



Доктор РХТУ им.

В.А. Колесников

## Отзыв

по диссертационной работе

**Манжеля Евгения Александровича**

на тему

«Новые серосодержащие терпиридины с расширенной системой сопряжения и их координационные соединения с родием и рутением»,

представленной на соискание

ученой степени кандидата химических наук

по специальностям

(02.00.03 – органическая химия) (02.00.01 – неорганическая химия)

### Актуальность работы

Синтез и исследование свойств и возможного практического использования координационных соединений на основе переходных металлов и гетероциклических органических лигандов - одно из важных направлений современной органической и неорганической химии. Координационные соединения полипиридиновых лигандов и, в частности, производных 2,2':6',2"-терпиридина, привлекают особое внимание исследователей в связи с простотой получения, высокой устойчивостью, возможностью варьирования химических и физических свойств образующихся комплексов путём структурных модификаций лиганда и выбора различных сочетаний ионов металлов в случае би- и полиядерных координационных соединений. Рутений и родий интересны как металлы-комплексообразователи из-за способности получающихся комплексных соединений с 2,2':6',2"-терпиридинами к поглощению в видимой области спектра, соответствующей энергии переноса заряда от металла к лиганду. Терпиридиновые комплексы Ru и Rh могут найти применение при создании новых фотолюминесцентных материалов, в различных каталитических, электрохимических и фотохимических процессах, в фотосенсибилизации полупроводников, в различных типах биологической активности.

Разработка 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, представляется актуальной задачей, поскольку модификация поверхности наночастиц (НЧ) золота комплексными соединениями органических лигандов, имеющих в своем составе дополнительный серосодержащий фрагмент, позволяет получать новые материалы - оптические, химические, электрохимические и каталитические, что в значительной мере определяется металлом-комплексообразователем.

### **Общая структура работы**

Диссертационная работа изложена на 156 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов; содержит 4 таблицы, список цитируемой литературы из 260 наименований, 13 приложений.

### **Научная новизна**

Научная новизна работы состоит в том, что автором разработана общая стратегия синтеза ауروفильных терпиридинов. Их молекулы состоят из трёх структурных фрагментов: 4'-фенилен-2,2':6',2"-терпиридиновой системы, серосодержащей группировки и соединяющего их фрагмента-линкера. В качестве серосодержащих группировок были выбраны сульфидные, тиольные и дисульфидные, тиацетатные, а также тионные в составе 2-тиогидантоинового фрагмента. Автором найден ряд оригинальных синтетических решений:

1. Для синтеза *трет*-бутилтио-содержащих терпиридинов автор успешно применил нечасто наблюдаемую реакцию нуклеофильного ароматического замещения нитро-группы: действием *трет*-бутилмеркапид-иона на пара-нитробензальдегид получен 4-(*трет*-бутилтио)бензальдегид. На основе 4-алкилтиобензальдегидов терпиридины затем синтезированы конденсацией Крёнке.
2. Альтернативным способом введения серосодержащей группировки в исходные терпиридины явилось взаимодействие терпиридин-содержащих электрофилов с нуклеофильными молекулами, имеющими в составе дополнительные дисульфидные группировки; при этом в качестве такого дисульфид-содержащего нуклеофила был выбран цистамин.

3. Фрагмент липоевой кислоты успешно введен в амино-терпиридин реакцией карбодиимидного синтеза в мягких условиях, что позволило избежать нежелательных превращений лабильной дисульфидной группировки липоевой кислоты.
4. Автором впервые разработана схема синтеза терпиридин-содержащих тиогидантоинов - неизвестного класса органических лигандов. Для их получения была выбрана катализируемая основанием реакция конденсации альдегидов с 2-тиогидантоинами.

Получены ценные результаты и в синтезе комплексов.

1. Модельные и серосодержащие 2,2':6',2"- терпиридины были исследованы в качестве лигандов в реакциях комплексообразования с солями рутения и родия; целевыми координационными соединениями при этом явились симметричные бис-терпиридиновые и несимметричные терпиридин-фенантролиновые комплексы.
2. С применением микроволнового облучения была оптимизирована схема синтеза описанного ранее комплекса Ru(II) с метилтио-содержащим лигандом, что позволило получить соответствующий комплекс с выходом, почти в 9 раз превышающим представленный в литературе. К сожалению, попытки применения микроволнового облучения в других аналогичных синтезах оказались малоуспешны.
3. Для получения комплексов терпиридина, содержащих фрагмент липоевой кислоты, вначале были синтезированы бис-лигандные комплексы рутения и родия с терпиридин-содержащим фенолом, после чего полученные комплексы успешно подвергнуты реакции карбодиимидного синтеза с участием липоевой кислоты. Такая методика позволила выделить целевые комплексы с высокими выходами.
4. Разработана схема синтеза бис-терпиридиновых комплексных соединений родия, состоящая в последовательном выделении моно-лигандного комплекса и введении его в реакцию со вторым эквивалентом лиганда в присутствии нитрата серебра. При этом существенно уменьшено общее время синтеза бис-терпиридиновых координационных соединений.
5. Изучены координационные возможности впервые синтезированных

тиогидантоин-содержащих терпиридинов и их калиевых солей. Однако, выделенные продукты реакции оказались смесями, содержащими комплексы терпиридил-тиогидантоинового и терпиридил-гидантоинового лигандов. Таким образом, для лигандов этого типа при комплексообразовании с солями рутения и родия установлена трансформация лигандного фрагмента.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает, поскольку для идентификации синтезированных соединений автор применил спектроскопию ЯМР, масс-спектрометрию MALDI, элементный анализ, а в некоторых случаях и рентгеноструктурный анализ.

### **Практическая значимость**

Установлена возможность адсорбции полученных координационных соединений серосодержащих терпиридинов на поверхности золотых электродов и наночастиц золота, а также их использования для получения агрегатов золотых наночастиц. Предложен простой и удобный метод получения композитного материала, представляющего собой микрокристаллы органического соединения с нанесенными на их поверхность золотыми наночастицами.

Исследована антибактериальная активность ряда комплексных соединений по отношению к грам-положительным бактериям *Micrococcus luteus* и грам-отрицательным бактериям. Показана цитотоксическая и антибактериальная активность ряда синтезированных координационных соединений.

### **Замечания**

По работе имеется ряд замечаний.

1. При обосновании актуальности работы автор указывает, что рутений и родий представляют значительный интерес как металлы-комплексообразователи, из-за способности получающихся комплексных соединений с 2,2':6',2"-терпиридинами к поглощению в видимой области спектра, соответствующей энергии переноса заряда от металла к лиганду. Однако, получив целевые комплексы, автор не приводит никаких данных об их электронных спектрах поглощения.

2. Для соединения 10, описанного ранее в литературе, полученные автором данные о т.пл., не сравниваются с литературными.
3. Имеются опечатки в данных об элементном составе, например, для соединений 20 (стр. 90), 36 (стр. 100), 40 (стр. 101).
4. К сожалению, методом рентгеноструктурного анализа охарактеризован лишь один комплекс.

Следует подчеркнуть, что высказанные замечания касаются лишь оформления результатов работы и не затрагиваются ее основных выводов.

### Заключение

Диссертант выполнил ценную научную работу - изучил методы получения новых серосодержащих производных 2,2':6',2"-терпиридинов и координационных соединений Ru и Rh на их основе, исследовал их физико-химические и биологические свойства, установил их способность адсорбироваться на золотой поверхности.

По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости полученных результатов представленная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, а именно в работе разработаны методы синтеза новых серосодержащих производных терпиридина, показано, что они могут быть использованы для получения серии новых гомо- и гетеролигандных комплексов с рутением и родием, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор достоин присуждения искомой степени по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв обсуждён и одобрен на заседании кафедры органической химии РХТУ имени Д.И. Менделеева, протокол заседания № 6 от 27.03, 2014 года.

Заведующий кафедрой органической химии,

профессор

(А.Е.Щекотихин)

Заслуженный деятель науки РФ,

профессор

(В.Ф. Травень)

