

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Кондратенко Юлии Андреевны

«Синтез, строение и свойства новых внутрикомплексных соединений трис(2-гидроксиэтил)амин»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Внутрикомплексные соединения *трис*(2-гидроксиэтил)амин, известные как «атраны», имеют уникальную структуру (в виде «трехлепесткового бутона»), характерные химические и физико-химические свойства и специфическую биологическую активность. Исследования соединений этого класса привели к разработке новых лекарственных и косметических средств, стимуляторов роста растений и микроорганизмов, фитосанитарных препаратов (трекрезан (крезацин), хлоркрезацин, мивал, мигулен и др.). *Трис*(2-гидроксиэтил)аммониевые соли (протатраны) проявляют свойства протонных ионных жидкостей, перспективных для применения в различных областях науки и техники. Координационные соединения *трис*(2-гидроксиэтил)амин зарекомендовали себя как эффективные и селективные катализаторы химических реакций. Учитывая широкие возможности практического использования производных *трис*(2-гидроксиэтил)амин, рецензируемая диссертация, нацеленная на синтез ранее неизвестных соединений этого класса, изучение их строения, физико-химических свойств и биологической активности, безусловно **актуальна**.

Диссертационная работа Кондратенко Ю.А. построена традиционным образом и включает в себя введение, литературный обзор, результаты и их обсуждение, методы синтеза и исследования, заключение (в виде основных результатов), список используемых сокращений и условных обозначений, список цитированной литературы. Объем работы составляет 156 страниц. Список литературы включает 211 наименований, что указывает на тщательное изучение информации по теме диссертации.

В литературном обзоре достаточно полно и подробно проанализированы опубликованные данные по методам получения, строению, свойствам и применению атранов, при этом основное внимание уделено рассмотрению *трис*(2-

гидроксиэтил)аммониевых солей и комплексов *трис*(2-гидроксиэтил)аммина с солями переходных металлов. Выявлено, что *трис*(2-гидроксиэтил)амин легко взаимодействует с элементарными органическими соединениями, протонными кислотами и солями переходных металлов, что приводит к образованию внутрикомплексных трициклических соединений, для некоторых из которых обнаружена биологическая активность. Следует отметить, что, в отличие от силатранов и протатранов ароксисукусных кислот, в литературе практически отсутствует информация об исследовании свойств и биологической активности комплексов *трис*(2-гидроксиэтил)аммина.

Диссертационная работа Ю.А. Кондратенко посвящена получению и изучению свойств новых внутрикомплексных соединений *трис*(2-гидроксиэтил)аммина, а именно, *трис*(2-гидроксиэтил)аммониевых солей карбоновых кислот, галогенидов *тетракис*(2-гидроксиэтил)аммония и комплексов *трис*(2-гидроксиэтил)аммина с солями переходных металлов Co(II), Cu(II) и Zn(II). Сформулированные в рецензируемой работе цель диссертационного исследования и решаемые для ее достижения задачи, в свете выше изложенного, обоснованы, а сама работа представляется **актуальной** как в части синтеза новых внутрикомплексных соединений *трис*(2-гидроксиэтил)аммина, так и в части исследования их структурных особенностей и физико-химических свойств.

Научная новизна диссертации Ю.А. Кондратенко заключается в следующем:

- Синтезирован ряд новых *трис*(2-гидроксиэтил)аммониевых солей биологически активных карбоновых кислот (бензойная, коричная, салициловая, янтарная, малоновая, щавелевая, яблочная и лимонная). Обнаружена редкая *эндо-экзо*-конформация *трис*(2-гидроксиэтил)аммониевого катиона в сукцинате *трис*(2-гидроксиэтил)аммония.
- Разработан оригинальный метод синтеза фторида и хлорида *тетракис*(2-гидроксиэтил)аммония, позволяющий избежать образования побочных продуктов.
- Получен ряд моно- и биядерных комплексов *трис*(2-гидроксиэтил)аммина с солями переходных металлов (Cu(II), Co(II) и Zn(II)), установлена их кристаллическая структура и исследована термическая устойчивость.

- Проведено биотестирование вновь синтезированных соединений *трис*(2-гидроксиэтил)амина.

Практическая значимость работы усматривается в следующем:

- Предложены удобные методы синтеза новых соединений атранового ряда, представляющих интерес для координационной, бионеорганической, биоорганической, медицинской и физической химии.
- Обнаружено выраженное противомикробное действие вновь синтезированных внутрикомплексных соединений *трис*(2-гидроксиэтил)амина по отношению к бактерии *Staphylococcus aureus*, а также ростостимулирующая активность новых протатранов на проростках кресс-салата. Полученные результаты представляют интерес для фармакологии, микробиологии, сельского хозяйства и других областей науки и практики.

Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов обеспечены использованием современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования: спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , ИК спектроскопии, монокристалльного рентгеноструктурного анализа, комплексного термического анализа, масс-спектрометрии, расчетных квантово-химических методов.

Экспериментальная часть диссертации включает в себя описания, с достаточной для воспроизведения степенью детализации, методик синтеза целевых соединений, инструментальных методик физико-химического эксперимента и методик биотестирования.

По содержанию диссертационной работы могут быть сделаны следующие **замечания**:

1. В разделе 2.2.3. (с. 74) представлены результаты исследования взаимодействия галогенидов *тетракис*(2-гидроксиэтил)аммония с этоксисиланами и солями переходных металлов. Если для продуктов реакции с этоксисиланами на рис. 28 (с. 76) приведено хотя бы предполагаемое строение, то о строении продуктов взаимодействия с солями Zn(II) , Co(II) , Cu(II) вообще ничего не говорится (с. 77).

Для идентификации продуктов этих реакций следовало бы попытаться использовать такие методы инструментального анализа, как РФА, РСА, ЯМР и др.

2. На схеме 16 (с. 69) не показан химизм участия окиси этилена в реакции получения галогенидов *тетракис*(2-гидроксиэтил)аммония.

3. При обсуждении строения комплекса **18** не сделано никаких пояснений, причем здесь лимонная кислота, использованная при его получении (с. 82).

4. На с. 90 утверждается о «хорошем» согласовании экспериментальных частот колебаний О–Н-групп в ИК-спектре соединения **24** 2560 и 2460 см⁻¹ с частотами 2554 и 2601 см⁻¹, полученными путем «эмпирической корреляции», но это либо ошибочное утверждение, либо опечатка в числах.

5. Не понятен смысл последнего предложения раздела 1.3.5 (с. 36).

6. Линейные схемы химических реакций на с. 78, выделенные полужирным шрифтом, не точны в деталях.

7. В линейных формулах комплексов **19** и **20** не указаны значения индексов *m* и *n*.

Для лучшей иллюстративности в работе явно не хватает полноценных схем химических реакций и структурных формул синтезированных соединений (с. 78, 82; с. 13, 15, 16 автореферата). Представление структур с помощью программ, используемых для визуализации результатов рентгеноструктурного анализа, не достаточно, поскольку на этих рисунках подчас затруднительно разглядеть отдельные атомы и выделить структуру индивидуальной, с точки зрения химического строения, молекулы комплексного соединения. Также мало информативны и не наглядны линейные формулы комплексных соединений (с. 49; с. 13, 15, 16 автореферата).

В целом работа оформлена хорошо, встречаются лишь редкие стилистические, терминологические или технические ошибки (термины «связанная ионная пара» (с. 25), «зеленый растворитель» (с. 34), выражение «области применения огромны» (с. 67)).

Сделанные замечания носят в основном дискуссионный характер или же относятся к несущественным погрешностям оформления, они не умаляют несомненных достоинств рецензируемой работы.

Таким образом, из рассмотрения диссертации следует, что Ю.А. Кондратенко успешно решила задачи исследования и получила **ценные научные и практические результаты**, которые исчерпывающе представлены в соответствующих разделах диссертации и кратко сформулированы в ее заключительном разделе «Основные результаты».

На основании изложенного заключаю, что рецензируемая диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной теоретической и практической задачи, имеющей существенное значение для физической химии, а именно: получен ряд новых внутрикомплексных соединений *трис*(2-гидроксиэтил)амин – *трис*(2-гидроксиэтил)аммониевые соли биологически активных карбоновых кислот, галогениды *тетраakis*(2-гидроксиэтил)аммония и комплексы *трис*(2-гидроксиэтил)амин с солями Co(II), Cu(II) и Zn(II), изучены их молекулярная структура и термическая стабильность, оценена биологическая активность.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 8 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в библиографических базах «WEB of Science» и «Scopus», они апробированы на нескольких международных и всероссийских конференциях. Автореферат и публикации по теме исследования адекватно и достаточно полно отражают содержание диссертации.


Цели и задачи работы, объекты исследования, методология экспериментов, обработка и трактовка результатов соответствуют паспорту заявленной специальности 02.00.04 – физическая химия. Требования пп. 10 и 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 28.08.2017 г.), в работе соблюдены. Основные научные результаты опубликованы с выполнением требований пп. 11 и 13 вышеупомянутого «Положения».

Считаю, что диссертационная работа Кондратенко Юлии Андреевны «Синтез, строение и свойства новых внутрикомплексных соединений трис(2-гидроксиэтил)амина» по актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов **полностью удовлетворяет требованиям**, предъявляемым к кандидатским диссертациям в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (ред. от 28.08.2017 г.), а ее автор, Кондратенко Юлия Андреевна, безусловно **заслуживает присуждения** ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

заведующий кафедрой химической технологии
органических красителей и фототропных соединений
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)»
доктор химических наук, профессор

(02.00.03 – органическая химия)

 С.М. Рамш

«21» мая 2018 г.

Контактные данные

ФИО: Рамш Станислав Михайлович

Почтовый адрес: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26.

Телефон: +7 (911) 724-26-42

e-mail: sramsh@technolog.edu.ru

Наименование организации (полное/сокращенное):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет) / СПбГИ (ТУ)

Подпись Рамша Станислава
Михайловича
Начальник отдела кадров

