



Система менеджмента качества в области образования, воспитания, науки и инноваций сертифицирована DQS по международному стандарту ISO 9001:2015

Федеральное агентство по рыболовству

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Астраханский государственный технический университет»
ФГБОУ ВО «АГТУ»

ул. Татищева, 16, г. Астрахань, 414056

тел. (8512) 614300; факс 614366;

E-mail: astu@astu.org

<http://www.astu.org>

ОГРН 1023000861916

ИНН 3016018094/КПП 301901001

28.05.2021 № 02/1-1065

На № _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор
Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Астраханский
государственный технический университет»
профессор А.Н. Неваленный



2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Луценко Ирины Александровны на тему
**«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

Диссертационная работа Ирины Александровны Луценко посвящена разработке эффективных подходов к синтезу координационных соединений с различными типами металлофрагментов, сочетающих ионы s- и d-металлов, установление их структурной организации методом рентгеноструктурного анализа и подтверждение строения новых соединений набором физико-химических методов, а также выявлению корреляций «структура-активность» путем рационального дизайна комплексов с эссенциальными металлами и определение биологической активности *in vitro* на штаммах *Mycobacterium smegmatis* и *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv. Было синтезировано более 70 новых координационных соединений с редкими и нетривиальными комбинациями комплексообразователей (например, Fe-Ag, Fe-Li, Fe₈Cd и др). При этом получено более 30 комплексов с жизненно важными металлами, часть из которых представляет интерес для

медицинских исследований, поскольку очевидна их биоактивность в отношении модельного и патогенного штаммов туберкулеза. Созданный автором оригинальный «гибридный» синтетический подход к химической сборке гетероядерных комплексов Fe(III) с ионами d-элементов, включающий на первом этапе «растворный синтез», а на втором – твердофазный термолиз реакционной массы, что позволяет разделить металлосодержащую фазу и побочную органическую составляющую реакционной смеси – вносит значительный вклад в методологическую базу координационной химии. Другой актуальный аспект диссертационной работы заключается в создании комплексов, проявляющие магнитные свойства, а, следовательно, использование при конструировании материалов на их основе в качестве компонентов устройств молекулярной электроники, сенсоров и др. 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. Установлено, что связывание золота в гетерофазной системе $[\text{VO}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2] - \text{H}[\text{AuCl}]_4 / 2\text{M HCl}$ идет одновременно в двух направлениях – в фазе осадка (по механизму хемосорбции) и в растворе (ионный обмен), при этом формируются различные по составу, структуре и свойствам комплексы Au(I, III). Автор внес значительный вклад в расширение возможностей современной координационной химии – создание фармакологически значимых кандидатов в лекарственные препараты для одного из опасных заболеваний человечества – туберкулеза. Поэтому **научная новизна** результатов, изложенных в работе, не вызывает сомнения и соответствует мировому уровню исследований.

Во введении достаточно подробно обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, охарактеризованы основные результаты исследования с точки зрения как новизны, так и практической значимости. **В первой главе** проведен обзор научной литературы по генезису различных функциональных железосодержащих фрагментов с карбоксилатными лигандами. Показана зависимость между типом структуры металлоостовов и реализацией различных физико-химических свойств (магнитных, сорбционных, каталитических, оптических и др). Рассмотрены и проанализированы успехи применения координационных соединений на современном этапе создания противомикробных препаратов. **Во второй главе** приведены используемые реагенты, методики синтеза новых координационных соединений, условия проведения различных методов исследования (РСА, CHNS, ICP, РФА, ИК-, ЯМР-, ЭПР-, Мессбауэрсpektроскопия, методы измерения магнитной восприимчивости, СТА, методы биологических исследований). **В третьей главе** приводится обсуждение полученных результатов на основе разработанного гибридологического метода синтеза (сочетание

растворных методологий с твердофазным термолизом). Таким способом получена серия гетероядерных пивалатных блоков общего состава $[\text{Fe}_x^{3+}\text{OM}_y^d]$ ($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+/3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$, $x = 3-8$, $y = 1-4$), которые способны ассоциироваться в различные полиядерные архитектуры, включая координационные полимеры разной размерности, с модификацией физико-химических характеристик – спектральных, магнитных, термических и др. Обнаружено формирование нетривиальных сочетаний атомов, например, Fe и Li с образованием трех- $\{\text{Fe}_2\text{Li}\}$ и гексаядерных $\{\text{Fe}_2\text{Li}_4\}$ или $\{\text{Fe}_4\text{Ag}_2\}$ металлооксидных фрагментов. И наконец, необычный девятиядерный кластер, относящийся к классу «молекулярных железных колес», в котором целый объемный фрагмент пивалата кадмия несимметрично встроен в полость цикла, для которого наблюдается динамика вдоль «оси» колеса, подтверждающаяся данными низкотемпературных экспериментов РСА и ИК-спектроскопии, а также магнитных измерений. В четвертой главе, рассмотрены особенности синтеза, строения, магнитные и термические характеристики комплексов, образованных ионами $\text{Co}^{2+/3+}$, Fe^{3+} , Zn^{2+} , а также гетероядерных фрагментов $\{\text{Co}^{3+}\text{-Li}\}$, $\{\text{Co}^{3+}\text{-Cd}\}$ с первичными алифатическими и ароматическими аминами. Полученные результаты представляют практический интерес для создания новых каркасов МОКП (MOF) с определенными функциональными свойствами. Пятая глава посвящена синтезу биологически активных комплексов, в которых, в том числе, присутствуют биоцидные лиганды (производные дитиокарбаминовой и 2-фуранкарбоновой кислот). Для всех полученных комплексов определены структуры методом РСА, а также для более чем 30-ти комплексов установлена биологическая активность в отношении штаммов микобактерий – *Mycolicibacterium smegmatis* и *Mycobacterium tuberculosis* (палочки Коха). Показана зависимость комплексообразователя и чувствительности микобактериальной стенки. Методом ЯМР протонной спектроскопии установлена целостность наиболее активного комплекса $[\text{Zn}(\text{fur})_2(\text{phen})]$ при растворении в ДМСО, что является важной характеристикой при создании кандидатов в лекарственные препараты.

Основные результаты исследования опубликованы в двадцати семи статьях в изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus, докладывались на различных конференциях российского и международного уровней. Содержание автореферата полностью отражает содержание диссертации. Результаты исследования могут быть использованы в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, международном томографическом центре СО РАН, Институте физической химии и электрохимии РАН, Институте генетики им. Н.И. Вавилова РАН, г. Москва, в учебных курсах ВУЗов по профильным направлениям подготовки.

В целом, по сформулированным положениям, выносимым на защиту, научной новизне работы, выводам и практической значимости существенные недостатки не отмечены.

Однако по работе имеется ряд вопросов и замечаний.

- 1) В литературном обзоре приведены девятиядерные железные циклические кластеры с инкапсулированными атомами щелочных металлов, в чем принципиальное отличие нового железного колеса, инкапсулированного кадмием?
- 2) Диссертационная работа включает в себя большой и подробный литературный обзор по образованию би-, три- и тетраядерных комплексов с карбоксилатными и другими лигандами, также рассмотрена связь координационной архитектуры комплексов и природы металлоцентров на биологическую активность. Однако в заключении нет вывода о предпочтительной структуре координационного соединения и обоснования выбора металлов (особенно кадмия) при конструировании новых комплексных ансамблей.
- 3) Из текста диссертации не понятно какие использовались методы для повышения биодоступности новых полиядерных комплексных соединений.
- 4) В главе 3 диссертации справедливо указывается на перспективу использования гетерометаллических комплексов Fe и Li как прекурсоров для получения разнообразных функциональных материалов, например, сложных оксидов. В этой связи могут ли быть рассмотрены в качестве лигандов поликарбоновые кислоты и/или с другими анионами (например, галогенидные)?
- 5) В тексте диссертации имеются опечатки: с. 29 (дважды повторяется предлог «в»), название микобактерий – принадлежность к виду (*Mycobacterium tuberculosis*) пишется с маленькой буквы (в ряде случаев написано с большой, например, с.34) – рекомендуется придерживаться единообразия, на с.55 для комплекса 32 указана неверно исходная навеска (на порядок больше). К числу достоинств диссертации следует отнести обоснованность выбора металлов и лигандов, четкость изложения материала, соответствующая заявленным положениям, выносимым на защиту.

Указанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и не снижают научной и практической значимости работы.

Автором выполнено большое по объему совершенно оригинальное исследование. Полученные результаты детально проанализированы и обобщены. Опубликованные работы и автореферат полностью отражают содержание диссертации.

Таким образом, диссертация Луценко Ирины Александровны является законченной научно-квалификационной работой в которой успешно решена проблема применения методики комбинированного синтеза гетероядерных комплексов Fe (III) с другими ионами d-элементов для изучения зависимости «структура-свойство», и сконструированы на основе эссенциальных металлов и биологически активных лигандов свыше 30 комплексов, обладающих активностью в отношении *Mycolicibacterium smegmatis* и *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv (палочки Коха).

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия, в пунктах п.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе, п.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами, п.3. Химическая связь и строение неорганических соединений, п.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы, п.6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные, п.7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов, является **научно-квалификационной работой**, в которой содержится решение научной задачи, связанной с разработкой новых подходов к направленному химическому конструированию гомо- и гетерометаллических соединений с s-d и d-d'-элементами, обладающих перспективными физическо-химическими характеристиками, биологической активностью, имеющей значение для развития неорганической и координационной химии.

По объему выполненной работы, своей актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов, диссертация соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 26 октября 2018 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Луценко Ирина Александровна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв был заслушан и утвержден на заседании кафедры, «Химия» 25.05.2021г., протокол №5

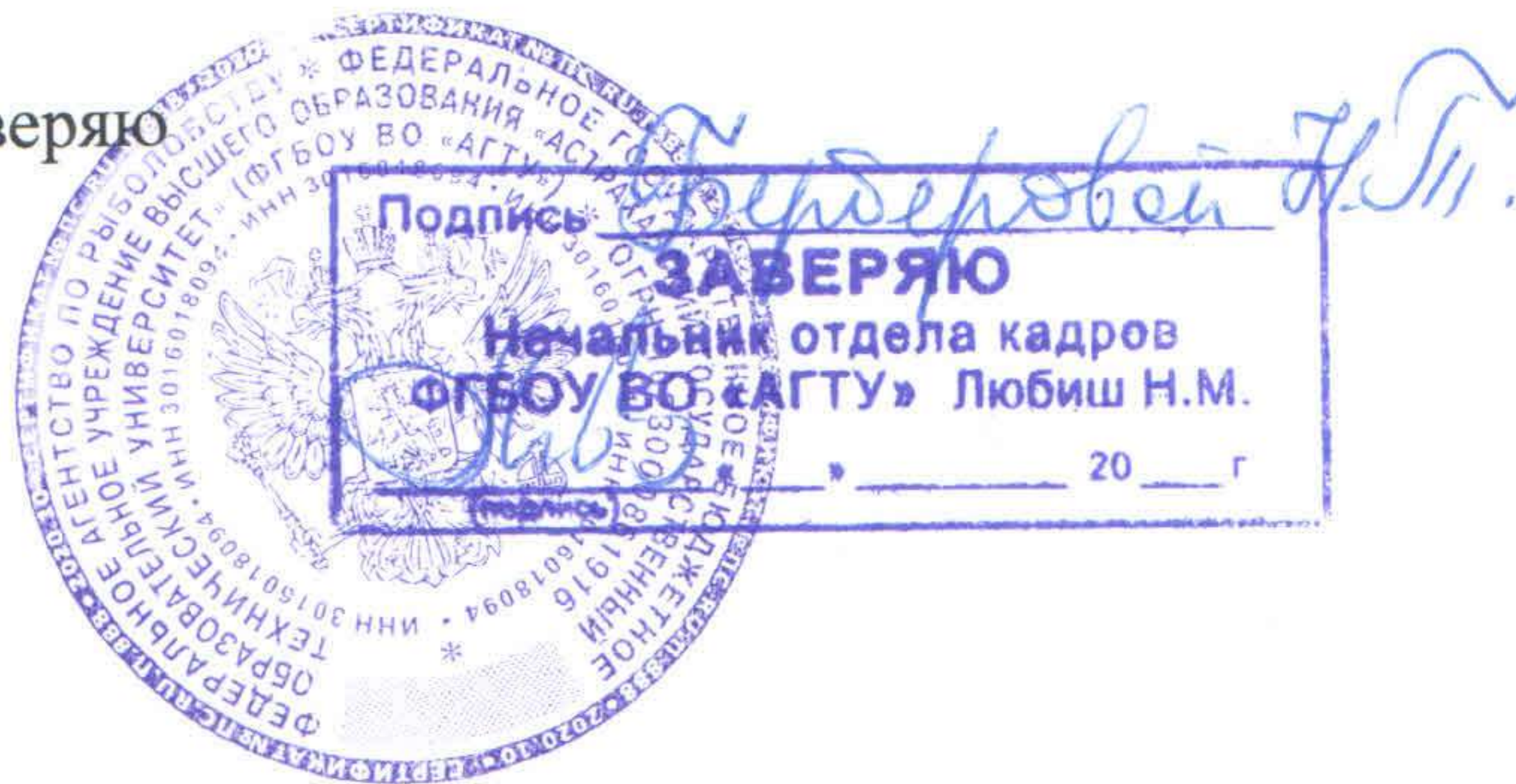
Присутствовало: к.х.н. по данной специальности- 12 чел, д.х.н. по данной специальности 6 чел.

Заведующий кафедрой «Химия» ФГБОУ ВО «АГТУ»,
доктор химических наук, профессор
414056, г. Астрахань, ул. Татищева, 16
(8512) 61-43-66
berberova@astu.org

Н. Т. Берберова

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Астраханский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «АГТУ»)
Адрес официального сайта в сети «Интернет»: <http://www.astu.org/>

Подпись Н.Т Берберовой заверяю



Сведения о ведущей организации

по 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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное агентство по рыболовству. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования. «Астраханский государственный технический университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО АГТУ
Почтовый индекс, адрес организации	414056, Астраханская область, г. Астрахань, ул. Татищева, д.16
Телефон организации	(8512) 614-197
Веб-сайт	www.astu.org
Адрес электронной почты организации	n.berberova@astu.org
Адрес электронной почты	astu@astu.org
Список основных публикаций работника структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние пять (не более 15 публикаций)	<p>1. Smolyaninov I.V., Heterometallic Complexes Based on Triphenylantimony(V) Quinone-Catecholate / Okhlopko, L.S., Poddel'skii, A.I.// Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya, 2020, 46(11), стр. 762–771</p> <p>2 Smolyaninov I.V., Nickel(II) derivatives based on o-iminobenzoquinone-type ligands: Structural modifications, magnetism and electrochemical peculiarities \Piskunov, A.V., Pashanova, K.I., Bogomyakov, A.S., Fukin, G.K. \Polyhedron, 2020, 186, 114610</p> <p>3. N.T. Berberova, Ferrocene-Containing Tin(IV) Complexes Based on o-Benzoquinone and o-Iminobenzoquinone Ligands. Synthesis, Molecular Structure, and Electrochemical Properties \Baryshnikova, S.V., Poddel'sky, A.I., Bellan, E.V., ...Cherkasov, V.K., Abakumov, G.A. \Inorganic Chemistry, 2020, 59(10), стр. 6774–6784</p> <p>4. Smolyaninov I.V., Mononuclear Antimony(V) Catecholate Complexes with Additional Pyridine Ligands \ Okhlopko, L.S., Baranov, E.V., Poddel'skii, A.I. \ Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya, 2020, 46(7), стр. 466–476</p>

5. Smolyaninov I.V., The synthesis, structure and electrochemical properties of new cobalt and nickel complexes based on ferrocenyl-containing o-aminophenols \Baryshnikova, S.V., Poddel'sky, A.I., Cherkasov, A.V. \ Inorganica Chimica Acta, 2019, 495, 118963

6.N.T. Berberova, The chemical and electrochemical reduction of heteroligand o-semiquinonato-formazanato cobalt complexes \Protasenko, N.A., Poddel'sky, A.I., Bogomyakov, A.S., ...Fukin, G.K., Cherkasov, V.K. \ Inorganica Chimica Acta, 2019, 489, стр. 1–7

7. Smolyaninov I.V., Tetrahedral nickel(ii) and cobalt(ii) bis-: O -iminobenzosemiquinonates \Ershova, I.V., Bogomyakov, A.S., ...Fukin, G.K., Piskunov, A.V. \ Dalton Transactions, 2019, 48(28), стр. 10723–10732

8. N.T. Berberova, Electrochemical transformations and evaluation of antioxidant activity of some Schiff bases containing ferrocenyl and (thio-)phenol, catechol fragments. \ Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Baryshnikova S.V., Kuzmin V.V., Korchagina E.O., Arsenyev M.V., Smolyaninova S.A. \ Applied Organometallic Chemistry. 2018. V. 32, N.3, e4121. (WoS и Scopus) DOI: 10.1002/aoc.4121 (WoS, Q2, Scopus)

9. Smolyaninov I.V., Template Assembling of the Pentadentate Redox-Active Ligand in the Coordination Sphere of Tin(IV) \Piskunov A.V., Trofimova O.Y., Piskunova M.S., Fukin G.K. \ Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44.

10. Smolyaninov I.V., Cobalt complexes with hemilabile o-iminobenzoquinonate ligands: a novel example of redox-induced electron transfer \Piskunov, A.V., Pashanova, K.I., Bogomyakov, A.S., ...Starikov, A.G., Fukin, G.K. \ Dalton Transactions, 2018, 47(42), стр. 15049–15060

11. Smolyaninov I.V., New catecholate complexes of triphenylantimony(V) based on 6-iminomethyl-3,5-di-tert-butylpyrocatechols N-functionalized by the aniline or phenol group \Poddel'sky, A.I., Arsen'ev, M.V., Okhlopko, L.S., Fukin, G.K. \ Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya, 2017, 43(12), стр. 843–851
Article

12. Berberova, N.T., Redox Properties and Reactivity of Organic Trisulfides in Reactions with Alkenes\
Burmistrova, D.A., Smolyaninov, I.V., \ Russian Journal of Electrochemistry, 2020, 56(4), стр. 329–336

Ректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Астраханский
государственный технический университет»

26.05.2021г.



профессор А.Н. Неваленный