

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Зелинского Генриха Евгеньевича
“Функционализированные клатрохелаты железа(II) и кобальта(II) с терминальными
реакционноспособными группами: синтез, химические превращения и взаимосвязь
«состав — структура — свойства», представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, 02.00.04 -
физическая химия.

Клатрохелаты – макробициклические соединения с ионом металла, инкапсулированным в трехмерную полость лиганда, обладают необычными химическими и физико-химическими свойствами, характеризуются высокой химической устойчивостью и являются представителями координационных соединений, исследования которых активно развиваются в последние годы во многом благодаря уникальным свойствам иона металла, инкапсулированного трехмерной полостью макрополициклического лиганда в значительной мере изолированного от влияния внешних факторов. Такие свойства клеточных комплексов обусловливают широкие возможности их применения в качестве биомиметиков, переносчиков электронов, селективных и высокочувствительных аналитических реагентов, катализаторов фотохимических и окислительно-восстановительных процессов, рецепторов катионов и анионов, (радио)фармацевтических препаратов для диагностики и терапии, элементов молекуллярной электроники и фотоники. Привлекательными особенностями клатрохелатов являются возможности их модификации в двух ортогональных направлениях (меридиональном и аксиальном).

В этом плане диссертационная работа Зелинского Генриха Евгеньевича, посвященная разработке новых синтетических подходов и методик получения апикально-функционализированных клатрохелатных комплексов железа(II) и кобальта(II) на основе различных макробициклических систем с терминальными реакционноспособными группами, изучению их реакционной способности, несомненно, является *актуальной*.

Научная новизна исследования заключается в разработке и реализации методологии синтеза новых клатрохелатных комплексов железа(II) и кобальта(II), которые позволяют осуществлять их направленную функционализацию. Получен новый тип координационных капсул железа(II) с терминальными пиридильными донорными группами, осуществлен синтез более двух десятков новых трис-диоксиматных макробициклических комплексов железа(II) и кобальта(II) с терминальными винильными, амино, карбоксильными, формильными группами и их производных и получены новые данные об их пространственной и электронной структуре. Впервые была обнаружена цитотоксическая активность клатрохелатов по отношению к опухолевым клеткам.

Диссертационная работа имеет *практическую значимость*. Полученные в ее рамках данные являются определенным вкладом в фундаментальные знания в области химии клеточных комплексов. Одним из важных и перспективных результатов для дальнейших биомедицинских применений является факт наличия высокой цитотоксичности клатрохелата железа(II) $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ по отношению к клеткам промиелоцитарного лейкоза человека.

В связи с прочтением автореферата возникли некоторые вопросы и замечания, не имеющие принципиального характера:

1. В автореферате сказано, что гексахлороклатрохелат железа(II) $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ оказывает значительный токсический эффект по отношению к промиелоцитарным лейкозным клеткам человека типа HL-60 ($\text{IC}_{50}= 6.5 + 4.6 \text{ мкМ}$), высказывается предположение о возможном механизме такого эффекта. В выводе 8 говорится о «значительной селективности» этого соединения по отношению к опухолевым клеткам, однако в автореферате данные о селективности и сравнительный анализ (какая система использовалась в качестве контроля и сравнения) отсутствуют.

2. Вывод 4 носит констатирующий характер и требует расшифровки – какие именно донорные свойства изучены, в чем заключается взаимосвязь «состав, структура, свойство».
3. На стр. 5 говорится о 24 полученных новых комплексах, во втором выводе упоминается о 20-ти соединениях (что правильно?), этот вывод следовало бы объединить с первым.
4. В тексте автореферата обсуждаются состав и строение двух пиридильных клатрохелатных комплексов со ссылкой на рисунок мультиядерного ЯМР спектра и MALDI TOF масс спектра, однако эти рисунки 1 и 2 в автореферате отсутствуют. Первый рисунок в тексте автореферата – это рисунок 3.
5. Представляется более удобным для прочтения и идентификации сложных макробициклических объектов исследования использование не сложных буквенно-цифровых аббревиатур, а номеров соединений рядом с формулами на соответствующих схемах. В ряде случаев стоило указать выходы соединений не только в тексте автореферата, но и на схемах.
6. В тексте автореферата встречаются опечатки и ошибки в падежах (стр. 7, 11, 16, 18, 20).

Основные результаты диссертационной работы и выводы Зелинского Генриха Евгеньевича представляются достоверными и значимыми, основанными на хорошо спланированном и качественно выполненном большом экспериментальном исследовании. В работе применен широкий комплекс современных физических методов. Интерпретация полученных экспериментальных результатов проводится на высоком уровне.

Материалы диссертации опубликованы 7 статьях в авторитетных международных и российских журналах, апробированы на российских и международных конференциях.

На основании изложенного считаю, что диссертационная работа Зелинского Генриха Евгеньевича “Функционализированные клатрохелаты железа(II) и кобальта(II) с терминальными реакционноспособными группами: синтез, химические превращения и взаимосвязь «состав — структура — свойства”, соответствует п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 года № 842 (в последней редакции от 2016 г), выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, представляет собой законченное научное исследование, сочетающее большой объем квалифицированно выполненного эксперимента, новизну и практическую значимость полученных результатов, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия, 02.00.04 - физическая химия.

20 апреля 2018 г.

Ведущий научный сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН ФИЦ КазНЦ РАН,
д.х.н, доцент

Соловьев

Соловьева Светлана Евгеньевна

420088, Казань, ул. Арбузова, 8.
Тел: 8(843)2727394; e-mail: svsol@iopcr.ru



Подпись	<u>Соловьевой С. Е.</u>
Заверяю	<u>Алишевшова С. В.</u>
"20" апреля	2018 г.