

## 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.

Диссертация Кондратенко Ю.А. посвящена синтезу новых внутрикомплексных соединений переходных биометаллов (Co(II), Cu(II) и Zn(II)) в присутствии трис(2-гидроксиэтил)амин; определению их строения и свойств.

Выбранная автором тема является весьма актуальной, поскольку представляет собой комплексное исследование в области фундаментальной и прикладной координационной химии. Объекты исследования - внутрикомплексные соединения трис(2-гидроксиэтил)амин представляют большой практический интерес для медицины, фармацевтики, микробиологии и сельского хозяйства, кроме того родственные соли в качестве ионных жидкостей обладают огромным потенциалом применения в различных областях науки и техники.

Диссертация построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, основных результатов работы, экспериментальной части и выводов. В работе представлен хороший обзор литературы, обобщающий 152 ссылки, и проведен анализ изучаемой проблемы. На основании полученных данных автор формулирует обоснование выбранной темы, цель и задачи исследования, которые в дальнейшем успешно реализует.

Кондратенко Ю.А. впервые синтезирован и охарактеризован ряд ранее неизвестных трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей биологически активных карбоновых кислот и обнаружено, что в зависимости от внутри- и межмолекулярных взаимодействий конформация катиона может изменяться от трициклической (*эндо*-конформация) до редкой бициклической (*эндо-экзо*-конформация).

Несомненным достоинством работы, является разработка селективного одностадийного метода синтеза галогенидов (F, Cl) тетраакис(2-гидроксиэтил)аммония, исследование реакционной способности с этоксисиланами и солями переходных металлов, определение кристаллических структур соединений. Значительное место в исследовании занимает изучение биологической активности синтезированных соединений.

Доказательная база, предлагаемая автором для идентификации комплексов, определения их строения и свойств основывается на современных взаимодополняющих физико-химических методах исследования: ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, РСА, комплексный термический анализ д-р. Кондратенко Ю.А., совместно с сотрудниками СПбГТИ(ТУ), СПбГМУ им. И. П. Павлова и АФИ РАСХН были определены биологические свойства наиболее интересных объектов.

Диссертация Кондратенко Ю.А. написана грамотно, стилистически хорошо выстроена и практически не содержит опечаток. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

#### **По работе имеются следующие замечания:**

1. В разделе термическое поведение галогенидов тетраакис(2-гидроксиэтил)аммония автор констатирует заметные различия как в температурных интервалах основных процессов, так и в общей картине термического разложения объектов. Эти изменения автор объясняет различием в водородном связывании катионов и катион-анионных взаимодействиях в структурах соединений (стр.74). Между тем, не следует ли учитывать природу противоиона? Представляется, что замена фторид-иона на хлорид, должна существенно сказаться на летучести продуктов разложения, температурах разложения и ряде прочих факторов. Кроме того, высокая электроотрицательность фторид-иона должна обеспечивать образование существенно более прочных водородных связей, что



противоречит данным термического анализа, полученным для фторида тетраакис(2-гидроксиэтил)аммония.

2. Для получения комплексов переходных металлов с трис(2-гидроксиэтил)амином автор предлагает три способа (стр. 78), которые позволяют ему получить ряд новых соединений, однако в работе не сообщается все ли методы применяли для получения комплексов  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$ , какие методы привели к получению однотипным соединений, а какие к принципиально новым? По каким методикам выход искомым соединений максимален?

3. Как следует из методики получения комплекса 17 (стр. 124) в результате химической реакции был выделен сначала осадок, а искомое соединение кристаллизовали из реакционного раствора. Остается нерешенным вопрос: осадок и кристаллы, выделенные из маточника одно и тоже соединение или это два продукта реакции? Наличие данных РФА анализа позволили бы дать однозначный ответ на этот вопрос.

4. Получение комплекса 18 проводили по двум методикам; следовало бы привести данные элементного анализа и РФА для идентификации комплексов, полученных по различным методикам. Данное замечание следует отнести и к получению комплекса 27, так как в ходе синтеза образуется две фазы, которые необходимо было бы идентифицировать.

5. При получении комплекса кобальта(II) (21) автор остановил свое внимание на кристаллах темно-коричневого цвета, которые первоначально формировались из реакционного раствора. Между тем окраска маточника – зеленого цвета, свидетельствует, о том, что в растворе присутствует соединение кобальта. Данный факт мог привести автора к некорректной интерпретации полученного результата, поскольку реакционный раствор мог содержать также и целевое соединение. К тому же выход продукта автоматически занижается до 57%. В последнем случае, зная строение всех

продуктов реакции, можно более детально проследить процесс комплексообразования.

6. При получении комплекса 25 исходя из двух кобальт-содержащих катионных комплексов (стр. 92), остается не ясным вопрос: выделял ли автор прекурсоры в индивидуальном виде и исследовал их взаимодействие, либо кобальт-содержащие катионные комплексы образовывались *insitu* и реагировали в реакционном растворе?

7. В разделе термическая устойчивость комплексов Co(II), Cu(II) и Zn(II) (стр. 103) автор предпринимает попытку интерпретации продуктов горения комплексов. Среди них оксиды цинка и меди, смешанный оксид кобальта  $Co_3O_4$ . Остается непонятным на основании данных каких физико-химических методов анализа автор делает эти заключения?

Высказанные замечания носят дискуссионный характер и не влияют на общую положительную оценку представленной диссертации.

Таким образом диссертация Кондратенко Ю.А. является научно-квалификационной работой, в ходе выполнения которой решена важная задача современной физической химии, а именно: установлены закономерности в ряду состав – структура – биологические свойства для ряда новых комплексных соединений биометаллов с трис(2-гидроксиэтил)амином.

По объему, достоверности экспериментальных данных, уровню обсуждения полученных результатов, научной и практической значимости диссертационная работа Кондратенко Ю.А. полностью соответствует требованиям ВАК, в том числе пункту 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (ред. от 28.08.2017 г.).



Кондратенко Ю.А. несомненно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,  
доктор химических наук  
(специальность 02.00.01 – неорганическая химия),  
доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории  
химии легких элементов и кластеров  
ФГБУН Института общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Малинина Елена Анатольевна \_\_\_\_\_

« 16 » 05 2018 г.

ФИО: Малинина Елена Анатольевна  
Почтовый адрес: Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31,  
ИОНХ РАН  
Телефон: 8(916)3288976  
e-mail: malinina@igic.ras.ru

