

ЗАКЛЮЧЕНИЕ диссертационного совета **24.1.225.01**,
созданного на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 16 ноября 2022 г., протокол № 25

о присуждении Князевой Марии Валерьевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и применение (тия)каликс[4]аренов, их карбоксильных и иминных производных в конструировании металл-органических структур с магнитными и сорбционными свойствами» по специальности 1.4.3. «Органическая химия», принята к защите 24 июня 2022 года, протокол № 12, диссертационным советом 24.1.225.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Князева Мария Валерьевна**, 25.04.1995 года рождения, в 2017 г. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по специальности «Химия». В период подготовки диссертации (2017-2021 гг.) соискатель **Князева Мария Валерьевна** являлась аспирантом очной формы обучения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленности (профилю) подготовки Органическая химия (02.00.03); а также работала в должности инженера-исследователя, затем (с 2019 года – по настоящее время) в должности

младшего научного сотрудника лаборатории химии каликсаренов ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории химии каликсаренов ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

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

Официальные оппоненты:

Мамардашвили Галина Михайловна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории новых материалов на основе макроциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,

Мартынов Александр Германович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского** Российской академии наук, в своем положительном заключении, составленном и подписанном доктором химических наук, заведующим лабораторией супрамолекулярной химии (№2) Вацадзе Сергеем Зурабовичем, указала, что «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. ... По актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования и практической значимости диссертационная работа «Синтез и применение (тия)каликс[4]аренов, их

карбокисильных 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 2013 г. № 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».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в области супрамолекулярной органической химии, особенно в области синтеза и исследования физико-химических свойств комплексов d-/f-металлов и кластеров, на основании их публикационной активности и способности дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

На автореферат диссертации поступило **3** отзыва, все положительные. Отзывы получены от:

- 1) д.х.н. Потапова А.С. (Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН); *отзыв содержит вопросы, касающиеся терминов, описывающих продукты взаимодействия каликс[4]арена с ионами металлов, и синтеза комплексов на основе неодинаково замещенного каликс[4]арена;*
- 2) д.х.н. Горбачука В.В. (Казанский (Приволжский) федеральный университет); *отзыв содержит замечания, касающиеся классификации синтезированных металлоорганических структур и отсутствия в заключении упоминания про роль влияния растворителей на число атомов металла в кластерах.*
- 3) к.х.н. Цховребова А.Г. (Объединенный институт химических исследований, Российский университет дружбы народов), *без замечаний.*

Соискатель является соавтором 9 статей, из них 7 – по теме диссертации, все опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России. Работы написаны соискателем в соавторстве с другими исследователями, личный вклад диссертанта заключается в выполнении основной части экспериментальной работы, в анализе литературных данных, интерпретации и обобщении полученных результатов. Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Основные опубликованные работы соискателя:

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.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- 1. Синтезированы** новые функциональные производные (тия)каликс[4]аренов в конфигурации *конус*, содержащие карбоксильные, гидроксильные или иминные функциональные группы, а также *трет*-бутильные, адамантильные, 4-метоксифенилдиазенильные и нитро-заместители на верхнем ободе – строительные блоки для получения новых функциональных кластеров d-/f-элементов, обладающих настраиваемыми магнитными и сорбционными свойствами.
- 2. Разработан подход** к получению дизамещенного (тия)каликс[4]арена, содержащего неодинаковое число метиленовых звеньев в структуре заместителей нижнего обода, основанный на введении алкилфталимидного фрагмента в структуру предварительно синтезированного монозамещённого тиакаликс[4]арена.
- 3. Разработаны методики** синтеза и получены новые гомо- и гетерометаллические комплексы с различным числом атомов d-/f-металлов на основе производных (тия)каликс[4]аренов, а также 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина и 2-(гидроксиметил)пиридина в качестве солигандов в кристаллической фазе и изучены их структурные характеристики.
- 4. Установлено** влияние различных структурных параметров (тия)каликс[4]аренов на супрамолекулярный мотив металл-органических ансамблей в кристаллической фазе, а именно:

- замена *трет*-бутильных групп верхнего обода макроцикла на более объёмные *n*-адамантильные сохраняет структурный мотив Mn- и Dy-кластеров, вызывая деформацию в координационной сфере атомов металла, а также увеличение межкластерных расстояний;
 - введение акцепторных нитрогрупп в верхний обод тиакаликс[4]арена, приводящее к большей конформационной подвижности макроцикла, позволяет получить три различных по структурному мотиву кластера марганца (II), в которых макроцикл находится в конфигурации *конус*, *частичный конус* или *1,2-альтернат*.
 - наличие ароматических *n*-(4-метоксифенил)дiazенильных заместителей на верхнем ободе дикарбоксильных каликс[4]аренов приводит к уменьшению расстояния между супрамолекулярными координационными клетками за счёт межмолекулярных CН-π взаимодействий заместителей.
 - гибкость (длина спейсера) и наличие мостиковых атомов серы дикарбоксильных и дииминных производных (тиа)каликс[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.
5. **Показано**, что полученные комплексы марганца (II/III) и лантанидов (Dy(III) и Er(III)) на основе синтезированных производных (тиа)каликс[4]аренов способны проявлять свойства молекулярных магнитов при температурах 3-14 К. Установлено влияние объёма заместителя верхнего обода каликс[4]аренов на магнитные свойства (T_b) кластеров марганца (II/III) и диспрозия (III), заключающееся в повышении блокирующей температуры за счёт увеличения межкластерных расстояний;
6. **Показано**, что использование дикарбоксильных каликс[4]ареновых производных в сочетании с сульфанилкаликс[4]ареном в присутствии ионов никеля (II), кобальта (II) и цинка (II) приводит к получению пористых кристаллических структур координационных клеток, обладающих способностью проявлять адсорбционные свойства по

отношению к молекулам растворителей (этанола, метанола, воды и ацетона).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **обнаружен** стерический эффект метилкарбоксивензильного заместителя нижнего обода сложноэфирного производного каликс[4]арена в реакции с тетрафторборатом 4-(метоксифенил)дiazония;
- **продемонстрирована** важность подбора условий реакции нуклеофильного замещения для получения несимметрично замещенного тиакаликс[4]арена и показано, что для синтеза производных с разными заместителями подходит замещение в условиях реакции Мицунобу.
- **установлены** геометрия новых макроциклических молекул (тия)каликс[4]аренов в кристалле и для дизамещенного производного каликс[4]арена с иминопиридильными группами показано образование протяженных супрамолекулярных структур за счёт комплексов включения «фрагмент заместителя-макроцикл», а также на примере макроциклов, содержащих иминокатехольные фрагменты, продемонстрировано влияние природы макроциклической платформы на межмолекулярные взаимодействия в кристалле.
- **продемонстрировано** влияние замещенных по верхнему ободу каликс[4]аренов в качестве строительных блоков на значение блокирующей температуры полученных на их основе молекулярных магнетиков, и показано, что введение объемных адамантильных заместителей приводит к увеличению блокирующей температуры, вследствие увеличения межкластерных расстояний.
- **выявлены** структурные факторы дизамещенных иминных и карбоксильных производных (тия)каликс[4]аренов (длина углеводородных спейсеров, наличие ароматических заместителей на верхнем ободу), способные оказывать влияние на мотив супрамолекулярных ансамблей на их основе и на координационное окружение катионов металла;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **Разработаны** методики синтеза новых иминных и карбоксильных производных (тиа)каликс[4]аренов. Продемонстрирован способ получения нового дизамещенного иминного производного тиакаликс[4]арена с различной длиной алкильного спейсера в структуре заместителей нижнего обода.
- **Разработан** подход к целенаправленному конструированию новых кристаллических металл-органических супрамолекулярных ансамблей, способных проявлять настраиваемые магнитные свойства и адсорбцию.
- **Выявлено** влияние структурных факторов и электронных эффектов (тиа)каликс[4]ареновых лигандов (наличия адамантильных и нитро-групп на верхнем обода макроцикла и длины алкильного фрагмента с составе заместителей нижнего обода) на магнитные и адсорбционные свойства *d-f*-кластеров.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

достоверность результатов подтверждается обоснованным использованием экспериментальных данных, полученных с применением комплекса физико-химических и физических методов исследования. Данные, полученные разными методами, не противоречат друг другу, взаимно согласованы и соответствуют литературным данным.

Личный вклад соискателя заключается в выполнении основной части экспериментальной работы по диссертации; в анализе литературных данных и обобщении полученных результатов; участии в подготовке публикаций по теме диссертационного исследования; в апробации результатов.

В ходе заседания критических замечаний высказано не было. Соискатель аргументированно ответила на все заданные вопросы.

На заседании 16 ноября 2022 года диссертационный совет принял решение присудить Князевой Марии Валерьевне ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи, заключающейся в синтезе новых лигандов на основе (тиа)каликс[4]аренов, получении и установлении

структуры их супрамолекулярных комплексов, обладающих магнитными и сорбционными свойствами, в кристаллической фазе, и выявлении корреляции «структура – свойство».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 19, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного
совета, академик

Синяшин Олег Герольдович

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Торопчина Асия Васильевна

16.11.2022