

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Нетребы Евгения Евгеньевича «Синтез, структура и свойства комплексных соединений спирокарбона с d- и f-металлами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа Нетребы Е.Е. выполнена в Таврическом национальном университете им. В.И. Вернадского и относится к важному направлению современной неорганической химии – координационной химии бициклических бисмочевин. Следует отметить, что сами бициклические бисмочевины активно используются в качестве лекарственных средств, молекулярных капсул, стабилизаторов полимеров, аппретирующих и огнестойких материалов, росторегуляторов и фитогормонов. Вместе с тем, их координационное поведение изучено достаточно слабо. Соответственно, разработка автором методологии синтеза координационных соединений бициклических бисмочевин, изучение их свойств, состава и строения являются, несомненно, значимыми задачами. В качестве конкретного объекта диссертационного исследования был избран спирокарбон (4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион).

Спирокарбон вызывает интерес у исследователей различных сфер благодаря наличию ряда ценных биологических свойств: низкой токсичности ( $LD_{50}=3000$  мг/кг), мембранотропности, кумулятивности лейкозными клетками линий L1210 мышей и СЕМ–Т4 человека. Доказано, что он влияет на физико-химические и функциональные свойства гемоглобина, а также на состояние антиоксидантной системы регулирования внутриклеточных процессов. В сельскохозяйственной практике спирокарбон способствует повышению количества белка и снижению крахмалистости в зернах овса и ячменя, стимулирует каллюсообразование у ряда редких растений, а также рост и развитие шерсти у овец. В тоже время, его комплексные соединения изучены поверхностно и фрагментарно, практически отсутствуют их рентгеноструктурные характеристики. Таким образом, актуальность диссертационной работы Нетребы Е.Е., цель которой синтез и выявление структурных особенностей комплексов различных металлов с представителем спирибициклоундеканового подкласса бициклических бисмочевин – спирокарбоном, сомнений не вызывает.

Диссертация скомпонована традиционно и состоит из введения и шести глав, включая литературный обзор. В конце каждой главы и работы в целом содержатся обстоятельные выводы. Диссертационная работа изложена на 251 странице печатного текста, содержит 96 рисунков, 35 таблиц и приложение на 87 страницах. Прочитрован 261 литературный источник, что свидетельствует о

хорошем знакомстве диссертанта с научной периодикой по теме исследования. В частности, в литературном обзоре (глава 1) подробно рассмотрены комплексы мочевины, а также 1,1-*N,N*-диалкилмочевин, 1,3-*N,N*-диалкилмочевин (1,3-диметилмочевины, 1,1-диметилкарбамида, 1,3-диэтилмочевины) и циклических мочевинов (2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан-3,7-диона (мебикара), 2,6-диэтил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан-3,7-диона (альбикара), 2,4,6,8-тетраэтил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан-3,7-диона (бикарэта)) с s-, p-, d-, f-металлами.

Проведенный автором анализ литературы выявил отсутствие общего метода синтеза комплексов мочевины, при этом попытки их получения в водной среде приводят к формированию аморфных соединений, либо к отсутствию реакции. Автором разработан универсальный «метод малорастворимого лиганда», заключающийся в проведении реакций комплексообразования в мягких условиях в неводном растворителе, где растворима соль металла, а лиганд практически нерастворим. Удачной средой оказался ацетон благодаря близости его донорного числа к донорному числу воды, летучести и низкой стоимости. Предложенный метод обеспечивает удобный визуальный контроль хода реакции, хорошие химические выходы и оптимальные условия для формирования кристаллической фазы.

Вторая глава диссертации представляет собой экспериментальную часть работы и содержит методики синтеза спирокарбона и его соединений, а также описывает использованные в работе методы инструментального анализа, материалы и оборудование.

В третьей главе диссертации рассмотрены эксперименты по получению координационных соединений ряда s- и p-элементов, не приведшие, однако, к ожидаемым результатам. Основным продуктом оказались неизвестные ранее моногидрат спирокарбона –  $C_{11}H_{20}N_4O_2 \cdot H_2O$ , а также кристаллические соли  $C_{11}H_{20}N_4O_2 \cdot HCl$ ,  $C_{11}H_{20}N_4O_2 \cdot HNO_3$  и сольват с ацетоном  $(C_{11}H_{21}N_4O_2^+)_2TeI_4^{2-} \cdot (CH_3)_2CO$ . В тоже время, в пятой и шестой главах представлены успешные результаты в области синтеза комплексов спирокарбона с рядом d- и f-металлов. Исследования комплексообразования d-металлов проведены для систем  $M(NO_3)_x \cdot nH_2O$  или  $MCl_x - Sk \cdot H_2O - (CH_3)_2CO$  (где Sk – спирокарбон). Из металлов выбраны преимущественно 3d-металлы(II), как наиболее доступные Mn, Co, Cu, Zn; Sc – как имеющий высокую комплексообразующую способность. Показано, что в водном растворе происходит гидратация пятикоординированных кобальта(II) и меди(II) в шестикоординированное состояние без сохранения геометрии координационного полиэдра, а комплекс марганца сохраняет исходный тип координации.

Исследования комплексообразования f-металлов проведены для систем  $M(NO_3)_3 \cdot nH_2O - Sk \cdot H_2O - (CH_3)_2CO$ , из лантанидов(III) выбраны Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu по соображениям доступности и хорошей растворимости их нитратов в ацетоне, а также потому, что они являются типичными комплексообразователями за счет вакантных d- и f-орбиталей. Полученные соединения сведены в две изоструктурные подгруппы: 1) подгруппу празеодима – это биядерные комплексы состава  $[LnSk(H_2O)_3(NO_3)_2]_2(NO_3)_2$  – Pr(III), Nd(III) и Gd(III); 2) подгруппу самария – это биядерные комплексы состава  $[LnSk(H_2O)(NO_3)_3]_2$  – Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III) и Lu(III).

В шестой главе диссертации суммированы закономерности процессов комплексообразования спирокарбона и фундаментальные свойства его координационных соединений. Установлено, что природа центрального иона определяет тип формируемого комплекса: для p-элементов характерно образование солей, для d-металлов – координационных металлополимеров, для f-металлов – биядерных комплексов. Причиной этого в случае комплексов d- и f-металлов является эффективный ионный радиус металлов, причем предельное значение примерно равно 103 пм. Если ион металла имеет меньшее значение радиуса, то образуется координационный металлополимер, большее – биядерный комплекс.

В целом, диссертантом получен ряд новых интересных результатов, обеспечивающих научную новизну работы:

- существенно усовершенствована методика синтеза спирокарбона, позволяющая достичь до 96% химического выхода;
- впервые получен и структурно охарактеризован моногидрат спирокарбона;
- на основе спирокарбона синтезировано двадцать новых металлокомплексов (Sc, Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn), нитратов PЗЭ(III) (Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) и Cd(II), а также три новые соли спирокарбона, создана внушительная библиотека их рентгеноструктурных параметров;
- установлено, что спирокарбон с большинством d-металлов образует комплексные металлополимеры, с f-металлами – биядерные комплексы, критерием типа образующегося комплекса является эффективный ионный радиус центрального атома;
- для биядерных комплексов лантанидов выявлен тетрад-эффект, выражающийся в гадолиниевом изломе, из-за чего многие кристаллографические параметры для комплекса гадолиния выпадают из монотонности изменения периодических свойств в ряду лантаноидов;

- показано, что комплексные соединения лантаноидов устойчивы в водных растворах, геометрия координационных полиэдров сохраняется, в то время как комплексы Co(II) и Cu(II) неустойчивы и претерпевают гидратацию с изменением геометрии координационного полиэдра.

Практическая значимость диссертационного исследования Нетребы Е.Е. заключается в выявлении каталитической активности координационного металлополимера Co(II) в жидкофазной реакции окисления кумола молекулярным кислородом в среде ацетонитрила и его превосходства в активности над известным аналоговым катализатором NHPI (*N*-гидроксифталиимид). Кроме того, обнаружена биологическая активность ряда комплексов спирокарбона. Так, показано их выраженное ростостимулирующее действие на однодольные растения, а также индукция ими ризогенеза у фасоли.

Несомненную достоверность научным результатам диссертационной работы обеспечивает широкое привлечение современных методов инструментального анализа: инфракрасной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, рентгенофазового анализа, электронной спектроскопии поглощения, термогравиметрического анализа, электронной спектроскопии диффузного отражения.

Необходимо отметить высокую степень опубликования результатов исследования – по теме диссертации имеется 28 работ, из них 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Работа также прошла солидную апробацию – ее результаты докладывались на престижных научных конференциях.

По работе имеется несколько замечаний:

1) в сравнительном плане, по крайней мере, в ряде экспериментов, следовало привлечь в качестве лигандов, помимо спирокарбона, иные бициклические бисмочевины, например, мебикар;

2) стоило расширить методологию синтеза комплексных соединений d- и f-металлов со спирокарбоном путем варьирования условий проведения реакций комплексообразования, в частности, рН среды, природы растворителя, температуры;

3) для комплексов лантаноидов не измерены некоторые полезные дополнительные спектроскопические параметры – не определены коэффициенты экстинкции, не рассчитаны силы осцилляторов «сверхчувствительных» переходов ионов лантаноидов, не изучены люминесцентно-спектральные свойства;

4) в работе широко используется один из ведущих аналитических методов современной химии – метод РСА. Однако нет примеров использования другого ведущего метода – ЯМР, особенно полезного в химии растворов. Представляется,

что привлечению его к исследованию ряда синтезированных автором металлокомплексов, например с Zn(II), могло дать новую значимую информацию;

5) существенно большее внимание следовало уделить каталитическим свойствам новых комплексных соединений, тем более что успешный пример в работе имеется;

6) в главе 5, в отличие от других глав, почему-то отсутствует внутренняя классификация по разделам.

Отмеченные замечания имеют технический характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Нетребы Е.Е., которая выполнена на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне. Диссертация и ее автореферат написаны хорошим научным языком и оформлены в соответствии с правилами ВАК. Автореферат диссертации отражает ее основное содержание. Полученный автором большой экспериментальный материал не вызывает сомнения, изложен последовательно, информативно иллюстрирован и в полной мере подтверждает сделанные выводы.

Считаю, что диссертационная работа Нетребы Евгения Евгеньевича на тему «Синтез, структура и свойства комплексных соединений спирокарбона с d- и f-металлами», соответствует как паспорту научной специальности 02.00.01 – неорганическая химия, так и требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 № 842, а ее автор безусловно заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой химии  
федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего профессионального  
образования «Рязанский государственный  
университет имени С.А. Есенина»

К.Н. Гаврилов

390000, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46  
+7-491-228-05-80, [k.gavrilov@rsu.edu.ru](mailto:k.gavrilov@rsu.edu.ru)

«21» октября 2014 г.

Подпись заведующего кафедрой химии ФГБОУ ВПО «Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина», доктора химических наук, профессора Гаврилова Константина Николаевича заверяю:

