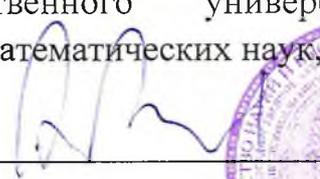


УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной и инновационной
деятельности Национального
исследовательского Томского
государственного университета, доктор
физико-математических наук, профессор


А. Б. Ворожцов

« 28 » мая 2019 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Лесникова Максима Кирилловича «Синтез, структура и свойства комплексов *s*- и *3d*-металлов с барбитуровыми кислотами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Актуальность избранной темы состоит в том, что исследование взаимосвязи синтез–состав–структура–свойство является методологией исследования в неорганической химии. Такие исследования имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Это показано в данной диссертационной работе, посвященной исследованию систем, содержащих барбитуровую (H_2BA), 2-тиобарбитуровую (H_2TBA), 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровую ($HDETBA$) кислоты и ионы металлов *s*-, *d*-элементов. В работе обоснован выбор объектов исследования. Сами лиганды – отдельные барбитуровые и тиобарбитуровые кислоты обладают анестезионными, седативными, антиконвульсионными, антимикробными, антигрибковыми и др. свойствами. Комплексные соединения с указанными лигандами и их производными могут проявлять антибактериальную и антираковую активность, магнитные, оптические и люминесцентные свойства, а также использоваться в химическом анализе и органическом синтезе.

Целью диссертационной работы является установление закономерностей синтеза комплексных соединений в указанных системах в зависимости от условий (рН, температуры, времени кристаллизации и др.), изучение состава, структуры и физико-химических свойств полученных комплексов; выявление закономерности влияния природы донорных атомов и заместителей лигандов на строение образующихся комплексов, как на молекулярном, так и супрамолекулярном уровнях.

Научная новизна результатов, полученных Лесниковым М. К. в рамках диссертационной работы, не вызывает сомнения. Автором получены шестнадцать новых комплексов, образованных анионами барбитуровой и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислот с ионами *s*- и *3d*-металлов; определены их состав, молекулярная структура, термические и спектроскопические характеристики; установлены ранее неизвестные способы координации лигандов; определены координационные числа комплексообразователей и природа связанных с ними донорных атомов лигандов (O,N,S) в комплексах; проанализированы упаковка, конформационные состояния органических лигандов, образование сеток водородных связей и супрамолекулярных фрагментов в соединениях, наличие π - π -взаимодействий между лигандами.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что созданные методики синтеза и полученные данные о молекулярном и надмолекулярном строении, термических и спектроскопических свойствах комплексных соединений металлов с барбитуровой и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислотами вносят вклад в неорганическую, координационную химию, а установленные способы координации лигандов к комплексообразователю, полученные рентгенограммы и ИК спектры новых соединений позволят их использовать для прогнозов о строении неизученных соединений и идентификации синтезированных соединений (кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк структурных данных).

Полученный теоретический и экспериментальный материал может быть рекомендован для использования в решении научных и прикладных задач неорганической химии в вузах России и в научно-исследовательских организациях.

Структура и содержание работы

Основные положения диссертационной работы изложены на 160 страницах текста, проиллюстрированы 121 рисунками и 28 таблицами. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы из 124 наименований и приложения. Имеется также список обозначений и сокращений. Результаты работы представлены в 15 работах, в том числе в 9 статьях, входящих в международную базу научного цитирования Web of Science (из них 4 опубликованы в российских журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 5 – в зарубежных рецензируемых изданиях), а также в 6 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях.

В первой главе автором приведен подробный литературный обзор по свойствам используемых в работе лигандов – прежде всего рассмотрены межмолекулярные взаимодействия в их кристаллах, взаимодействия

интенсивности в ИК спектрах тиобарбитуратных комплексов металлов судить об участии в координации донорных атомов S и O.

В первой главе также проанализированы данные (особенно структурные) о барбитуратных, 2-тиобарбитуратных и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратных комплексах металлов, в литературе они немногочисленны. Охарактеризованы 5 барбитуратных комплексов *d*-металлов, из которых 4 содержат анион НВА⁻ (например, в [Cu(H₂O)₃(НВА)₂]), по данным РСА у иона меди(II) двумя атомами O от двух барбитурат-ионов и тремя атомами O от трех молекул воды создается окружение в форме искаженной квадратной пирамиды, в структуре полиэдры CuO₅ образуют слой, связанные друг с другом ВС N–H··O и O–H··O через ионы НВА⁻; описан один комплекс с координированным лигандом ВА²⁻ ([Pd(en)(μ₂-ВА–С,N)]₂ · 4H₂O). Описаны еще комплексы *d*-металлов с внешнесферными анионами НВА⁻ (в этом случае во внутренней сфере находится другой лиганд, более прочно связанный с комплексообразователем), например, [Co(Phen)₂(H₂O)₂](НВА)₂ · 2H₂O, где Phen – 1,10-фенантролин, в структуре соединения межмолекулярные ВС N–H··O, O–H··O и C–H··O образуют сеть, ВС N–H··O объединяют ионы НВА⁻ в бесконечную цепь, основанную на супрамолекулярном мотиве R₂²(8), ион НВА⁻ связан ВС с молекулами воды, между ионами НВА⁻ и Phen есть π-π-взаимодействие.

Комплексы барбитуровой кислоты с ионами *s*-металлов содержат ионы НВА⁻ и барбитуровую кислоту H₂ВА («солевые со-кристаллы»). Структурно охарактеризованы соли ионов натрия, калия, рубидия (например, NaНВА · H₂ВА · 2H₂O, [M(H₂ВА)(H₂O)₂]Br, где M = K, Na, Rb), комплекс CaCl₂ · 5H₂O · H₂ВА.

С анионом тиобарбитуровой кислоты НТВА⁻ синтезированы и охарактеризованы изоструктурные комплексы состава [M(H₂O)₂(НТВА)₂]_n (M²⁺ = Fe, Co, Ni, Cd). Соединения [M(H₂O)₂(μ₂-НТВА–O,S)₂]_n состоят из полимерной цепи октаэдров MO₄S₂. В соединении [Au₆(μ₂-НТВА–N,S,S)₆] обнаружено π-π-взаимодействие ионов НТВА⁻.

Химия HDETBA и её комплексов мало изучена, в литературе описаны структуры 11 комплексов 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты с металлами. В кристалле [MDETBA]_n, где M = Li⁺, Na⁺, каждый катион M⁺ связан с четырьмя ионами DETBA⁻, причем с тремя из них через атомы O и одним через атом S с образованием тетраэдра. Тетраэдры связаны в пары общим ребром, составленным из атомов кислорода. Эти пары объединены между собой мостиковыми лигандами μ₄-DETBA–O,O,O',S и каждый из них связан с тремя парами тетраэдров. Это приводит к образованию

бесконечного слоя. В структуре отсутствуют межмолекулярные ВС и π - π -взаимодействие. Получены также и охарактеризованы изоструктурные комплексы состава $[MDETBA]_n$, где $M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+$. Синтезированы и охарактеризованы два изоструктурных соединения состава $[M(H_2O)_2(DETBA)_2]_n$, где $M^{2+} = Sr^{2+}, Ca^{2+}$, и соединение $[AgDETBA]_n$, в структуре которого отсутствуют межмолекулярные ВС, образуются две слабых внутримолекулярных ВС C–H...O, есть π - π -взаимодействие между ионами $DETBA^-$. В литературе сообщается, что ион $DETBA^-$ в координационных соединениях может существовать в двух различных конформационных состояниях: конформер «А» с меньшим значением торсионного угла C8–C7–C9–C10 ($\sim 0...12^\circ$) и конформер «В» с большим значением этого угла ($\sim 150^\circ$).

Во второй главе описаны используемые экспериментальные методы исследования: РСА монокристаллов и порошков, РФА, ИК-спектроскопия, элементный анализ С, Н, N, S; термический анализ, СДО – спектры диффузного отражения, фотолюминесценция, топологический анализ структуры комплексов, анализ межмолекулярных взаимодействий. В этой главе автор приводит подробное описание синтезов соединений из водных растворов, предварительно обосновав его. Оптимальным для синтеза комплексов металлов с анионом HBA^- барбитуровой кислоты является интервал рН 6–9, так как, согласно диаграмме выхода частиц кислоты, в этом интервале рН доминирует анион HBA^- , при более высоких рН возможна координация аниона BA^{2-} , что наблюдается при синтезе комплекса $[Cu(Viry-N,N')_2(BA-N)] \cdot 7H_2O$ (**X**) (рН ~ 10). Автором получено 10 комплексов металлов с барбитуровой кислотой – 4 координационных полимера ионов Li^+, K^+, Cs^+, Ba^{2+} ; два координационных полимера и один мономерный комплекс кобальта(II). Из трех синтезированных смешанолигандных комплекса меди(II) у комплекса $[Cu_2(Viry-N,N')_2(H_2O)_2(\mu_2-OH)_2](HBA)_2 \cdot 2H_2O$ (**VIII**) анионы барбитуровой кислоты находятся во внешней сфере, поскольку внутренняя занята лигандами (молекулы $Viry$), образующими более прочные комплексы с ионом меди(II). В комплексе $[Cu(Viry-N,N')(H_2O)(HBA-O)Cl] \cdot 2H_2O$ (**IX**) анион HBA^- входит во внутреннюю сферу.

При планировании условий синтеза комплексов металлов с $HDETBA$ учитывалось, что 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота в воде диссоциирует только по первой ступени ($pK_a = 2.78$), и в соответствии с диаграммой выхода частиц $HDETBA$ наибольшая концентрация ионов $DETBA^-$ наблюдается при рН > 4 . Синтезировано 6 комплексов $DETBA^-$ (два из них внешнесферные – **XIV, XV**) с двухвалентными ионами марганца, кобальта и никеля.

В третьей главе проведено обсуждение полученных в работе результатов. Результаты проведенного исследования свидетельствуют о богатом разнообразии молекулярной и супрамолекулярной структур комплексов металлов с анионами барбитуровых кислот. Параметры эксперимента и результаты уточнения структур синтезированных комплексов в работе представлены в таблицах; в тексте указаны: составляющие независимой части элементарной ячейки, терминальные и мостиковые лиганды, полимерные цепи вдоль определенных направлений, водородные связи (ВС) с участием определенных ионов и молекул, образуемые ВС каркасы, супрамолекулярные мотивы и т. д. В анализе структур указывается на стабилизацию структуры π - π -взаимодействием между ионами HBA^- , в графических формулах анионов барбитуровых кислот изображается делокализация заряда.

Сравнительный анализ ИК спектров комплексов и барбитуровых кислот в области валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{O})$ и $\nu(\text{C}-\text{S})$ указывает на способ координации лигандов (это подтверждается еще и результатами РСА). Например, отнесение полос в ИК спектре H_2BA (ν , cm^{-1}) таково: 1752 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1710 $\nu_{\text{as}}(\text{C}4(6)=\text{O})$, 1695 $\nu_{\text{s}}(\text{C}4(6)=\text{O})$. Вместо них в ИК спектре, например комплекса $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA}-\text{O}')]_n$ (**I**), есть полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ при более низких частотах 1682 и 1616 cm^{-1} , что согласуется с координацией HBA^- через атомы O. Широкая полоса с максимумом при 3366 cm^{-1} относится к колебанию $\nu(\text{O}-\text{H})$ координированных молекул воды.

Анализ кривых ТГ и ДСК комплексов позволяет установить стадии и характер их термического разложения. Структурные данные помогают в установлении механизма термического разложения. Так, показано, что в комплексе $[\text{Ba}(\mu_2-\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\mu_3-\text{HBA}-\text{O}, \text{O}')_2]_n$ терминальная вода и половина мостиковой воды удаляются на первой стадии разложения, а остальная вода удаляется только при $\sim 350^\circ\text{C}$.

Полученные в работе данные по термическому разложению и ИК спектрам можно использовать при идентификации синтезированных и установлении строения родственных соединений.

В заключении к главам 3.1–3.2. на основании полученных собственных результатов и обобщения литературных данных по структуре комплексов автор отмечает следующее:

– барбитурат-ионы HBA^- в комплексах металлов имеет несколько способов координации (рис. 82), ион может быть терминальным и мостиковым лигандом; в комплексе $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2-\text{HBA}-\text{O}, \text{O}')_n]$ (**I**) цепочечного строения реализован ранее неизвестный способ координации $\text{HBA}^- - \mu_2-\text{O}, \text{O}'$.

У 1,3-диэтил-2-тиобарбитура-иона возможны шесть способов координации, ион DETBA⁻ в комплексах преимущественно является мостиковым;

– замещение атомов водорода у двух иминных групп >NH в НТВА⁻ на группы –C₂H₅ уменьшает число потенциальных доноров ВС, что проявляется в снижении числа ВС с участием лиганда в 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратах по сравнению с барбитуратами и тиобарбитуратами;

– в зависимости от pH и состава исходного соединения меди(II) дополнительная координация бидентатных молекул Вiру приводит к образованию островных смешаннолигандных комплексов [Cu₂(Вiру)₂(H₂O)₂(OH)₂](HBA)₂ · 2H₂O (VIII) (pH 8, Cu(OH)₂); [Cu(Вiру)(H₂O)(HBA)Cl] · 2H₂O (IX) (pH 4, CuCl₂) и [Cu(Вiру)₂(BA)] · 7H₂O (X) (pH 10–11, Cu(OH)₂);

– на примере образования комплексов [Co(H₂O)_x(HBA)₂] (x = 4 (V), 2 (VI)) и [Mn(H₂O)_x(DETBA)₂] (x = 2 (XI), 3.33 (XII) и 4 (XIII)) можно показать, что в зависимости от температуры и времени синтеза нейтральный однородный комплекс металла с полифункциональным лигандом может кристаллизоваться в виде нескольких соединений, содержащих различные количества координированных молекул воды. Но образование твердых гидратов определенного состава зависит от множества факторов.

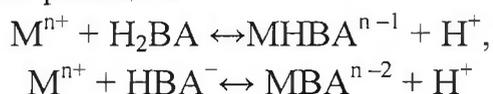
Выводы, сделанные в работе, соответствуют содержанию, поставленным целям и выполненным задачам.

В целом, необходимо отметить, что исследование выполнено на хорошем экспериментальном и теоретическом уровне. Представленная работа является цельным и завершенным исследованием, хорошо структурирована и логически выстроена. Работа написана ясным языком, результаты и их обсуждение изложены последовательно и логически непротиворечиво. Необходимо отметить хорошее качество оформления диссертации, полноту списка использованных сокращений.

Задачи, поставленные в диссертационной работе, четко сформулированы, выбор объектов исследования аргументирован, выводы и основные научные положения обоснованы. Достоверность полученных результатов и научных положений диссертации подтверждается обсуждением этих результатов в публикациях, на международных и российских научных конференциях. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Замечания по диссертационной работе

1. В работе указывается, что оптимальным для синтеза комплексов металлов с анионом НВА⁻ барбитуровой кислоты является интервал рН 6–9, так как, согласно диаграмме выхода частиц кислоты, в этом интервале рН доминирует анион НВА⁻, при более высоких рН(> 10) появляется анион ВА²⁻, координация которого также возможна, что наблюдается при синтезе комплекса [Cu(Vіру–N,N')₂(ВА–N)] · 7H₂O (X) (рН ~10). Но кроме диаграммы выхода частиц кислоты необходимо учитывать также протекающие в системе реакции. В случае высокозарядных катионов (например, Fe³⁺ и др.) или катионов, имеющих достаточное сродство к донорным атомам органического лиганда и образующего с ним устойчивые комплексы, могут протекать реакции:



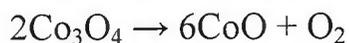
Поэтому при синтезе в водном растворе необходимо учитывать устойчивость комплексов МНВА⁻, МВА, МОН⁺ (M²⁺), в случае синтеза смешанолигандных комплексов – еще и устойчивость комплексов МВіру²⁺, МВіру₂²⁺. Эти сведения в работе отсутствуют. Если комплексы металлов (например, в случае Na⁺, K⁺ и др.) малоустойчивые, то диаграмма выхода кислоты для обоснования синтеза приемлема.

2. Поскольку из синтезированных автором комплексов многие являются координационными полимерами, в их кристаллической структуре имеется большое количество супрамолекулярных фрагментов, влияющих на физико-химические свойства комплексов, обуславливающие возможность их практического применения (в работе указывается на пористые структуры полимерных комплексов цинка, марганца(II), золота(I) на основе 2-тиобарбитуровой кислоты), то в методическом плане в гл. 1 или 3 следовало бы привести основные понятия, типы, классы и др. из области супрамолекулярной химии и химии координационных полимеров.

3. Данные по длинам химических, водородных связей, величине валентных углов в комплексах дают возможность дополнительного их использования для некоторых объяснений. Так, например, в моноядерном комплексе [Cu(Vіру)(H₂O)(НВА)Cl] · 2H₂O (с. 89) ион меди(II) с атомами азота Vіру образует угол (N–Cu–N), равный 80.67°, хотя в плоском пятиугольнике он составляет 108°.

4. На с. 112 указывается, что на основании убыли массы при 795°C конечным продуктом термолиза комплекса [Co(H₂O)₆](ДЕТВА)₂ · 2H₂O, предположительно, является оксид СоО. Но при сгорании на воздухе комплексов кобальта с органическими лигандами в интервале температур

500–800°C образуется оксид состава Co_3O_4 , который только в интервале температур 850–925°C с эндотермическим эффектом переходит в оксид CoO :



Замеченные в тексте работы ошибки:

С. 34. Указан состав полученных кристаллов $[\text{Pd}(\text{en})(\mu_2\text{-HBA-C,N})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 27), а в тексте говорится о соединении с координированным ионом BA^{2-} . Необходимо записать: $[\text{Pd}(\text{en})(\mu_2\text{-BA-C,N})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

С. 61. Монокристаллы для **РСА (X), (XI), (XIII)** ошибочно обозначены через **(VIII)**.

С. 77. В комплексе $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BA})(\text{OH})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вместо иона BA^{2-} необходим ион HBA^- (в случае двухвалентного железа).

С. 83. В табл. 7 указано, что спектр диффузного отражения комплекса **VII** (следует читать **V**) содержит интенсивную полосу переносу заряда с максимумом при 24096 см^{-1} .

С. 105. Описана структура моноядерного комплекса $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DETBA-O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**XIII**), в котором ион Mn^{2+} имеет октаэдрическое окружение (рис. 93) (ионы DETBA^- располагаются в *транс*-положении, а молекулы воды занимают экваториальные позиции полиэдра MnO_6). Указанный рис. 93 не соответствует этому описанию.

С. 125. В списке литературы названия журналов представлены без общепринятых сокращений, например:

Journal of the American Chemical Society. – **1978**. – V. 100, N. 2. – P. 489–492.

The Journal of Physical Chemistry C. – **2007**. – V. 111, N. 8. – P. 3369–3383.

Journal of Coordination Chemistry. – **2011**. – V. 64, N. 7. – P. 1125–1138.

Журнал неорганической химии. – **2015**. – Т. 60, №. 5. – С. 572–576.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – **2009**. – V. 635, N. 3. – P. 496–502. И т. д.

Высказанные замечания (1–3) являются дискуссионными и не ставят под сомнение отмеченные выше актуальность исследования, новизну, обоснованность сделанных автором выводов.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней

По критериям актуальности, научной новизны, теоретической и практической значимости диссертационная работа отвечает требованиям п. 9–11 действующего «Положения о присуждении ученых степеней», соответствует п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и

особо чистых веществ с заданными свойствами» и п. 6. «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные» паспорта специальности 02.00.01– Неорганическая химия. Диссертационная работа «Синтез, структура и свойства комплексов *s*- и *3d*-металлов с барбитуровыми кислотами» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор – Лесников Максим Кириллович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01. – Неорганическая химия.

Отзыв подготовлен старшим научным сотрудником лаборатории «Полифункциональные химические материалы» Национального исследовательского университета, кандидатом химических наук, профессором Скорик Ниной Алексеевной, обсужден и одобрен на расширенном заседании кафедры неорганической химии Национального исследовательского университета от 06 мая 2019 г., протокол № 21.

Заведующий кафедрой неорганической химии
федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»
(г. Томск, 634050, пр. Ленина, 36;
(3822)52-98-52; rector@tsu.ru; www.tsu.ru),
доктор технических наук,
профессор



Козик Владимир Васильевич