

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Лесникова Максима Кирилловича «Синтез, структура и свойства комплексов *s*- и *3d*-металлов с барбитуровыми кислотами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Как известно, интерес к исследованию комплексообразования с производными барбитуровой кислоты во многом поддерживается за счёт их использования в медицине. Такие исследования также важны с точки зрения характеристики структурных и конформационных возможностей производных барбитуровой кислоты при образовании комплексов с ионами металлов. С точки зрения координационной химии данная работа является продолжением работ по систематическому исследованию комплексообразования *s*- и *d*-металлов с O-, N- и S-полифункциональными лигандами. При этом важное теоретическое значение имеют закономерности влияния природы барбитуратного лиганда, центрального иона, условий синтеза на состав, молекулярное и надмолекулярное строение комплексов. Они, вместе с методиками синтеза новых соединений и результатами изучения физико-химических свойств, являются вкладом в общую копилку фундаментальных знаний в области координационной химии. В связи с этим диссертационная работа Лесникова М.К., посвящённая синтезу, изучению свойств, определению кристаллического строения барбитуратных комплексов *s*- и *d*-металлов **является актуальной и представляет научно-практический интерес.**

Диссертационная работа Лесникова М.К. изложена на 160 страницах машинописного текста и содержит 124 ссылки на использованные источники. Диссертация имеет общепринятую структуру и включает введение, три главы, заключение, выводы, список литературы и приложение, в котором вынесены материалы структурных экспериментов, параметры полученных кристаллических структур и их рисунки, ИК-спектры исследуемых соединений и кривые их термического разложения.

Во введении автором обоснованы актуальность выбранной темы исследования, сформулирована цель и задачи исследования, показана теоретическая и практическая значимость результатов работы, и положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* приведены известные сведения по физико-химическим свойствам производных барбитуровой кислоты, а именно барбитуровой, 2-тиобарбитуровой и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислот. Рассмотрены работы, посвященные структурной характеристике соединений барбитуровой кислоты и ее производных, содержащиеся в Кембриджской базе структурных данных. Проведенный анализ современного состояния исследований в данной области позволил диссертанту сделать выбор объектов исследования и сформулировать цель и задачи настоящей работы.

Во *второй главе* работы представлены методы исследования и приведены методики синтеза 16 новых соединений, 10 из которых являются комплексами барбитуровой кислоты и 6 являются комплексами 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты с ионами металлов. При этом кристаллическое строение 10 соединений определено методом монокристаллической рентгенографии, а 6 соединений – методом порошковой рентгенографии. Химический состав исследованных соединений приведён на основании данных СНNS-анализа. Подтверждение состава соединений сделано на основе данных ИК-спектроскопии в диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$ и на основе УФ-спектроскопического анализа водных растворов комплексов на содержание барбитуровой и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислот. Термические свойства соединений изучены с помощью термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии, твёрдые продукты термолиты исследовались методом рентгенофазового анализа, а газообразные – с помощью ИК-спектроскопического и масс-спектрального анализа. При исследовании некоторых соединений использованы методы спектроскопии диффузного отражения и фотолюминесцентной спектроскопии.

В *третьей главе* приведено обсуждение полученных результатов – а именно приводится рассмотрение и сравнительный анализ строения 16 новых соединений с точки зрения особенностей кристаллической упаковки барбитуратного

лиганда и комплексного иона, а также обсуждаются исследованные физико-химические свойства.

Научная новизна работы заключается в получении, определении кристаллической структуры и характеристике физико-химических свойств 16 новых комплексов с барбитурат- и 1,3-диэтил-2-тиобарбитурат-анионов с катионами s-металлов (Li^+ , K^+ , Cs^+ и Ba^{2+}) и комплексными катионами 3d-металлов (Mn(II) , Co(II) , Ni(II) и Cu(II)). В диссертации показано, что ионы барбитуровой кислоты координируются к ионам металлов через атомы кислорода и азота, в области pH 4-7 они связаны только через атомы кислорода, но в сильно щелочной среде координируются через атомы азота, как в комплексе Cu(II) . Показано, что барбитурат- и 1,3-диэтил-2-тиобарбитурат-анионы при координации не образуют хелатные комплексы и могут связывать от 1 до 6 ионов металла. В синтезированных соединениях установлены пять новых способов координации барбитурат-анионов. Показано, что в 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратах металлов лиганд может существовать в виде двух конформеров. На примере барбитуратных комплексов, автору удалось экспериментально обосновать возможность получения любого нейтрального однородного комплекса металла с полифункциональным лигандом в виде нескольких кристаллических форм, содержащих различные количества координированных молекул воды. В работе детально проанализирована супрамолекулярная структура комплексов. В отличие от барбитуратных и тиобарбитуратных комплексов, в 1,3-диэтилтиобарбитуратах металлов отмечено уменьшение числа водородных связей, отсутствие самоассоциации и снижение склонности к участию в π - π -взаимодействии органического лиганда. Результаты ИК-спектроскопии и термического анализа согласуются с составом и строением полученных соединений.

В целом, можно сказать, что автором исследования выполнена большая синтетическая работа и проведен квалифицированный анализ структурной информации. Диссертант существенно пополнил список новых комплексов с барбитурат- и 1,3-диэтил-2-тиобарбитурат-анионами и тем самым расширил существующие знания в области координационной химии. В работе использован пред-

ставительный набор высокоинформативных дополняющих друг друга экспериментальных методов и надежные теоретические модели. Данные разных методов разумно коррелируют между собой и с известными литературными данными родственных соединений. Полученные в диссертации результаты кажутся **надежными и достоверными**.

По содержанию диссертационной работы имеются следующие **замечания и вопросы**:

1. На стр. 34 при рассмотрении строения $[\text{Pden}(\mu_2\text{-HBA-C,N})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, указывается на наличие в структуре катиона Pd^{2+} . Но, как известно, за счёт координационных свойств палладия и стабильности его координационной сферы, в исследуемых автором условиях, не существует такого катиона. Правильнее было бы указывать на наличие комплекса Pd(II) , координационную сферу которого составляют перечисленные автором лиганды, а именно этилендиамин и барбитурат-ион.

Аналогичное замечание относится к описанию исследованных комплексов 3d-металлов. Там так же автор говорит о наличии катионов Cu^{2+} , Co^{2+} или Ni^{2+} вместо комплексов Cu(II) , Co(II) или Ni(II) .

2. В рассматриваемой работе автор много внимания уделяет рассмотрению строения полученных соединений, определённого рентгеноструктурным анализом. При этом указываются относительно низкие выходы кристаллического вещества. В какой форме находится остальное вещество? Если автор ставит своей целью разработку методик синтеза, то, наверное, необходимо было указать продукты синтезов при граничных условиях, и вероятно было нужно провести аналогичные синтетические эксперименты с получением поликристаллического вещества, но с большим выходом, и сравнить их с монокристалльным веществом. Тогда более подробно будут видны синтетические возможности предложенных автором способов получения исследованных соединений.
3. Вызывает вопрос некоторый беспорядок в названии исследованных соединений. Для соединений (I), (II), (III) и (XI) автор употребляет названия *catena*-, полимерный или координационный полимер. По сути, это одно и то же, но для

названия соединения необходим термин *catena-* или *catena-poly-*, который пришёл из англоязычной научной литературы, а для описания больше употребляется отечественный термин – координационный полимер. При этом в названиях соединений (IV), (V), (VI) и (VII) не указывается тип соединений – *catena-poly-* или координационный полимер.

4. На стр. 120 приводится рассуждение о малом влиянии pH на состав и строение комплексов, приведённых в табл.12. Но в то же время автор указывает, что синтез необходимо проводить в условиях отсутствия протонирования барбитуратного лиганда и отсутствия гидролиза иона-комплексобразователя. Может быть, автор имел в виду некий диапазон pH, в котором мало изменяется состав комплексов? В дальнейшем приводятся рассуждения о потенциальном многообразии гидратного состава исследованных соединений, обусловленного межмолекулярным взаимодействием, в первую очередь, водородными связями. Но образование той или иной сети водородных связей, скорее всего, чувствительно к изменениям pH среды, из которой происходит кристаллизация.

Однако все приведённые замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки работы. Основные результаты работы докладывались на научных конференциях и изложены в девяти статьях, пять из которых – в известных международных журналах. В целом диссертация оставляет впечатление законченного научного исследования. Данная работа, несомненно, вносит вклад в химию координационных соединений, в понимание строения комплексов с полифункциональными лигандами. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Лесникова М.К. «Синтез, структура и свойства комплексов *s*- и *3d*-металлов с барбитуровыми кислотами», соответствует всем необходимым квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9-13), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и ее автор – Лесников Максим

Кириллович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Р.Ф. Мулагалеев

Официальный оппонент,

к.х.н., н.с.,

Федерального государственного бюджетного научного учреждения "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук" Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

30.05.2019

Подпись Мулагалеева Руслана Фаатовича заверяю.

Врио ученого секретаря ИХХТ СО РАН, к.х.н.



Ю.Н. Зайцева

660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24
Телефон: (391) 205-19-50; Факс: (391) 249-41-08
E-mail: chem@icct.ru