

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ РОМАШЕВА НИКОЛАЯ ФИЛИППОВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 17 мая 2023 года № 10

О присуждении Ромашеву Николаю Филипповичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Координационные соединения родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенон: синтез, строение и свойства» в виде рукописи по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 25.01.2023 г. (протокол заседания № 1) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Ромашев Николай Филиппович, 16 мая 1996 года рождения, в 2019 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с августа 2019 г. по настоящее время Ромашев Николай Филиппович обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с декабря 2019 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории химии комплексных соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории химии комплексных соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук Гушин Артем Леонидович, заведующий Лабораторией химии комплексных соединений ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Бокач Надежда Арсеньевна, доктор химических наук, профессор Кафедры физической органической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»;

Ямбулатов Дмитрий Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук», г. Москва
дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук», г. Нижний Новгород в своем положительном отзыве, подписанном директором института доктором химических наук, академиком РАН Федюшкиным Игорем Леонидовичем, подготовленным Скатовой Александрой Анатольевной, доктором химических наук, профессором РАН, заведующей Лабораторией лиганд-промотируемых реакций и Москалевым Михаилом Владимировичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником Лаборатории лиганд-промотируемых реакций, указала, что диссертационная

работа Н.Ф. Ромашева на тему «Координационные соединения родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном: синтез, строение и свойства», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, является законченным фундаментальным научным исследованием, которое по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор, Ромашев Николай Филиппович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании ученого совета ИМХ РАН (протокол № 6 от 21 марта 2023 г.).

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе 11 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 статей. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 45 стр. (2,8 печ. л.), личный вклад автора – 1,9 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Ромашев Н.Ф., Мирзаева И.В., Бакаев И.В., Комлягина В.И., Комаров В.Ю., Фоменко Я.С., Гуцин А.Л. Строение биядерного комплекса родия(I) с аценафтен-1,2-дииминовым лигандом // Журнал структурной химии. – 2022. – Т. 63. – № 2. – С. 179-188.
2. Ромашев Н.Ф., Бакаев И.В., Комлягина В.И., Соколов М.Н., Гуцин А.Л. Синтез и строение палладациклопентаденильного комплекса с аценафтен-1,2-дииминовым лигандом // Журнал структурной химии. – 2022. – Т. 63. – № 8. – 96304.
3. 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. – 114110.
4. 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.
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.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **четыре** отзыва. Все отзывы положительные, три отзыва содержат замечания. Отзывы поступили от: **Приходченко Петра Валерьевича**, доктора химических наук, заведующего Лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН» (без замечаний); **Болотина Дмитрия Сергеевича**, доктора химических наук, профессора Кафедры физической органической химии Института химии, ФГБОУ «Санкт-Петербургский государственный университет»; **Суслова Дмитрия Сергеевича**, доктора химических наук, профессора Кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»; **Ткачева Алексея**

Васильевича, заведующего Лабораторией терпеновых соединений НИОХ СО РАН. *Замечания и вопросы к автореферату* носят уточняющий и рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов: предпринимались ли попытки получения комплекса **5** из комплекса **7**? Если да, то предпринимались ли попытки установления константы равновесия для процесса координации/элиминирования NO? Аналогично для выделенного и охарактеризованного комплекса **6**: возможно ли получить из него **5** путем добавления избытка NOBF_4 ? Оценивалась ли цитотоксическая активность полученных комплексов родия и иридия? Какими именно данными DFT расчетов это удалось подтвердить элиминирование двух хлоридных лигандов при восстановлении комплекса $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$? Какие продукты восстановления образуются в результате каталитического электрохимического восстановления CO_2 ? Какие преимущества дает использование псевдопотенциалов для атомов 2-го периода (C, N и O) при расчетах небольших молекул, к которым относятся изучаемые комплексы? Что является «инертной атмосферой» при синтезе комплекса **3**? По каким причинам не был записан ^1H ЯМР спектр для комплекса **3**? Структуры A и B в комплексе **3** называть изомерами неправомерно, поскольку отсутствуют какие-либо экспериментальные данные, которые могли бы указывать на существование какой-либо изомерии этого комплекса. Структуры A и B следует характеризовать не как изомеры, а как конформации, поскольку превращение одной структуры в другую связано с поворотом вокруг связей Rh–Cl в четырехчленном металлоцикле и, как следствие этого, – с изменением угла складчатости четырехчленного металлоцикла. Структуры A и B могли бы рассматриваться как пара конформационных изомеров, но для этого A и B должны соответствовать локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии, которые должны быть разделены потенциальным барьером. Структуры A и B найдены расчетными методами: оптимизация геометрии комплекса (3) без ограничений на симметрию дает структуру A, а при фиксации симметрии D_2 – структуру B. То есть структуры A и B найдены в результате расчетов разными способами – с ограничениями и без ограничений по симметрии. Более того, на стр. 67 сказано, что если оптимизация при расчёте комплекса (3) стартует с геометрии, которая найдена методом PCA и которая близка форме к структуре B, то без ограничений на симметрию системы результатом оптимизации является форма A. Из этого однозначно следует, что никакого энергетического барьера между формами A и B нет, а формы A и B по этой причине называть изомерами неправомерно. При описании спектра ЯМР ^1H комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$ (4) на стр. 48 часть сигналов метильных групп изопропильных фрагментов помечена как «мультиплет», хотя должен быть «дублет». В чем причина? При описании спектра ЯМР ^1H комплекса (14) на стр. 52 указывается химический сдвиг δ 2.85 м.д. для метильной группы CH_3O - сложноефирного фрагмента, что сильно отличается от химсдвига сигналов в метиловых эфирах карбоновых кислот (3.6-3.8 м.д.), однако в тексте нет никаких пояснений на этот счет. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Ромашева Николая Филипповича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью данных экспертов в области неорганической и координационной химии, подтверждается наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций по данной тематике в профильных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методы синтеза новых координационных соединений родия, иридия, палладия и платины с dpp-bian, строение полученных соединений определено методом РСА;

продемонстрировано, что полученные комплексы в растворе претерпевают многостадийные окислительно-восстановительные превращения, центрированные на лиганде, металле или на обоих фрагментах;

методом статической магнитной восприимчивости **установлено,** что нитрозокомплекс иридия $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$ является парамагнитным, что является следствием редокс-амбивалентности нитрозо-лиганда;

показано, что координация редокс-активного и объемного диимина dpp-bian ионом Pt(II) или Pd(II) приводит к нетипичному для таких соединений механизму действия на раковые клетки, а именно к интеркаляции ДНК в сочетании с генерацией активных форм кислорода.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получены фундаментальные данные о методах синтеза координационных соединений родия, иридия, палладия и платины с dpp-bian, их строении и кристаллических структурах, стабильности и окислительно-восстановительных свойствах;

проведен анализ окислительно-восстановительных свойств полученных комплексов с привлечением DFT-расчетов, который позволил объяснить природу редокс-переходов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

показана возможность электрокаталитического восстановления CO_2 в присутствии комплекса $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$;

продемонстрировано, что гетеролептические диимин-хлоридные и диимин-дитио(диселено)латные комплексы палладия и платины вида $[\text{M}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$, $[\text{M}(\text{dpp-bian})(\text{dmit})]$ и $[\text{M}(\text{dpp-bian})(\text{dsit})]$ обладают более высокой противораковой активностью в отношении агрессивных клеток рака молочной железы, чем клинически используемый препарат цисплатин.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный уровень работы. Воспроизводимость полученных результатов и согласованность данных различных физико-химических методов исследования подтверждают достоверность результатов. Публикации в рецензируемых международных и российских журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии при постановке целей и задач исследования. Вся синтетическая часть, включая разработку методов синтеза координационных соединений родия, иридия, палладия и платины с dpp-bian, получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, подготовку 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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: имеется значительное расхождение между расчетными и экспериментальными параметрами

ЭПР спектра комплекса иридия(II) $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)$; в докладе не были приведены параметры электрокаталитической активности комплекса родия(III) в реакции восстановления диоксида углерода.

Соискатель Ромашев Н.Ф. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и согласился, что расхождение теоретических и экспериментальных параметров значительное и может быть связано с несовершенством выбранной вычислительной модели; по вопросу электрокаталитической активности он пояснил, что на данном этапе она изучалась на качественном уровне методом циклической вольтамперометрии.

На заседании 17 мая 2023 г., протокол № 10, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное синтезу и исследованию свойств координационных соединений родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем, являющееся важной научной задачей и вносящее существенный вклад в фундаментальные знания в области координационной химии, результаты которого могут быть использованы для создания новых каталитических систем, а также для создания новых магнитных материалов, присудить Ромашеву Николаю Филипповичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 (двадцати трех) человек, из них 7 (семь) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 23 (двадцать три), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-к. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

17 мая 2023 г.



Подпись
ЗАВЕРЯЮ
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
« 17 » 05 2023
ФЕДИНА В. П.,
ПОТАПОВА А. С.,
О. А. ГЕРАСЬКО
ИНХ СО РАН