

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н. Тайдакова Ильи Викторовича на диссертационную работу Подъячева Сергея Николаевича «*N,O*- и *O,O'*-полихелатные лиганды на основе каликс[4]аренов различных типов: синтез, структура, координирующие и спектральные свойства», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Соединения с хелатными группами находят широкое применение в качестве исходных реагентов для синтеза гетероциклических соединений, а также в качестве высокоселективных рецепторов, экстрагентов, аналитических реагентов, сенсоров, сенсibilизаторов люминесценции и контрастных агентов. В координационной химии весьма популярными лигандами являются соединения с донорными атомами азота и кислорода, в частности, гидразиды, ацилгидразоны и 1,3-дикетоны, которые способны образовывать устойчивые пяти- и шестичленные металлоциклы. Управление координирующими и спектральными свойствами этих лигандов обычно осуществляют введением в молекулу дополнительных заместителей различной электронной природы. Другим подходом является закрепление функциональных групп на подходящей молекулярной платформе, что расширяет возможности регулирования свойств лигандов за счет изменения предорганизации хелатных групп и оказываемого кооперативного эффекта.

Большими возможностями для достижения этих целей обладают циклофаны, в частности, каликс[4]арены, тиакаликс[4]арены и каликс[4]резорцины. Эти соединения обладают трехмерной пространственно-предорганизованной структурой. Изомерная форма каликс[4]аренов может быть зафиксирована в определенной конфигурации на стадии их синтеза. Возможность функционализации этих соединений как по гидроксильным группам, так и по ароматическим фрагментам, а также закрепления различного числа хелатных групп открывает новые пути для регулирования свойств лигандов. Для осуществления направленного синтеза *N,O*- и *O,O'*-полихелатных лигандов с заданными свойствами необходимо установление корреляции «структура-свойства» для данного типа соединений. Однако до работ Подъячева С.Н. подобного рода исследования гидразидных и гидразонных производных на каликс[4]ареновой и, в особенности, тиакаликс[4]ареновой и каликс[4]резорцинареновой платформах были весьма ограничены, а имеющиеся результаты получены в различных экспериментальных условиях, что не позволяло провести корректное сопоставление свойств этих соединений. Поэтому диссертационная работа Подъячева С.Н., которая имела целью создание новых лигандов с *N,O* и *O,O'*-хелатными группами, обладающих контролируемыми координационными, спектральными,

и, в том числе, люминесцентными характеристиками за счет предорганизации хелатных групп на различных типах каликс[4]ареновых платформ, является весьма актуальным исследованием.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа Подъячева С.Н. представлена на 372 страницах машинописного текста, содержит 41 таблицу, 81 схему, 133 рисунка и состоит из оглавления, введения, литературного обзора (Глава 1), обсуждения результатов (Главы 2 и 3), экспериментальной части (Глава 4), заключения, списка условных сокращений и списка литературы, содержащего 426 библиографических источников.

Результаты работы Подъячева С.Н. опубликованы в высокорейтинговых международных и российских журналах (32 статьи в журналах, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science и Scopus) и апробированы на большом числе международных и российских конференций. Публикации и автореферат полностью отражают научные результаты и выводы, представленные в диссертации.

Во введении формулируется актуальность исследования, обсуждается степень разработанности темы исследования, его цель и задачи, научная новизна, положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость работы, личный вклад автора, представлены данные об апробации работы, ее структуре и объеме.

В достаточно подробном литературном обзоре рассмотрены методы функционализации каликс[4]аренов, тиакаликсаренов и каликс[4]резорцинаренов гидразидными, гидразонными и 1,3-дикетонными группами по верхнему или нижнему ободу этих макроциклов. Приведены результаты исследования этих соединений физическими методами в растворах и в кристалле. Рассмотрено строение и свойства металлокомплексов с этими лигандами и их экстракционные свойства. Данные, приведенные в литературном обзоре, дают исчерпывающее представление о современном состоянии науки в области исследования, что позволило автору критически оценить уже достигнутые результаты и четко сформулировать основные задачи, которые затем были решены в диссертационной работе.

Во второй и третьей главах приведено обсуждение полученных результатов. Вторая глава диссертации включает в себя четыре раздела. В первых двух обсуждаются особенности синтеза гидразидных и гидразонных производных, их устойчивости. В третьем разделе рассмотрен оригинальный метод синтеза бифункциональных производных тиакаликс[4]аренов, содержащих карбоксильные, гидразидные и/или гидразонные группы. В этих разделах также приведено обсуждение структурных и спектральных данных для этих соединений. Следует отметить, что наряду с этими циклофановыми производными был осуществлен и синтез их низкомолекулярных аналогов. Исследование низкомолекулярных структурных блоков методами ЯМР- и ИК-

спектроскопии позволило установить надежные спектральные критерии для идентификации и установления конформационного состава более сложноорганизованных гидразонных производных каликс[4]аренов. В четвертом разделе проведено исследование координирующих свойств полученных соединений с использованием методов жидкостной экстракции. Полученные данные по стехиометрии образующихся комплексов и константам экстракции ионов переходных металлов позволили установить взаимосвязь между структурой синтезированных лигандов и их координирующими свойствами.

В третьей главе представлен общий подход к получению 1,3-дикетопроизводных каликс[4]резозин кавитанда, каликс[4]арена и тиакаликс[4]арена, основанный на использовании реакции нуклеофильного замещения галогенметильных производных каликс[4]аренов и натриевых солей 1,3-дикетонов. Подобного типа производные на тиакаликс[4]ареновой и каликс[4]резорциновой платформах были получены впервые. Практически для всех синтезированных 1,3-дикетопроизводных были исследованы их комплексообразующие свойства и люминесцентные свойства комплексных соединений с некоторыми трехвалентными ионами лантаноидов (Tb^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} и Yb^{3+}). Интересные результаты были получены по исследованию зависимости интенсивности люминесценции и времен жизни возбужденного состояния иона Tb^{3+} от температуры для комплексных соединений этого металла с 1,3-дикетопроизводными каликс[4]арена и тиакаликс[4]арена в растворах.

В четвертой главе содержится подробное описание методик синтеза новых соединений, их характеристика, а также представлены описание использованных физико-химических методов исследования.

В заключении представлены основные научные положения и выводы из диссертационной работы, которые обобщают полученные результаты и выявленные закономерности.

В целом высокий уровень обсуждения результатов, их строгая последовательность и логичность, детальное рассмотрение собственных и литературных данных, подтверждают *обоснованность научных положений и выводов*, сделанных на основе полученных автором экспериментальных и теоретических данных.

Достоверность полученных диссертантом результатов подтверждается многократной воспроизводимостью разработанных методик синтезов новых лигандов, осуществленных как автором, так и его коллегами. Корректное установление состава и структуры синтезированных соединений, описанных в данной работе, подтверждается комплексом физико-химических методов анализа, таких как ЯМР-, ИК-, масс-спектрометрия, элементный и рентгеноструктурный анализы. Воспроизводимость и согласие экспериментальных данных при проведении измерений

методами УФ-спектрометрии, ЯМР и люминесцентной спектроскопии, а также при проведении конкурентной и неконкурентной жидкостной экстракции указывают на достоверность полученных результатов исследования.

Полученные Подъячевым Сергеем Николаевичем **результаты обладают несомненной и значительной научной новизной**. Так, в диссертационной работе разработан новый подход к управлению функциональными характеристиками полихелатных лигандов на циклофановой платформе и их комплексов. Подход основан на установлении взаимосвязи между координационными и спектральными свойствами гидразидов, гидразонов и 1,3-дикетонов и их структурными особенностями: предорганизацией хелатных групп на макроциклической платформе, конформационным составом и типом макроциклической платформы, а также наличием дополнительных заместителей.

Для реализации данного подхода разработаны простые в осуществлении методики синтеза ряда новых гидразидных и гидразонных производных различных типов каликс[4]аренов. Предложен общий путь получения 1,3-дикетонных производных каликс[4]резорцина, каликс[4]арена и тиакаликс[4]арена, основанный на использовании галогенметильных производных макроциклов и натриевых солей коммерчески доступных 1,3-дикетонов.

Разработан оригинальный способ синтеза бифункциональных производных тиакаликс[4]арена в конфигурации 1,3-*альтернат*, основанный на обнаруженной автором диссертации реакции селективного гидролиза сложноэфирных групп, расположенных по разным сторонам макроциклической платформы.

Впервые на примере гидразидов *трет*-бутилтиакаликс[4]аренов в конформации *конус* показано, что при увеличении температуры наблюдается внутримолекулярная циклизация дистальных заместителей с образованием дополнительного цикла, сшитого *N,N'*-диацилгидразинным мостиком.

Разработана оригинальная методика получения дистально замещенных по верхнему ободу 1,3-дикетонов тиа- и каликс[4]арена, содержащих *O,O'*-*бис*-хелатный донорный центр для связывания ионов лантанидов на верхнем ободу и *N,N'*-донорный центр для связывания ионов *d*-металлов на нижнем ободу макроцикла путем предварительного введения атомов брома на верхний обод макроцикла.

Впервые установлен конформационный состав синтезированных гидразидных и ацилгидразонных производных каликс[4]аренов в растворах на основе спектральных критериев, установленных на основе детального анализа спектров модельных соединений. Показано, что закрепление ацилгидразонных групп на циклофановой платформе приводит к увеличению

содержания *транс*-амидной формы гидразонов, что должно способствовать более эффективному хелатированию ионов металлов.

Выявлены структурные факторы, приводящие к увеличению эффективности и селективности экстракции ионов d- и f-металлов гидразидными и гидразонными производными циклофанов, а также выявлено влияние макроциклической платформы и ее заместителей на образование комплексов ионов Tb³⁺ с 1,3-дикетонными производными каликс[4]аренов, тиакаликс[4]аренов и каликс[4]резорцинов.

Предложен синтетический подход, основанный на введении дополнительных атомов брома по верхнему ободу или алкильных заместителей по нижнему ободу каликс[4]ареновой платформы, приводящий к усилению люминесценции комплексов с ионами Tb³⁺, а в случае тиакаликс[4]аренов - к появлению сильной температурной зависимости люминесценции в растворе в физиологически значимом диапазоне температур. Коэффициент термочувствительности (S) для одного из синтезированных комплексов тербия с тетрабром-каликс[4]ареновым лигандом достигает 5.74 %·K⁻¹, что является рекордным значением для дикетонатных комплексов тербия.

Следует отметить **определяющий личный вклад** автора в получении и обобщении этих результатов, что отражается в представленных публикациях автора по теме диссертации.

Полученные результаты обладают высокой **теоретической и практической значимостью**, что отражается в возможности их дальнейшего использования для дизайна и синтеза новых N,O- и O,O'-полихелатных лигандов, обладающих заданными свойствами. Разработаны методики их получения на каликс[4]ареновой, тиакаликс[4]ареновой и каликс[4]резорциновой платформах. Выявленная взаимосвязь между координационными и спектральными свойствами лигандов и их структурными особенностями открывает возможность создания новых полихелатных лигандов на циклофановой платформе с функциональными свойствами селективных экстрагентов и переносчиков ионов d-металлов, люминофоров, сенсоров на ионы металлов, а также предшественников материалов для биовизуализации.

Следует особо отметить сложность экспериментальной работы и интерпретации физико-химических методов анализа. Так, синтез и выделение соединений на основе каликс[4]аренов по сравнению с их модельными соединениями, представляющими из себя структурные блоки этих макроциклических производных, осложнен возможностью образования побочных продуктов и образованием трудноразделимой смеси изомеров и продуктов с различной степенью замещения. Кроме того, существование в растворах этих соединений большого числа пространственных форм в случае ацилгидразонных производных и таутомерных форм для 1,3-

дикетокаликс[4]аренов значительно усложняло определение состава и структуры соединений. Значительную помощь в детальном установлении структуры оказали данные РСА, которые были получены для большого числа соединений. Особо следует отметить развитие автором новых подходов для установления стехиометрии и констант экстракции комплексов с переходными ионами металлов в присутствии пикриновой кислоты (метод жидкостной пикратной экстракции).

В целом работа Подъячева С.Н. оставляет благоприятное впечатление, написана хорошим литературным языком, аккуратно оформлена и содержит на удивление мало опечаток. Вместе с тем по работе имеются некоторые вопросы и замечания:

1. На стр. 22 обсуждается номенклатура каликсаренов и сходных соединений. Было бы желательно пояснить, что определяется терминами *rccc*, *rctt* и др., так как эта номенклатура является специфичной для объектов исследования и требует расшифровки.
2. В работе используется достаточно сложная, и во многом непонятная сразу стороннему читателю система нумерации соединений. Вероятно, автору она кажется логичной, но мне показалась громоздкой и трудной для восприятия. Некоторую проблему восприятия также добавляет запись номеров соединений в виде десятичных дробей – интуитивно ожидается, что, скажем, соединение 1.9 должно появляться позже соединения 1.12, однако это не так, поскольку первая цифра означает, видимо, главу, а вторая (после точки) – порядковый номер соединения. Возможно, сквозная нумерация была бы проще для восприятия.
3. Очевидно, что объекты исследования диссертации диктуют сложность графических схем, иллюстрирующих их химические трансформации, но в некоторых случаях для удобства восприятия следовало бы такие схемы упростить. Скажем, на стр 97. на схеме 61 происходит одновременное замещение всех групп в каликс[4]арене – для удобства восприятия логично было бы показать мономерное звено и трансформацию одной группы, (ср. со схемой 57 стр. 89).
4. В диссертационной работе при получении гидразонных производных было обнаружено образование вместо ожидаемого тетрагидрадразона тиакаликс[4]арена продукта, содержащего только две гидразонных группы, но внутримолекулярным гидразинным мостиком. Не наблюдалось ли образование в растворах полимерных продуктов, образующихся аналогичным путем (за счет межмолекулярного образования гидразинового мостика)?
5. В выводе 5 на с. 335 диссертации автор утверждает, что «Развит общий подход к функционализации 1,3-дикетонными группами верхнего обода макроциклов различных

типов – каликс[4]резорцина, каликс[4]арена и тиакаликс[4]арена, основанный на взаимодействии галогенметилированных производных с натриевыми солями 1,3-дикетонов, содержащих алкильные или фенильные заместители». В связи с этим возникает вопрос, возможно ли использование в этой реакции натриевых солей других дикетонов, в частности, полифторированных?

6. В общем случае для установления закономерностей изменения эффективности люминесценции следует сравнивать квантовые выходы люминесценции, а не ее интенсивность. Квантовые выходы не зависят от концентрации и длины волны возбуждения (разумеется, в пределах диапазона длин волн, где вещество поглощает), а на интенсивность будут оказывать влияние как изменение концентрации люминофора в растворе, так и зависимость коэффициента экстинкции от длины волны. Таким образом, при измерении только интенсивностей люминесценции невозможно однозначно сказать, является ли изменение яркости люминесценции следствием изменения эффективности передачи энергии между лигандом и металлом, или это эффекты, связанные с изменением степени поглощения возбуждающего излучения.
7. Из сказанного в предыдущем замечании следует, что к вопросу о влиянии «эффекта тяжелого атома» в случае усиления люминесценции бромированных производных также следует подходить с осторожностью – введение атома брома в молекулу может смещать максимум спектра поглощения в длинноволновую область, и усиление люминесценции при этом может происходить не за счет изменения спин-орбитального взаимодействия, а только за счет увеличения коэффициентов экстинкции на длине волны возбуждающего излучения по сравнению с небромированным аналогом.
8. В целом, полагаю, что к люминесцентной части исследования дикетонатных комплексов с каликсареновыми лигандами следует подходить с известной долей осторожности, и рассматривать его как предварительное и, в значительной мере, как качественное. Поскольку, к большому сожалению, люминесцентные комплексы в кристаллическом виде не были выделены, трудно говорить об их точном составе (имеется в виду координация дополнительных молекул растворителя, возможно, присутствие каких-то дополнительных лигандов типа нитрат-иона и др.) и, естественно, нельзя не учитывать влияние растворителя, так как исследуются только растворы. Процессы тушения люминесценции, в частности, могут быть в значительной степени связаны именно с молекулами растворителя, который может динамически связываться с координирующим центром. Процессы переноса энергии с лиганда на металл в значительной степени связаны,

конечно, с переносом с триплетного уровня лиганда, однако нельзя исключать и участие синглетных состояний и т.п. Кроме того, сама задача определения триплетного уровня лиганда тоже не так проста, как кажется. В частности, нами было показано, что в зависимости от состояния комплекса (кристаллы или замороженный раствор) значения этой энергии могут отличаться более, чем на 1000 см^{-1} для одного и того же соединения. Достаточно удивительно, например, что соединения **2.71a-c** (стр. 256) имеющие экспериментальные значения триплетов в области 22500 см^{-1} хорошо сенсibilизируют тербий и иттербий, но плохо – европий, хотя если ориентироваться не только на разницу в энергиях триплетного уровня лигандов и резонансного уровня металла, должно быть все строго наоборот. Вероятно, отсутствие эффективной сенсibilизации иона европия вызвано какими-то более сложными причинами (состояния с переносом заряда, специфическое тушение и прочее). Таких вопросов, требующих более подробного изучения в люминесцентной части достаточно, однако все это никак не снижает ее ценности для диссертации. Очень возможно, что такие более подробные (и требующие другого экспериментального оборудования) исследования будут сделаны автором в будущем.

9. Хотя работа в целом написана хорошим литературным языком, и опечатки редки, все же я не могу не отметить, что автор часто использует выражение «d- и f- ионы металлов», что является неким жаргоном. Правильно говорить о ионах d- и f- металлов (элементов). Встречаются и другие неточности, но они не столь бросаются в глаза и здесь не будут обсуждаться.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают актуальность и общую положительную оценку работы. Диссертационная работа Подъячева С.Н. представляет собой **завершенный научный труд (научно-квалификационное исследование)**, в котором **представлено решение актуальной проблемы**, связанной с разработкой нового подхода к направленному созданию новых лигандов с *N,O* и *O,O'*-хелатными группами на каликс[4]ареновой платформе, обладающих прогнозируемыми комплексообразующими и спектральными свойствами. Полученные результаты вносят **существенный вклад** в развитие органической и супрамолекулярной химии.

Все вышесказанное позволяет заключить, что диссертационная работа Подъячева Сергея Николаевича, выполненная на тему «*N,O*- И *O,O'*-полихелатные лиганды на основе каликс[4]аренов различных типов: синтез, структура, координирующие и спектральные

свойства», по актуальности, новизне, поставленным задачам и уровню их решения, теоретической и практической значимости полученных результатов, логичности и обоснованности выводов полностью отвечает требованиям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор, Подъячев Сергей Николаевич, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Оппонент

Тайдаков Илья Викторович

Доктор химических наук
(02.00.01 – Неорганическая химия),
Ведущий научный сотрудник
лаборатории «Молекулярная спектроскопия
люминесцентных материалов»,
Физического института им. П.Н. Лебедева
Российской академии наук,
Почтовый адрес: 119331, Россия, Москва, ГСП-1,
Ленинский проспект, 53
Телефон: +7(499)1326208
E-mail: taidakov@mail.ru

« 09 » ноября 2021 г.