

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.245.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» ПО ДИССЕРТАЦИИ
КВАРТАЛОВА ВЛАДИМИРА БОРИСОВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 20 июня 2023 г., протокол № 3.

О присуждении **Кварталову Владимиру Борисовичу**, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и структурные характеристики кристаллических комплексных соединений *s*- и *d*-металлов с замещенными азакраун-эфирами» по специальности 1.3.20. – «кристаллография, физика кристаллов» принята к защите 18.04.2023 г., протокол № 2, диссертационным советом 24.1.245.01, созданным на базе Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН), Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»), 119333, г. Москва, Ленинский проспект, дом 59. Диссертационный совет 24.1.245.01 создан приказом Федеральной службы по надзору в сфере образования и науки № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Кварталов Владимир Борисович, 01.09.1984 года рождения, в 2008 г. окончил кафедру общей и неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский университет дружбы народов» (с 23 марта 2023 г. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы») (РУДН) по направлению «Химия» с присвоением квалификации «магистр». С 2008 по 2012 г. обучался в аспирантуре РУДН.

В настоящее время Кварталов В.Б. работает в лаборатории роста тонких пленок и неорганических наноструктур Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Федерального государственного бюджетного учреждения «Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт») в должности научного сотрудника.

Диссертационная работа первоначально выполнялась на кафедре общей и неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН) под руководством кандидата химических наук, доцента кафедры общей и неорганической

химии **Колядиной Надежды Михайловны**, в дальнейшем работа выполнялась в лаборатории роста тонких пленок и неорганических наноструктур Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Федерального государственного бюджетного учреждения «Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»).

Научный руководитель – **Каневский Владимир Михайлович**, доктор физико-математических наук, руководитель структурного подразделения ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН – «Институт кристаллографии им. А.В. Шубника РАН».

Официальные оппоненты:

Вацадзе Сергей Зурабович – доктор химических наук, профессор, профессор РАН, заведующий лабораторией супрамолекулярной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук» (ИОХ РАН);

Селектор София Львовна – доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории физической химии супрамолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук» (ИФХЭ РАН).

— дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»** в своём **положительном отзыве**, подписанном кандидатом химических наук, доцентом кафедры физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева Морозовым Андреем Николаевичем и кандидатом химических наук, заведующим кафедрой физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева Райтманом Олегом Аркадьевичем и утвержденном доктором технических наук, профессором, и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева Воротынцевым Ильёй Владимировичем, указала, что диссертационная работа Кварталова Владимира Борисовича посвящена синтезу новых аза-14-краун-4-эфиров, в которых азакраун-эфирный фрагмент сопряжен по атому азота с триазиновой, фенилпиридиновой, пиперидиновой или биспидиновой субъединицами, а также исследованию их строения, свойств и комплексообразования с *s*- и *d*-металлами. **Актуальность** работы обусловлена широким спектром применения макроциклических полиэфиров, которые, начиная со второй половины XX века, использовались в качестве эффективных реагентов в аналитической химии, или высокоселективных лигандов в химии координационных соединений. Кроме того, соединения этого класса находят применение в экологии, медицине, а также технологической сфере для анализа, экстракции и разделения катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Включение в состав гетероциклического скелета одного или нескольких атомов азота не только повышает комплексообразующую

способность лиганда, но и влияет на биологическую активность молекулы, которая может резко возрасть при функционализации молекулы такими фармакофорными структурными компонентами, как триазиновые и биспидиновые фрагменты.

О **научной новизне** работы В.Б. Кварталова свидетельствует практически полное отсутствие в литературе информации об изучении комплексообразующих свойств малых и средних азаетероциклов, аннелированных краун-эфирами. Автором модифицированы методики синтеза вышеуказанных соединений, что позволило впервые выделить незамещенный пиперидиновый дибензоаза-14-краун-4-эфир в виде монокристалла и изучить его строение методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Кроме того, Кварталовым В.Б. впервые синтезирован дипиридил-замещенный дибензоаза-14-краун-4-эфир. Всего диссертантом получено 24 новых комплексных соединения известных и впервые синтезированных макрогетероциклов с некоторыми *s*- и *d*-металлами, 6 из которых выделены в монокристаллическом состоянии и исследованы методом РСА.

Практическая значимость работы. Результаты диссертационного исследования могут быть использованы для разработки методик направленного синтеза комплексных соединений азакраун-эфиров с заданными свойствами. Оптимизация и отработка таких методик могут быть полезны как в области химии гетероциклических соединений, так и в координационной химии. Полученные в рамках диссертационной работы новые экспериментальные данные для представителей двух типов комплексных соединений (с этоксикарбонил-замещенным пиперидоно- и биспидиноазакраун-эфиром), расширяют научные представления о классе данных макрогетероциклов. Полученная структурная информация депонирована в международный банк данных кристаллических структур.

Достоверность результатов работы подтверждается их воспроизводимостью, взаимной согласованностью экспериментальных и расчетных значений физических и физико-химических свойств новых соединений, использованием комплекса современных высокоточных физических методов исследования, а также широкой апробацией работы.

Диссертационная работа Кварталова В.Б. «Синтез и структурные характеристики кристаллических комплексных соединений *s*- и *d*-металлов с замещенными азакраун-эфирами» по своей актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов соответствует п. 7 «Процессы самосборки и самоорганизация» паспорта специальности 1.3.20. – кристаллография, физика кристаллов, и полностью удовлетворяет требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. в текущей редакции, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Кварталов Владимир Борисович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.20. – кристаллография, физика кристаллов.

По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах. Результаты представлены в 12 докладах национальных и международных научных конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Сокол, В.И. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура новых комплексов меди и цинка и аза_14_краун_4_эфира с ди(α -пиридил)замещенной биспидиновой субъединицей / В.И. Сокол, В.Б. Кварталов, Н.М. Колядина, В.С. Сергиенко, А.Т. Солдатенков, В.В. Давыдов, Г.М. Дрогова. // Журнал неорганической химии. 2014. – Т. 59. – № 10. – С. 1330.

2. Колядина Н.М. Синтез нового аза_14_краун_4_эфира с ди(α -пиридил)замещенной биспидиновой субъединицей и кристаллическая структура его комплекса с CoCl_2 / Н.М. Колядина, В.И. Сокол, В.Б. Кварталов, В.В. Давыдов, Е.А. Фомичева, А.Т. Солдатенков, В.С. Сергиенко // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 6. – С. 762.

3. Полякова, И.Н. Кристаллическая структура комплекса никеля(II) с макроциклическим дибензо-аза-14-краун-4-эфирным лигандом, содержащим встроенный ди(α -пиридил)биспидиновый фрагмент / И.Н. Полякова, В.И. Сокол, В.С. Сергиенко, Н.М. Колядина, В.Б. Кварталов, Н.А. Полянская // Кристаллография. – 2018. – Т. 63. – № 3. – С. 1.

4. Кварталов, В.Б. Структура нового комплекса нитрата никеля(II) и этоксикарбонил-замещенного (γ -пиперидоно)аза-14-краун-4-эфира / В.Б. Кварталов, А.М. Антипин, В.М. Каневский // Кристаллография. – 2023. – №1. – С. 32-37.

На диссертацию и автореферат поступило **4 положительных отзыва**.

1. Лыпенко Дмитрий Александрович – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории электронные и фотонные процессы в полимерных наноматериалах Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН отметил следующие замечания:

Как уже было отмечено, полученные в ходе работы соединения обладают высоким потенциалом для практического использования, однако примеров апробации в автореферате не приводится.

2. Елисеев Андрей Анатольевич – к.х.н., доцент факультета наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова отметил следующие замечания:

1. В автореферате недостаточно полно освещена синтетическая часть работы. Не указаны растворимости комплексонатов и комплексов в водной фазе и органических растворителях, что необходимо для потенциального использования результатов работы в дальнейших как в структурных, так и в технологических исследованиях.

2. В работе существенно не хватает данных о чистоте выделенных моно- и поликристаллов, а также о полном химическом составе по данным массспектрометрии и HCNS анализа.

3. Несмотря на достаточно широкий круг рассматриваемых комплексов с металлами, а также частично приведенные данные о константах устойчивости комплексов, в автореферате не представлено серьезного обсуждения закономерностей комплексообразования металлов с рассмотренными лигандами (в зависимости от размера координируемых ионов и их электронного строения, pK_a и силы лиганда). Также не обсуждается возможность их использования для выделения целевых редких и рассеянных элементов, что существенно снижает практическую значимость работы.

3. Лобанов Антон Валерьевич – д.х.н., профессор кафедры общей химии Института биологии и химии Московского педагогического государственного университета отметил следующие замечания:

Замечание касается встречающихся в тексте опечаток, неудачных выражений и англоязычных обозначений у рисунков. Кроме того, было бы целесообразно более подробно описать значимость внутримолекулярных водородных связей в устойчивости монокристаллических комплексов с соединением V (биспидинсодержащим азакраун-эфиром), а также охарактеризовать присутствующую во всех представленных в работе структурах бифуркатную внутримолекулярную водородную связь.

4. Клименко Инна Валерьевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории фундаментальных проблем электрофизики органических материалов и наноструктур Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, – без замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что оппоненты являются ведущими специалистами в области супрамолекулярной химии и химии координационных соединений, в частности, координационной химии макрогетероциклических соединений, а в ведущей организации активно проводятся работы по синтезу и исследованию структуры и свойств макроциклических краун-эфиров и фталоцианинов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований разработаны новые и модифицированы известные методики получения кристаллических замещённых аза-14-краун-4-эфиров, включающих триазиновую (I), фенилпиридиновую (II), пиперидоновую (III), этоксикарбонил-пиперидоновую (IV) или биспидиновую (V) субъединицы и их комплексных соединений. Синтезированы макроциклические лиганды I–V, состоящие из азакраун-эфирного звена и функциональной гетероциклической субъединицы, имеющие общий атом азота. Соединение V получено и охарактеризовано впервые, соединение IV впервые получено в монокристаллическом состоянии. Синтезировано 24 новых комплексных соединений азакраун-эфиров I–V с солями металлов Li, Fe^{III}, Cu^I, Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}, Hg^{II}, установлен их состав и предложена

схема координации. Показано, что соединение V, содержащее биспидиновый фрагмент, с наибольшей вероятностью вступает в реакцию комплексообразования с солями Co^{II} , Zn^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Hg^{II} . Наличие краун-эфирного фрагмента повышает вероятность катионного комплексообразования, а введение α -пиридинных радикалов обеспечивает дополнительное хилатирование катиона металла. Впервые выделены в монокристаллическом состоянии и изучены методом рентгеноструктурного анализа 5 новых комплексных соединений с аза-14-краун-4-эфиром, содержащим биспидиновую субъединицу, с солями кобальта, цинка, никеля, меди, ртути и одно новое комплексное соединение никеля с аза-14-краун-4-эфиром, содержащим этоксикарбонил-замещённую γ -пиперидоновую субъединицу. Определены их состав, конформационные особенности строения, дентатность лигандов и координационные полиэдры металлов. Установлено, что молекула комплекса этоксикарбонил-замещённого γ -пиперидоназакраун-эфира с Ni^{II} состоит из четырех попарно симметричных молекул лиганда, координированных тремя атомами никеля. Установлено, что в случае комплексообразования биспидиназакраун-эфира с солями Co^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} , азамacroцикл входит в состав комплекса в качестве N,N,N,N-тетра-дентатно-хелатного лиганда, а в случае солей Zn^{II} и Hg^{II} – в качестве N,N,N-тридентатно-хелатного. Молекулы комплексных соединений стабилизированы водородными связями, а внутри краун-эфирной полости присутствует бифуркатная водородная связь, делающая участие краун-эфирного фрагмента в комплексообразовании опосредованным (макроциклический эффект).

Научная значимость исследования обоснована тем, что применительно к проблематике диссертации результативно использованы, отработаны и модифицированы методики синтеза макроциклических азакраун-эфиров с различными структурными субъединицами, а также координационных соединений некоторых *s*- и *d*-металлов с ними. Для впервые синтезированного в рамках диссертационной работы биспидиноазакраун-эфира предложен механизм протекания реакции, что в дальнейшем позволит расширить гомологический ряд соединений подобного класса. Полученные в работе новые данные о кристаллических структурах, впервые выделенных соединений, полезны для фундаментальных и теоретических исследований в области кристаллохимического анализа азакраун-эфиров и фталоцианинов.

Практическое значение полученных результатов обусловлено тем, что отработанные в диссертационной работе методики синтеза кристаллов могут быть использованы для получения родственных им макроциклических соединений с другими заместителями. Синтезированные образцы могут быть использованы для изучения их высокой биологической, антибактериальной и цитотоксической активности. Новая структурная информация об изученных монокристаллах депонирована в международную базу данных кристаллических структур (ICSD/CCDC). Полученные результаты работы расширяют имеющиеся представления о методах синтеза и структурных особенностях

азакраун-эфиров и комплексных соединений с ними и могут быть использованы научными коллективами для совершенствования методики направленного синтеза целевых молекул с заданными свойствами.

Оценка достоверности результатов определяется тем, что в работе было использовано современное измерительное и аналитическое оборудование, а также специализированное программное обеспечение для обработки и анализа экспериментальных данных. Сопоставление результатов, полученных различными методами диагностики синтезированных соединений, позволило получить наиболее полную, достоверную и детальную информацию о строении кристаллических материалов. Экспериментальные данные о вновь синтезированных комплексных соединениях получены различными взаимодополняющими методами и хорошо согласуются с данными о соединениях этого класса, описанными ранее в литературе.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке целей и задач исследования, получении основных результатов, проведении всех экспериментальных работах, анализе экспериментальных данных, а также в подготовке материалов для публикаций в научных журналах и докладов для научных конференций. Автором отработаны и модифицированы методики синтеза новых и известных аза-14-краун-4-эфиров с различными заместителями, а также синтезированы новые координационные соединения с солями *s*- и *d*-металлов, включая трудоемкий процесс подбора параметров и выращивания монокристаллических образцов. Комплексная характеристика всех вновь полученных соединений широким набором физико-химических методов, таких как ИК-, ЯМР-, масс-спектрометрия, элементный анализ, электронная спектроскопия поглощения (ЭСП), рентгеноструктурный анализ выполнена при непосредственном участии автора.

В ходе защиты диссертации не было высказано **критических замечаний** по содержанию работы. Соискатель Кварталов В.Б. ответил на все заданные ему в ходе заседания уточняющие вопросы.

Диссертация отвечает на ключевые вопросы поставленной научной проблемы и соответствует критерию внутреннего единства. Объединяющим фактором и основной идейной линией является синтез и исследование комплексом современных методов новых перспективных комплексных соединений аза-14-краун-4-эфиров и установление закономерных связей между условиями их синтеза, составом и кристаллической структурой.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения учёных степеней, утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На заседании 20 июня 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Кварталову Владимиру Борисовичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.3.20. – «кристаллография, физика кристаллов».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.3.20. – «кристаллография, физика кристаллов», участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 18, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор

И.С. Любутин

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

К.В. Фролов

«20» июня 2023 г.

Ученый секретарь
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
кандидат физико-математических наук



Н.А. Архарова