монокристаллы, достоверность результатов, полученных методом монокристаллического РСА не вызывает сомнения.

При этом к работе есть небольшие замечания, пожелания и ряд вопросов:

1. Для полной характеристики соединений в ^1H ЯМР-спектрах желательно приводить константы спин-спинового взаимодействия для дуплетных и триплетных сигналов.

2. Для некоторых макроциклов приведены ^{13}C ЯМР-спектры в виде цифровых значений сигналов, однако в тексте диссертации они нигде не обсуждаются. Расшифровка приведенных спектров (соотнесение сигналов конкретным атомам углеродов) могла бы значительно украсить синтетическую органическую часть работы или, в противном случае, какой смысл их приводить?

3. Метод порошковой рентгеновской дифракции, использованный в работе, был привлечен только для проведения качественной оценки "чистоты полученной кристаллической фазы" путем сравнения экспериментальных дифрактограмм порошкового образца и дифрактограмм, рассчитанных по результатам монокристалльного РСА? Были ли получены какие-то ещё характеристики кристаллической фазы данным методом? Почему для подтверждения структуры полученных кластеров, не были привлечены какие-либо другие методы исследования, такие как ИК-спектроскопия, элементный анализ и др.? Монокристалльный РСА, безусловно, очень информативен, но использование комплекса методов, данные которых находятся в хорошем согласии друг с другом, в любом случае, было бы полезно и для работы, и для самого диссертанта.

4. Полученные в работе различные кластеры на основе каликс[4]аренов и тиакаликс[4]аренов – это результат самосборки именно кристаллов или предварительной самосборки в растворе с последующей кристаллизацией? Если, по крайней мере, некоторые из них предварительно образуются в растворе, то были ли они идентифицированы с помощью каких-либо др. физико-химических методов (ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия)?

Указанные замечания и вопросы не носят принципиального характера. Автореферат, в целом, отражает содержание диссертации.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения и подтверждается использованием современных физико-химических методов анализа (монокристалльного РСА, масс-спектрометрии, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и др.), современными измерительными методиками и воспроизводимостью результатов эксперимента, а также согласованием

полученных экспериментальных результатов с данными литературы и теоретическими обоснованиями.

Материалы диссертации опубликованы в 7 статьях в научных журналах из Перечня рецензируемых научных изданий. Различные положения диссертационной работы прошли апробацию в виде докладов на конференциях разного уровня. Общее число публикаций - 25.

Таким образом, в диссертационной работе Князевой М.В. решена актуальная задача разработки методик синтеза металл-органических кристаллов (кластеров и координационных клеток) с магнитными и сорбционными свойствами на основе производных (тиа)каликс[4]аренов, установления связи между структурой кластеров и координационных клеток от природы замещения в макроцикле, природы катионов металла и солигандов, что вносит существенный вклад в развитие органической химии (тиа)каликс[4]аренов. Диссертационная работа полностью соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842), а её автор, Князева Мария Валерьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Доктор химических наук (02.00.04, 02.00.03),
ведущий научный сотрудник
лаборатории "Новые материалы на основе
макроциклических соединений"
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки "Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова" (ИХР РАН)

Мамардашвили
Галина Михайловна

153045, г. Иваново,
ул. Академическая, 1
Тел. (4932)336990
e-mail: gmm@isc-ras.ru

25.10.2022