

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Манжелия 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, 01.00.03 – неорганическая химия

Координационные соединения переходных металлов с органическими полидентатными лигандами являются важным классом соединений, обладающих биологической, каталитической и фотохимической активностью. Разработка методов получения и исследование перспектив практического применения новых полифункциональных лигандов и их комплексов с металлами представляет важную задачу органической и неорганической химии. Наличие в молекулах лигандов дополнительных функциональных группировок, в частности, серосодержащих, обеспечивающих адсорбцию молекул полученных соединений на поверхности золота, придает им новые полезные с практической точки зрения свойства. Учитывая это, актуальность диссертационной работы Е.А. Манжелия, посвященной разработке методов получения новых серосодержащих производных 2,2':6',2"-терпиридинов и координационных соединений Ru и Rh на их основе, а также исследование их физико-химических и биологических свойств и способности адсорбироваться на золотой поверхности, не вызывает сомнений.

В работе были поставлены и успешно решены задачи разработки методов синтеза производных 4'-фенилен-2,2':6',2"-терпиридина с дополнительными серосодержащими группировками различной природы (сульфиды, тиолы и дисульфиды, тиацетаты, тиогидантоины), а также изучены особенности комплексообразования полученных лигандов с солями рутения и родия и исследованы физико-химические свойства и биологическая активность полученных комплексов.

Результаты исследований Е.А. Манжелия представлены в диссертации, построенной по традиционной схеме, состоящей из введения, литературного обзора, основной главы с изложением результатов собственных исследований, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, а также

приложений, в которых проиллюстрированы полные результаты электрохимического исследования синтезированных координационных соединений.

Литературный обзор представляет собой систематически проанализированный массив литературных данных (260 ссылок, по 2013 год включительно), в результате которого автором проводится четкая постановка задач исследования и выбор объектов диссертационной работы. В литературном обзоре дается анализ известных данных о методах синтеза терпиридиновых лигандов и родиевых и рутениевых комплексов на их основе. В отдельный раздел выделены сведения о свойствах терпиридин-содержащих координационных соединений родия и рутения (электрохимических, каталитических, спектрофотометрических и биологических). На основании литературных данных сделано обоснованное заключение о том, что терпиридиновые комплексы Ru и Rh могут найти применение при создании новых фотолюминесцентных материалов, участвовать в различных каталитических, электрохимических и фотохимических процессах, использоваться для фотосенсибилизации полупроводников и проявлять различные типы биологической активности, однако к настоящему времени они сравнительно мало изучены по сравнению с аналогичными комплексами ранних переходных металлов.

В первом разделе обсуждения полученных результатов автором представлен синтез целевых терпиридиновых лигандов. Полученные терпиридины разделены на 4 группы, в соответствии с типом входящей в состав молекулы серосодержащей группировки. Автор синтезировал ряд новых органических соединений данного структурного типа, а в некоторых случаях значительно повысил выходы соединений, описанных ранее. Особо следует отметить результат, связанный с получением ранее неизвестного типа органических лигандов – терпиридил-замещенных 2-тиогадантиинов. Несмотря на возникшие трудности, связанные с недостаточной растворимостью исходных соединений и неполнотой протекания целевых реакций, Е.А. Манжелию удалось получить соединения этой группы с достаточно хорошими выходами, а для некоторых терпиридил-тиогадантиинов предложить два альтернативных препаративных синтетических подхода.

Далее автор диссертации провел исследование полученных серосодержащих терпиридинов в реакциях комплексообразования с солями Rh(III), Ru(III) и Ru(II). При выборе оптимальных методов синтеза Е.А. Манжелием была проведена

значительная работа по подбору условий реакций и оптимизации результатов. Были синтезированы координационные соединения двух структурных типов – симметричные бис-терпиридиновые комплексы и моно-терпиридиновые фенантролинсодержащие координационные соединения. При обсуждении полученных результатов автор дает рациональное объяснение наблюдаемым закономерностям реакций комплексообразования. Установив тот факт, что лабильные группировки лигандов способны подвергаться гидролизу при реакции с солями рутения и родия, диссертант предложил иной синтетический подход к целевым координационным соединениям, содержащим фрагмент липоевой кислоты (первоначальное комплексообразование с терпиридин-содержащим фенолом с последующим введением фрагмента липоевой кислоты в молекулу координационного соединения реакцией карбодиимидного синтеза). Этот метод может найти дальнейшее применение и стать более универсальным для получения новых функциональных производных терпиридиновых комплексов. Обратив внимание на низкий выход родиевых производных терпиридинов, содержащих длинные алкильные линкеры, автор предложил альтернативный синтетический подход к комплексам данной группы, основанный на использовании солей серебра для удаления хлорид-анионов из внутренней координационной сферы металла, что привело к существенному увеличению выхода продукта и уменьшению времени реакции. Важно отметить, что Е.А. Манжелию удалось разработать общие методы синтеза терпиридиновых комплексов родия и рутения с S-содержащими функциональными заместителями в лигандном фрагменте, в том числе лабильными.

Отдельный раздел обсуждения результатов посвящен исследованию физико-химических и биологических свойств полученных соединений. Электрохимическое исследование обоих типов полученных координационных соединений показало возможность их хемосорбции на поверхности золота. Также была установлена возможность адсорбции симметричных бис-терпиридиновых комплексов Ru(II) и Rh(III) на поверхности наночастиц золота с образованием агрегатов наночастиц небольшого размера, преимущественно в виде димеров и тримеров.

При выполнении данной части работы автором был получен неожиданный, но очень интересный результат – взаимодействие модельного бис-терпиридина **82** с наночастицами золота приводило к адсорбции наночастиц на поверхности кристаллов

лиганда с образованием устойчивого наногибридного композита. Полученный материал может найти применение в катализе и нанoeлектронике и требует дальнейшего исследования.

В заключительном разделе обсуждения результатов приводятся данные по изучению биологической активности синтезированных координационных соединения рутения и родия. Показана высокая цитотоксическая и антибактериальная активность ряда исследованных комплексов.

Таким образом, автором проделана большая по объему, интересная работа, которая вносит существенный вклад в химию N,S-содержащих органических лигандов и координационных соединений родия и рутения и имеет значительную научную ценность.

Новизна полученных результатов состоит в синтезе и доказательстве структуры ранее неизвестных соединений, установлении синтетических закономерностей реакций комплексообразования с участием синтезированных лигандов, открытии нового класса органических лигандов – терпиридил-тиогидантоинов. Основное практическое значение диссертации связано с разработкой общих методов получения новых соединений и установлении их электрохимических характеристик и биологической активности.

Работа выполнена тщательно и на высоком научном уровне. Состав и строение полученных продуктов надежно доказаны данными физико-химических исследований и элементного анализа. Достоверность полученных в работе данных не вызывает сомнений.

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако необходимо обозначить некоторые вопросы, пожелания и неточности, встречающиеся в работе:

- 1) В работе недостаточно описан процесс расщепления связи Ar-S-Alk под действием MW (стр.47). Это довольно удивительный процесс и заслуживает обсуждения или уточнения, является ли он основным или следовым.
- 2) Удивительно, что гидролиз иминной группы происходит даже в безводных условиях (стр. 49). Откуда тогда берется кислород карбонильной группы?
- 3) При синтезе координационных соединений с лигандами III группы наблюдается значительный разброс выходов целевых соединений. Как можно объяснить почему вещества с самым коротким и самым длинным линкером имеют самые высокие выходы, хотя положение линкера препятствует его влиянию на реакцию

способность соединения. Зачем для соединений 50 и 51 подбирались новые условия реакции, когда для аналогичных соединений с  $n = 4,6$  (48 и 49) разработанные условия приводят к выходам более 70%?

4) Более детального объяснения заслуживает анализ реакции взаимодействия трихлорида рутения с изучаемыми лигандами с получением комплексов рутения (II) в отсутствие восстановителей.

5) Общее замечание касается описания реакций комплексообразования. Автор не обсуждает подбор оптимальных условий с точки зрения варьирования соотношения реагентов, времени реакции, растворителя и тд, а фактически приводит данные об условиях реакций, из чего непонятно, являются ли они оптимальными?

6) В электрохимической части работы автор приписывает к различным редокс-переходам процессы, происходящие на лиганде или металле на основании аналогии с литературными данными. Проводились ли попытки проведения спектроэлектрохимических исследований, которые позволили бы получить прямые доказательства природы редокс-переходов?

7) Есть ли предположения по поводу обнаруженного интересного факта о адсорбции наночастиц золота на поверхности кристаллов лиганда 82 вместо их агрегации? Чем может быть обусловлен этот процесс?

8) В диссертации встречаются опечатки и неточности, но их количество ничтожно мало.

Сделанные замечания не носят принципиального характера, не затрагивают общих выводов диссертации и не снижают общего благоприятного впечатления от рецензируемой работы. Диссертация Е.А. Манжелия представляет собой цельное, логичное, актуальное, завершённое исследование, имеющее дальнейшие перспективы практического использования.

В целом диссертация изложена и оформлена профессионально грамотно. Работа заслуживает высокой оценки как большое и результативное экспериментальное исследование. Автореферат и публикации (4 статьи и 5 тезисов докладов) достаточно полно отражают основные положения диссертации и позволяют заключить, что Манжелий Е.А. внесён существенный вклад в развитие органической и координационной химии серосодержащих терпиридинов.

Диссертация Манжелий Е.А. является завершённым научным исследованием,

представляет несомненный фундаментальный и практический интерес. Название, содержание и результаты диссертационной работы соответствуют паспортам специальностей 02.00.03 – органическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия, так как она посвящена направленному синтезу соединений с полезными свойствами и изучению процессов комплексообразования и реакционной способности координационных соединений.

Учитывая все вышеизложенное, можно утверждать, что диссертационная работа полностью удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, согласно пункту 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842. А именно в диссертации изложены разработанные синтетические методы получения ряда новых производных 4'-фенилен-2,2':6',2"-терпиридина, в строение которых входят серосодержащие терминальные группировки: сульфиды, тиолы и дисульфиды, тиоацетаты и тиогидантоины, а также доказано, что они могут выступать в качестве лигандов для новых моно- и бис-терпиридиновых координационных соединений рутения и родия, показана биологическая активность ряда полученных комплексных соединений. Ее автор, Евгений Александрович Манжелий, безусловно заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия.

Заведующий сектором химии  
металлокомплексных супрамолекулярных  
систем Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института общей и  
неорганической химии им. Н. С. Курнакова  
Российской академии наук,  
доктор химических наук, проф.

Ю.Г. Горбунова

Подпись руки тов. \_\_\_\_\_  
УДОСТОВЕРЯЮ \_\_\_\_\_  
Зав. канцелярией ИОНХ РАН

