

## УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт  
неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук  
д.х.н., профессор РАН \_\_\_\_\_ К.А. Брылев  
«17» сентября 2023 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Семинара отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Ромашева Николая Филипповича на тему «Координационные соединения родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном: синтез, строение и свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в лаборатории химии комплексных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с августа 2019 г. по настоящее время Ромашев Николай Филиппович обучается в очной аспирантуре и работает младшим научным сотрудником в лаборатории химии комплексных соединений ИНХ СО РАН. В 2019 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности «Фундаментальная и прикладная химия».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов и периоде обучения выдана 02 декабря 2022 г. в ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) на основании подлинных протоколов кандидатских экзаменов и удостоверения, хранящихся в архиве института.

Научный руководитель – доктор химических наук, главный научный сотрудник ИНХ СО РАН Гущин Артем Леонидович.

**На семинаре отдела присутствовали:** 46 сотрудников отдела, в том числе 7 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н. Булавченко А.И., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Костин Г.А., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н. Миронов Ю.В., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н.), 3 доктора наук (д.х.н. Гущин А.Л., д.х.н. Абрамов П.П., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 25 кандидатов наук (к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Воротников Ю.А., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Давыдова М.П., к.х.н. Задесенец А.В., к.х.н. Иванова М.Н., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Кальный Д.Б., к.х.н. Кокина Т.Е., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Коренев В.С., к.х.н. Леднева А.Ю., к.х.н. Лысова А.А., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Поповецкий П.С., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Филатов Е.Ю., к.х.н. Савков Б.Ю., к.х.н. Харламова В.Ю., к.х.н. Яровой С.С., к.х.н. Чеплакова А.М.).

**Слушали:** доклад соискателя Ромашева Николая Филипповича по диссертационной работе «Координационные соединения родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем: синтез, строение и свойства».

Рецензент – к.х.н., с.н.с. лаборатории синтеза комплексных соединений Петров Павел Алексеевич (ИНХ СО РАН).

**Вопросы задавали:** д.х.н. **Корнев С.В.** (Почему в квадратнопирамидальном комплексе родия на рисунке изображено 7 связей? Какие есть доказательства координации нитрозогруппы через атом азота? Что наблюдается в ИК спектре для нитрозогруппы? Что за константы приведены на слайде 21? Какие корреляции проводите на основании этих значений? Отличаются ли по цвету два редокс-изомера комплекса иридия?); к.х.н. **Пушкаревский Н.А.** (С учётом какого растворителя был произведён расчёт энергии диссоциации комплекса родия?); д.х.н. **Потапов А.С.** (Исследовался ли комплекс родия с помощью масс-спектрометрии? Проводили ли измерения проводимости? Как получали кристаллы нитрозокомплекса иридия? Разложение нитрозокомплекса иридия происходит только в растворе? Почему нет спектра ЭПР при комнатной температуре? Энергия связи Ir-NO является термодинамическим параметром? Почему был выбран именно dpp-bian в качестве лиганда? Что хотели из этого получить? Как соотносится каталитический эффект в реакции электрохимического восстановления CO<sub>2</sub> с литературными данными? Какой катализатор является лучшим в данной реакции на данный момент?); к.х.н. **Иванов А.А.** (Исследовали ли стабильность и растворимость полученных комплексов палладия и платины? Корректно ли использовать показатели селективности для раковых клеток молочной железы и здоровых фибропластов лёгких? В чём полученные соединения палладия и платины более эффективны по сравнению с дисплатином? Проводились ли исследования по связыванию комплексов палладия и платины с бромидом этидия?); д.х.н. **Конченко С.Н.** (Что имеет большую растворимость: dpp-bian или полученные комплексы палладия и платины? Каким образом можно увеличить их растворимость?)

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Координационные соединения родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем: синтез, строение и свойства» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Ромашева Н.Ф. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2018 по 2023 год.

Диссертационная работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Кроме того, работа поддерживалась РФФИ (грант № 19-43-543022) и РНФ (грант № 21-13-00092). Результаты исследования были отмечены премией им. А.В. Николаева за большие успехи в научной работе (2022).

**Личный вклад автора.** При непосредственном участии автора были поставлены цели и задачи исследования. Автором выполнен анализ литературных данных по теме диссертации. Вся синтетическая часть работы, включая разработку методов синтеза, получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, подготовка образцов для аналитических процедур, были выполнены автором. Исследования, связанные с регистрацией циклических вольтамперограмм, а также часть работ по изучению противоопухолевой активности проводились лично автором. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-

химическими методами, использованными в работе. Обобщение экспериментальных данных, подготовка материалов к публикации, проводилась совместно с руководителем и соавторами.

**Актуальность темы исследования.** В последние десятилетия особый интерес исследователей сосредоточен на изучении свойств аценафтениминовых комплексов как катализаторов различных процессов для органического синтеза (в том числе полимеров), а также компонентов функциональных материалов. Уникальные редокс-свойства аценафтениминовых лигандов являются ключевым параметром, определяющим их широкую востребованность в координационной химии. В составе металлокомплексов производные аценафтениминов способны находиться в трех основных редокс-состояниях: в нейтральном, анион-радикальном и дианионном. Благодаря этому для ряда металлокомплексов характерно явление обратимого внутримолекулярного переноса электрона (редокс-изомерия), что открывает возможность для дизайна новых магнитных материалов и молекулярных переключателей. Более того, металлокомплексы с аценафтениминами вызывают большой интерес в связи с их использованием в многоэлектронных процессах активации малых молекул и каталитических реакциях, основанных на редокс-превращениях. В этом случае могут происходить либо исключительно лиганд-центрированные редокс-процессы, когда металлический центр остается в том же окислительном состоянии, либо одновременное изменение степени окисления как лиганда, так и металла. Это создает неоднозначность в определении электронного состояния металла и лиганда. Такая особенность встречается в природных объектах, в которых активный центр содержит редокс-активный лиганд (например, порфириновые системы или остаток тирозина), который работает в синергии с ионом металла.

**Научная новизна и практическая значимость проведенного исследования.**

Данное исследование направлено на развитие синтетических подходов и разработку нового семейства редокс-активных комплексов платиновых металлов (Rh, Ir, Pd, Pt) с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем (dpp-bian). В диссертационной работе разработаны методы синтеза 14 новых соединений такого типа, для которых подробно изучены окислительно-восстановительные и другие свойства (магнитные, каталитические, цитотоксические).

Важным итогом работы стало открытие нового семейства комплексов родия и иридия с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем с богатыми окислительно-восстановительными свойствами. Среди них уникальный нитрозокомплекс иридия,  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$ , содержащий сразу три фрагмента переменной валентности (Ir, NO, dpp-bian), для которого доказана парамагнитная природа. Это является следствием неинноцентных свойств, присущих нитрозильному и дииминовому лигандам. На основании этого сделано предположение о термически индуцированном внутримолекулярном переносе электрона (валентной таутомерии) и существовании двух электронных изомеров (диамагнитного и парамагнитного). О подобном поведении комплексов иридия в литературе имеется лишь одно упоминание. Помимо этого, установлено, что нитрозокомплекс неустойчив к потере нитрозогруппы и превращается в парамагнитный  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$  и диамагнитный  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)$  комплексы. Образование редкого парамагнитного комплекса двухвалентного иридия доказано с помощью спектроскопии ЭПР. Показано, что комплекс Rh(III) состава  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ , проявляет каталитическую активность в реакции электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$ .

В результате окислительного присоединения двух молекул диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты к  $[Pd_2(dba)_3]$  ( $dba =$  дибензилиденацетон) с последующим добавлением  $dpp\text{-}bian$  получен комплекс  $[Pd(dpp\text{-}bian)(C_4(COOMe)_4)]$  редкого структурного типа, содержащий в своём составе палладоциклопентаденильный фрагмент.

Разработаны методы синтеза новых редокс-активных гетеролептических диимин-хлоридных и диимин-дитио(диселено)латных комплексов палладия и платины вида  $[M(dpp\text{-}bian)Cl_2]$ ,  $[M(dpp\text{-}bian)(dmit)]$  и  $[M(dpp\text{-}bian)(dsit)]$ . Установлено, что эти комплексы обладают более высокой противораковой активностью в отношении агрессивных клеток рака молочной железы, чем клинически используемый препарат цисплатин (до 19-кратного улучшения). Цисплатин, как известно, вызывает гибель раковых клеток в результате ковалентного связывания с ДНК. Однако такой механизм быстро вызывает резистентность раковых клеток. Координация редокс-активного и объемного диимина  $dpp\text{-}bian$  к иону  $Pt(II)$  или  $Pd(II)$  привела к совершенно иному механизму действия комплексов на раковые клетки, а именно к интеркаляции ДНК в сочетании с генерацией активных форм кислорода.

#### **Методология и методы диссертационного исследования.**

Методология исследования включает в себя получение и выделение новых комплексов родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем, выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, приготовление образцов для аналитических процедур, а также изучение их окислительно-восстановительных свойств, противоопухлевой активности, магнитных и других физико-химических свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений использован набор физико-химических методов анализа: рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгенофазовый анализ (РФА), циклическая вольтамперометрия (ЦВА), элементный анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасная спектроскопия (ИК), электронная спектроскопия поглощения (ЭСП), масс-спектрометрия высокого разрешения с распылением в электрическом поле (МС). Магнитные свойства полученных соединений изучались методом статической магнитной восприимчивости и с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследование интеркаляции комплексов палладия и платины в ДНК осуществлялись с помощью регистрации спектров флуоресценции. Исследования по противоопухлевой активности комплексов палладия и платины проводились совместно с Гонконгским университетом (Гонконг, Китай). Для установления электронной структуры и интерпретации спектроскопических данных проводились квантово-химические расчёты методом теории функционала плотности (DFT).

#### **На защиту выносятся:**

- методы получения комплексов родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем;
- данные о кристаллических и молекулярных структурах полученных соединений;
- результаты исследования электронного строения полученных соединений;
- данные об окислительно-восстановительных, магнитных и каталитических свойствах полученных соединений;
- результаты исследования противоопухлевой активности дихлоридных и диимин-дитио(селено)латных комплексов палладия и платины.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность представленных результатов определяется высоким экспериментальным и теоретическим уровнем, на котором выполнена работа, а также согласованностью экспериментальных данных, полученных различными методами. Основные результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных

конференциях, что говорит об информативности и значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

**Результаты могут быть использованы** для получения новых типов координационных соединений благородных металлов с иминоаценафтенами для применения в электрокатализе, а также в качестве противоопухолевых агентов.

#### **Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия.**

Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 6. «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные» и п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

#### **Полнота опубликования результатов**

Результаты работы опубликованы в 5 статьях, из них 2 – в рецензируемых российских и 3 – в международных рецензируемых журналах, а также были представлены в виде устных и стендовых докладов на 6 международных и российских конференциях. Все издания индексируются информационно-библиографическими базами данных Web of Science, Scopus и входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований.

#### **Статьи в рецензируемых научных журналах**

1. Romashev N.F., Gushchin A.L., Fomenko I.S., Abramov P.A., Mirzaeva I.V., Kompan'kov N.B., Kal'nyi D.B., Sokolov M.N. A new organometallic rhodium (I) complex with dpp-bian ligand: Synthesis, structure and redox behavior. // Polyhedron. – 2019. – Т. 173. – С. 114110
2. Gushchin A.L., Romashev N.F., Shmakova A.A., Abramov P.A., Ryzhikov M.R., Fomenko I.S., Sokolov M.N. Novel redox active rhodium(III) complex with bis(arylimino)acenaphthene ligand: synthesis, structure and electrochemical studies // Mendeleev Communications. – 2020. – Т. 30. – С. 81-83.
3. Ромашев Н.Ф., Мирзаева И.В., Бакаев И.В., Комлягина В.И., Комаров В.Ю., Фоменко Я.С., Гущин А.Л. Строение биядерного комплекса родия(I) с аценафтен-1,2-дииминовым лигандом // Журнал структурной химии. – 2022. – Т. 63. – № 2. – С. 179-188.
4. Ромашев Н.Ф., Бакаев И.В., Комлягина В.И., Соколов М.Н., Гущин А.Л. Синтез и строение палладациклопентаденильного комплекса с аценафтен-1,2-дииминовым лигандом // Журнал структурной химии. – 2022. – Т. 63. – № 8. – С. 96304.
5. Romashev N.F., Abramov P.A., Bakaev I.V., Fomenko I.S., Samsonenko D.G., Novikov A.S., Tong K.K.H., Dohyun A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Ryadun A.A., Patunina O.A., Sokolov M.N., Babak M.V., Gushchin A.L. Heteroleptic Pd (II) and Pt (II) Complexes with Redox-Active Ligands: Synthesis, Structure, and Multimodal Anticancer Mechanism. // Inorganic Chemistry. – 2022. – Т. 61. – № 4. – С. 2105-2118.

#### **Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:**

1. Romashev N.F., Gushchin A.L., Abramov P.A., Sokolov M.N. Rhodium complexes with 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene: synthesis, structure, physico-chemical properties // The Russian National Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry «InorgChem 2018». – Astrakhan, 2018. С. 319.
2. Ромашев Н.Ф. Синтез и физико-химическое исследование комплексов родия с 1,2-бис[(2,6-диизопропил)имино]аценафтенем // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019». – Москва, 2019. С. 428.

- Romashev N.F. Rhodium and palladium complexes with redox-active 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene: synthesis, structure and physicochemical properties // Mendeleev 2019, the XI International Conference on Chemistry for Young Scientists. – Saint Petersburg (Russia), 2019. С. 330.
- Бакаев И.В., Ромашев Н.Ф., Гуцин А.Л. Комплексы родия и иридия с 1,2-бис-[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен-1,2-дииминами: синтез, строение и физико-химические свойства // V Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений». – Туапсе, 2021. С. 155.
- Гуцин А.Л., Фоменко Я.С., Шмелев Н.Ю., Ромашев Н.Ф., Бакаев И.В., Гонгола М.И., Комлягина В.И., Ларичева Ю.А., Лукоянов А.Н., Соколов М.Н. Комплексы переходных металлов с редокс-активными ароматическими моно- и дииминовыми лигандами // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Туапсе, 2021. С. 18
- Ромашев Н.Ф., Бакаев И.В., Комлягина В.И., Абрамов П.А., Гуцин А.Л. Комплексы палладия (II) и платины (II) с редокс-активными аценафтен-1,2-дииминами: синтез, строение и противораковая активность. // XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Новосибирск, 2021. С. 53.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Н.Ф. Ромашева. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

**Ценность научных работ соискателя** заключается в получении фундаментальных знаний о синтезе, строении и физико-химических свойствах новых комплексных соединений платиновых металлов 9 и 10 групп с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен-1,2-дииминами. Кроме того, ценность обусловлена тем, что ряд комплексов палладия и платины обладают высокой противоопухолевой активностью в отношении агрессивных клеток рака молочной железы.

#### **Решение о рекомендации работы к защите**

Автор диссертации Ромашев Н.Ф. является сложившимся исследователем и квалифицированным работником, способным успешно проводить сложные и разносторонние исследования, имеет отличные практические навыки, хорошо ориентируется в научной литературе, способен к критическому анализу и оценке современных научных достижений. Ромашев Н.Ф. самостоятельно решает поставленные научные задачи по разработке новых методов синтеза комплексов родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен-1,2-дииминами и исследованию их свойств. Он характеризуется высоким уровнем теоретической подготовки, целеустремленностью, трудолюбием, ответственностью и способностью довести исследование до логического конца. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Ромашевым Н.Ф., не вызывают сомнения. Диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

**В обсуждении работы выступили:** научный руководитель д.х.н. Гуцин А.Л., рецензент к.х.н. Петров П.А., д.х.н. Конченко С.Н.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Ромашева Николая Филипповича, посвященная синтезу комплексов родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен-1,2-дииминами, исследованию их строения, окислительно-восстановительных, магнитных, каталитических и цитотоксических свойств,

содержит достаточный объем материала и является важным исследованием, выполненным на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. Работа является полноценным научным исследованием и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. В ходе работы получен ряд новых соединений, которые могут быть перспективными в области создания материалов для катализа окислительно-восстановительных реакций, а также для биомедицинских приложений. Соискатель выполнил самостоятельно как синтетическую работу, так и некоторые спектроскопические исследования, включающие электрохимические эксперименты и эксперименты по связыванию комплексов с ДНК, а также занимался обработкой данных и интерпретацией результатов, полученных широким набором физико-химических методов.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

В качестве замечания высказано пожелание скорректировать доклад.

**ПОСТАНОВИЛИ:** диссертация «Координационные соединения родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем: синтез, строение и свойства» РОМАШЕВА НИКОЛАЯ ФИЛИППОВИЧА рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 46 человек. Результаты голосования «за» – 46 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет протокол № 275 от 13 января 2023 г.

Председатель семинара  
в.н.с. лаборатории металл-органических  
координационных полимеров  
д.х.н., доцент  
Секретарь семинара  
с.н.с. лаборатории химии комплексных  
соединений  
к.х.н.



Андрей Сергеевич Потапов



Евгения Васильевна Макотченко