

Заключение диссертационного совета ИОНХ.02.00.01

по диссертации на соискание ученой степени доктора наук.

Решение диссертационного совета от **«30» июня 2021 г.**, протокол № 007/ПР-30062021

о присуждении Луценко Ирине Александровне, гражданину РФ,

ученой степени доктора химических наук

Диссертация «Химическое конструирование новых полифункциональных моно- и полиядерных координационных молекул с ионами s- и d-элементов» по специальности 02.00.01 – неорганическая химия принята к защите диссертационным советом 23 апреля 2021 года, протокол № 002/ПР-23042021.

Соискатель Луценко Ирина Александровна, 1973 года рождения, в 1998 году с отличием окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Благовещенский Государственный Педагогический Университет». Соискатель работает старшим научным сотрудником в лаборатории химии координационных полиядерных соединений.

Диссертация выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений.

Научный консультант: доктор химических наук, академик РАН Еременко Игорь Леонидович, заведующий Лабораторией химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

- Горбунова Юлия Германовна, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

- Милаева Елена Рудольфовна, доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой медицинской химии и тонкого органического синтеза Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» (МГУ).

- Нифантьев Николай Эдуардович, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, Заведующий лабораторией химии гликоконъюгатов

Государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (ИОНХ РАН).

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Астраханский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО АГТУ).

Соискатель имеет 52 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 27 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты на диссертационном совете ИОНХ РАН по специальности:

- 1) Луценко И. А., Кискин М. А., Кошенская К.А., Примаков П. В., Хорошилов А. В., Беккер О. Б., Еременко И. Л. Синтез, строение и изучение биологической активности фуранкарбоксилатов Cu(II) *in vitro* в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis* // Известия академии наук. Серия химическая. 2021. № 3. С. 463-468.
- 2) Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Lysenko K. A., Zueva E. M., Efimov N. N., Ugolkova E.A., Maksimov Yu. V., Imshennik V.K., Petrova M. M., Sidorov A. A., Eremenko I. L. New heterometallic pivalate {Fe₈Cd} complex as an example of unusual «ferric wheel» molecular organization // Dalton. Trans. 2020. V. 49. 15175-15179.
- 3) Lutsenko I. A., Kiskin M. A., Nikolaevskii S. A., Nelyubina Y. V., Primakov P. V., Goloveshkin A. S., Imshennik V. K., Maksimov Yu. V., Sidorov A. A., Eremenko I. L. Nontrivial type of structural organization of pivalate complexes with a new fragment {Fe₂Li(μ₃-O)} // Mend. Commun. 2020. V. 30. P. 273 – 275.
- 4) Irina A. Lutsenko, Mikhail A. Kiskin, Yulia V. Nelyubina, Petr V. Primakov, Maksim A. Shmelev, Nikolay N. Efimov, Konstantin S. Babeshkin, Andrey V. Khoroshilov, Aleksey A. Sidorov and Igor L. Eremenko. Complexation Zn²⁺ and Co^{2+/3+} with primary diamines: synthesis, structure, magnetic and thermal properties. // Polyhedron. 2020. V. 190. P. 114764-114772.
- 5) Луценко И. А., Ямбулатов Д. С., Кискин М. А., Нелюбина Ю. В., Примаков П. В., Беккер О. Б., Сидоров А. А., Еременко И. Л. Моноядерные комплексы Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺ с анионами 2-фуранкарбоновой кислоты и 2,2'-бpy: синтез, строение и биологическая активность // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 12. С. 715-722.
- 6) Lutsenko I. A., Yambulatov D. S., Kiskin M. A., Nelyubina Y. V., Primakov P. V., Bekker O. B., Levitskiy O.A., Magdesieva T. V., Imshennik V. K., Maksimov Yu. V., Sidorov A. A., Eremenko I. L. Improved *in vitro* antimycobacterial activity of cobalt(II) and iron(III) with 2-furoic acid complexes // Chem. Select. 2020. V. 5. P. 11837-11842.

- 7) Луценко И. А., Баравиков Д. Е., Кискин М. А., Нелюбина Ю. В., Примаков П. В., Беккер О. Б., Хорошилов А. В., Сидоров А. А., Еременко И. Л. Биоизостерные модификации Cu²⁺ и Zn²⁺ с анионами пирослизевой кислоты и N-донорами: синтез, строение, термические свойства и биологическая активность // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 6. С. 366-375.
- 8) Lutsenko Irina A., Kiskin Mikhail A., Nikolaevskii Stanislav A., Starikova Alyona A., Efimov Nikolay N., Khoroshilov Andrey V., Bogomyakov Artem S., Ananyev Ivan V., Voronina Yulia K., Goloveshkin Alexander S., Sidorov Aleksey A., Eremenko Igor L. Ferromagnetically coupled molecular complexes with a Co^{II}₂Gd^{III} pivalate core: synthesis, structure, magnetic properties, DFT calculations and thermal stability // Chem. Select. 2019. V. 4. № 48. P. 14261-14270.
- 9) Луценко И. А., Нелюбина Ю. В., Примаков П. В., Иванова Т. М., Хорошилов А. В., Кискин М. А., Сидоров А. А., Еременко И. Л. Новые гетерометаллические пивалатные комплексы кобальта(III) с 1,3-(CH₂)₃(NH₂)₂ // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 11. С. 654-662.
- 10) Lutsenko I. A., Kiskin M. A., Nelyubina Yu. V., Efimov N. N., Maksimov Y. V., Imshennik V. K., Tri-Zueva E. M., Goloveshkin A. S., Khoroshilov A. V., Rentschler E., Sidorov A. A., Eremenko I. L. Trinuclear heteropivalate complexes with core {Fe₂Ni_xO} (x = 1, 2): synthesis, structure, magnetic and thermal properties // Polyhedron. 2019. V. 159. P. 426-435.
- 11) Луценко И. А., Кискин М. А., Александров Г. Г., Имшенник В. К., Максимов Ю. В., Хорошилов А. В., Головешкин А. С., Сидоров А. А., Еременко И. Л. Новый пример химической сборки молекулы с ионами Li⁺ и Fe^{III} // Известия академии наук. Серия химическая. 2018. № 3. С. 449-454.
- 12) Лосева О. В., Родина Т. А., Иванов А. В., Луценко И. А., Корнеева Е. В., Герасименко А. В., Смоленцев А. И. Разнолигандные дитиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III) [Au(S₂CNR₂)Cl₂] (R = CH₃, изо-C₃H₇, (CH₂)₆): получение, супрамолекулярная структура и термическое поведение // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 303-311.
- 13) Lutsenko I. A., Kiskin M. A., Efimov N. N., Ugolkova E. A., Maksimov Y. V., Imshennik V. K., Goloveshkin A. S., Khoroshilov A. V., Lytvynenko A. S., Sidorov A. A., Eremenko I. L. New heterometallic pivalates with Fe(III) and Zn(II) atoms: synthesis, structures, magnetic and thermal properties // Polyhedron. 2017. V. 137. P. 165-175.
- 14) Луценко И. А., Кискин М. А., Имшенник В. К., Максимов Ю. В., Сидоров А. А., Еременко И. Л. Новый подход к синтезу полиядерных гетерометаллических пивалатов с атомами железа и марганца // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 6. С. 323-329.

- 15) Сапьяник А. А., Луценко И. А., Кискин М. А., Сидоров А. А., Еременко И. Л., Самсоненко Д. Г., Дыбцев Д. Н., Федин В. П. Синтез, структура и свойства гетерометаллического молекулярного комплекса $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ и координационного полимера $[\{\text{CoGd}(\text{dma})_2\}_2(\text{bdc})_5]\cdot4\text{DMA}$ // Известия академии наук. Сер. хим. 2016. № 11. С. 2601-2606.
- 16) Луценко И. А., Иванов А. В., Корнеева Е. В. Синтез, строение, спектральные и термические свойства супрамолекулярных комплексов $[\text{M}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\cdot\text{CCl}_4$ ($\text{M} = \text{Zn}, {}^{63}\text{Cu} (\text{II})$) // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 8. С. 459-466.
- 17) Луценко И. А., Иванов А. В., Кискин М. А., Александров Г. Г. Синтез, строение и MAS ЯМР ${}^{13}\text{C}$ гетеровалентного комплекса золота(I, III) $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_3[\text{AuCl}_2]_2\text{Cl})_n$ // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 5. С. 290-295.
- 18) Луценко И. А., Иванов А. В., Кискин М. А., Огилько Г. В. Ионные комплексы золота(III) состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\text{Cl}$ и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$: получение, супрамолекулярная организация, проявление полиморфизма и термическое поведение // Журнал неорган. химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 96-105.
- 19) Ivanov A.V., Korneeva E.V., Lutsenko I. A., Gerasimenko A.V., Antzutkin O.N., Larsson A.-C., Sergienko V.I. A fixation mode of gold from solutions using heterogeneous reaction of cadmium dicyclohexyl dithiophosphate with H[AuCl₄]. Structural and (${}^{13}\text{C}$, ${}^{31}\text{P}$) CP/MAS NMR studies and thermal behaviour of crystalline polymeric gold(I) dicyclohexyl dithiophosphate and bis(dicyclohexylthiophosphoryl) disulphide // J. Mol. Struct. 2013. V. 1034. P. 152-161.
- 20) Луценко И. А., Иванов А. В., Корнеева Е. В., Турсина А. И. Супрамолекулярные комплексы «гость-хозяин» состава $[\text{M}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\cdot\text{CHCl}_3$ ($\text{M} = \text{Zn}, {}^{63}\text{Cu}(\text{II})$): синтез, структура, спектральные свойства и термическое поведение // Коорд. химия. 2012. Т. 38, № 10. С. 779-786.
- 21) Иванов А. В., Луценко И. А., Корнеева Е. В., Герасименко А. В., Огилько Г. В., Анцуткин О. Н., А.-К. Ларссон. Связывание Au³⁺ из растворов ди-изо-пропилдитиофосфатами никеля(II) и кадмия: MAS ЯМР ${}^{31}\text{P}$, строение и термическое поведение полиядерного комплекса $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$ // Коорд. химия. 2012. Т. 38, № 6. С.450-459.
- 22) Луценко И. А., Иванов А. В., Заева А. С., Герасименко А.В. Синтез, строение, термические свойства сольватированных бензолом форм бис-

(диметилдитиокарбамато)пиперидинцинка и меди(II) // Коорд. химия. 2010. Т. 36, № 7. С. 502-508.

- 23) Иванов А. В., Луценко И. А., Герасименко А. В., Меркулов Е. Б. Синтез, молекулярная структура и термические свойства супрамолекулярного комплекса состава $[Zn\{NH(CH_2)_4O\}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]_2 \cdot CH_2\{N(CH_2)_4O\}_2$ // Коорд. химия. 2008. Т. 53, № 2. С. 336-343.
- 24) Иванов А. В., Луценко И. А., Заева А. С., Герасименко А. В., Меркулов Е. Б., Лескова С. А. Образование супрамолекулярных комплексов в реакциях аддуктообразования диэтилдитиокарбамата цинка с морфолином: молекулярная структура и термические свойства // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 11. С. 829-839.
- 25) Иванов А. В., Луценко И. А., Форшлинг В. Сравнительное исследование строения бис-(диметилдитиокарбамато)пиридинцинка и -меди(II) и их форм, сольватированных бензолом, по данным ЭПР, ЯМР (^{13}C , ^{15}N)-спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 1. С. 60-66.
- 26) Иванов А. В., Критикос М., Анцуткин О. Н., Форшлинг В., Лунд А., Луценко И. А. Клатраты бис-(диэтилдитиокарбамато)пиридинцинка(II) и -меди(II) состава $M(EDtc)_2Py \cdot nL$ ($L = CH_2Cl_2$, $CHCl_3$; $n = 1, 0.5$): молекулярные и кристаллические структуры, ЭПР- и ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектры высокого разрешения в твердой фазе // Коорд. химия. 1999. Т. 25, № 8. С. 583-596.
- 27) Иванов А. В., Форшлинг В., Анцуткин О. Н., Родина Т. А., Критикос М., Луценко И. А. Структурная реорганизация бис-(диэтилдитиокарбамато)-пиридинцинка(II) и -меди(II) при клатратообразовании с CCl_4 по данным ЭПР, ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе и рентгеноструктурного анализа // Доклады Акад. наук. – 1999. Т. 366, № 5. С. 643-648.
- Количество цитирований основных публикаций по теме диссертации в международных базах данных Web of Science 178, Scopus 190, РИНЦ 182.
- На диссертацию и автореферат поступило 14 отзывов, все отзывы положительные.
- Выбор официальных оппонентов обосновывался профилем их специализации, близкой по теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях в области, близкой к теме диссертационного исследования, а также широкой возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе в науку:

- Гибридный метод синтеза гетероядерных координационных пивалатных соединений Fe(III) с блоком $[Fe^{3+}OM^d]$ ($M = Zn^{2+}, Mn^{2+/3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$): структурная организация, исследование методом спектроскопии Мёссбауэра, магнитные характеристики и термическое поведение полученных комплексов.
- Циклическая молекулярная система «Ferric wheel» $\{Fe_8Cd\}$ - первая с несимметрично расположенным внутренним фрагментом $\{Cd(Piv)_2\}$ и ковалентными связями Cd–O.
- Блочная самоорганизация гетероядерных архитектур на примере соединений блоков с ионами железа и лития, позволяющая конструировать как молекулярные, так и полимерные системы с разными структурообразующими фрагментами $\{Fe_4Li_2O_2\}$; $\{Fe_2LiO\}$; $\{Li_4\}$.
- Процессы формирования нового типа металлических каркасов в диапазоне «от моноядерных до полиядерных структур» при взаимодействии ионов $Co^{2+/3+}$, Fe^{3+} , Zn^{2+} , а также гетероядерных фрагментов $\{Co^{3+}-Li^+\}$, $\{Co^{3+}-Cd^{2+}\}$ с первичными алифатическими и ароматическими аминами.
- Выявление закономерностей взаимодействия дитиокарбаматных комплексов $[M(S_2CN(R)_2)_2]$ ($M = Zn, Cu, VO$; $R = -CH_3, C_2H_5, -i-C_3H_7; (CH_2)_6$) с N-донорными лигандами, а также с раствором $AuCl_3$ (в 2M HCl) и принципы формирования супрамолекулярных структур при участии невалентных взаимодействий (Au…S, Au…Cl и др.).
- Ионнообменные модификации металлокомплексов с 2-HFur – принципы структурной организации ионов эссенциальных металлов с моноядерными-[$M(fur)_2L$]; биядерными [$M_2(fur)_4L_2$] и полиядерными [$M_3(fur)_6L_{1-3}$] и др. фрагментами; зависимость влияния координации анионов фурановой кислоты и N-донорных лигандов на биологическую активность образующихся комплексов.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная задача современной неорганической химии - разработана оригинальная гибридная методология

- Ионнообменные модификации металлокомплексов с 2-HFur – принципы структурной организации ионов эссенциальных металлов с моноядерными-[M(fur)₂L]; биядерными [M₂(fur)₄L₂] и полиядерными[M₃(fur)₆L₁₋₃] и др. фрагментами; зависимость влияния координации анионов фурановой кислоты и N-донорных лигандов на биологическую активность образующихся комплексов.

На заседании 30 июня 2021 диссертационный совет ИОНХ.02.00.01 принял решение присудить Луценко И. А. ученую степень доктора химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 9 человек, из них 8 докторов наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия, участвующих в заседании, из 12 человек, входящих в состав совета (дополнительно введены на разовую защиту 0 (ноль) человек, проголосовали:

За - 9 чел., против - 0 чел., воздержались - 0 чел.

Протокол счётной комиссии № 008/ПР-30062021.

Председатель Диссертационного совета ИОНХ.02.00.01
чл.-корр. РАН

Жижин К.Ю.



Ученый секретарь Диссертационного совета ИОНХ.02.00.01

К.Х.Н.

Бузанов Г.А.

«30» июня 2021