

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Вацадзе Сергея Зурабовича

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»

**Актуальность темы и цель диссертационной работы.** Химия краун-эфиров и их аналогов, к которым относятся и азакрауны, начала активно развиваться с 60-х годов прошлого столетия, и до сих пор ее развитию не видно предела. Объясняется такой интерес к этим классам соединений тем, что селективное комплексообразование, характерное для краунов, позволяет их использовать в катализе, аналитической химии, сенсорике, экстракции, разделении и концентрировании изотопов, создании молекулярных машин и устройств и во многих других областях (см., например, И.С. Антипин, М.В. Алфимов, В.В. Арсланов и др. // *Успехи химии*, 2021, 90(8), 895–1107).

Азакраун-эфиры представляют собой краун-соединения, в которых один или несколько атомов кислорода замещены на атомы азота. Наличие в структуре макроцикла, наряду с жесткими атомами кислорода, атомов азота позволяет определенным образом настроить азакраун-эфир под конкретные задачи. Отдельной задачей стоит применение аза-14-краун-4-эфиров, которые не так активно исследованы по сравнению со своими большими аналогами, возможно, по причине сложностей синтетического подхода. Дополнительным плюсом азакраунов является возможности использования синтетических возможностей атома азота для связывания через него других фрагментов молекулы.

Комбинация азакрауна с другими функциональными лигандными системами позволяет, в идеальном варианте, использовать положительные стороны обоих фрагментов такого «гибрида». Однако заранее невозможно предсказать, как будет проявляться (если будет вообще) взаимное влияние двух составляющих новой молекулы. Таким образом, представленную работу, направленную на синтез и изучение лигандных свойств новых представителей азакраун-эфиров и их комплексов, следует признать **актуальной**.

**Целью** представленной работы установлена, как синтез и комплексная диагностика новых координационных соединений солей кобальта, никеля, меди, цинка и ртути с известными, а также вновь полученными аза-14-краун-4-эфирами с различными функциональными группами; установление связи

между их химическим составом и кристаллической структурой.

Для достижения поставленной цели автором были решены следующие **задачи**:

- разработать методики получения и синтезировать кристаллы аза-14-краун-4-эфира с биспидиновой субъединицей, модифицировать методики получения аза-14-краун-4-эфиров с фенилпиридиновой, триазиновой, пиперидоновой и этоксикарбонил замещённой пиперидоновой субъединицами;
- изучить комплексообразование солей металлов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и азакраун-эфиров в растворах, установить их состав, определить константы устойчивости;
- определить методы синтеза и оптимальные условия кристаллизации координационных соединений солей  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  с полученными аза-14-краун-4-эфирами. Комплексом физико-химических методов уточнить их состав;
- получить в виде монокристаллов комплексные соединения *d*-металлов с замещёнными азакраун-эфирами и методом рентгеноструктурного анализа изучить их строение. Установить способ координации лигандов, определить конформации циклов, участвующих в процессе комплексообразования. Выявить закономерности и особенности кристаллической структуры комплексов в зависимости от субъединицы лиганда и катиона металла;
- установить взаимосвязь между молекулярным строением, особенностями роста и структурой кристаллов.

**Оценка содержания диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка основных публикаций по теме диссертации из 18 наименований и списка литературы из 128 наименований. Общей объем диссертации – 135 страниц, включая 65 рисунков и 19 таблиц. Названия всех основных разделов, в которых приводятся литературные данные и обсуждаются результаты собственных исследований соискателя, в полной мере соответствуют своему содержанию.

**Личный вклад автора** состоит в сборе и анализе литературы по теме диссертационного исследования; планировании и проведении синтезов; выращивании кристаллов; осуществлении спектральных и дифракционных исследований; обработке экспериментальных данных; написании статей. Сформулированные автором *положения, выносимые на защиту и выводы*, отражают суть проведенных исследований.

**Научная новизна.** По мнению оппонента, все основные результаты

были получены соискателем в рамках данного цикла исследований. Отмечаю, что содержательная часть диссертационной работы *соответствует* заявленной цели исследования и сформулированным задачам, по каждой из которых соискателю удалось достичь научно- и практически значимых результатов. Так, автором впервые получены комплексные соединения ряда металлов с новыми лигандами, содержащими в качестве структурного фрагмента азакраун-эфира. В том числе показано, что “гибрид” азакрауна с биспидином, содержащий два пиридиновых остатка, способен образовывать комплексы как с переходными, так и с непереходными металлами. При этом, в первом случае биспидин использует для координации к металлу все четыре атома азота, а во втором – только три.

**Достоверность полученных результатов и выводов.** В рецензируемой диссертации основные закономерности строения новых соединений в твердом виде получены при исследовании металлокомплексов азакраунсодержащих лигандов с непереходными и переходными металлами, а также для свободных макроциклов, методом монокристалльного РСА.

Методологической основой получения объектов исследования в диссертационной работе стал синтез комплексов по реакциям взаимодействия солей выбранных металлов с азакраун лигандами. Для идентификации полученных соединений и изучения их свойств привлекались <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, электронная спектроскопия поглощения, ТГА и РСА.

Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, согласием с опубликованными в литературе результатами для аналогичных объектов и обеспечивается надежностью используемого сертифицированного научного оборудования и программного обеспечения.

Основные положения работы представлены в 6 статьях в рецензируемых научных журналах и апробированы на 12 научных конференциях. Важно отметить, что представленные в статьях данные прошли многостороннюю профессиональную проверку редакциями журналов и их рецензентами. Автореферат и публикации полностью представляют содержание диссертации.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Полученные автором работы данные в области синтеза новых лигандов и металлокомплексов на их основе представляют несомненный интерес с точки зрения исследования кристаллических структур новых соединений. Интересна и перспективна с точки зрения применения найденная автором “вилочковая” водородная связь между N-H группой биспидина и двумя



атомами кислорода краун-эфирного фрагмента: такого рода водородная связь фиксирует конформацию N-H и, следовательно, расположение неподеленной пары азота, делая последнюю более «предорганизованной» к комплексообразованию.

**Вопросы и замечания по работе.** После внимательного ознакомления с текстом диссертационной работы, автореферата и публикаций появился ряд уточняющих вопросов, в ответах на которые хотелось бы выяснить мнение соискателя либо получить дополнительные пояснения:

- *общие вопросы по работе:* не объяснен выбор металлов, использованных для изучения комплексообразующих свойств новых лигандов;
- *общие вопросы по работе:* тот же вопрос может быть задан в плане выбора пиперидонов, пиридинов и гексаазатриазинов, как компонентов краунов;
- *общие вопросы по работе:* формально полученные автором структуры азакраунов должны называться «гомо-азакраунами», так как в двух фрагментах макроцикла содержат не двух-, а трехуглеродный мостик между гетероатомами азот и кислород (ср., например, *циклам* и *циклен*, являющиеся гомологами);
- *обзор литературы:* автору следовало бы изучить и включить в список использованной литературы коллективный труд авторов из России, активно и много лет работающих в области супрамолекулярной химии - И.С. Антипин, М.В. Алфимов, В.В. Арсланов и др. // *Успехи химии*, **2021**, 90(8), 895–1107;
- *там же:* на схемах синтетических реакций принято приводить выходы продуктов;
- *там же:* Рис. 15 – не указаны атомы водорода при атомах C(2) и C(19);
- *там же:* первый синтез биспирина К. Маннихом датируется 1930-м годом, а не 1935-м, как утверждает автор диссертации; также оппонент не согласен с автором в том, что координационная химия спартеина «достаточно мало изучена»;
- *там же:* описывая координационную химию биспидинов, автор, по-видимому, перепутал ссылки №№ 98 и 99;
- *раздел Практическая значимость:* оппонент не уверен, что методики синтеза кристаллов могут помочь для получения новых соединений; скорее, для выращивания кристаллов новых соединений – но в этом случае надо особо указать, в чем специфика авторской методики синтеза кристаллов?
- *эксперимент:* достаточно странным для оппонента выглядит разделение характеристик полученных органических соединений по методам исследования (отдельно ЯМР, отдельно масс-спектры и т.д.); что касается масс-спектров, то их точность не позволяет определить брутто-формулу

соединения – это можно сделать в совокупности с данными элементного анализа;

- *эксперимент*: при описании синтезов ни для одного из полученных комплексных соединений не приведены данные, подтверждающие их индивидуальность и чистоту; так же, как и в случае органики, методы исследования приведены отдельно от синтеза;
- *эксперимент*: для продуктов I-c и I-d расхождение по анализу на содержание углерода более 1 процента;
- *обсуждение полученных результатов*: структура продукта III в автореферате и диссертации изображена неверно – так как исходным в его синтезе является ацетоуксусный эфир (также изображенный ошибочно с метильной, а не с этильной группой), то в продукте III должен быть заместитель не “Et”, а “OEt” (это, кстати, можно постараться увидеть на Рис. 52); тогда также становится понятным возможность кислотного гидролиза и декарбоксилирования с выходом на продукт IV;
- *обсуждение полученных результатов*: Рис. 44 – с точки зрения написания механизмов реакций в органической химии изогнутая стрелка показывает перемещение электронной плотности, то есть, должна идти от места с избытком электронов к катиону; также механизм реакции Манниха, изображенный на этом рисунке, может быть записан альтернативно – сначала получение иминиевого катиона, а затем взаимодействие с енольной формой кетона;
- *обсуждение полученных результатов*: азакраун-эфир на базе биспидина, аналогичные соединению V, были получены в 2008 году;
- *обсуждение полученных результатов*: Рис. 50 – сомнительным выглядит выход двух фенильных колец из плоскости пиридинового цикла (то же и в автореферате); я бы предложил структуру, использующую только атомы кислорода;
- *обсуждение полученных результатов*: Рис. 52 малоинформативен;
- *редакторские и стилистические*: в целом, текст выглядит не очень хорошо «вычитанным», в ряде мест встречаются стилистические неточности, особенно, это касается разделов Научная новизна и Практическая значимость; «пентакоса» - «пентакоза», второй вариант корректный; масс-спектрометрия; Рис. 1, структура 5 – упущены 2 метиленовых фрагмента; «комплексообразовательная активность»; Рис. 14 – не указано, что такое «R»; Рис. 15, а – на рисунке показан не комплекс кобальта; Рис. 21, а – надо было указать, какой именно из изомерных спартеинов показан; непонятная фраза «Пиридиновый фрагмент находится в молекуле в арил-замещенном состоянии...» (стр. 69); ПЭТ – это *позитронная*, а не *протонная* эмиссионная томография.

Высказанные замечания и вопросы не снижают общую положительную оценку представленного научного исследования и не влияют на общее положительное впечатление от рецензируемой диссертационной работы.

**Заключение.** Рецензируемую научно-квалификационную работу можно квалифицировать как работу по решению задачи синтеза новых азакраун содержащих лигандов и комплексов на их основе и структурную характеристику полученных продуктов.

Представленное диссертационное исследование соответствует паспорту заявленной научной специальности 1.3.20 – «Кристаллография, физика кристаллов» (направления исследований 3.; 5.; 7.; 15.).

Диссертационная работа Кварталова В.Б. «Синтез и структурные характеристики кристаллических комплексных соединений *s*- и *d*-металлов с замещенными азакраун-эфирами» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор работы, Кварталов Владимир Борисович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.20 – «Кристаллография, физика кристаллов».

Отзыв составил:

Вацадзе Сергей Зурабович

Доктор химических наук, профессор

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), лаборатория супрамолекулярной химии (№2), заведующий лабораторией

Адрес:

Россия, 119991, г. Москва,

Ленинский пр., д. 47

Тел.: +7(903) 748-78-92

e-mail: [vatsadze@ioc.ac.ru](mailto:vatsadze@ioc.ac.ru)

Дата «05» июня 2023 г.

Подпись Вацадзе С.З. заверяю:

Зам. директора ИОХ РАН

д.х.н.

