

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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

Химия координационных соединений, содержащих полидентатно-мостиковые лиганды, в составе которых одновременно присутствуют донорные атомы разной химической природы, представляет как практический, так и значительный теоретический интерес. Сведения об особенностях структуры таких соединений и характерных типах связывания полидентатных лигандов с разными металлами дают новые импульсы, как для развития теоретической координационной химии, так и для разработки методов направленного синтеза соединений с необходимым составом и строением. Поэтому диссертационная работа Лесникова М.К., посвященная физико-химическому исследованию комплексов *s*- и *3d*-металлов с анионами барбитуровых кислот, является **актуальной** и, несомненно, представляет не только **теоретический**, но и **практический** интерес.

Научная новизна результатов работы определяется тем, что Лесников М.К. впервые получил и охарактеризовал шестнадцать новых комплексов, образованных анионами барбитуровой (H_2ba) или 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислот ($Hdetba$) с ионами некоторых *s*- (Li, K, Cs, Ba) или *3d*- (Mn, Co, Ni, Cu) металлов. Он определил молекулярную и кристаллическую структуру этих соединений, установил их термические и спектроскопические характеристики, выяснил, что для связывания с атомами металлов ионы Hba^- и ba^{2-} могут использовать атомы кислорода и азота, а ионы $detba^-$ – атомы кислорода и серы. С учетом имеющихся литературных данных в синтезированных соединениях установлены шесть ранее неизвестных способов ко-

ординации барбитуратных лигандов, в том числе четыре для Hba^- и по одному для ba^{2-} и detba^- . Выяснено, что для анионов Hba^- и detba^- не характерно хелатообразование, при этом один барбитурат-ион может монодентатно связывать от 1 до 6 ионов металлов. Диссертант достаточно детально проанализировал особенности строения полученных комплексов и охарактеризовал топологию сеток водородных связей в структурах кристаллов. В частности, Лесников М.К. выяснил, что в структурах комплексов ионы Hba^- , в отличие от detba^- , обычно соединены водородными связями в бесконечные цепи и, кроме того, часто участвуют в π -стекинге. Диссертант также показал, что ион detba^- может существовать в виде двух конформеров, причем комплексы могут содержать как один, так и оба конформера.

Диссертационная работа Лесникова М.К. изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 121 рисунок, 28 таблиц и 124 ссылки на использованные источники. Диссертация имеет общепринятую структуру и включает введение, три главы, заключение, список литературы и приложение.

Во введении обоснованы актуальность исследования, указаны цель и задачи работы, значимость полученных результатов, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава, представляет собой обзор литературы, в котором достаточно подробно охарактеризованы особенности таутомерии, полиморфизма, кислотно-основных равновесий, УФ- и ИК-спектроскопии барбитуровой, 2-тиобарбитуровой и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислот. Рассмотрены также имеющиеся в литературе сведения о методах синтеза, строении и некоторых свойствах кристаллических комплексов металлов, содержащих ионы Hba^- , ba^{2-} и detba^- . На основе представленных данных сделано заключение об актуальности исследования новых комплексов металлов с анионами барбитуровых кислот.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть и содержит описание использованных реактивов, методик синтеза и анализа, а также ха-

рактеристику применявшихся методов физико-химического исследования 16 полученных соединений и использованного научного оборудования. Строение 10 барбитуратных комплексов установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов, а структура 6 соединений, для которых не удалось получить приемлемые по качеству монокристаллы, изучена методом Ритвельда. Химический состав полученных веществ проверяли с помощью CHNS элементного анализа, фазовый состав изученных соединений и продуктов их термического разложения контролировали также методами рентгенофазового анализа, термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии, инфракрасной спектроскопии, электронной спектроскопии в УФ и видимой области, а в ряде случаев - с помощью спектроскопии диффузного отражения и фотолюминесцентной спектроскопии.

В третьей главе представлены важнейшие результаты проведенного исследования 16 барбитуратсодержащих комплексов s- или 3d-металлов, а также проведено обсуждение особенностей их молекулярной и супрамолекулярной структуры и некоторых физико-химических свойств.

Представленные результаты свидетельствуют, что диссертационная работа Лесникова М.К. выполнена на современном научно-методическом и экспериментальном уровне. Полученные результаты обладают несомненной научной новизной и представляют практический интерес для неорганической, координационной и супрамолекулярной химии барбитуратных комплексов. Диссертация и автореферат в целом хорошо оформлены, все сделанные выводы и заключения, как правило, аргументированы и обоснованы. Достоверность полученных результатов определяется использованием современного прецизионного взаимно дополняющего научного оборудования, тщательной и адекватной математической обработкой полученных результатов, а также согласованностью совокупности полученных данных с аналогичными сведениями других исследователей.

По содержанию и оформлению диссертационной работы и автореферата имеются следующие **замечания**:

1. Используемые обозначения некоторых комбинаций трансляций решетки, которые диссертант применяет для описания пространственной ориентации фрагментов структуры кристалла (например, в фразе на стр. 64 « ... в плоскости перпендикулярной направлению $a + c$ » или в подписи к рис. 51б на стр. 69 «вдоль оси $b-c$ ») следовало бы заменить общепринятыми в кристаллографии и кристаллохимии обозначениями узловых рядов решетки кристаллов, соответствующих таким направлениям (в приведенных примерах – соответственно $[101]$ и $[01\bar{1}]$).
2. При описании супрамолекулярной структуры изученных барбитуратсодержащих комплексов диссертант очень активно использует известный метод *Эттер-Бернштейна* для описания сеток водородных связей с помощью графов типа $G_d^a(n)$. Для всех изученных комплексов Лесников М.К. детально характеризует выявленные супрамолекулярные мотивы (например, мотивы водородных связей, выявленные в структурах I, IV и XII, указаны соответственно на стр. 64, 72 и 103 диссертации, а также изображены на рис. 47, 56 и 90). Однако, в работе отсутствуют попытки систематизировать данные по выявленным супрамолекулярным мотивам (например, в указанных I, IV и XII и др. обязательно содержатся циклы $R_2^2(8)$) и связать их особенности с электронным строением (s- или 3d-) металлов-комплексобразователей или составом и структурой барбитурат-ионов. Поэтому непонятно, в чем заключалась цель столь подробного описания супрамолекулярных мотивов водородных связей в I-XVI с помощью метода *Эттер-Бернштейна*, если полученные результаты не были использованы диссертантом для сравнения и анализа.
3. В обзоре литературы диссертант отмечает, что существует два основных типа π -стэкинга (или π - π -взаимодействия): «плоскость к плоскости» и «торец к плоскости», которые он схематически показал на рис. 1 (стр. 11

диссертации). Однако в современной супрамолекулярной химии под π -стэкингом понимают примерно параллельное расположение ароматических молекул или ионов, которое отвечает случаю «плоскость к плоскости», указанному слева на рис. 1. В то же время второй случай - «торец к плоскости», показанный справа на рис. 1, отвечает не π - π -взаимодействию или π -стэкингу, как полагает диссертант, а так называемому C-H... π -взаимодействию.

4. К сожалению, в диссертации и автореферате встречаются ошибки и опечатки. Например, на стр. 47 в 4 строке снизу вместо «Pb(2)O₃S₃» ошибочно указано «Pb(2)O₆». На стр. 82 в строке под табл.7 вместо «переноса» ошибочно указано «переносу». На этой же стр. 82 дважды успешно использованная аббревиатура «СДО» для спектров диффузного отражения при третьем применении изомеризовалась в «ДСО» (6 строка под табл.7). В ссылке на статью [2] диссертанта, которая приведена на стр. 21 автореферата, перепутаны местами номер тома и номер журнала. В автореферате ошибочно указано: ... Т. 3, № 10. – С. 401-415, тогда как согласно <http://journal.sfu-kras.ru/number/68935> истине соответствует: ... Т. 10, № 3. – С. 401-415.

Сделанные замечания не затрагивают сути сделанных выводов и заключений и в ряде случаев носят дискуссионный характер. Диссертационная работа свидетельствует о достаточно высоком научно-теоретическом уровне подготовки автора. Содержание работы отражено в 9 научных статьях и 6 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях. Практически все статьи учтены в базе Web of Science, три из них опубликованы в академических российских журналах (Журн. неорган. химии, Коорд. химия), а пять - в известных международных журналах (Inorg. chem. commun., Inorg. chim. acta, J. coord. chem., Polyhedron, Chem. phys. letters). Автореферат диссертации и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа Лесникова М.К. на тему «Синтез, структура и свойства комплексов *s*- и *3d*-металлов с барбитуровыми кислотами», обладает актуальностью, новизной, достоверностью, научной и практической значимостью результатов. Работа соответствует всем требованиям и критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в Положении о присуждении ученых степеней (пп. 9-11, 13), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (ред. от 01.10.2018 г.), и ее автор - Лесников Максим Кириллович - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Профессор кафедры неорганической химии
Самарского университета
доктор химических наук, профессор

Сережкин Виктор Николаевич
14.05.2019



Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева»

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Сокращенное название: Самарский университет

Почтовый адрес: 443011, Самара, ул. академика Павлова, 1

Телефон: 8(846)3345445

Адрес электронной почты: serezhkin@samsu.ru