

Утверждаю
Директор ФИЦ КазНЦ РАН
академик РАН, д.х.н., профессор


О.Г. Сinyaшин
26.03.2020



ОТЗЫВ

ведущей организации

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.

Лабильность связи Ru-NO в нитрозокомплексах рутения под действием света обуславливает интерес исследователей к данному классу соединений. Такие превращения как разрыв связи Ru-NO или связевой изомеризм нитрозолиганда позволяют найти практическое применение комплексов в молекулярной электронике. Интересным с точки зрения молекулярной фотоники процессом является фотоизомеризация NO лиганда в твердом теле. Возможность изменения типа координации NO под действием света и температуры позволяет использовать нитрозокомплексы как молекулярные переключатели.

Способность нитрозокомплексов рутения выступать донором оксида азота(II) при облучении растворов комплексов светом дает возможность использовать данные соединения в качестве предшественников препаратов для использования в фотодинамической терапии, постольку NO и комплексы рутения обладают выраженной биологической активностью.

Создание функциональных материалов неразрывно связано с разработкой эффективных подходов синтеза новых соединений нитрозорутения, а также изучением их фотохимических свойств, в частности, зависимости фотохимических свойств от лигандного окружения комплексов. С этой точки зрения, задачи, поставленные в диссертационной работе А.А. Михайлова, несомненно являются актуальными.

Научная новизна исследования заключается в разработке методик синтеза и получении новых комплексов нитрозорутения с N-донорными лигандами. На примере полученных соединений были установлены закономерности механизма фотоизомеризации нитрозогруппы из стабильного состояния (GS) в первое метастабильное (MS1). Определены структуры и заселенности основных и метастабильных состояний серии нитрозокомплексов методами фотокристаллографии. Сочетая полученные структурные и спектроскопические данные были определены заселенности метастабильных состояний для 10 полученных нитрозокомплексов рутения. Количественно определены энергии активации и предэкспоненциальные множители процессов изомеризации из MS1 в GS для серии полученных нитрозокомплексов рутения. Для комплекса $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ исследованы процессы фотолиза в растворе, и предложен механизм превращений комплекса на основании полученных спектроскопических данных. Достоверность полученных данных не вызывает сомнений, работа выполнена на высоком уровне с использованием современных физико-химических методов.

Структура диссертация является стандартной, состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, состоящего из 132 ссылок на зарубежные и отечественные публикации. Работа изложена на 106 страницах печатного текста, содержит 44 рисунка и 22 таблицы. Во введении диссертантом обоснованы актуальность, степень разработанности темы исследования, сформулирована цель работы и положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор, разбитый на три основные части, описывающие фотоизомеризацию NO лиганда в твердом теле, фотолиз нитрозокомплексов в растворах и основные синтетические подходы по получению нитрозокомплексов рутения. В обзоре обсуждаются проблемы механизма фотоизомеризации, заселенностей, термической стабильности метастабильных состояний, а также их структур. Делается предположение о механизме фотоизомеризации нитрозогруппы в твердом теле, и обозначаются комплексы, показывающие наибольшие времена жизни MS1. Согласно приведенному обзору, фотолиз нитрозокомплексов в растворах приводит к разрыву связи Ru-NO, однако данные о последующих возможных превращениях продуктов фотолиза приведены в литературе в малом количестве. Обзор завершает описание основных подходов по синтезу нитрозокомплексов рутения.

Вторая глава посвящена описанию методик синтеза полученных в ходе работы комплексов и методам, использованным для физико-химической характеристики.

Третья глава диссертации разделена части, посвященные описанию методик синтеза и кристаллических структур полученных комплексов, исследованию фотоизомеризации нитрозолиганда в твердом теле в ряду комплексов и фотолизу комплекса $[\text{RuNO}(\text{Py})_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ в растворах. На основании исследования реакции аниона $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ с сульфаминовой кислотой и пиридином методом ^{15}N ЯМР удалось создать методики синтеза для получения смешанных нитро-нитрозокомплексов рутения с координированными гетероциклическими лигандами. Полученные комплексы были достаточно полно охарактеризованы современными физико-химическими методами, включая использование рентгеноструктурного анализа. В следующей части показаны структурные изменения, происходящие в серии комплексов при изменении типа координации NO с GS на MS1 и MS2 после облучения светом различной длиной волны. Кристаллографические данные подтверждены спектроскопически – методами УФ/вид и ИК спектроскопии показаны изменения в спектрах поглощения комплексов при изменении типа координации нитрозолиганда, и определены заселенности полученных метастабильных состояний. Экспериментально показано, что комплексы с транс-координатой F-Ru-NO проявляют наивысшие температуры распада MS1, что очень важно с точки зрения дизайна долгоживущих метастабильных состояний. С применением временно-разрешенных спектроскопических экспериментов был установлен механизм изомеризации, протекающий по пути GS-MS2-MS1, и продемонстрирована возможность генерации MS1 при комнатных температурах. В последней части третьей главы приводится детальное исследование фотолиза комплекса $[\text{RuNO}(\text{Py})_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ в растворах, где показано, что комплекс является донором NO при облучении растворов комплекса. Помимо реакции расщепления связи Ru-NO, протекают побочные процессы отрыва прочих лигандов.

Все результаты диссертации опубликованы в восьми статьях в международных высокорейтинговых журналах. Работа также прошла апробацию на российских и международных конференциях, что говорит о признании научным сообществом важности полученных результатов.

Обоснованность основных положений диссертации подтверждается высоким уровнем экспериментальной работы, выполненной с привлечением широкого круга современных физико-химических методов (ЯМР, ИК, ДСК, время разрешенная спектроскопия, рентгено-структурный анализ, в том числе и в варианте фотокристаллографии) и корректной математической обработкой полученных данных. Содержание экспериментальной части диссертации позволяет полноценно воспроизвести

предложенные методики синтеза и в достаточной степени описывает все физико-химические методы. Выводы диссертации полностью соответствуют ее содержанию и отражают поставленные в ходе работы научные цели и задачи.

Среди наиболее существенных научных достижений, полученных в диссертации, можно отметить два ярких момента. Первое – это синтез, характеристика и исследование соединений с транс-координатой F-Ru-NO, обладающих наивысшей термической стабильностью метастабильных связевых изомеров. Тот факт, что состояние MS1 в подобных комплексах является достаточно устойчивым даже при комнатных температурах, открывает перспективы для дальнейших исследований этих соединений как фотохромных индикаторов, создания новых материалов с переключаемыми свойствами. Второе – это детальный анализ вторичных процессов фотолиза в нитрозокомплексах рутения. Окислительно-восстановительные реакции, реакции замещения лигандов, возможность протекания которых была показана, могут оказывать существенное влияние на итоговый выход NO в процессе фотолиза. Кроме того, безнитрозные рутений-содержащие комплексы могут непосредственно сами взаимодействовать с биологическими субстратами, что требует понимания форм рутения, образующихся в процессе облучения.

Полученные автором результаты безусловно расширяют набор фундаментальной научной информации о фотохимических превращениях нитрозокомплексов рутения в твердой фазе и растворах и могут найти применение при разработке новых биологически активных веществ с контролируемой цитотоксичностью.

Помимо несомненных достижений есть и ряд недостатков, а именно

1. Работа написана неровно, есть «сырые» подразделы, есть некорректные для научной работы выражения, например: «спектры с растворов», «трендово для комплексов», «уменьшение полось».
2. Есть серьезные претензии к обсуждению рисунка 31 на стр 74. Обсуждается спектр электронного поглощения состояния MS2 комплекса 11 в области 407-470 нм, хотя эта область спектра не показана, при этом в качестве аргумента в пользу различной интенсивности поглощения в данной области (в терминах «сильное и слабое») спектра выдвигается различие в максимумах полос поглощения форм MS2 (550 нм) и MS1 (660 нм). Длина волны максимума поглощения в области 500-600 нм не может коррелировать с интенсивностью поглощения в области 407-470 нм.

3. В целом, хуже смотрится фотохимическая часть в растворах по сравнению с фотоизомеризацией в твердом состоянии. Судя по литобзору для этого есть и объективные причины. Так, менее 10 ссылок относится к фотохимии в растворах, хотя нитрозокомплексы рутения открыты не вчера. Что является сдерживающим фактором? Автор не раскрывает. В подразделе «Фотолиз...» автор упоминает устойчивость как фактор выбора комплекса 4 в качестве объекта изучения фотохимии в растворах, но остается непонятными насколько устойчивы остальные комплексы. В связи с этим, остается непонятным для читателя каковы структурные предпосылки устойчивости нитрозокомплексов в растворах.
4. Нелогично начинать подраздел «Фотолиз...» с анализа цитотоксичности. А если приведена так называемая «темновая цитотоксичность», то логично оценить цитотоксичность после облучения. В основе работы лежит корреляция структурасвойство, превосходно прослеженная и выявленная на фото-изомеризации в твердом состоянии комплексов разной структуры, на этом фоне диссонансом смотрится слабое обсуждение цитотоксичности.

Отмеченные недостатки незначительны, и не умаляют достоинств данной работы. В заключении представлены основные выводы и практические рекомендации по дальнейшему использованию результатов диссертационного исследования. **Выводы диссертации соответствуют поставленной цели и заявленным задачам работы, являются логичными, достоверными и обоснованными.** Они базируются на собственных экспериментальных данных диссертанта, имеют большую **фундаментальную и практическую значимость**, не имеют прямых аналогов в литературе. Автореферат диссертации адекватно отражает ее содержания.

В работе содержится **решение актуальных фундаментальных задач, имеющих существенное значение в области неорганической химии и химии функциональных материалов.**

Тематика проведенных исследований соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия согласно пункту 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и пункту 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений.». **По актуальности темы, научной новизне, практической значимости научно-квалификационная работа Михайлова Артема Александровича «СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С N – ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ» соответствует критериям пп.9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ**

№ 842 от 24.09.2013 г. соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение ряда задач, вносящих существенный вклад в неорганическую химию. Работа **заслуживает самой высокой оценки**, а ее автор Михайлов Артем Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв на диссертацию А.А. Михайлова обсуждён и одобрен на заседании семинара ИОФХ им. А.Е. Арбузова (протокол №2 от 12 марта 2020 г.).

Доктор химических наук,
доцент, заведующий лабораторией
физико-химии супрамолекулярных систем
ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное
структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
26.03.2020



Мустафина Асия Рафаэлевна

420088, Россия, г. Казань,

ул. Академика Арбузова, д. 8

Тел. +7 (843) 273 45 73

Электронная почта: asiya@iorc.knc.ru

Согласна на обработку персональных данных.

Подпись Мустафиной А.Р. заверяю
Главный ученый секретарь ФИЦ КазНЦ РАН
к.х.н.



Зиганшина Суфия Асхатовна