

О Т З Ы В

**официального оппонента д.х.н., проф. Лыткина А.И. на
диссертационную работу Нетреба Евгения Евгеньевича
«Синтез, структура и свойства комплексных соединений с d и f-
металлами», представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия**

Работа посвящена установлению механизма синтеза и выявлению структурных особенностей комплексов различных металлов с представителем спиробициклоундеканового подкласса бициклических бисмочевин (ББМ) – спирокарбона.

Интерес к этому классу гетероциклических систем вызван широкими возможностями их использования в фармакологии в качестве лекарственных средств, в сельском хозяйстве как регуляторов роста, фитогормонов и других отраслях. Тем не менее современные исследования ББМ, как амбидентантных лигандов, не всегда учитывают особенности их структурных свойств и форм их координации с металлами. В этой связи разработка методологического подхода к синтезу комплексных соединений бициклических бисмочевин (КС ББМ), исследование их состава, строения и свойств является **актуальной задачей**. Для решения поставленной задачи предполагалось: разработать и реализовать на практике методики синтеза КС с S-, P-, f- металлами со спирокарбоном, методами электронной и ИК - спектроскопии, термогравиметрии, рентгеноструктурными и рентгенофазовыми методами исследованиями, С.Н.Н-элементного анализа, установить состав и строение, области термостабильности и способы координации спирокарбона в полученных комплексных соединениях как в кристаллическом состоянии, так и в водных растворах.

Диссертационная работа, изложенная на 251 странице машинописного текста, содержит 35 таблиц, 96 рисунков и состоит из следующих основных

разделов: введения, шести глав (обзора литературы, экспериментальной части методик исследования, результатов эксперимента и их обсуждения, основных результатов работы и выводов), списка цитируемой литературы, включающего 261 наименование. Приложение к работе на 87 страницах печатного текста включает 54 таблицы и 46 рисунков.

Во введении автор обосновывает актуальность работы и выбор объектов исследования, формулирует цели работы, показывает ее научную новизну и практическую значимость полученных результатов .

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы и состоит из четырех разделов, в которых рассмотрены литературные данные по методикам синтеза и модификации комплексов, их спектральным и термическим свойствам, структурные особенности комплексных соединений катионов с s-, p-, d-, f- металлов с мочевиной и ее производными (соединения замещенных мочевины, циклических бисмочевин, спирокарбона и его комплексов). Дан анализ литературных данных по известным способам синтеза комплексных соединений бициклических бисмочевин и их производных, приводятся данные по синтезу спирокарбона и его комплексных соединений. В конце обзора литературы сформулированы основные итоги развития химии комплексных соединений мочевины и ее производных, способы их координации для различных металлов. Вместе с тем выявлено, что на основе спирокарбона получено очень ограниченное число координационных соединений (в отличии от мочевины и ее производных) причем комплексы не охарактеризованы современными методами исследования и анализа, отсутствует информация о структуре и фазовых характеристиках полученных соединений. Сам по себе материал главы интересен и способствует пониманию актуальности поставленной задачи в выборе объектов исследования.

Обзор литературы очень лаконичен, а объем этого раздела (24 страницы текста) составляет менее 20% общего объема работы. Количество

ссылок на публикации не обоснованно много для такого малого объема обзора литературы. Не имеет смысла приводит такой перечень ссылок (47-102) для одного, хотя и очень важного факта, как «координирование мочевины происходит через атомы кислорода,... и через атомы азота» стр.14. Достаточно было привести ссылки на последние по времени работы. Как положительный момент, следует отметить достаточное количество ссылок, относящихся преимущественно к работам после 2000 года. В качестве замечаний по этому разделу работы следует отметить невысокую информативность обзора литературы для последующих обсуждений. Обзор литературы воспринимается как некая историческая справка.

Во второй главе диссертации описываются объекты и методы исследования, приводятся аналитические характеристики исходных веществ и реагентов, методики очистки используемых в работе исходных веществ и растворителей, описаны методики синтеза спирокарбона и его соединений с p-, d-, f- элементами, очистка, определения состава и идентификация полученных объектов исследования. Кратко рассмотрены используемые в работе физико-химические методы исследования: электронная спектроскопия поглощения и диффузионного отражения, элементный, термогравиметрический, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы и ИК- спектроскопия. Здесь хотелось бы видеть краткие метрологические характеристики используемых методов.

Большое внимание уделено препаративной части работы: приведен список реактивов и растворителей, степень их чистоты и методы очистки. Следует отметить тщательность проведения эксперимента по синтезу и исследованию полученных комплексов.

В третьей главе показаны результаты синтеза и анализа спирокарбона и его солей: моногидрата, моонитрата, монохлорида и тетраодотеллурата. Полученные соединения были охарактеризованы методами термогравиметрического, рентгеноструктурного анализов и инфракрасной

спектроскопии. Синтез координационных соединений р-металлов со спирокарбоном не дал ожидаемых результатов и привел к получению ранее не описанного в литературе моногидрата спирокарбона. Полученное соединение также охарактеризовано различными физико-химическими методами. Здесь же дано качественное логичное объяснение невозможности синтеза комплексных соединений s- и р- элементов со спирокарбоном.

В четвертой главе представлены результаты синтеза и анализа комплексных соединений d-металлов (нитраты- Sc, Mn(II), Co(II), Cu(II), Cd и ZnCl₂ , La и Y) с спирокарбоном. Дана попытка обоснование выбора ряда металлов. В данном случае фраза «ввиду их доступности ...» не может служить причиной выбора. Представлены результаты синтеза и физико-химических исследований. Показано, что La и Y образуют биядерные комплексы, а среди металлополимерных комплексов исследуемого ряда комплексы с Co(II) и Cu(II) не сохраняют геометрию координационного полиэдра, а гидратируются с повышением дентатности до шести.

В пятой главе приводятся данные результатов синтеза и анализа комплексных соединений спирокарбона с солями ряда лантаноидов цериевой и итриевой групп. Полученные комплексы охарактеризованы методами электронной спектроскопии и рентгеноспектральными методами. Установлена геометрия ряда синтезированных комплексов. Характерно, что почти во всех комплексах в координационную сферу входят координированные молекулы воды.

В шестой главе на основании полученных данных приведены некоторые закономерности, выявленные при изучении комплексов d и f элементов. Выявлено, что для d- металлов характерно образование с спирокарбоном металлополимеров, для f- биядерных комплексов, где критерием формирования типа комплексов является эффективный ионный радиус металла- комплексообразователя. Приводится численная величина этого критерия. Для биядерных комплексов лантаноидов наблюдается

нарушение монотонности изменения периодичности свойств на атоме гадолиния, что еще раз подтвердило известный факт о наличие «гадолиниевого излома» в ряду лантаноидов на примере изучения таких свойств, как длина связей, объем элементарной ячейки и т.д. Важным моментом в работе явилось изучение каталитической активности синтезированных комплексов 3d-элементов. Оказалось, что только металлокомплекс Co(II) в среде ацетонитрила проявил каталитическую активность при окислении кумола молекулярным кислородом при повышенных температурах.

Как пример утилитарного использования комплексных соединений, в главе приводятся результаты исследования биологической активности (росторегулирование) комплексных соединений 3d- металлов.

Работа Нетреба Е.Е. тщательно выполнена, получен большой массив данных с использованием сложных физико-химические методов исследования и расчетов параметров, сопровождается обстоятельным обсуждением экспериментальных данных. Сама диссертация выстроена логично, последовательно, информативно в начале каждой главы описано ее основное содержание, а в конце сформулированы выводы, обосновывающие дальнейшие этапы исследования.

Автореферат достаточно полно передает содержание диссертации. Следует отметить значительное число публикаций в том числе и в журналах, соответствующих списку ВАК РФ, и выступлений на конференциях различного уровня.

Выводы, сделанные по основным итогам работы отражают ее содержание и сомнения не вызывают.

Вместе с тем имеется ряд замечаний по данной работе:

1. Приведенный в работе критерий образования различных форм комплексов – эффективный ионный радиус может быть таковым только в случае сравнения

комплексов с одинаковым координационным числом. Какие координационные числа имелись для различных форм комплексов?

2. Чем объяснить, что при прочих равных условиях синтеза, только металлокомплекс Со обладает каталитической активностью в отличие от таковых с Mn, Zn, Cu?
3. Чем вызвано присутствие в ряду солей тетройодотеллурата после логичного ряда гидрат- нитрат – хлорид -?

В работе имеется ряд неудачных выражений, опечаток и орфографических ошибок.

Отмеченные замечания не носят принципиального характера, так как не затрагивают основ исследования.

Диссертация Нетреба Е.Е. «Синтез, структура и свойства комплексных соединений спирокарбона с d- и f- металлами», как научно-квалификационная работа заслуживает положительной оценки и соответствует критериям, установленным п.9 «Положения и порядке присуждения ученых степеней ВАК Российской Федерации», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. В работе содержится решение задачи установления механизмов синтеза, состава и строения синтезированных комплексных соединений, спектральных, рентгенофазовых и термических свойств комплексов различных семейств химических элементов со спирокарбоном, имеющее существенное значение для неорганической химии

(п.5»Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений, неорганические наноструктурированные», п.7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 02.00.01–Неорганическая химия)

Нетреба Евгений Евгеньевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия. Автореферат и опубликованные работы в достаточной степени отражают основное содержание диссертации.

Доктор химических наук, профессор



Лыткин А.И.

Ивановский государственный химико-

технологический университет, каф. аналитической химии

153012 г.Иваново, Шереметьевский проспект д.7 тел.89065123031

E-mail: alytk@mail.ru

