

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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.

Диссертационная работа Князевой Марии Валерьевны посвящена разработке методов синтеза и их оптимизации для получения (тия)каликс[4]аренов, их карбоксильных и иминных производных. Второй важной решаемой в работе проблемой является изучение свойств синтезированных соединений как супрамолекулярных рецепторов и компонентов супрамолекулярных архитектур, в первую очередь, координационных полимеров с практически важными магнитными и сорбционными свойствами. Тематика работы связана с успешно развивающимися на протяжении десятилетий направлениями работ по органической и супрамолекулярной химии циклофанов, которые осуществляются в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова. Для создания пространственно предорганизованных политопных рецепторов с фрагментами, способными донировать на металл электронную плотность, удобной и доступной синтетической платформой можно

рассматривать циклофаны – в частности, каликс[4]арены и их тиа-аналоги; это обусловлено возможностью вводить от одного до четырех различных функциональных заместителей как по верхнему, так и по нижнему ободу макроцикла. Эти соединения могут находиться в четырех конфигурациях - конус, частичный конус, 1,2-альтернат, 1,3-альтернат, которые дают возможность различным образом организовывать в трехмерном пространстве периферийные заместители. При правильно подобранной архитектуре размещения в 3D пространстве донорных групп появляется возможность достаточно предсказуемо проводить конструирование (с последующим синтезом и изучением свойств) новых координационных соединений различной ядерности и размерности. В том числе, для целей создания новых магнитных и сорбционных материалов.

Таким образом, разработка методов конструирования полифункциональных соединений на основе (тиа)каликс[4]аренов и их применение в дизайне супрамолекулярных металл-содержащих материалов, несомненно, является **актуальным** направлением в современной органической и супрамолекулярной химии.

Диссертационная работа построена традиционным образом, изложена на 193 страницах печатного текста и содержит 8 таблиц, 16 схем, 127 рисунков; включает введение, литературный обзор, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, заключение, список сокращений и список литературы, состоящий из 168 ссылок на российские и зарубежные публикации.

Литературный обзор диссертационной работы состоит из четырех разделов, первый из которых посвящен общим вопросам супрамолекулярной химии; второй раздел повествует об общих вопросах химии (тиа)каликс[4]аренов. Третий раздел посвящен синтезу, строению и методам функционализации (тиа)каликс[4]аренов как по верхнему, так и по нижнему ободам, и модификации мостиковых групп. В четвертой части литературного обзора рассматривается координационная химия (тиа)каликс[4]аренов; при

этом особое внимание уделяется таким важным разделам, как химия кластеров и химия протяженных объектов.

Тщательный и профессионально проведенный анализ литературных данных позволил автору сформулировать основные направления работы и обосновать используемые методы и подходы. Такие образом, сформулированные цели и задачи работы звучат следующим образом.

Цель работы - синтез предорганизованных молекулярных строительных блоков на основе (тия)каликс[4]аренов, их дизамещённых по нижнему ободу карбоксильных и иминных производных для конструирования кристаллических металл-органических структур и выявления взаимосвязи между структурой синтезируемых соединений и их свойствами.

Для достижения поставленной цели автором решались следующие **задачи**:

- синтез новых дизамещённых по нижнему ободу иминных и карбоксильных производных (тия)каликс[4]аренов в стереоизомерной форме конус с различной длиной/природой углеводородного спейсера и заместителем верхнего обода;
- установление структуры полученных соединений комплексом физико-химических методов анализа как в растворе (^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, MALDI TOF/ESI – масс-спектрометрия), так и в кристаллической фазе (ИК-спектроскопия, монокристалльный PCA);
- синтез и установление кристаллической структуры новых металл-органических ансамблей (кластеров и координационных клеток), полученных при взаимодействии (тия)каликс[4]аренов и их производных с катионами d- и f-элементов.
- выявление влияния природы и объёма заместителей верхнего обода, природы координирующего центра (карбоксилатный, иминный), гибкости/длины спейсера нижнего обода макроцикла, вспомогательных хелатных солигандов на супрамолекулярный мотив металл-органических структур;
- определение магнитных и адсорбционных свойств, а также выявление

взаимосвязи «структура-свойство» полученных кристаллических супрамолекулярных ансамблей.

Тщательный анализ текста диссертации, автореферата и публикаций автора позволяют сделать однозначный вывод о том, что цель работы достигнута, а сопутствующие задачи полностью выполнены – см. далее.

Вся работа написана очень хорошим литературным языком, её легко и приятно читать. Очень важны для понимания сути работы стр. 52-53 диссертации, в частности, Рисунок 35. Также нельзя не отметить полученные данные о высоком сродстве материала $[48_232_2M_6]$ к крупным молекулам с большими гидрофобными фрагментами (стр. 147). Очень удобным для читателя представляется изображение структур соединений в Экспериментальной части.

Вторая глава диссертационной работы посвящена обсуждению собственных результатов диссертанта. Она состоит из восьми основных разделов, в первом из которых обсуждаются полученные автором результаты по синтезу функционализированных (тиа)каликс[4]аренов. Этот раздел включает подразделы, посвященные получению селективно-замещенных по разным ободам карбоксильных и иминных производных. Во втором разделе обсуждается кристаллическое строение некоторых из полученных соединений. Далее автор переходит к описанию получения кластерных металл-содержащих архитектур на основе марганца. В четвертом разделе описан синтез и структура супрамолекулярных координационных клеток на основе сульфонильных производных каликсаренов. В пятом разделе автор описывает супрамолекулярные комплексы цинка. Шестой раздел посвящен получению и исследованию свойств комплексов d- и f-элементов с дизамещенными (тиа)каликс[4]аренами. Последние два раздела описывают исследования магнитных и сорбционных свойств полученных супрамолекулярных архитектур.

Третья глава диссертации представляет собой описание приборов и экспериментов, которые провел автор; там же содержится полная

характеристика синтезированных органических и координационных соединений. Особый интерес для читателя представляет раздел *Выращивание монокристаллов синтезированных соединений*.

Следует отметить наиболее яркие примеры **научной новизны** проведенного исследования:

- предложен и реализован подход целенаправленного конструирования новых кристаллических металл-органических супрамолекулярных ансамблей, проявляющих магнитные и адсорбционные свойства, в результате взаимодействия (тиа)каликс[4]аренов, их иминных и карбоксильных производных, обладающих пространственно предорганизованным расположением координирующих центров, с катионами d- и f-элементов;
- впервые продемонстрирована возможность контроля количества атомов марганца (II/III) в кластерном ядре (4, 5, 6, 8 и 18), а также магнитных свойств кластерных комплексов марганца (II/III) и диспрозия (III) на основе каликс[4]арена путём варьирования объёма заместителей верхнего обода макроцикла (-п-Н, -п-трет-бутил, -п-адамантил), природы и числа вспомогательных солигандов (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, 2-(гидроксиметил)пиридин, тиакаликс[4]арен);
- 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 тетрасульфонилкаликс[4]арена и катионов переходных металлов (Co (II), Ni (II), Zn (II)).

Характеризуя **теоретическую и практическую значимость работы**, можно отметить следующее:

- разработаны методики синтеза новых макроциклических соединений на основе (тиа)каликс[4]аренов – потенциальных полидентатных лигандов для получения новых кластерных комплексов –

- молекулярных магнитов и координационных клеток;
- впервые обнаружено явление метамагнитного перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние гетерометаллического тетраядерного кластера марганца(II) и тербия(III) на основе тиакаликс[4]арена при температуре 2-3 К;
 - установлены закономерности образования кластеров марганца и диспрозия в зависимости от природы заместителя верхнего обода (тия)каликс[4]арена, природы и количества используемого солиганда (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, 2-(гидроксиметил)пиридин, тиакаликс[4]арен);
 - проведено всестороннее исследование взаимосвязи «структура – магнитные/адсорбционные свойства» для полученных супрамолекулярных металл-органических ансамблей; сделаны необходимые рекомендации целенаправленного получения целевых материалов с запрограммированными свойствами.

Замечания и вопросы.

Принципиальных замечаний по работе не выявлено, однако следует отметить следующее:

1) составитель отзыва предложил бы автору разделить задачу №3 на две – отдельно синтез и структурное определение, отдельно изучение влияния компонентов супрамолекулярного ансамбля на его строение;

2) обзор литературы и постановка задачи в плане получения магнитно-активных материалов – следовало показать, какими конкретными необходимыми магнитными характеристиками должны обладать практически важные продукты, а именно – к каким значениям T_b и U_{eff} необходимо стремиться, и исходя из этого анализировать собственные результаты; то же касается и количественного описания сорбционных характеристик; см. заключительное предложение третьего вывода;

3) в названии слово «структура» выглядит не очень удачно – сложно предположить магнитные и сорбционные свойства структуры; они могут быть у материала (ансамбля, архитектуры);

4) стр. 124 – «...ведёт...к уменьшению пористости материала (с ~9 до ~6А)» - требуется пояснение, что в данном случае подразумевается под «пористостью»;

5) редакторские и стилистические – «взаимодействия, реализующиеся между вакантными орбиталями катионов металлов и донорными электронами органического лиганда»; «недавно синтезированный металлоцен диспрозия»; значения U_{eff} следовало приводить в одних единицах – либо К, либо см^{-1} , чтобы читателю было легче сравнивать эти значения; на Схеме 12 в верхнем ряду превращений отсутствует расшифровка того, что такое “R”.

Отмеченные выше замечания и вопросы не являются принципиальными и нисколько не затрагивают выводов и в целом не умаляют общих достоинств данной замечательной работы.

Результаты диссертации могут быть использованы в следующих организациях, занимающихся вопросами супрамолекулярной химии: Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), Ивановский государственный химико-технологический университет, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново) и др.

Диссертационная работа Князевой Марии Валерьевны является законченным научным исследованием, отличается научной новизной, выполнена на хорошем экспериментальном и теоретическом уровне с использованием современных физико-химических методов анализа. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Автореферат полностью отражает проведенное исследование. Результаты исследования изложены в 25 печатных работах, в том числе в 7 научных статьях в рецензируемых журналах, соответствующих требованиям ВАК РФ, предъявляемым к журналам, в которых должны быть опубликованы основные результаты работ, и в 18 тезисах конференций различного уровня, включая международные.

Диссертационная работа по содержанию и научной новизне соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия по следующим пунктам: 1. Выделение и очистка новых соединений; 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 9. Поиск новых молекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами.

По актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования и практической значимости диссертационная работа «Синтез и применение (тия)каликс[4]аренов, их карбоксильных и иминных производных в конструировании металл-органических структур с магнитными и сорбционными свойствами» **соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук**, в том числе критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами **9-11, 13, 14** «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г. № 842, в действующей редакции), а ее автор, Князева Мария Валерьевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании расширенного коллоквиума лаборатории супрамолекулярной химии №2 ИОХ РАН (протокол № 5 от 07 октября 2022 г.).

Отзыв подготовлен заведующим лабораторией супрамолекулярной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), профессором, профессором РАН, доктором химических наук по специальности 02.00.03 (1.4.3.) – органическая химия Вацадзе Сергеем Зурабовичем.

27.10.2022 г.

Доктор химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия (02.00.03)

Вацадзе Сергей Зурабович

Должность: заведующий лабораторией №2 ИОХ РАН

Адрес электронной почты: vatsadze@ioc.ac.ru

Телефон: +7-903-748-78-92