

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Манжелія Евгения Александровича «**НОВЫЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ТЕРПИРИДИНЫ С РАСШИРЕННОЙ СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ И ИХ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С РОДИЕМ И РУТЕНИЕМ**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 органическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия.

Химия координационных соединений переходных металлов с гетероциклическими органическими лигандами является одним из перспективных направлений химической науки. Среди известных соединений этого типа комплексы рутения и родия с производными 2,2':6',2"-терпиридина обладают рядом практически полезных свойств. В частности, они имеют перспективные с точки зрения микроэлектроники электрохимические свойства, ускоряют практически важные реакции окисления и восстановления (каталитическая активность), способны поглощать и испускать энергию в видимой области спектра (компоненты солнечных батарей и люминесцентных материалов), взаимодействуют с ДНК (биологическая активность). Однако в литературе имеется мало данных о комплексах рутения и родия с производными 2,2':6',2"-терпиридина, модифицированными серасодержащими структурными фрагментами. Между тем, наличие таких фрагментов, имеющих высокое сродство к атомам золота, может открыть новые перспективы их практического применения в материаловедении, электронике (микрочипы), металлокомплексном катализе и медицине. Таким образом, диссертационная работа Е.А. Манжелія, посвященная синтезу новых серасодержащих терпиридиновых лигандов и их комплексов с солями рутения и родия, а также изучению их физико-химических свойств и биологической активности, является современной и актуальной.

Для получения бифункциональных терпиридиновых лигандов диссертант использовал синтетическую последовательность, включающую конденсацию Кренке 2-ацетилпиридина с пара-замещенными производными бензальдегида и последующую модификацию заместителя в пара-положении ароматического ядра реакциями алкилирования, аминирования, восстановления, конденсации и некоторыми другими реакциями, с целью введения в молекулу серасодержащей группы. Несмотря на то, что указанные реакции широко применяются в

органическом синтезе, в случае конкретных, намеченных к синтезу, субстратов выходы продуктов были не всегда высоки. В связи с этим, для решения поставленной задачи автору необходимо было оптимизировать условия проведения реакций и в ряде случаев осуществить встречные синтезы одних и тех же соединений альтернативными методами с тем, чтобы выбрать наилучший из них. В результате диссертантом были разработаны достаточно удобные препаративные методики получения ряда новых бифункциональных терпиридиновых лигандов, имеющих в своём составе тиольные, сульфидные, дисульфидные, тиацетатные или 2-тиогидантоиновые группы. Разработанные методики экспериментально просты, базируются на доступных исходных соединениях и, вероятно, будут востребованы исследователями, работающими в области химии гетероциклических соединений и координационной химии.

Получив в свое распоряжение искомые серасодержащие терпиридиновые лиганды различных типов, автор детально изучил их координационные свойства в реакциях с солями родия и рутения. При этом ему удалось найти условия получения ранее не описанных координационных соединений Rh(III) и Ru(II), содержащих один или два модифицированных атомами серы терпиридиновых лиганда, а также несимметричных бис-лигандных комплексов, содержащих в координационной сфере родия или рутения как терпиридиновый, так и фенантролиновый лиганды. Разделы диссертации, посвященные разработке методов синтеза серасодержащих терпиридиновых лигандов и получению их координационных соединений с родием и рутением, производят хорошее впечатление и определяют научную новизну работы.

Значительное внимание диссертант уделил исследованию физико-химических свойств и биологической активности полученных комплексных соединений рутения и родия. В частности, он изучил их окислительно-восстановительные свойства методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием стеклоуглеродного, платинового и золотого электродов и показал возможность их хемосорбции на поверхности золотых электродов и наночастиц золота. Кроме того, им был предложен простой и удобный метод получения микрокристаллического композитного материала, содержащего на поверхности кристаллов агрегированные золотые наночастицы. Благодаря высокой удельной поверхности золота в таких

системах, полученный композиционный материал может оказаться перспективным гетерогенным катализатором химических реакций, например, катализируемых соединениями золота реакций присоединения и циклизации непредельных соединений. Совместно со специалистами-биологами диссертант изучил некоторые биологические свойства синтезированных комплексных соединений. В частности, были экспериментально выявлены антибактериальные свойства некоторых комплексов по отношению к грамм-положительным и грамм-отрицательным бактериям и их цитотоксическая активность по отношению к клеточным линиям рака шейки матки (SiHa), рака молочной железы (MCF-7) и эмбриональным клеткам (HEK293) почек человека. При этом оказалось, что рутениевый комплекс **74** по цитотоксичности превосходит эталонное соединение цисплатина, что свидетельствует о целесообразности более детального изучения биологических свойств этого комплекса.

Диссертационное исследование Е.А. Манжеля выполнено на хорошем профессиональном уровне с применением современных синтетических подходов и инструментальных методов установления строения и анализа степени чистоты полученных соединений. Обсуждению результатов предшествует обстоятельно написанный литературный обзор, в котором систематизированы известные данные о методах синтеза и свойствах комплексов рутения и родия с терпиридиновыми лигандами. Обзор логично подводит читателя к собственным результатам диссертанта и свидетельствует о его высокой научной квалификации.

Работа, однако, не лишена некоторых недостатков:

1. Фраза «Новые серосодержащие терпиридины с расширенной системой сопряжения...» в названии диссертации недостаточно конкретна. Название «Новые арилзамещенные серосодержащие терпиридины...» лучше соответствовало бы содержанию работы.
2. В экспериментальной части не приведены температуры плавления некоторых из полученных лигандов, в частности соединений **9, 11, 12, 14, 16-25**.
3. Результаты изучения цитотоксических свойств полученных комплексов не сопровождаются данными об их общей токсичности по отношению к лабораторным животным.

4. В диссертации отсутствуют данные (хотя бы предварительные) о каталитических свойствах полученных комплексов рутения и родия.

Указанные замечания, однако, не затрагивают основные положения и выводы диссертации, которая представляет собой значительное по объему исследование, выполненной в актуальной области химии. Полученные результаты опубликованы в трех статьях в научных журналах, входящих в перечень ВАК, доложены на пяти научных конференциях. По актуальности, новизне, количеству и качеству достигнутых результатов диссертационная работа Е.А. Манжелия соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842. В ней содержится решение задачи разработки методов синтеза арилзамещенных серасодержащих производных 4'-фенилен-2,2':6',2"-терпиридина и их комплексов с солями родия и рутения, имеющей значение для развития органической и неорганической химии. В связи с этим считаю, что Манжелей Е.А. заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия.

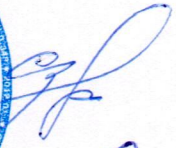
Автореферат и публикации адекватно отражают содержание диссертации.

Зам. директора ФГБУН
Института органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН),
д.х.н., профессор

Подпись С.Г. Злотина заверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

« 31 » марта 2014 г.




С.Г. Злотин


И.К. Коршевец