

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Михайлова Артема Александровича

«СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С N – ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ»

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Материалы, в которых происходят фотохимические превращения, находят применение в различных областях. Нитрозокомплексы рутения являются фотохромными материалами, которые способны переключаться между несколькими изомерными состояниями, характеризующимися различными спектрами. Фотоизомеризация нитрозокомплексов рутения в твердом теле позволяет предположить о возможности создания молекулярных переключателей и оптических устройств хранения данных. Отдельный интерес представляет изучение разрыва связи Ru-NO с образованием реакционноспособных частиц Ru(III) и NO в растворах. Вследствие биологической и противораковой активности комплексов рутения, нитрозокомплексы рутения рассматриваются в качестве платформы для таргетированной доставки биологически активных частиц в живые ткани посредством фотодинамической терапии. Расширение круга имеющихся нитрозокомплексов необходимо для установления закономерностей между структурой и фотохимическими свойствами комплексов. Знание структурных изменений при фотохимических превращениях обеспечивает правильный выбор стратегии поиска новых материалов с оптимальными свойствами.

Исследование фотоиндуцированных реакций в соответствии с заявленной темой диссертационной работы не может быть проведено без расширения круга имеющихся нитрозокомплексов и выявления связи между молекулярным строением комплексов с их фотохимическими свойствами. Актуальность работы не вызывает сомнений, поскольку новые синтезированные нитрозокомплексы могут быть использованы как в медицине, так и в качестве самостоятельных объектов для фундаментальных исследований фотохимических превращений.

Диссертация общим объемом 114 страниц состоит из списка сокращений, введения и трех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Она содержит 44 рисунка, 22 таблицы и библиографию из 131 наименования. Во введении дается обоснование актуальности исследования, сформулирована цель и постановка задач исследования, приведены выносимые на защиту положения.

Первая глава диссертации представляет собой обзор, описывающий механизмы фотоизомеризации нитрозолиганда в различных комплексах. Обсуждается связь структуры комплекса и вероятности заселения метастабильных состояний MS1 и MS2. Представлены данные по температурной устойчивости и кинетике распада метастабильных состояний ряда комплексов. Отмечается влияние транс лиганда на температурную стабильность состояния MS1. Показано, что фотоизомеризация NO₂ лиганда характерна для нитрокомплексов многих переходных металлов. Описаны

результаты нескольких работ посвященным фотохимии нитрозо- и нитрокомплексов рутения в растворах. Справедливо сделан вывод, что трудности изучения реакционной способности комплексов в растворах возникают из непростой интерпретации экспериментальных данных и скудной информации о продуктах вторичного фотолиза нитрозокомплексов. В конце обзора описаны четыре основных подхода по синтезу нитрозокомплексов рутения.

Обзор хорошо обобщает результаты фотохимических и термодинамических исследований метастабильных состояний и выявляет основные проблемы, связанные с изучением нитрозокомплексов в кристаллической форме и в растворах. Он также объясняет, почему данные комплексы могут быть интересны для медицинских приложений и для чего нужно развивать методики синтеза подобных комплексов.

Вторая глава состоит из нескольких параграфов. Первый параграф посвящен описанию методик синтеза 12-ти различных рутениевых нитрозокомплексов. Для каждого комплекса указан выход продукта и представлены данные элементного анализа. Во втором параграфе дано описание методик приготовления растворов для ЯМР анализа. В третьем параграфе второй главы приводится описание экспериментальных и расчетных методов, используемых в работе.

Методика синтеза описана достаточно подробно. Описание экспериментальных методов исследования фотохимических и структурных свойств дано в соответствии с правилами принятыми в современных научных публикациях. Однако описанию методов обработки результатов и методам квантовой химии можно было бы уделить больше внимания. Вследствие этого и возникла большая часть замечаний, которые будут даны ниже.

Третья глава представляет обсуждение результатов, она разделена на две части, каждая часть включает несколько параграфов.

Параграф 3.1 посвящен исследованию рутениевых нитрозокомплексов с сульфаминовой кислотой и пиридином методом ЯМР. На основе детального анализа спектров ЯМР предложена схема превращений комплекса и определен относительный состав различных комплексных форм. Сделанные выводы оправданы, следует отметить, что автор справился с одной из поставленных задач.

Параграф 3.2 посвящен синтезу и изучению кристаллических структур комплексов с NO_2 и N-гетероциклическими лигандами для широкого набора экспериментальных методов: РСА, ИК и ЯМР спектроскопия.

Параграф 3.3 посвящен синтезу и изучению кристаллических структур комплексов с транс-координатой F-Ru-NO. По результатам РСА и ИК-спектрометрии показано, что, аналогично предыдущим полученным соединениям, рутений находится в октаэдрическом окружении, нитрозогруппа находится в транс положении к фторолиганду. Анализ поверхностей Хиршфельда позволил оценить степень межмолекулярных взаимодействий между атомами водорода амино лигандов и атомами фтора аниона SiF_6^{2-} .

Оба параграфа носят описательный характер и нацелены на выявление различий в геометрических параметрах новых синтезированных комплексов, таких как длины связей и валентные углы между атомом рутения и его ближайшими соседями. Важно, что для каждого синтезированного комплекса представлено дополнительное подтверждение структур на основе данных ИК-спектроскопии.

Вторая часть главы посвящена фотохимии синтезированных комплексов и нацелена на изучение процессов фотоизомеризации и описание различных свойств метастабильных состояний, параграфы: 3.4, 3.5, 3.6 и 3.7. Исключением является параграф 3.8 посвященный фотолизу *cis*-[RuNOPy₂(NO₂)₂OH]·H₂O в растворах.

Параграф 3.4 содержит данные по фотокристаллографии метастабильных состояний нитрозокомплекса рутения с транс-координатой F-Ru-NO (основное состояние). Методом PCA исследуются особенности структур двух метастабильных состояний: MS1 (Ru-ON) и MS2 (Ru-(η²-(NO))). Уточнение данных о структуре метастабильных состояний представлено в пункте 3.5 на основе анализа результатов ИК- и УФ-вид спектроскопии. Несомненный интерес (пункт 3.6) для оценки времени жизни метастабильных состояний новых нитрозокомплексов представляют данные об их термической стабильности, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В качестве важного дополнения к оценкам времен жизни метастабильных состояний служат результаты, полученные из анализа динамики ИК спектров (пункт 3.7).

В заключении диссертации сформулированы краткие выводы, обобщающие количественную информацию о взаимодействии нитрозокомплекса рутения с сульфаминовой кислотой, о процессах фотоизомеризации, термической стабильности метастабильных состояний, как для комплексов с *транс*-координатой ON-Ru-OH, так и для комплекса с *транс*-координатой ON-Ru-F. Также обозначены перспективы дальнейшего исследования нитрозокомплексов рутения с фторид-ионами в качестве лигандов. Текст диссертации и список литературы хорошо оформлен, диссертация написана ясным и четким языком, рисунки и фотографии сделаны с высоким разрешением и обозначением всех необходимых деталей.

Наиболее важными результатами, которые можно квалифицировать как новое крупное научное достижение, представленное в диссертационной работе А.А. Михайлова, являются:

1. Разработка методик синтеза и характеристики физико-химическими методами новых комплексов нитрозорутения с N-донорными лигандами.
2. Выявление закономерностей механизма фотоизомеризации нитрозогруппы из стабильного состояния (GS) в первое метастабильное (MS1) и оценка кинетических параметров превращений MS1→GS и MS2→GS в синтезированных нитрозокомплексах методами ДСК и ИК-спектроскопии.
3. Разработка методов синтеза комплексов нитронитрозорутения с лигандами пиридинового ряда и комплексов рутения с транс-координатой ON-Ru-F.

4. Установление механизма связевой изомеризации группы Ru-NO на примере нитрозокомплексов рутения с транс-координатой ON-Ru-F.

Ниже представлены критические замечания, которые призваны прояснить некоторые детали, связанные с механизмом фотоизомеризации и методиками, используемыми в работе.

1. В начале пункта 3.1 указаны критерии отнесения линий спектров ЯМР к соответствующей форме нитрозо-комплекса рутения. Какую вспомогательную роль в обработке спектра ЯМР играют пакеты программ NATS и ACD Labs? Существуют ли пакеты программ, основанные на машинном обучении, которые позволили бы автоматизировать соотнесение спектров и структур?

2. В пункте 3.1.2 на рис.8 отмечена группа линий I(201), J(202), H(203), которая характеризует Ru-ONO комплексную форму, однако на рис. 9 комплекс I не включает группу ONO. Возможно это опечатка или не очень хорошее качество рисунка.

3. Можно ли из анализа результатов фотокристаллографии комплексов, описываемых в пункте 3.4, объяснить цвет кристалла в его различных состояниях? Какие структурные характеристики комплекса влияют на цвет кристалла?

4. Переключение нитрозокомплекса происходит при фотоиндуцированных переходах из одного метастабильного состояния в другое. Механизм представлен в виде некоего поворота нитрозогруппы комплекса. Можно ли подобную перегруппировку атомов азота и кислорода вызвать прямым воздействием? Например, по аналогии с поворотом гидроксогрупп при поглощении кванта микроволнового излучения в воде.

5. В диссертационной работе много текста посвящено анализу структурных данных, однако, в тексте диссертации не приводится явного сравнения квантово-химических расчетных данных с результатами РСА. Является ли это следствием того, что расчетные результаты плохо согласуются с экспериментальными? Как автору помогли квантово-химические расчеты для достижения целей диссертационной работы?

6. Как видно из таблицы 17 кинетические параметры, полученные методами ИК-спектроскопии и ДСК, для комплексов (4, 5, 7) неплохо коррелируют между собой. Однако для комплекса (6) заметно различие. С чем это может быть связано?

Указанные замечания не подвергают сомнениям обоснованности выводов и положений, выносимых на защиту, и не умаляют общей высокой оценки диссертационной работы.

Название работы соответствует ее содержанию, автореферат и опубликованные статьи правильно и в полной мере отражают содержание диссертации. Диссертационная работа соответствует п. 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа является завершённым исследованием, все поставленные автором задачи были успешно решены. Основные результаты диссертации опубликованы в 8 статьях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus. Работа прошла апробацию на нескольких конференциях,

включая международные. Все это, а также согласованность экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов, а также их согласованности с данными других исследований свидетельствует о достоверности и важности полученных результатов.

Автор продемонстрировал навыки состоявшегося исследователя, способного ставить и решать задачи на высоком научном уровне в области неорганической химии. Соискателем разработаны методики синтеза и созданы новые перспективные соединения, которые могут быть применены в медицине при создании активных противораковых препаратов, что может иметь существенное значение для экономики страны.

Считаю, что диссертационная работа «Синтез и фотохимические превращения нитрозокомплексов рутения с N – донорными лигандами» отвечает критериям п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Михайлов Артем Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Кандидат физико-математических наук

Старший научный сотрудник

Лаборатории фотохимии ФГБУН Института

химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского

Сибирского отделения РАН

630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, д.3

Тел. +7(383) 3331503

Электронная почта: fedunov@kinetics.nsc.ru

Федунов Роман Геннадиевич

Согласен на обработку персональных данных.

18.03.2020

Подпись Федунова Р.Г. заверяю

Заместитель директора по научной работе

ИХКГ СО РАН

к.х.н.



С.В. Валиулин

18.03.2020