

Отзыв на автореферат диссертации

Луценко Ирины Александровны

«Химическое конструирование новых полифункциональных моно- и полиядерных координационных молекул с ионами s- и d-элементов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия»

Работа Луценко И. А. посвящена разработке эффективных синтетических подходов для получения координационных соединений на основе карбоксилатов с различными типами металлофрагментов (моно-, олиго- и полиядерных), сочетающих необычные комбинации катионов металлов d- и s- элементов, установления их кристаллического строения и физико-химических свойств: магнитного поведения, термической устойчивости, биологической активности. Такая постановка задачи весьма востребована и актуальна, так как новые синтетические подходы открывают возможность получения координационных соединений с новой архитектурой металлоостова, сочетающих ранее неизвестные комбинации катионов металлов, что открывает широкие перспективы совершенствования уже известных и создания новых материалов, в том числе, и с ранее неизвестным сочетанием функциональных свойств.

Для достижения поставленной цели автор опирается на уже известные методы синтеза, включая реакции переметаллирования и лигандного обмена, и путем варьирования условий синтеза добивается направленного формирования соединений с необходимыми функциональными свойствами. Одно из главных достижений диссертанта – это разработка оригинального синтетического подхода для получения гетероядерных комплексов Fe(III) с ионами d-элементов, который включает обычный «растворный синтез», за которым следует контролируемый термолиз полученной реакционной массы, что позволяет удалить часть органических лигандов и, тем самым, активировать металлсодержащие фрагменты к образованию новых химических связей. Последующая стадия синтеза, как правило, состоит в перекристаллизации продукта частичного разложения из подходящего растворителя. Кроме того, на этой стадии возможно также взаимодействие термоактивированных блоков различной природы между собой. Применение нового оригинального синтетического подхода позволило автору получить ряд ранее неизвестных гетероядерных комплексов, включая комплексы, содержащие циклический восьмиядерный фрагмент [Fe₈] («железное колесо») с размещением внутри этого «колеса» молекулы пивалата кадмия или воды (структуры 13, 14). Весьма необычны

также и полученные автором гетерокомплексы, сочетающие наряду с железом(III) другие d- или s- (Li) элементы.

Наряду с карбоксилатами автор вводит в состав формируемых координационных соединений различные O-, N-, и S- содержащие лиганды, что зачастую приводит к проявлению эффекта синергизма и придаёт образующимся комплексам определенные функциональные свойства. Так, были получены новые типы полифункциональных молекул, образованных ионами $\text{Co}^{2+/3+}$, Fe^{3+} , Zn^{2+} , а также гетероядерных структур с фрагментами $\{\text{Co}^{3+}\text{-Li}^+\}$, $\{\text{Co}^{3+}\text{-Cd}^{2+}\}$, которые содержат первичные алифатические и ароматические амины и являются перспективными для формирования на их основе металлорганических координационных полимеров.

Важную часть работы составляет синтез координационных соединений на основе эссенциальных s- и d-элементов с анионами 2-фуранкарбоновой кислоты и N-донорными лигандами, для которых было проведено систематическое тестирование на предмет противотуберкулезной активности, что позволило выявить определенные корреляции состав-строение-биологическая активность и заложить основу для дальнейшего развития этой тематики вплоть до создания реальных образцов лекарственных препаратов.

В результате проведенной работы было синтезировано и детально охарактеризовано более 70 новых моно-, би-, поли- и гетерополиядерных координационных соединений с N-, O-, S-донорными лигандами. Научная новизна и достоверность полученных результатов основаны на комплексном использовании современных методов анализа и характеристики функциональных свойств синтезированных веществ. Состав и кристаллическое строение полученных соединений были установлены методами РСА, РФА, элементного анализа, ЯМР и ИК-спектроскопии, EDX, РФЭ. Для ряда комплексов были изучены их термические свойства (ТГ и ДСК), особенности магнитного поведения установлены с помощью изучения Т-зависимости магнитной восприимчивости в сочетании с исследованием методом ЭПР-спектроскопии и DFT-расчетами. Для определения степени окисления и спинового состояния ионов железа в железосодержащих комплексах применялась мессбауэровская спектроскопия, более 30 комплексов были протестированы на проявление биологической активности.

Таким образом, автором проделана большая работа, основное содержание которой отражено в 52 публикациях, включая 27 статей в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах из списка ВАК РФ и тезисах 25 докладов на Российских и

Международных научных конференциях. Можно констатировать, что автор внес значительный вклад в развитие современной неорганической химии, а именно, в раздел, касающийся синтеза и изучения свойств гомо- и гетероядерных координационных соединений d- и s- элементов с различными типами металлофрагментов (моно-, олиго- и полиядерных). На примере полученных комплексов автор демонстрирует большой потенциал разработанных синтетических подходов: очевидно, что в дальнейшем с их помощью будет получено еще множество новых гетероядерных олиго- и полимерных комплексов с ранее неизвестными составом и архитектурой металлоостова.

По содержанию автореферата можно сделать следующие замечания:

1. В состав комплекса **8** (стр. 20 автореферата) входит необычный органический дианион $\text{CH}_2\text{O}_2^{2-}$, но автор никак не объясняет его происхождение.
2. Рассматривая комплексы, образованные катионами Co, Fe, Zn, а также гетероядерными фрагментами $\{\text{Co}^{3+}\text{-Li}\}$, $\{\text{Co}^{3+}\text{-Cd}\}$ с первичными алифатическими и ароматическими аминами, автор упоминает об их перспективности для создания новых каркасов MOF с определенными функциональными свойствами. Однако, в автореферате нет информации, какие из полученных комплексов могут быть применены для этой цели.
3. В автореферате упоминается (стр. 8), что взаимодействие в гетерофазной системе $[\text{VO}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2] - \text{H}[\text{AuCl}_4] / \text{HCl}$ приводит к формированию в том числе и комплексов золота(I), однако не объясняется, за счет чего происходит восстановление Au(III).

Высказанные замечания не влияют на высокую положительную оценку представленной работы, которая обладает актуальностью, достоверностью, новизной, а также научной и практической значимостью результатов, и, тем самым, отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для докторских диссертаций.

Диссертация соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями и дополнениями от 2 августа 2016 г. № 748, а также п. 2 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии наук от 26.10.2018 г.», предъявляемым к диссертациям, на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор Луценко Ирина Александровна заслуживает присуждения степени доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
кафедры неорганической химии
Химического факультета
МГУ им. М.В.Ломоносова

И.В. Морозов

ФИО

Морозов Игорь Викторович

Ученая степень, звание:

доктор химических наук, доцент
неорганическая химия, 02.00.01

Шифр специальности:

Федеральное государственное бюджетное

Основное место работы:

образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Должность:

ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Почтовый адрес:

119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1
корп.3, ГСП-1, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра неорганической химии

Телефон:

+7(495)9392870

Адрес электронной почты:

morozov@inorg.chem.msu.ru

