

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

На диссертацию Кварталова Владимира Борисовича

«Синтез и структурные характеристики кристаллических комплексных соединений *s*- и *d*-металлов с замещенными азакраун-эфирами»
по специальности 1.3.20 – кристаллография, физика кристаллов

Диссертация посвящена важной и актуальной теме - синтезу поли- и монокристаллов комплексных соединений новых представителей азакраун-эфиров с биологически активными *d*-металлами и изучению структурных особенностей кристаллов этих соединений, как перспективных компонентов высокоэффективных функциональных материалов и молекулярных устройств, в частности, молекулярных и ионных переключателей (молекулярные машины) в светочувствительных системах, контрастных реагентов для магнитно-резонансной томографии, различных молекулярных устройств для медицины и экологии. Отметим, что несмотря на большое количество публикаций по комплексным соединениям азакраун-эфиров, вопросы особенностей структуры кристаллов таких соединений оставались вне поля интересов исследователей. При этом выявление кристаллической структуры образующихся комплексов позволяет выявить координационно активные фрагменты лигандов, формирующие жесткий молекулярный каркас, что открывает перспективы для молекулярного дизайна систем с настраиваемой селективностью к катионам металлов.

Целью диссертационной работы Кварталова В. Б. были синтез и комплексная диагностика новых координационных соединений солей кобальта, никеля, меди, цинка и ртути с известными, а также вновь полученными аза-14-краун-4-эфирами с различными функциональными группами; установление связи между их химическим составом и кристаллической структурой.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Оптимизированы и отработаны эффективные методы синтеза четырёх производных аза-14-краун-4-эфира, включающих триазиновую, фенилпиридиновую, пиперидоновую и этоксикарбонилпиперидоновую субъединицы. Модифицирована методика синтеза нового макроциклического соединения 23,25-ди(2-пиридинил)-8,11,14-триокса-24,27-диазапентацикло[19.5.1.1^{22,26}.0^{2,7}.0^{15,20}]октакоза-2,4,6,15(20),16,18-гексаен-28-он (соединение V в работе) по которой оно впервые получено в кристаллическом состоянии.
- Впервые в кристаллическом состоянии выделено и охарактеризованы совокупностью физико-химических методов 24 новых координационных соединения с солями Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Mn^{2+} с замещенными аза-14-краун-4-эфирами (соединения I-V в работе).
- Впервые выращены в виде монокристаллов шесть новых координационных с замещенными аза-14-краун-4-эфирами, определена их кристаллическая структура, установлены способ координации, тип координационных полиэдров металлов и дентатность лигандов, что, как уже отмечалось выше, открывает перспективы для направленного молекулярного дизайна систем с настраиваемой селективностью к катионам металлов.

Обобщая сказанное, хочется отметить, что полученные соединения I – V представляют собой новый класс лигандов, в которых присутствуют несколько электродонорных центров – атомов кислорода, серы и азота, что подразумевает большое число вариантов координации ионов металлов.

Практическая значимость обусловлена тем, что оптимизированные в диссертационной работе методики синтеза кристаллов замещённых азкараун-эфиров могут найти применение для получения новых родственных им макроциклических соединений с другими заместителями. Полученные автором образцы комплексов могут быть использованы для изучения их биологической, антибактериальной и цитотоксической активности с целью

разработки новых лекарственных и/или диагностических препаратов. Особое значение имеет тот факт, что новая структурная информация об изученных монокристаллах депонирована в международную базу данных кристаллических структур (ICSD/CCDC), а следовательно, полученные в работе результаты могут быть использованы научными коллективами для совершенствования методики направленного синтеза целевых молекул с заданными свойствами, а также для развития фундаментальных исследований данного класса соединений.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, 2 глав, посвящённых обсуждению результатов, заключения, содержащего основные результаты и выводы, списка основных публикаций по теме диссертации из 18 наименований, списка цитируемой литературы из 129 наименований и 3 приложений.

Во введении обоснована актуальность представленной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, а также положения, выносимые на защиту, приведена структура диссертации.

В *Главе 1* представлен обзор научной литературы о краун-соединениях, изложена история их открытия, особенности строения этих соединений, а также особенностях координационного взаимодействия солей *s*- и *d*-металлов с различными азакраун-эфирами. Рассмотрены вопросы предорганизации молекулярных ансамблей на основе краун-эфиров для координационного взаимодействия с ионами металлов и на этой базе обоснован выбор заместителей, наиболее предорганизовывающих данные молекулы для таких взаимодействий.

На основе анализа литературных данных показано, что синтез производных макроциклических азакраун-эфиров, содержащих в своем составе различные функциональные группы и комплексные соединения с ними представляет значительный интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения.

Хочется отметить качество подготовки литературного обзора и значительный объем источников, проанализированных автором работы.

Глава 2 посвящена подробному описанию методов синтеза объектов исследования - новых производных азакраун-эфиров. Необходимо подчеркнуть, что автором не только проведены физико-химические исследования новых соединений, но и полностью реализован их синтез начиная с реакции получения диальдегида, причём известные методики синтеза в работе существенно модифицированы и оптимизированы.

Кроме того, во второй главе диссертации приведено подробное описание используемых в работе методов анализа полученных органических и координационных соединений.

В *Главе 3* детально описаны процедуры синтеза всех исследуемых в работе лигандов. Показано, что предложенные автором модификации позволили не только увеличить выходы целевых аза-14-краун-4-эфиров до 60–70%, но и впервые выделить незамещенный пиперидоноазакраун-эфир (соединение IV) в монокристаллическом состоянии, а также получить целевой дипиридил-замещенный биспидиноазакраун-эфир (соединение V).

Комплексные физико-химические исследования синтезированных соединений позволили автору сделать несколько интересных выводов. Во-первых, было показано, что в азакраун-эфирах подобного класса присутствует внутримолекулярная водородная связь между протонированным атомом азота, общего для азакраун-эфирного фрагмента и пиперидонового цикла и краун-эфирными атомами кислорода (O1, O2), вероятно, препятствующая вхождению катиона металла в полость краун-эфира. Кроме того, выявлена интересная особенность изученных соединений I-V связанная с тем, что атом азота, входящий в бис(бензо)азакраун-эфирную гриппировку, является общим для других гетероциклических субъединиц, составляющих общий структурный мотив молекулы. Это существенно повышает вероятность координационного взаимодействия с катионами

металлов и позволяет предположить высокую биологическую активность новых макрогетероциклических систем.

Глава 4 посвящена получению координационных соединений ионов металлов с лигандами I-V и обсуждению результатов их исследования. Реакции комплексообразования проводились по методике спонтанной кристаллизации из органических растворителей (спирт, хлороформ, ацетон, этилацетат).

Автору удалось синтезировать 24 новых комплексных соединения аза-14-краун-4-эфиров I-V с солями *s*- и *d*-металлов. Все полученные в работе комплексные соединения детально охарактеризованы с помощью нескольких физико-химических методов исследования (ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, элементный анализ, термогравиметрия).

В монокристаллическом состоянии выделено 6 новых координационных соединений, получены кристаллы высокого дифракционного качества, структура которых охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа. При этом для всех монокристаллов определены пространственная группа, структурная единица в кристаллах, конформационное состояние циклов, участвующих в координации, координационные полиэдры атомов металлов, способ координации и дентатность лигандов.

Установлено, что во всех полученных комплексных соединениях, как и в исходных лигандах, имеет место бифуркатная («вилочковая») внутримолекулярная водородная связь между аминогруппой N(1)-H и анизольными атомами O(1) и O(3), препятствующая вхождению катиона металла в полость азкараун-эфира. При этом показано, что наличие в соединении V краун-эфирного фрагмента повышает вероятность комплексообразования с катионами металлов, а введение дополнительных α -пиридилных радикалов обеспечивает их дополнительное хелатирование.

В разделе *Основные результаты и выводы* автор систематизирует ключевые итоги проделанной работы.

К диссертационной работе есть ряд вопросов и замечаний:

1. Насколько правомерно переносить результаты изучения комплексообразования, полученные в органических растворителях, на практически важные водные среды?
2. На начальных этапах изучения комплексообразования между исследуемыми лигандами и катионами металлов автор применял метод электронной спектроскопии поглощения. Однако полученные при этом спектры представлены в диссертации неудачно и описаны весьма поверхностно и не всегда корректно. В частности, в большинстве случаев нет указаний на направления изменения спектров при титровании, весьма спорно утверждается, что изменения на спектрах, приведённых на рисунках 45 и 57 аналогичны. В диссертации никак не обсуждаются причины конкретных спектральных изменений и их связь с полученными данными о кристаллических структурах комплексов.
3. В обосновании актуальности работы неоднократно упоминается высокая селективность краун-эфиров, однако в работе вопросы селективности не обсуждаются, хотя «за кадром» присутствуют.
4. В диссертации никак не обосновывается выбор анионов солей, используемых для комплексообразования, и не обсуждается их роль в этих процессах и их влияние на структуры получаемых монокристаллов.
5. Как оценивалось координационное число металла? Было бы полезно в качестве независимого метода использовать метод спектроскопии XANES.
6. В диссертации не приведены перспективные направления дальнейшего развития представленной работы. Каким образом, по мнению автора, можно было бы продолжить исследования в данной области?
7. В тексте диссертации и автореферата присутствует довольно много опечаток и стилистических накладок.

Однако, высказанные замечания не носят принципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертации. Работа выполнена на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследований. Актуальность работы, ее научная новизна и практическая значимость не вызывают сомнений. Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

Таким образом, представленная диссертационная работа отвечает требованиям ВАК и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 в ред. постановления №355 от 21 апреля 2016 года, а ее автор Кварталов Владимир Борисович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.20 – кристаллография, физика кристаллов.

Д.х.н., доцент, главный научный сотрудник,
зав. лабораторией физической химии
супрамолекулярных систем

Селектор София Львовна

тел. 8-495-955-44-08, email: sofs@list.ru

01.06.2023

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4

Подпись зав. лабораторией ИФХЭ РАН, д.х.н. Селектор С.Л. заверяю.

Секретарь Ученого Совета
ФГБОУН ИФХЭ РАН



Варшавская И.Г.