

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Столяровой Елены Дмитриевны

“Синтез комплексов транс (L,L)-[Ru(NO)L₂Cl₃] с N-донорными гетероциклами (L) и их фотохимические свойства”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Большая потребность в платиновых металлах обусловлена не только их валютной стоимостью, но, прежде всего, широким применением в высокотехнологичных областях, связанным с наличием у них уникальных свойств. Особое место в ряду драгоценных металлов занимает рутений. Несмотря на его малые запасы в природе (в частности, более чем в 10 раз меньше, чем платины) и достаточно сложный аффинаж, ещё 10-15 лет назад стоимость рутения была неоправданно низкой. В последние годы его стоимость существенно увеличилась, что, в первую очередь, определяется перспективами его практического использования. Уникальность этого элемента обусловлена его способностью образовывать большое количество комплексных соединений с различными лигандами. При этом рутений может находиться в самых разных степенях окисления (в диапазоне от 0 и до +8). Большой интерес исследователей вызывают комплексные соединения, содержащие устойчивый фрагмент (RuNO)³⁺. Уникальные свойства нитрозокомплексов рутения делают их весьма востребованными в перспективных наукоёмких технологиях, например, в медицине и молекулярной электронике. Нитрозокомплексы рутения с N-донорными гетероциклами обладают меньшей токсичностью по сравнению с лекарствами на основе платины, обладают антиметастатической активностью по отношению к различным клеточным линиям. Для биомедицинских приложений необходимо создание большого разнообразия соединений с варьирующимся координационным окружением рутения. В связи с этим разработка простых и воспроизводимых методов синтеза новых нитрозокомплексов рутения с N-донорными гетероциклами, исследование структур, свойств и эффективности их в качестве доноров NO являются весьма важными задачами, а тема диссертационной работы Столяровой Елены Дмитриевны, несомненно, **актуальной**.

В представленной работе проведен глубокий, тщательно выверенный обзор современного состояния дел по проблематике диссертации, выделены две основные области, в которых проявляется интерес к нитрозокомплексам рутения, а именно: 1) исследование фотохимических свойств в твердых фазах

и растворах, возникающих благодаря наличию фрагмента Ru-NO, 2) исследование биологической активности таких комплексов.

Научная новизна настоящей работы заключалась в разработке методики синтеза, получении и комплексном исследовании физико-химическими методами новых комплексов нитрозорутения с N-донорными лигандами. Впервые получено и охарактеризовано одиннадцать нитрозокомплексов рутения. Предложен и обоснован механизм образования комплексных соединений в ходе синтеза. Для двух полученных нитрозокомплексов зарегистрированы метастабильные состояния (MS1), проведена оценка их термической стабильности. На примере шести полученных нитрозокомплексов выполнены расчеты квантового выхода реакции фотолиза. Шесть полученных в работе соединений изучены по отношению к раковым клеточным линиям.

В рассматриваемой работе содержится решение важной научной задачи целенаправленного синтеза нитрозокомплексов рутения с N-донорными лигандами. Показано, что небольшое изменение в структуре N-донорного лиганда может оказывать большое влияние на цитотоксичность комплекса, поэтому синтез схожих, на первый взгляд, но все-таки отличающихся друг от друга комплексов с рядом различных N-гетероциклов обоснован поиском оптимальных предшественников лекарственных препаратов.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием диссертантом комплекса современных физико-химических методов, а именно элементного, рентгенофазового, рентгено-структурного анализа, ИК-, УФвид- и ЯМР-спектроскопии. При этом результаты, полученные независимыми методами, взаимно дополняют друг друга и хорошо согласуются с данными других исследователей. Все вышесказанное свидетельствует о правильной организации и планировании экспериментов.

Диссертация имеет классическую структуру и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (162 источника) и приложения. Работа изложена на 139 страницах, содержит 68 рисунка и 15 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, отражена научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** настоящей диссертации представлен литературный обзор по проблематике исследования, посвященный нитрозокомплексам рутения и различным аспектам химии этих соединений: синтетическим подходам, структурным особенностям, фотохимическим свойствам и возможным областям применения этих веществ. Суть имеющийся проблемы

автор рассматривает в историческом развитии темы, что благоприятно сказывается на общем восприятии информации. Большое внимание уделено методам синтеза нитрозокомплексов рутения, рассмотрены потенциальные применения нитрозокомплексов рутения. Акцентируется внимание на медицинских приложениях, таких как фотодинамическая терапия рака, требующая исследований не только биологической активности комплексов, но и их активности под действием облучения видимым светом.

Во второй главе указаны используемые реагенты, оборудование и методы получения и характеристики новых комплексов нитрозорутения.

Третья глава содержит основные полученные результаты и детальное обсуждение экспериментального материала. Она состоит из шести разделов, в которых логично подается информация о методиках синтеза и характеристики комплексов транс (L,L)-[RuNOL₂Cl₃]. Детально представлено исследование механизма превращений в ходе синтеза. Подробно показано исследование метастабильных состояний MS1 для некоторых комплексов. Проанализированы фотохимические и биологические свойства исследуемых систем.

По представляемой к защите диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. В описании процедуры синтеза указано «доводили до кипения на магнитной мешалке». Было бы желательно конкретизировать значение температуры. Какова была скорость перемешивания? Не было ли отмечено влияние скорости перемешивания на параметры синтеза?
2. Проводили ли оценку энергии активации процесса, происходящего при нагревании (TBA)₂[RuNOCl₅] с метилизоникотинатом (рис 21)?
3. Автор не указывает какой был использован критерий достижения состояния равновесия (неизменность во времени, подход к равновесию с двух сторон). Чем автор может объяснить отсутствие влияния температуры на равновесие (стр.62)?
4. Наблюдались ли отклонения от закона Бера?
5. По оформлению:
 - 5.1. Представленные в диссертации рисунки не единообразны;
 - 5.2. По тексту диссертации встречаются опечатки
 - 5.3. П. 1.4. и 1.5. отсутствуют в оглавлении диссертации.

Отмеченные замечания являются несущественными, носят частный характер и несколько не снижают общей положительной оценки рассматриваемой диссертационной работы.

Полученные автором результаты являются достоверными и не вызывают сомнений, а заключения и выводы обоснованы. Защищаемые

положения не противоречат известным достижениям фундаментальных и прикладных научных дисциплин.

Диссертационная работа написана хорошим, лаконичным языком и оформлена в соответствии с предъявляемыми требованиями.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. Основные материалы диссертации освещены в 6 ведущих рецензируемых, высокорейтинговых журналах, индексируемых Web of Science и Scopus и отвечающих профилю искомой специальности – неорганическая химия. Работа достаточно полно апробирована на тематических российских и международных конференциях, опубликованы тезисы 5 докладов.

Заключение

Диссертация отвечает всем критериям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (в редакции от 25.01.2024 г.), а её автор, Столярова Елена Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Согласен на сбор, обработку, хранение и размещение в сети «Интернет» моих персональных данных, необходимых для работы диссертационного совета.

Официальный оппонент – Белоусов Олег Владиславович

Ведущий научный сотрудник лаборатории гидрометаллургических процессов, Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленного подразделения федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» доктор химических наук (02.00.04 Физическая химия, 05.17.01 Технология неорганических веществ), доцент

660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.24

Р.т. (391)2051929

e-mail: ov_bel@icct.ru

15.09.2025

Подпись Белоусова О.В. заверяю

Ученый секретарь

ИХХТ СО РАН, к.х.н.



 С.А. Воробьев