

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Федеральный исследовательский центр

«Казанский научный центр Российской академии наук»

Диссертация 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» выполнена в лаборатории химии каликсаренов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН).

В период подготовки диссертации соискатель Князева М.В. являлась аспирантом очной формы обучения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) подготовки Органическая химия (02.00.03).

В 2017 г. Князева М.В. окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по специальности «Химия».

Справка об обучении и сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2021 году ФИЦ КазНЦ РАН.

Научный руководитель – к.х.н. Овсянников Александр Сергеевич, старший научный сотрудник лаборатории химии каликсаренов ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Диссертационная работа Князевой М.В. обсуждалась на заседании расширенного научного семинара ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению «Органическая химия и химия биологически активных соединений» 8 июня 2022 г. (протокол № 1 от 08.06.2022). На заседании присутствовали 31 сотрудник Института, в их числе члены диссертационного совета 24.1.225.01: д.х.н., проф. Литвинов И.А.; д.х.н., проф., чл.-корр. РАН Антипин И.А.; д.х.н., доц. Семенов В.Э.; д.х.н., доц. Соловьева С.Е., д.х.н., доц. Мусина Э.И., д.х.н. Будникова Ю.Г., д.х.н. Калинин А.А.

В ходе обсуждения диссертации соискателю были заданы следующие вопросы:

д.х.н. Будникова Ю.Г.: Можете сформулировать основные выводы: из полученных вами супрамолекулярных мотивов, какие оказались лучшими в плане функциональных свойств? Какие свойства и как удалось улучшить? Какую блокирующую температуру молекулярных магнетиков хотели достичь? Существуют ли комплексы, обладающие блокирующей температурой, близкой к комнатной? Для получения комплексных соединений Вы указали, что использовали соли марганца (II), полученные же продукты имеют ионы смешанной валентности, с точки зрения материального баланса, что в ходе реакции восстановилось? Какие противоионы были использованы? Зачем был добавлен триэтиламин при получении комплексов?

д.х.н. Мусина Э.И.: На 18 слайде приведено гетерометаллическое координационное соединение, какова методика получения такого комплекса? Каков был выход соединения? Не могли наряду с этим комплексом образовываться другие гомометаллические комплексы? Как выделяли и отделяли полученное соединение от прочих? Как влияет координационная сфера и координационное число металла в образовании супрамолекулярных структур? Какие были выявлены закономерности?

д.х.н. Семенов В.Э.: Были обнаружены ферромагнитные свойства у гетерометаллического соединения, насколько уникальная эта ситуация? Можно ли применять данный факт для целенаправленного синтеза магнитных соединений или это экспериментальный факт? Какова экспериментальная техника получения

кристаллов? Что остаётся в растворе - то же самое, что и в кристалле? Можно ли сказать, если у вас невысокие выходы, что это самосборка?

д.х.н. Калинин А.А.: Из 8 слайда не понятно при введении каких структурных фрагментов и для каких соединений был проведен синтез в условиях реакции Вильямсона, а для каких Мицунобу?

д.х.н., проф. Катаев В.Е.: В реакции получения монозамещенного тиакаликс[4]арена какова роль азида натрия и куда он потом девается? Почему не происходит отщепление второго алкильного фрагмента? Если взять вместо дикарбоновых кислот их хлорангидриды, получились бы аналогичные структуры по сравнению с супрамолекулярными клетками? В вашем случае карбоксильные группы связаны с каликсареном ковалентно?

д.х.н. Подъячев С.Н.: Насколько устойчивы данные комплексы при комнатной температуре? Указанный выход для соединения **3'** это ваш выход или литературный? В качестве целевых соединений указан ряд макроциклов, но не все применяются в дальнейшем, почему?

к.х.н. Пашагин А.В. Каков шаг спирали в хиральных комплексах?

На все поставленные вопросы соискатель Князева М.В. дала исчерпывающие ответы.

С рецензией на работу выступил д.х.н. Литвинов И.А.

Диссертационная работа М.В. Князевой посвящена развитию методов синтеза новых макроциклических лигандов на основе (тия)каликс[4]аренов и методик получения на их основе новых дискретных супрамолекулярных d/f -металлоорганических структур в кристаллической фазе, обладающих магнитными и адсорбционными свойствами. Актуальность темы работы определяется практической важностью создания новых веществ и материалов с различными свойствами – адсорбционными, каталитическими, люминесцентными, магнитными. Все эти свойства проявляют кристаллические вещества и материалы координационных соединений металлов с пространственно организованными лигандами – металлоорганические каркасы и клетки. Каликсарены и тиакаликсарены являются перспективными пространственно организованными лигандами для получения новых кристаллических металлоорганических каркасов и клеток путём модификации заместителей на верхнем и нижнем ободе макроцикла.

Достижение поставленной цели работы планировалось через получение новых производных каликс[4]аренов и тиакаликс[4]аренов с функциональными заместителями на нижнем и верхнем ободе макроциклов, применением металлоцентров различного координационного окружения для синтеза комплексов с этими лигандами, вовлечением в комплексообразование солигандов различного типа. Кроме того, планировалось изучить влияние условий получения кристаллов металлокомплексов путём варьирования растворителей, температуры и других условий кристаллизации. Большую часть работы представляет анализ молекулярной и кристаллической структуры полученных (тия)каликс[4]аренов и металлокомплексов с этими лигандами.

Текст диссертации построен и оформлен традиционно, и включает 193 страницы, состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений и списка литературы. Работа содержит 8 таблиц, 16 схем и 127 рисунков, библиографический список насчитывает 168 ссылок.

Во введении автором обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи проведенного исследования, подтверждены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описаны использованные методы исследования и методологические подходы, перечислены выносимые на защиту положения, обоснован личный вклад автора, степень достоверности результатов исследования, апробация результатов исследования.

Литературный обзор (Глава 1) состоит из четырех разделов, разбитых на 15 подразделов, в которых рассмотрены основные положения супрамолекулярной химии (с особым вниманием на химию координационных соединений), описываются известные методы синтеза и анализа пространственного строения каликсаренов и тиакаликсаренов, способы модификации и функционализации каликсареновых платформ по верхнему и нижнему ободу, а также по мостиковым атомам. В следующем разделе описаны методы получения координационных соединений с функционально замещёнными каликсаренами и тиакаликсаренами, и кристаллических металлоорганических каркасных и клеточных структур. Отдельно рассмотрены полиядерные комплексы марганца, являющиеся молекулярными магнетиками, и модификация этих кластеров хелатными солигандами. Отдельно описаны комплексы

лантанидов с тиакаликсареновыми лигандами, гетерометаллические кластеры. Также описаны супрамолекулярные «клеточные» комплексы и их свойства.

Глава 2 «Обсуждение результатов» состоит из восьми разделов, разбитых на 16 подразделов. В первом разделе обсуждается синтез лигандов на платформе (тия)каликс[4]аренов в конформации *конус* и установление строения этих соединений в растворе методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В следующем разделе обсуждается молекулярная и кристаллическая структура лигандов по данным рентгеноструктурного анализа. В следующих разделах обсуждается синтез металлокластеров с (тия)каликс[4]ареновыми лигандами, сульфонилкаликс[4]аренами, синтез новых d/f комплексов на основе иминных производных (тия)каликс[4]аренов, и изучение их строения физическими методами, в том числе РСА. В последних двух разделах обсуждаются магнитные свойства полученных d/f супрамолекулярных комплексов на основе (тия)каликс[4]аренов и адсорбционные свойства супрамолекулярных клеток.

В результате выполнения работы разработаны методики синтеза и получены восемнадцать новых макроциклических лигандов на основе ди- и тетразамещенных производных (тия)каликс[4]аренов как по верхнему, так и по нижнему ободу, в конфигурации *конус* с конвергентным расположением связывающих центров, содержащих карбоксильные, иминные, адамантильные и азофенильные группы.

Пространственное строение 6 полученных (тия)каликс[4]аренов установлено методом рентгеноструктурного анализа, и доказано, что молекулы дизамещенных макроциклических производных находятся в конформации *конус*.

Разработаны методики синтеза, получены и установлены кристаллические структуры четырнадцати новых гомо- и гетероядерных Mn- и Ln-кластеров на основе (тия)каликс[4]аренов с различными заместителями верхнего обода, в том числе с участием N,N- и N,O-донорных хелатных солигандов.

Разработаны методики синтеза и установлена кристаллическая структура 16 новых супрамолекулярных координационных клеток на основе кластеров переходных металлов сульфонилкаликс[4]арена в комбинации с поликарбоксильными солигандами (янтарной, фумаровой кислотами и дизамещенными калликс[4]аренами).

Разработаны методики синтеза и установлены кристаллические структуры пяти новых биядерных и моноядерных комплексов иминофенольных производных

(тия)каликс[4]аренов с катионами железа (III) и лантаноидами (Dy(III), Er(III)). Показано, что мотив кластеров железа (III), координационное окружение и расстояние между атомами металла могут быть изменены за счет увеличения длины метиленового спейсера в каликс[4]арене и природы макроцикла.

Исследованы сорбционная способность кристаллов супрамолекулярных координационных клеток, магнитные свойства комплексов тиакаликсаренов с лантаноидными металлами.

В целом соискателем проделана большая работа по изучению новых супрамолекулярных систем на основе функционально замещённых каликс[4]аренов и тиакаликс[4]аренов, получены новые комплексные соединения с атомами d и f металлов, протестированы некоторые свойства этих новых соединений. При этом работа не лишена некоторых недостатков, которые необходимо устранить.

Я не буду сосредоточивать внимание на грамматических ошибках и некоторых неудачных терминах, типа «железные кластеры» и «Элементарная формула», эти замечания будут быстро устранены, рассмотрим некоторые существенные моменты.

- Во-первых, мне кажется неудачным нумерация металлокомплексов. Например, $[42_2\text{Dy}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{HCOO})_4(\text{DMF})_8(\text{H}_2\text{O})_2]$, или $[2_2\text{Mn}_5(\text{PyMeOH})_2\text{O}_2\text{DMF}_6]^*[2_2\text{Mn}_5(\text{PyMeOH})_2\text{O}_2\text{DMF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]!$ Не сразу можно понять, что PyMeOH – это метилгидроксипиридин. Я бы рекомендовал автору другой способ нумерации собственных соединений, например, римскими цифрами, и привести структурные формулы соединений.

Следующий момент связан с терминологией. Можно ли писать «Синтез лигандов», когда обсуждается синтез органических соединений? Лигандами они становятся в комплексах.

В обсуждении результатов около половины объёма занимает описание молекулярной и кристаллической структуры полученных соединений и их металлокомплексов. Следует отметить, что кристаллы комплексов часто были недостаточно хорошими для лабораторных дифрактометров, и почти половина структур была снята на синхротронном источнике. Соискатель получила результаты РСА в виде *.cif-файлов, без анализа молекулярной и кристаллической структуры, и проводила анализ строения соединений самостоятельно, что очень даже хорошо. К сожалению, здесь она допустила неточности и поверхностное описание молекулярной

и кристаллической структуры. Если раздел описания молекулярной и кристаллической структуры замещённых каликсаренов и тиакаликсаренов не вызывает серьёзных замечаний, то по структурам комплексов ситуация значительно хуже.

Многие комплексы с каликсареновыми лигандами имеют симметричное строение, а в кристаллах симметрия комплекса совпадает с кристаллографическими элементами симметрии (молекулы находятся в частном положении). К сожалению, в работе не наблюдается единого подхода к описанию структур комплексов. Для некоторых комплексов указана их симметрия в кристалле, для других не указана. Есть масса ошибок в описании симметрии, например, пишется «комплекс в общем положении, пространственная группа $P2_1/c$ ». Но для однозначного описания симметрии структуры в кристалле необходимо указывать число формульных единиц в ячейке, число Z . Для пространственных групп, в которых имеется единственный элемент симметрии, на котором может находиться комплекс, можно не указывать его симметрию, но для групп с несколькими элементами, необходимо указывать, на каком из них находится молекула. Например, в группе $C2/c$ молекула может быть или в центре симметрии, или на оси 2, а в группе $I4/m$ при $Z=2$ комплекс (клетка) находится в восьмикратно вырожденном положении на оси 4 и перпендикулярной ей плоскости m . Несоблюдение правил описания приводит к прямым ошибкам. Так, для комплекса $[2_2Mn_8(PyCH_2OH)_4]$ указано, он в частном положении в центре симметрии, но в экспериментальной части приведено, что $Z=2$, а для этого триклинного кристалла это означает, что комплекс в общем положении. Также для изоструктурных комплексов $[32_2-Ni_8(suc)_4][Ni^{II}(OH)_2]_\infty$ и кобальта в пространственной группе $P4_22_12$ $Z=2$ указано, комплексы в частном положении на оси 2, но для этой группы при $Z=2$ комплексы должны находиться на пересечении двух осей второго порядка. Также для комплекса $[III_2-Zn]$ в тригональном кристалле пространственной группы $R3$ $Z=9$ указано, что он в частном положении в центре симметрии, но группа $R3$ нецентросимметричная! Кстати, симметрия кристалла распространяется не только на молекулу, но и на кристаллическую структуру, все межмолекулярные контакты и взаимодействия.

Каликсарены и комплексные соединения с каликсареновыми лигандами очень часто образуют сольватированные кристаллы, и иногда с очень большим числом сольватных молекул. Этот факт наблюдается и в рецензируемой работе. Почти все

исследованные кристаллы комплексов являются кристаллосольватами. Согласно приведённым статьям, при уточнении структур во многих случаях не удаётся выявить сольватные молекулы и уточнить их положение, применяется уточнение структур с неопределённым растворителем (процедура SQUEEZE). В этих случаях обсуждение межмолекулярных взаимодействий, определяющих кристаллическую упаковку и влияющих на пространственное строение комплексов, является некорректным.

В целом считаю, что соискателем выполнена большая научно-квалификационная работа, соответствующая уровню кандидатской диссертации, результаты опубликованы в 7 статьях в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК РФ, и прошла апробацию на научных конференциях различного уровня. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), и может быть представлена к защите в диссертационный совет после устранения указанных выше ошибок и недостатков.

С рецензией на работу выступил д.х.н. Подъячев С.Н.

Дизайн и синтез новых соединений, обладающих заданными свойствами, является одной из актуальных и практически важных задач современной химии, нацеленной на создание функциональных материалов. Для решения этой задачи необходимо установление взаимосвязи между структурой синтезируемых соединений и проявляемыми ими характерными особенностями. Рациональный синтез таких соединений, в частности, может способствовать созданию новых типов молекулярных магнитов, состоящих из парамагнитного иона металла или металлокластера и органической макроциклической оболочки, способных на уровне одной молекулы сохранять свою намагниченность при повышенных температурах. Поиск путей создания таких структур, обладающих улучшенными характеристиками, несомненно, является актуальной задачей. Другим актуальным направлением является возможность конструирования на основе органических лигандов новых пористых *металл-органических структур* за счёт нековалентной сборки. Получаемые координационные клетки находят применение для специфического связывания, адсорбции, хранения, разделения веществ, катализа и прочих применений.

Выбор в качестве молекулярной платформы - (тия)каликс[*n*]аренов для получения таких структур является вполне обоснованным решением, поскольку эти соединения обладают исключительными возможностями для их функционализации и пространственной предорганизации функциональных групп. Модификация макроциклической платформы может быть использована как инструмент контроля состава и структуры, получаемых супрамолекулярных ансамблей, и, как следствие, магнитных и сорбционных свойств комплексных соединений.

Этим направлениям исследования и посвящена работа Марии Валерьевны, целью которой является синтез новых макроциклических лигандов и их применение в конструировании полиядерных металл-органических структур в кристаллической фазе с настраиваемыми магнитными и сорбционными свойствами.

Кандидатская диссертация изложена на 192 страницах, включает в себя введение, три главы (литературный обзор, обсуждение результатов и экспериментальная часть), содержит 168 наименований источников в списке используемой литературы.

Во введении сформулирована актуальность темы исследования, цели и задачи работы, научная новизна исследования, теоретическая и практическая значимость, приведено соответствие паспорту специальности «Органическая химия» 1.4.3 по ряду пунктов: 1. Синтез, 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.

В литературном обзоре (Глава 1) (40 стр.) рассмотрены общие методы синтеза (тия)каликс[4]аренов и обсуждены структурные данные по металлокластерам этих соединений. В главе 2 представлены основные результаты работы. В главе 3 (Экспериментальной части) описаны методики синтеза соединений, физико-химические методы исследования, данные РСА. В разделе «Заключение» сформулированы основные результаты работы.

В данной работе впервые осуществлен синтез новых макроциклических лигандов на основе (тия)каликс[4]аренов в конфигурации *конус*, содержащих карбоксильные группы на нижнем и азо-фрагменты на верхнем ободах для получения

новых супрамолекулярных клеток, а также серии дизамещенных карбоксильных и иминных производных (тия)каликс[4]аренов.

Оригинальным представляется подход к получению соединений, содержащих неодинаковое количество (два и три) метиленовых звеньев в структуре заместителей нижнего обода, без использования защитных групп, что уменьшает число стадий для их получения. В реакции азосочетания диэфира каликс[4]арена выявлен экранирующий эффект бензильного заместителя нижнего обода. Всего в работе получено 18 новых соединений. Состав, структура и чистота полученных соединений не вызывает сомнений.

Полученные макроциклические лиганды (всего в работе использованы 30 целевых соединений, 10 из которых синтезированы впервые) были успешно применены для получения 30 кристаллических комплексов, для которых была установлена структура в кристаллическом состоянии с использованием РСА. Кроме того, была определена кристаллическая структура 6 (тия)каликс[4]аренов, включая 5 новых соединений. Полученный впечатляющий массив структурных данных был использован для установления влияния структуры лигандов на свойства металло-органических систем. Так, выявлено влияние на магнитные свойства тетраядерного марганцевого комплекса с каликс[4]ареном природы заместителя верхнего обода макроцикла ($R=H$, $t\text{-Bu}$, Adamantyl, NO_2). Установлена роль гибкости и природы макроциклических карбоксилатных линкеров на размер и структуру супрамолекулярных клеток на основе кластеров тетрасульфонилкаликс[4]арена, а также на структуру и стехиометрию комплексов железа (III) на основе иминных производных. Для многих из синтезированных комплексов установлены их магнитные и сорбционные свойства.

Таким образом, Князевой М.В. удалось провести целенаправленный синтез как новых, так и уже ранее известных макроциклических лигандов на основе (тия)каликс[4]аренов, содержащих различные функциональные группы и новых d/f-комплексов на их основе – молекулярных магнитов и координационных клеток. Полученные данные позволили выявить взаимосвязь между структурой лигандов и свойствами комплексов. Автор в рамках диссертационной работы достиг поставленной им цели.

Но и как у любой работы при ее прочтении возникает ряд замечаний, вопросов и пожеланий:

1. Необходимо более четко сформулировать задачи исследования и научную новизну. В научной новизне нет необходимости перечислять все впервые полученные результаты работы. Следовало бы оставить наиболее яркие основные достижения работы, что только бы усилило ее научную значимость.
2. В формулировке научного достижения (стр. 9) указано, что : “Предложен и реализован подход, заключающийся в целенаправленном конструировании 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.” Не очень понятно, в чем состоит этот подход. Хотелось бы более четкой формулировки этого подхода и его новизны.
3. Также следует отметить, что установленное “влияние п-(4-метоксифенил)дiazенильного заместителя на верхнем ободке дикарбоксильного производного каликс[4]арена на плотность упаковки супрамолекулярного комплекса...” скорее относится к результатам, а не к научной новизне.
4. В научной новизне также утверждается, что “дизамещённый тиакаликс[4]арен, содержащий иминофенольные координирующие фрагменты, при взаимодействии с катионами лантаноидов (Er (III), Dy (III), Lu (III), Eu(III)) образует изоструктурные мооядерные комплексы, способные обладать свойствами молекулярного магнита”. Однако ион лютеция является диамагнитным и навряд ли будет проявлять эти свойства.

В синтетической части на стр. 54 на схеме 10 трудно понять, какие соединения были использованы для синтеза. Кроме того, автор утверждает, что соединение **44** было получено реакцией конденсации соответствующего фенола с формальдегидом и его выход составил 89%, что приведено на схеме. При этом приводится литературная ссылка на его синтез. Хотя там использован совершенно другой подход с использованием $Pt(PPh_3)_3$ с существенно более низким выходом. В случае использования формальдегида выход согласно известным данным не превышал 7%.

Однако в диссертации не приведена методика синтеза этого соединения, использованная диссертантом. Также не понятно, почему соединения **35**, **44** и **45**, которые были представлены на схеме как целевые соединения в синтетической части, нигде не нашли отражения в дальнейшей работе.

На стр. 74, сообщается, что для получения “моноалкилфталимидного производного **63** был выбран азид-анион [143]”, который был использован для снятия одной из функциональных групп. Здесь требуется дать пояснение почему выбран именно азид-анион и его роли в реакции.

В качестве замечания по синтетической части работы следует отметить, что данные ^{13}C представлены не для всех соединений, а данные элементного анализа приведены лишь для одного соединения.

Для 6-ти новых соединений получены данные РСА. При описании структуры соединений диссертант обсуждает параметры внутримолекулярных водородных связей. Однако атомы водорода на рисунках не показаны (например, рисунки 54, 56, 58). Кроме того, диссертант утверждает (например, на стр. 78), что “в кристаллической фазе (соединение) находится в конформации *уплощенный конус*, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью между ОН-группами фенольных и О-эфирных фрагментов, с расстояниями О-Н...О в диапазоне 2.75 – 2.88 Å, что является характерным для замещенных по нижнему ободу тиакаликс[4]аренов и каликс[4]аренов [31, 139, 140]”. Подобного рода утверждения также представлены и для других молекул. На самом деле это расстояния между атомами кислорода в каликсарене, а не водорода и кислорода.

На стр. 31 и 49 анизотропный энергетический барьер U_{eff} диссертант приводит в Кельвинах, но на стр. 31 и 49 U_{eff} почему то представлены в cm^{-1} .

В тексте диссертации в ряде случаев (стр. 56, 120 и 126) неудачным является использование выражения о сонаправленном (конвергентном) расположении связывающих центров. Непонятно, о каком направлении между центрами может идти речь.

Замечания по заключению диссертации.

В соответствии с ГОСТ Р 7.0.11-2011 (от 2012-09-01) пункт 5.3.3 В заключении диссертации излагают итоги выполненного исследования, рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы.

Поэтому перед основными результатами и выводами необходимо провести такое обобщение своей работы, которое обычно предшествует выводам работы.

На мой взгляд, **Выводы** необходимо сделать более компактными и более выразительными.

Я не буду останавливаться на погрешностях в оформлении работы и литературной правке, эти моменты отмечены в тексте диссертации.

Диссертационный материал представлен в 7 опубликованных статьях в российских и международных научных журналах высокого уровня (Q1 и Q2), а также в виде 17 тезисов на российских и международных конференциях.

Все сделанные замечания не носят принципиального характера и могут быть устранены в сжатые сроки. В целом по объему проведенных исследований, так и по важности решенных задач и степени обоснованности научных положений, выводов и сформулированных рекомендаций, диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата наук. Следует заключить, что кандидатская диссертация может быть представлена в диссертационный совет для дальнейшей защиты по специальности 1.4.3. Органическая химия.

С поддержкой работы выступили д.х.н., проф., чл.-корр. Антипин И.С. и к.х.н. Овсянников А.С.

По итогам обсуждения принято следующее **Заключение**.

Работа актуальна.

В связи с тем, что ключевую роль в процессах спонтанной молекулярной сборки кристаллических супрамолекулярных ансамблей играет структура и природа используемых молекулярных строительных блоков, важными задачами остаются синтез новых пространственно предорганизованных органических молекул и изучение закономерностей их взаимодействия с различными субстратами. Наибольший интерес вызывают дискретные металл-органические структуры, так как именно в них окружение металла можно варьировать, а потому целенаправленно изменять физические свойства соединений. В частности, одним из таких направлений для разработки новых устройств хранения и обработки цифровой информации является дизайн молекулярных магнетиков (Single Molecule Magnets), состоящих из парамагнитного центра (иона металла или металлокластера) и органической оболочки,

способных на уровне одной молекулы сохранять свою намагниченность в течение длительного времени в отсутствие внешнего магнитного поля. Так как большинство известных молекулярных магнетиков способны работать только при очень низких температурах (<10 K), поиск новых структур с улучшенными характеристиками (барьером магнитной анизотропии и блокирующей температуры) является актуальной задачей. Молекулярная платформа (тия)каликс[4]аренов является исключительно удобной для использования в качестве универсальных строительных блоков, и благодаря наличию предорганизованного тетрадентатного координирующего центра в конфигурации конус способна взаимодействовать с парамагнитными *d*- и *f*-катионами, образуя полиядерные металл-органические ансамбли, обладающие магнитными свойствами. Возможность модификации макроциклической платформы, как по верхнему, так и по нижнему ободам, в свою очередь, позволяет более тонко настраивать структуру (а именно, размеры кластерного ядра, его геометрию и координационное окружение) и магнитные свойства получаемых кластеров и выявлять общие закономерности взаимосвязи «структура-свойство», что само по себе является важной фундаментальной задачей. Более того, комбинация металлокластеров (тия)каликс[4]аренов с политопными солигандами открывает возможность к созданию на их основе нековалентно связанных супрамолекулярных ансамблей - координационных клеток, представляющих собой пористые структуры. Морфология клеток обеспечивает их использование в химии «гость-хозяин» для специфического связывания, адсорбции, хранения, разделения веществ, катализа и прочего, а варьируя природу используемого солиганда, гибкость/жесткость его заместителей, можно настраивать мотив, размер, кристаллическую упаковку комплексных соединений, а следовательно, и адсорбционные характеристики полученных координационных клеток. Вышеизложенное обуславливает актуальность представляемой работы, высокую практическую значимость и ее научный потенциал.

Работа обладает научной новизной.

В ходе работы осуществлен синтез новых макроциклических лигандов на основе (тия)каликс[4]аренов в конфигурации конус, содержащих карбоксильные группы на нижнем и азо-фрагменты на верхнем ободе для получения новых супрамолекулярных клеток, а также серии дизамещенных иминных производных (тия)каликс[4]аренов, а также предложен метод получения несимметрично

замещенного дииминного производного тиакаликс[4]арена с различной длиной алкильного спейсера в структуре заместителей нижнего обода.

Предложен и реализован подход, заключающийся в целенаправленном конструировании новых кристаллических металл-органических супрамолекулярных ансамблей, проявляющих магнитные и адсорбционные свойства, в результате взаимодействия (тия)каликс[4]аренов, их иминных и карбоксильных производных, обладающих пространственно предорганизованным расположением координирующих центров, с катионами *d*- и *f*-элементов. Впервые установлено влияние акцепторной нитрогруппы, находящейся в пара положении по отношению к ОН-группе, на способность тиакаликс[4]арена образовывать кластерные комплексы различного строения с катионами марганца (II). Показано влияние *n*-(4-метоксифенил)дiazенильного заместителя на верхнем обода дикарбоксильного производного каликс[4]арена на плотность упаковки супрамолекулярного комплекса, полученного в комбинации с тетрасульфонилкаликс[4]ареном и катионами кобальта (II). Продемонстрировано влияние длины и природы углеводородного спейсера дизамещённых карбоксилатных и иминных производных (тия)каликс[4]аренов, условий получения на координационное окружение катионов металла (Zn(II), Fe(III)) и структурный мотив супрамолекулярных кристаллических металл-органических ансамблей.

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, а также показана способность 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 заместителя верхнего обода макроцикла (-*n*-H, -*n*-трет-бутил, -*n*-адамантил), природы и числа вспомогательных солигандов (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, 2-(гидроксиметил)пиридин, тиакаликс[4]арен).

Для супрамолекулярных координационных клеток на основе *d*-кластеров сульфонилкаликс[4]арена (M=Co (II), Ni (II), Zn (II)) продемонстрировано влияние гибкости спейсера дикарбоксильного линкера (янтарная и фумаровая кислоты), а

также природы катиона металла и условий кристаллизации на структурный мотив и хиральность получаемых металл-органических структур.

Практическая значимость.

Разработаны методики и синтезирован ряд как известных в литературе, так и новых макроциклических соединений на основе (тия)каликс[4]аренов, содержащих карбоксильные, иминофенольные, иминокатехольные, иминопиридилные, иминоимидазолильные группы – потенциальных полидентантных лигандов для получения новых кластерных комплексов при взаимодействии с катионами d/f -элементов – молекулярных магнитов и координационных клеток. Получены новые молекулярные магнетики на основе *n*-адамантилкаликс[4]арена с улучшенными значениями блокирующей температуры по сравнению с литературными аналогами на основе *трет*-бутилкаликс[4]арена и незамещенного по верхнему ободу каликс[4]арена и новые металл-органические ансамбли на основе дикарбоксильных производных каликс[4]арена в комбинации с сульфонилкаликс[4]ареном – эффективные адсорбенты органических растворителей.

Ценность научных работ соискателя заключается в том, что изучение особенностей комплексообразования макроциклических производных с катионами металлов, продемонстрированных в данной работе, может положить начало более глубокому анализу влияния структурных и электронных эффектов органических лигандов на функциональные свойства кластеров и приблизить к созданию более эффективных молекулярных магнетиков и координационных клеток, способствовать развитию новых технологий их производства и широкого применения.

Используя установленные особенности комплексообразования синтезированных функциональных производных по нижнему ободу тиакаликс[4]аренов, в дальнейшем можно получать новые супрамолекулярные комплексы с заданным координационным окружением катионов металлов, их пространственным расположением и расстоянием относительно друг друга, что может стать основой для создания новых магнитных материалов, где важным фактором являются обменные взаимодействия между металлическими центрами.

Личное участие автора.

Автором диссертационной работы самостоятельно проведен анализ литературных данных, выполнена экспериментальная часть работы, анализ и

обработка данных физических и физико-химических методов исследования. Также соискатель принимал участие в постановке цели работы и разработке плана исследований, обсуждении результатов и формулировке выводов, подготовке статей и апробации результатов диссертационной работы.

Результаты работы обоснованы и достоверны.

Достоверность исследования и его результатов подтверждается обширным экспериментальным материалом с использованием современных физических и физико-химических методов анализа.

Основные результаты работы достаточно полно отражены в 7 научных статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России.

1. Aldoshin, S.M., Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Mn₂Tb₂ Tetranuclear Complex with p-tert-Butylthiacalix[4]arene / S.M. Aldoshin, I.S. Antipin, **M.V. Kniazeva**, D.V. Korchagin, R.B. Morgunov, A.S. Ovsyannikov, A.V. Palii, N.A. Sanina, G.V. Shilov, S.E. Solovieva // *Israel Journal of Chemistry*. -**2020**. –V. 60. – P. 600-606.

2. **Kniazeva, M.V.** Formation of unsymmetrical trinuclear metallamacrocycles based on two different cone calix[4]arene macrocyclic rings / M.V. Kniazeva, A.S. Ovsyannikov, D.R. Islamov, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, S. Ferlay// *Crystals*. -**2020**. –V. 10. – P. 364.

3. **Kniazeva, M.V.** Nuclearity control in calix[4]arene based zinc (II) coordination complexes/ M.V. Kniazeva, A.S. Ovsyannikov, D.R. Islamov, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, P.V. Dorovatovskii, S.E. Solovieva, I. S. Antipin, S. Ferlay // *CrystEngComm*. - **2020**. – V. 22. –P. 7693–7703.

4. **Kniazeva, M.V.** Impact of flexible succinate connectors on the formation of tetrasulfonylcalix[4]arene based Nano-sized polynuclear cages: structural diversity and induced chirality study / M.V. Kniazeva, A.S. Ovsyannikov, A. I. Samigullina, D.R. Islamov, A.T. Gubaidullin, P.V. Dorovatovskii, V.A. Lazarenko, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, S. Ferlay // *CrystEngComm*. – **2022**. – V. 24. - P. 628–638.

5. **Kniazeva, M.V.** Porous nickel and cobalt hexanuclear ring-like clusters built from two different kind of calixarene ligands - new molecular traps for small volatile molecules / M.V. Kniazeva, A.S. Ovsyannikov, B. Nowicka, N. Kyritsakas, A.I. Samigullina, A.T.

Gubaidullin, D.R. Islamov, P.V. Dorovatovskii, E.V. Popova, S.R. Kleshnina, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, S. Ferlay // *CrystEngComm.* – 2022. – V. 24. – P. 330-340.

6. Князева, М.В. Синтез и структура новых оснований Шиффа саленового типа на основе дизамещенных иминных производных тиакаликс[4]аренов. / М.В. Князева, А.С. Овсянников, Ю.В. Стрельникова, А.Т. Губайдуллин, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин // *Бутлеровские сообщения.* - 2022. - Т.70. - №5. - С.14-21.

7. Князева М.В. Синтез и структура новых дизамещённых карбоксильных производных каликс[4]аренов с метиленовым и бензильным спейсером, содержащих (4-метоксифенил)дiazенильные группы на верхнем ободе. / М.В. Князева, А.С. Овсянников, Д.Р. Исламов, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин // *Бутлеровские сообщения.* - 2022. - Т.70. - №5. - С.22-29.

В диссертации соискатель ссылается на собственные опубликованные работы. В тексте диссертации отсутствуют материалы без ссылки на автора или источник заимствования.

По материалам диссертации также опубликованы тезисы 18 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Князевой М.В. соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия по ряду пунктов: 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.

Расширенный научный семинар ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению «Органическая химия и химия биологически активных соединений» считает, что по актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему, целостности и законченности диссертационная работа Князевой М.В. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Расширенный научный семинар по направлению «Органическая химия и химия биологически активных соединений» (протокол № 1 от 08.06.2022) рекомендовал Учёному совету выдать заключение по диссертационной работе Князевой М.В.

Присутствовали: 31 чел. Итоги голосования: «за» – 31, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Заключение рекомендовано к утверждению на заседании Ученого Совета ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (протокол № 5 от 15.06.2022 г.). Рекомендации и замечания, высказанные на научном семинаре, диссертантом учтены, и соответствующие изменения внесены в текст диссертации. Из 24 членов списочного состава Ученого совета присутствовали: 20 чел. Итоги голосования: «за» – 20, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Руководитель

ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,
доктор химических наук, профессор

А.А. Карасик

Председатель научного семинара по направлению

«Органическая химия и химия биологически активных соединений»,
доктор химических наук, доцент

В.Э. Семенов

Ученый секретарь

ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,
доктор химических наук, доцент

И.П. Романова