

Отзыв

на автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук Луценко Ирины Александровны на тему: «Химическое конструирование новых полифункциональных моно- и полиядерных координационных молекул с ионами s-и d-элементов», специальность 02.00.01- неорганическая химия.

Актуальность

Исследования полифункциональных моно- и полиядерных комплексов на современном этапе становится одним из перспективных и быстро развивающихся направлений координационной химии. Это связано не только с нахождением фундаментальных закономерностей «строение-свойства», но и с практической значимостью таких соединений. Используя молекулярный дизайн самих органических молекул и металлосодержащих билдинг-блоков, можно конструировать магнитно-, оптико-, био-активные молекулы комплексов, которые, в дальнейшем, используются для получения новых катализаторов, сенсоров, материалов для спинтроники, агентов в диагностике методами позитронной эмиссионной (PET), однофотонной компьютерной (SPECT), магнитно-резонансной (MRI) томографии, в фотодинамической терапии (PDT) рака лекарственных препаратов и т.д. В этой связи разработка оригинальных методов синтеза, получение новых полифункциональных моно, полиядерных координационных систем с ионами s-и d-металлов, исследования их строения, свойств, противотуберкулезной активности является весьма **актуальным** и значимым не только для координационной, но также для медицинской химии.

Научная новизна

Луценко Ирина Александровна в своей работе впервые разработала оригинальный подход химического конструирования гетероядерных комплексов Fe(III) с ионами d-металлов, основанный на комбинации классических методов синтеза в совокупности с твердофазным термолизом промежуточных соединений. Это позволило получить серии малодоступных комплексов с остовом типа $[Fe^{3+}OM]$ ($M=Zn(II), Ni(II), Mn(II, III), Co(II)$). Кроме того,

благодаря использованию целенаправленного молекулярного дизайна диссертанту удалось синтезировать ряд новых соединений, содержащих в координационном полиэдре различное сочетание металлов, которые обладают нетривиальной структурой, влияющей на их физико-химические свойства. Так, например, восьмиядерный {Fe-Cd} кластер с несимметрично инкапсулированным ионом кадмия, полиядерные карбоксилатные комплексы железа, включающие в молекулу атом лития. Несомненный интерес представляют результаты получения дитиокарбаматных соединений золота путем реакции переметаллирования, которая протекает в двух направлениях и приводит к комплексам различного состава и строения. Необходимо отметить исследования координационных соединений эссенциальных металлов, обладающих противотуберкулезной активностью. Особого внимания заслуживает то, что впервые при сольватации морфолинового аддукта диалкдитиокарбаматного комплекса цинка показана возможность активации CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ приводящая в результате дальнейших превращений к диморфолинметану и 1,2-диморфолинэтану.

Фундаментальная значимость результатов исследования

Представленный в диссертации большой массив новых соединений, полученных при помощи оригинальных методик синтеза, тщательное исследование их структуры, физико-химических, биологических свойств – все это стало базой для нахождения корреляций «строение-магнитные свойства», «строение-свойства-биологическая активность», определяющих фундаментальную значимость работы. Сформулированные автором положения диссертации вносят заметный вклад в развитие координационной, неорганической и биокоординационной химии.

Практическое значение

Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, важны не только для развития теоретических представлений координационной

химии, но и имеют практическую значимость. Разработанная гибридная методика синтеза гетероядерных комплексов Fe(III) с s- и d-металлами, а также модифицированные классические методы синтеза дали возможность получить большой массив координационных соединений, имеющих оригинальную структуру и свойства. Из этого ряда комплексы, обладающие магнитно-активными свойствами и найденные при их изучении корреляции «строение - магнитные свойства», могут быть использованы при создании новых материалов для спинтроники, электроники и медицины. Безусловно, в аспекте практической значимости работы интерес представляют координационные соединения s- и d-металлов на основе фуранкарбоновой кислоты, демонстрирующие противотуберкулезную активность. Обнаруженные в результате исследований закономерности позволяют не только выявить наиболее перспективные противотуберкулезные образцы, но и оценить влияние лигандных систем на уровень их активности. Это в значительной мере может способствовать прогнозированию фармакологических свойств соединений и созданию лекарственных препаратов нового поколения с широким спектром действия. Результаты работы прошли рецензию в высокорейтинговых специализированных журналах (Polyhedron, Dalton Transactions и др.), а также были представлены на конференциях по координационной химии, магнетизму и медицинской химии.

Замечания

1. На странице 14 автореферата приводится рисунок ИК спектров реагентов до и после термолиза. В тексте он не обсуждается, поэтому особой информации не несет и его можно было не приводить.
2. В целях работы делается акцент на установления корреляций «структура-биоактивность». Однако не совсем ясно - исследовалась ли биоактивность хотя бы отдельных представителей большого массива описанных полиядерных комплексов.

3. В разделе 3.1 для модификации {Fe-Ni} соединений используются гетероциклические основания 1,10-phen или 2,2'-bpy. Чем определялся выбор именно этих гетероциклов?
4. В разделе 3.2 описывается нетривиальная структура комплекса с ассиметричным включением в полость {Cd(Piv)₂}. Есть ли объяснение ассиметричному связыванию кадмиевого фрагмента?
5. В разделе 5.1 приведены редкие и очень интересные данные по активации CH₂Cl₂, C₂H₄Cl₂ в результате сольватации морфолинового аддукта диалкдитиокарбаматного комплекса, которая приводит к образованию диморфолинметану и 1,2-диморфолинэтану. Примеров активации хлористого метилена очень мало и в основном в таких процессах использовались комплексы металлов с переменной валентностью или они протекали в жестких условиях. Поэтому целесообразно более подробно описать и объяснить механизм образования CH₂-группы из хлористого метилена.

Указанные замечания никоим образом не снижают общую высокую оценку проделанной работы.

Заключение

Диссертационная работа Луценко Ирины Александровны на тему: «Химическое конструирование новых полифункциональных моно- и полиядерных координационных молекул с ионами s-и d-элементов» является самостоятельным, квалифицированным, завершённым научным трудом. По актуальности, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов диссертация соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 с изменениями и дополнениями от 2 августа 2016 г. №748, а также п. 2 «Положения о присуждении учёных 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 заслуживает присуждения искомой степени по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Ураев Али Исхакович

доктор химических наук (02.00.04 физическая химия).

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»

Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Главный научный сотрудник НИИФОХ ЮФУ

Адрес: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2,

e-mail : aiuraev@sfnedu.ru

Раб. тел.: +7(863) 243-47-76

Моб. тел.: +7 (928) 279-56-73

Власенко Валерий Григорьевич

доцент, доктор физико-математических наук

(01.04.07 Физика конденсированного состояния).

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» НИИ физики,

Заведующий лабораторией рентгеновской абсорбционной спектроскопии,

Главный научный сотрудник,

Адрес: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194,

e-mail: vgvlasenko@sfnedu.ru,

Раб. тел.: +7(863) 222-37-58,

Моб. тел.: +7 (988) 588-65-69

Подписи гнс А.И. Ураева и гнс В.Г. Власенко заверяю.

Директор НИИ ФОХ ЮФУ

д.х.н.



А.В. Метелица

07.06.2021