

## УТВЕРЖДАЮ

И. о. ректора Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктор технических наук, профессор



Воротынцев И.В.

« 05 » июня 2023 г.

### Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на диссертационную работу Кварталова Владимира Борисовича «Синтез и структурные характеристики кристаллических комплексных соединений *s*- и *d*-металлов с замещенными азакраун-эфирами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.20. – «Кристаллография, физика кристаллов».

Диссертационное исследование Кварталова В.В. представляет собой научно-квалификационную работу, посвященную синтезу новых аза-14-краун-4-эфиров, в которых азакраун-эфирный фрагмент сопряжен по атому азота с триазиновой, фенилпиридиновой, пиперидиновой или биспидиновой субъединицами, а также исследованию их строения, свойств и комплексообразования с *s*- и *d*-металлами.

**Актуальность работы** обусловлена широким спектром применения макроциклических полиэфиров, которые, начиная со второй половины XX века, использовались в качестве эффективных реагентов в аналитической химии, или высокоселективных лигандов в химии координационных соединений. Кроме того, соединения этого класса находят применение в экологии, медицине, а также технологической сфере для анализа, экстракции и разделения катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Включение в состав гетероциклического скелета одного или нескольких атомов азота не только повышает комплексообразующую способность лиганда, но и влияет на биологическую активность молекулы, которая может резко возрастать при функционализации молекулы такими фармакофорными структурными компонентами, как триазиновые и биспидиновые фрагменты.

О **научной новизне работы** В.В. Кварталова свидетельствует практически полное отсутствие в литературе информации об изучении комплексообразующих свойств малых и средних азаетероциклов, аннелированных краун-эфирами. Автором модифицированы

методики синтеза вышеуказанных соединений, что позволило впервые выделить незамещенный пиперидиновый дибензоаза-14-краун-4-эфир в виде монокристалла и изучить его строение методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Кроме того, Кварталовым В.Б. впервые синтезирован дипиридил-замещенный дибензоаза-14-краун-4-эфир. Всего диссертантом получено 24 новых комплексных соединения известных и впервые синтезированных макрогетероциклов с некоторыми *s*- и *d*-металлами, 6 из которых выделены в монокристаллическом состоянии и исследованы методом РСА.

**Практическая значимость работы.** Результаты диссертационного исследования могут быть использованы для разработки методик направленного синтеза комплексных соединений азакраун-эфиров с заданными свойствами. Оптимизация и отработка таких методик могут быть полезны как в области химии гетероциклических соединений, так и в координационной химии. Полученные в рамках диссертационной работы новые экспериментальные данные для представителей двух типов комплексных соединений (с этоксикарбонил-замещенным пиперидоно- и биспидиноазакраун-эфиром), расширяют научные представления о классе данных макрогетероциклов. Полученная автором структурная информация депонирована в международный банк данных кристаллических структур.

**Достоверность результатов работы** подтверждается их воспроизводимостью, взаимной согласованностью экспериментальных и расчетных значений физических и физико-химических свойств новых соединений, использованием комплекса современных высокоточных физических методов исследования, а также широкой апробацией работы.

По материалам диссертационного исследования опубликовано шесть статей в профильных научных журналах, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки России, и индексируемых международными реферативно-библиографическими базами научного цитирования Web of Science и Scopus. Результаты работы были представлены в виде устных докладов и стендовых сообщений на 12 международных и всероссийских научных конференциях и симпозиумах различного уровня. Кроме того, результаты диссертации отмечены первой премией на конкурсе научных работ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в 2022 году. Автореферат диссертации и опубликованные статьи в полной мере отражают основное содержание работы.

**Содержание диссертационной работы.** С точки зрения общих требований, предъявляемых к диссертациям, работа Кварталова В.Б. имеет традиционную структуру, представлена в виде рукописи объемом 154 страницы, и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, двух глав обсуждения результатов,

выводов, библиографического списка (128 наименований) и приложения. Работа содержит 65 рисунков и 21 таблицу в основном тексте, а также 13 таблиц в приложении.

**Во введении** сформулирована актуальность работы и ее цель, отмечена научная новизна и практическая значимость, перечислены объекты исследования.

**Первая глава** посвящена обзору литературных данных. Автором проведен систематический анализ библиографических источников по синтезу различных краун-содержащих соединений, изучению их физико-химических свойств и комплексообразованию. Необходимо отметить значительную работу, проведенную В.Б. Кварталовым по систематизации литературного материала. В конце первой главы приведены выводы, сделанные на основании работы с литературными данными.

**Во второй главе** диссертант приводит подробное описание методик синтеза всех исследуемых соединений, включая методики получения новых аза-14-краун-4-эфиров и комплексов на их основе. Кроме того, автором представлены основные методы исследования полученных соединений, приведены характеристики состава и структуры как органических лигандов, так и ряда синтезированных комплексов. Следует отметить, что в работе задействовано современное оборудование нескольких научных центров: Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, РУДН, НИЦ «Курчатовский институт», ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН.

**Третья глава** диссертации посвящена обсуждению результатов синтеза и исследования физико-химических свойств замещенных азакраун-эфиров. Приведены схемы реакций, рассмотрены механизмы их протекания, описано изучение полученных соединений методами элементного анализа, ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК-спектроскопии, спектрофотометрии, масс-спектрометрии, РСА.

**В четвертой главе** обсуждаются результаты синтеза и комплексного исследования координационных соединений макрогетероциклов, полученных в главе 3, с катионами некоторых *s*- и *d*-металлов. Глава содержит пять подразделов (по числу полученных лигандов), в каждом из которых подробно рассмотрены результаты изучения физико-химических свойств полученных комплексов, обсуждаются возможные и установленные способы координации металлов в таких структурах.

Отдельная часть четвертой главы посвящена структурным исследованиям новых комплексных соединений 3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-9-она, аннелированного азакраун-эфиром (лиганд V), с катионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ . Представлены полные структурные характеристики комплексов: параметры элементарных ячеек, способы координации металлов, конформации циклов, принимающих участие в комплексообразовании, дентатность лигандов и др. Проведен сравнительный анализ

структурных особенностей полученных комплексов в зависимости от катиона металла, определены закономерности их строения.

В приложении представлены подробные данные ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа некоторых комплексов.

В конце диссертационной работы приведены **основные результаты и выводы.**

#### **Наиболее существенные научные результаты диссертации**

1. Разработаны новые методики получения комплексных соединений азакраун-эфиров, функционализированных гетероциклическими субъединицами, с катионами некоторых *s*- и *d*-металлов. Получено 24 новых комплекса Co(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Hg(II), Fe(III) Li(I), Mn(II), установлен их состав и предложена схема координации.

2. Впервые выделены в виде монокристаллов и изучены методом рентгеноструктурного анализа 5 новых комплексных соединений аза-14-краун-4-эфира, содержащего биспидиновую субъединицу, с кобальтом, цинком, никелем, медью и ртутью и одно новое комплексное соединение никеля с аза-14-краун-4-эфиром, содержащим этоксикарбонил-замещённую  $\gamma$ -пиперидоновую субъединицу.

3. Показано, что в ряде случаев молекулы комплексных соединений стабилизированы водородными связями, а внутри краун-эфирной полости присутствует бифуркатная водородная связь, делающая участие краун-эфирного фрагмента в комплексообразовании опосредованным (макроциклический эффект).

Кварталов В.Б. добросовестно и грамотно выполнил большой объем экспериментальной работы. Сделанные в ходе работы выводы корректны и адекватно отражают сущность проведенных исследований.

Положительно характеризуя работу в целом, следует сделать следующие замечания:

1. Структура классического лиганда Педерсена, представленная на рис. 1 (стр. 10) дана неверно.

2. При описании масс-спектра соединения IV (стр. 56) указывается, что экспериментально определенное массовое число для его молекулярного иона равно 367 – это на 15 Да больше, чем следует из приведённой здесь же молекулярной формулы соединения, к тому же, имеющего почему-то полуцелое значение параметра неопределённости. Данные элементного анализа для этого же соединения (стр. 57) также вызывают вопросы: Вычисленные автором значения содержания элементов не соответствуют приведённой для этого соединения формуле, независимо от того, округлялись ли атомные массы до целых или учитывался изотопный состав элемента. При

описании масс-спектра соединения III (стр. 56) молекулярная формула вообще не приведена.

3. На наш взгляд, не стоило приводить в серьёзной научной работе сведения о принципах работы таких, ставших уже рутинными, методах исследования, как ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия, ЭСП, тем более что описание этих принципов сделано не совсем корректно (например см. описание метода ЭСП на стр. 61).

4. На стр. 76 (абзац 1) указывается, что «по результатам спектрофотометрического титрования была рассчитана константа кислотности соединения II, которая составила  $4.42 \pm 0,52$ , что хорошо согласуется с литературными данными для фенилзамещенных пиридинов ( $pK_a=5.4$ )». Однако, сравнение приведённых здесь числовых параметров говорит об их существенном различии.

5. Основное замечание касается оформления работы. Помимо многочисленных опечаток, орфографических дефектов и пунктуационных неточностей, в работе систематически встречаются предложения, сконструированные вразрез с правилами стилистики русского языка и содержащие существенные алогизмы. Некоторые предложения тавтологичны, либо вообще лишены смысла. Примерами некорректного изложения идей и мыслей автора могут быть следующие предложения: «Впервые выращены в виде монокристаллов пять новых координационных соединений...» (стр. 6, предпоследний абзац); «Высокая степени кристалличности этого соединения, указывала на низкомолекулярную структуру этого соединения, а также оно проявляло необычного поведения в растворах...» (стр. 11, абзац 1); «Гидрофобное окружение КЭ позволяет вследствие комплексообразования ими катионов значительно повысить растворимость ионных соединений...» (стр. 15, абзац 1), «Другим не менее важными факторами, определяющими комплексообразование краун-соединений, являются стехиометрические особенности и влияние противоиона металла.» (стр. 17, абзац 1); «...что обуславливается авторами разным поведением катионов металлов в растворителе...» (стр. 24, предпоследний абзац); «Краун-эфиры со встроенной частицей 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов были синтезированы в кратком сообщении [69].» (стр. 33, последний абзац), и т.д. Весьма печально, что в хорошей, по сути, работе присутствуют ошибки, которые необходимо было исправить на стадиях вычитки, редактуры и корректуры текста.

Сделанные замечания не снижают значимости полученных результатов и в целом не влияют на общую положительную оценку работы.

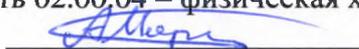
Диссертационная работа по своей актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов соответствует п. 7 «Процессы самосборки и самоорганизация» паспорта специальности 1.3.20. – кристаллография, физика кристаллов.

Диссертационная работа Кварталова В.Б. «Синтез и структурные характеристики кристаллических комплексных соединений *s*- и *d*-металлов с замещенными азакраун-эфирами» соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. в текущей редакции, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Кварталов Владимир Борисович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.20. – кристаллография, физика кристаллов.

Диссертационная работа Кварталова Владимира Борисовича рассмотрена и обсуждена на расширенном заседании кафедры физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (протокол № 9 от 19 мая 2023 г.).

Доцент кафедры физической химии

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия),



Морозов А.Н.

Заведующий кафедрой физической химии

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия, 02.00.02 – аналитическая химия),



Райтман О.А.

«05» 06. 2023 г.

Контактные данные:

125047, г. Москва, Миусская пл. д. 9

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

[rector@muctr.ru](mailto:rector@muctr.ru)

+7 (499) 978-87-33

Сайт организации: <https://www.muctr.ru/>

Подпись Морозова А.Н., Райтмана О.А. заверяю

Проректор по у



Колоколов Ф.А.