

**Отзыв официального оппонента на диссертационную работу**  
**Князевой Марии Валерьевны**  
**"СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ, ИХ**  
**КАРБОКСИЛЬНЫХ И ИМИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В**  
**КОНСТРУИРОВАНИИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР С**  
**МАГНИТНЫМИ И СОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ",**  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Развитие современной химии супрамолекулярных материалов основано на поиске новых структурных фрагментов – молекулярных блоков, способных к самосборке с образованием функциональных ансамблей, чья архитектура определяется принципами предорганизации и распознавания. С этой точки зрения роль макрогетероциклов, в частности, каликсаренов в становлении и развитии супрамолекулярной химии сложно переоценить. Использование функционализированных (тия)каликсаренов в качестве лигандов позволяет получать как дискретные металлокомплексы, так и координационные полимеры различных топологий. *Актуальность* исследования подобных систем определяется возможностями создания новых "умных" материалов, выполняющих сенсорные функции, систем доставки лекарственных препаратов, и т.п.

В диссертационном исследовании Князевой Марии Валерьевны каликсареновая платформа использована для создания новых координационных супрамолекулярных систем с магнитными и сорбционными свойствами.

*Литературный обзор*, представленный автором, систематизирует примеры функционализации (тия)каликсаренов и получения на их основе металлокомплексов различных размерностей с *d*- и *f*-элементами.

*В первом разделе Обсуждения результатов* автором описано получение (тия)каликсареновых лигандов, функционализированных по

нижнему ободу различными координирующими заместителями – остатками алифатических и ароматических карбоновых кислот, а также имино-группами, отделенными от макроцикла спейсерами различной длины. Для выявления роли стерических и электронных факторов были получены макроциклы, замещенные по верхнему ободу адамантильными и фенильными фрагментами, а также нитро-группами. Приведена характеристика полученных комплексов методами спектроскопии ЯМР и MALDI-TOF MS. Среди полученных результатов нельзя не отметить элегантный синтез несимметричного диимина **XVIII**, основанный на селективном деалкилировании симметричного бис-фталимидного производного **53**.

Описание результатов монокристалльного РСА *во втором разделе* позволило выявить нековалентные взаимодействия, стабилизирующие конформации молекул и их упаковки в кристаллических фазах.

*В третьем разделе* автором получены Mn-содержащие кластеры на основе макроциклов, незамещенных по нижнему ободу. Идентифицировано влияние координационных, стерических и электронных факторов на структуру образующихся кластеров. Изучение влияния добавок солигандов позволило получить особенно эффектные результаты, связанные с возможностью управления составом кластеров – так, в зависимости от количества добавленного *o*-гидроксиметилпиридина были получены пяти и восьмиядерные комплексы, в то время как в отсутствие солигандов образовывались четырехядерные кластеры. В присутствии пиколиновой кислоты был получен впечатляющий 18-ядерный кластер, не содержащий при этом молекул солиганда. Предположительно, пиколиновая кислота в данном случае создает определенный уровень кислотности среды, необходимый для формирования указанного кластера. Также был синтезирован смешаннолигандный шестиядерный кластер, содержащий молекулы как каликс-, так и тиакаликсаренов. Увеличение объема заместителей на верхнем ободу каликсарена практически не оказывало

влияния на структуру кластерного ядра, но ожидаемо приводило к увеличению расстояния между молекулами координационных соединений в кристалле. В то время, как все эти кластеры содержали каликсареновые лиганды в конформации *конус*, нитро-замещенные каликс- и тиакаликсарены образовывали комплексы с меньшей размерностью кластерного ядра за счет перехода лигандов в другие конформации – *частичный конус* и *1,2-альтернат*. Помимо гомоядерных комплексов, содержащих только ионы марганца(II,III) или ионы диспрозия(III), был получен также гетероядерный *3d/4f*-кластер с ядром  $Tb^{III}_2Mn^{II}_2$ .

**Четвертый раздел** посвящен получению супрамолекулярных клеток на платформе сульфонилкаликсарена **4**. Для этого в качестве мостиковых групп, связывающих металлокластеры в клетки, были использованы дикарбоновые кислоты – как ациклические, так и макрогетероциклические – дважды-функционализированные каликсарены с различными спейсерами между макроциклом и карбоксильными группами. Показано, что использование жесткого связывающего фрагмента – фумаровой кислоты – приводит к образованию октаэдрической клетки, тогда как использование нежесткой янтарной кислоты приводит к получению димерных клеток с меньшим объемом полости. Димерные клетки были также получены при использовании в качестве линкеров дикарбокси-замещенных производных каликсаренов.

**Пятый раздел** посвящён получению *3d/4f*-комплексов с имино-замещенными (тиа)каликсаренами. Интерес к подобного рода системам обусловлен их интересными магнитными и флуоресцентными свойствами. На основе лигандов, содержащих два фрагмента салициловой кислоты, были получены биядерные комплексы железа и моноядерные комплексы диспрозия и эрбия. В последнем случае одна из салициловых групп не принимает участия в координации иона лантанида.

**Шестой раздел** посвящен первичному исследованию магнитных свойств синтезированных парамагнитных комплексов. И хотя были

проведены только dc-измерения, на основе полученных данных можно выделить ряд соединений, интересных для дальнейшего изучения их магнитных свойств с точки зрения медленной релаксации намагниченности, необходимой для реализации молекулярного магнетизма.

*Шестой раздел* посвящен исследованию адсорбционных свойств координационных клеток на основе сульфонилкаликсарена. Показано, что клетки обладают способностью к обратимой сорбции растворителей, проявляя при этом сродство к крупным молекулам с гидрофобными фрагментами.

*Экспериментальная часть* содержит описание проведенных реакций и использованного оборудования.

Совокупность полученных результатов определяет как *научную новизну*, так и *теоретическую* и *практическую значимость* работы. Автором сформулированы *выводы*, обобщающие полученные результаты. Автореферат практически полностью отражает содержание диссертации.

По материалам диссертации опубликованы 7 статей в российских и международных изданиях, входящих в перечень, рекомендуемых ВАК (по одной в Israel Journal of Chemistry, Crystals, две в Бутлеровских сообщениях и три в CrystEngComm), а также 18 тезисов докладов в материалах конференций и симпозиумов различного уровня.

К работе не имеется замечаний по существу, вместе с тем, хотелось бы сформулировать ряд уточняющих вопросов и рекомендаций.

•Основное замечание касается часто встречающегося утверждения о согласии расчетных и экспериментальных порошковых дифрактограмм, хотя в большинстве случаев дифрактограммы довольно сильно различаются. Следует прокомментировать причины таких различий. В случае кобальт-содержащих клеток для объяснения различий в дифрактограммах были выделены две фазы с различной симметрией димеров. Можно ли при наличии такого примера утверждать, что остальные кристаллические

порошки однофазны? Возможно ли получение различающихся по составу и строению фаз при использовании различных высаживающих агентов?

•В ряде случаев автор указывает на высокую скорость разрушения кристаллической структуры (например, стр. 89 и 123), но не обсуждает причин такого разрушения – если это потеря сольватных молекул растворителя, то каких именно? Из приведенных формул наличие в кристаллах таких растворителей явным образом не следует.

•В спектрах ЯМР каликсаренов **I**, **IX** и **X** присутствуют сигналы молекул этанола (рис. 36, 44, 45). Образцы не были в достаточной мере высушены после промывания выпавших кристаллов этанолом или этанол может входить в кристаллическую фазу в виде сольвата?

•Автор не комментирует условия получения лантанид-содержащих кластеров (например, стр. 103 и 110), и не анализирует расстояния между 4f-металлоцентрами внутри полученных кластеров, тогда как такие расстояния даже более важны с точки зрения магнитных свойств, чем межмолекулярные расстояния. Было бы интересно рассмотреть люминесцентные свойства полученных лантанид-содержащих комплексов.

•Представляется неудачной неоднородная нумерация соединений – арабскими и римскими цифрами. Введение собственной нумерации соединений в обсуждении результатов позволило бы избавиться от этой неоднородности. Вместе с тем, последовательная нумерация сделана в автореферате.

•Есть некоторое количество опечаток – например, метиленовый оранжевый вместо метилового оранжевого (стр. 46), ссылка на несуществующий раздел 1.2.4 (стр. 72). Также можно отметить, что в литературном обзоре следовало бы дать химические формулы строения кластеров, а не ограничиваться только более сложными для восприятия рентгеноструктурными данными.

Сформулированные замечания носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления от работы, а заданные вопросы предполагают дальнейшую дискуссию.

Таким образом, диссертационная работа Князевой М.В. соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям по п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, поскольку в ней решена научная задача получения координационных супрамолекулярных соединений на основе функционализированных (тия)каликсаренов, как потенциальных магнитных и сорбционных материалов. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории  
новых физико-химических проблем  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института физической  
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
доктор химических наук (специальность  
02.00.04 - Физическая химия и  
02.00.01 – Неорганическая химия)

Мартынов Александр Германович

119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4

E-mail: [Martynov.Alexandre@gmail.com](mailto:Martynov.Alexandre@gmail.com)

Тел. +7(903)174-62-45