

УТВЕРЖДАЮ

ВРИО директора  
ФГБУН Институт общей  
и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН  
академик

  
В.М. Новоторцев

«24» октября 2014 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН на диссертационную работу 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 Евгения Евгеньевича представляет собой исследование в области неорганической химии, связанное с решением одной из фундаментальных задач по установлению структур координационных соединений с биологически активной лигандной системой – 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом («спирокарбоном»).

Одним из важнейших направлений развития координационной химии биологически активных веществ является исследование их комплексообразующих свойств в реакциях с солями металлов различных электронных семейств, а также выявление их структурных особенностей. Разработка научного подхода к синтезу комплексов амбидентатных биологически активных лигандных систем в неводных средах и однозначное установление структуры полученных соединений методом рентгеноструктурного анализа вносят существенный вклад в развитие этого направления.

Интерес к бициклическим бисмочевинам в химии гетероциклических соединений связан с широкими возможностями их использования в фармацевтической промышленности, сельском хозяйстве, оптической электронике и других отраслях химии и биологии. Вместе с тем, достоверная информация о комплексообразующих свойствах бициклических бисмочевин отсутствует в координационной химии. В связи с этим синтез, исследование строения и свойств комплексов металлов на основе бициклических бисмочевин является важной задачей. Таким образом **актуальность** диссертационной работы Нетребы Е.Е. не вызывает сомнений.

**Научная значимость** диссертационного исследования для развития неорганической химии заключается в установлении влияния электронной природы металла-комплексообразователя на строение координационных соединений. Дано объяснение специфики координации 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона к различным металлам, в зависимости от их положения в Периодической системе химических элементов и эффективного ионного радиуса. Обнаружено появление нарушения вторичной периодичности у комплексов лантанидов.

Результаты работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Южном федеральном университете, Кубанском государственном университете, Воронежском государственном университете, Рязанском государственном университете имени С.А. Есенина, Ивановском государственном химико-технологическом университете.

**Практическая значимость** диссертационной работы заключается в том, что разработана методика синтеза координационных соединений в неводной среде, позволяющая получать комплексы в кристаллическом состоянии, пригодные для РСтА. Впервые синтезированы и изучены систематиче-



ские серии координационных соединений на основе бициклической бисмочевины – 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона. Исследована биоактивность координационных соединений Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) в качестве стимуляторов роста и развития однодольных растений; координационное соединение Mn(II) – индуктор ризогенеза двудольных растений; металлокомплекс Co(II) – катализатор жидкофазного окисления алкиларенов молекулярным кислородом до вторичных спиртов.

Все основные результаты диссертационной работы, несомненно, отличаются **научной новизной**.

**Структура диссертационной работы.** Диссертационная работа Нетребы Е.Е., выполненная в Таврическом национальном университете, имени В.И. Вернадского, по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она изложена на 251 странице машинописного текста и содержит 142 рисунка, 89 таблиц, и состоит из введения, шести глав, выводов, приложений и списка литературы, содержащего 261 наименование.

Во **введении** автор аргументировано определяет цель и задачи исследования, формулирует положения по актуальности, научной новизне и практической значимости работы.

**В первой главе** представлен анализ научной литературы, посвященной координационным соединениям мочевины, замещенных уреидов, а также циклоуреидов. Материал систематизирован по электронным семействам химических элементов (s-, p-, d-, f-металлы). Детально рассмотрены структуры известных к настоящему моменту координационных соединений. С учётом литературных данных диссертантом показано логика выбора оптимального метода синтеза комплексов 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона: обсуждены закономерности комплексообразования в неводных средах в рамках теории ЖМКО Пирсона, предложено использование методики растворимости малорастворимого лиганда, позволяющей получить кристаллические координационные

соединения в мягких условиях с большими выходами. На основании литературного обзора осуществлена грамотная постановка цели и задач диссертационной работы.

**Во второй** главе описаны методики синтеза 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона и его солей, комплексов, а также использованных физико-химических методов исследования. Приводятся методики биологических и каталитических исследований полученных комплексов.

**В третьей** главе изложены сведения об усовершенствованной методике синтеза исследуемой лигандной системы. Структурно охарактеризованы полученный моногидрат 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона и его соли. Рассматриваются попытки синтеза координационных соединений s- и p-металлов. Объясняется невозможность синтеза ожидаемых соединений в водных и водно-ацетоновых средах. Приведены экспериментальные результаты данных элементного анализ, инфракрасной спектроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов полученных соединений.

**Четвертая глава** посвящена комплексам 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона с d-металлами (Sc, Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn, Cd, Y, La). Автором синтезированы новые координационные полимеры (Sc, Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn, Cd) и биядерные комплексы (Y, La). Полученные вещества описаны с помощью элементного анализ, термогравиметрического анализа, инфракрасной спектроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов. Для окрашенных комплексов (Mn(II), Co(II), Cu(II)) получены данные электронной спектроскопий поглощения растворов и электронной спектроскопии диффузного отражения порошков. Доказывается потеря геометрии координационных полиэдров металлов вследствие гидратации в водном растворе.

Методом РСА однозначно установлено, что 4,4,10,10-тетраметил-



1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион является бидентатным лигандом с хелатирующей и мостиковой функцией, и благодаря особенностям своего строения, может формировать координационные полимеры.

**В пятой главе** описаны полученные комплексы 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона и лантанидов (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Все вещества проанализированы с помощью элементного анализ, термогравиметрического анализа, ИКС, РСА и РФА. Для окрашенных комплексов также получены данные электронной спектроскопии поглощения растворов и электронной спектроскопии диффузного отражения порошков. Доказано, что геометрия координационных полиэдров металлов сохраняется в водном растворе и соответствует твердому состоянию.

**В шестой главе** автор проводит анализ полученных кристаллографических данных комплексов спирокарбона. Показывается влияние природы металла-комплексобразователя на формирование типа получаемого комплекса. Так, показано, что большинство ионов d-металлов (Sc, Mn(II), Co(II), Cu(II), Cd, Zn) формируют со спирокарбоном комплексные металлополимеры, а f-металлы – центросимметричные биядерные комплексы. Для выяснения этого автор анализирует связь размера ионов с типом формируемого соединения. Указывается, что критерием формирования является эффективный ионный радиус атома – комплексобразователя, граничное значение 103 пм, если ион металла имеет большее значение, то формируется биядерный комплекс, меньшее значение – координационный металлополимер. Установлено, что синтезу комплексов р-металлов в неводной среде при прямом взаимодействии лигандной системы и неорганической соли, мешает гидролиз. Проведён графический анализ зависимостей расстояний Ln...Ln, длин связей Ln←O(2)=C, объемов элементарных ячеек, длин связей Ln←OH<sub>2</sub> в комплексах лантанидов от их эффективных ионных радиусов. Анализ выявил наличие вторичной периодичности, выражающейся в гадолиниевом изломе.

Продемонстрирована каталитическая активность координационного полимера  $\text{Co(II)}$  в жидкофазной реакции окисления кумола молекулярным кислородом в среде ацетонитрила, и показано его превосходство по активности по сравнению с применяемым катализатором NHPI (N-гидроксифталимид).

**Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы** Нетребы Е.Е. не вызывают сомнений. Они подтверждается системным подходом автора к разработке методик получения координационных соединений и изучению их свойств с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме, а также согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **замечания**:

1. В тексте диссертационной работы и автореферата автор повсеместно использует не вполне корректные термины: «координирование», «координационный металлополимер» и т.п. В дальнейшем, вместо указанных следует использовать общепринятые в координационной химии термины – «координация» и «координационный полимер».

2. Неудачным является введённое автором для 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона наименование «спирокарбон».

3. В тексте диссертационной работы отсутствует ссылка на работу, обозначенную в списке литературы номером [18].

4. В литературном обзоре автор для каждого обсуждаемого им соединения приводит параметры элементарной ячейки и другую кристаллографическую информацию, которая не несёт функциональной нагрузки.

5. Кристаллографические параметры, приводимые автором в третьей,



четвёртой и пятой главах, посвящённых обсуждению полученных результатов, в значительной степени дублируются в таблице В1 (приложение В).

6. Соотношения реагентов при синтезе комплексных соединений по схемам (2.3) и (2.4) (стр. 38–39 диссертации) не всегда согласуются с навесками, указанными в таблицах 2.1 и 2.2.

7. Автором показана невозможность получения координационных соединений 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диола с r-металлами в среде ацетона при прямом взаимодействии лигандной системы и неорганической соли (вывод 2). Предпринимались ли попытки замены ацетона на другой растворитель? Была ли исследована возможность получения искомым комплексом лигандным обменом?

Указанные замечания являются частными и не снижают общую положительную оценку диссертации.

**Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней.** Диссертация Нетребы Е.Е. является законченным фундаментальным научным трудом и вносит значительный вклад в изучение координационных соединений, как 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диола, так и бициклических бисмочевин в целом. Диссертация хорошо написана и аккуратно оформлена. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Проведённое исследование соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах 3. Химическая связь и строение неорганических соединений; 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений; 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. 8. Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растениях и живых организмах, с

участием объектов исследования неорганической химии.

По материалам диссертации опубликовано 28 печатных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа Нетребы Евгения Евгеньевича «Синтез, структура и свойства комплексных соединений спирокарбона с d- и f-металлами» по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв о диссертации обсужден и одобрен на заседании секции ученого совета ИОНХ РАН «Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов» (протокол № 5 от 23 октября 2014 г.).

Д.х.н., профессор,  
заместитель директора  
ФГБУН Института общей и неорганической  
химии им. Н.С. Курнакова РАН

 А.А. Сидоров

К.х.н., старший научный сотрудник  
ФГБУН Института общей и неорганической  
химии им. Н.С. Курнакова РАН

  
Н.В. Гоголева

Подпись руки тов. Сидорова А.А. Гоголевой Н.В.  
УДОСТОВЕРЯЮ  
тов. канцелярией ИОНХ РАН

