

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Зубенко Анастасии Дмитриевны: «Синтез и комплексообразующие свойства бензо- и пиридиназакраун-соединений и их производных», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Диссертационная работа Зубенко А.Д. выполнена в области органической химии азакраун-соединений. Включение атомов азота в состав макроцикла краун-соединений значительно расширяет их комплексообразующие способности по отношению к катионам металлов в различных средах. Азакраун-соединения обладают комплексообразующими свойствами промежуточными между свойствами краун-эфиров, прочно связывающих ионы щелочных и щелочноземельных металлов, и свойствами цикламов, образующих прочные комплексы с ионами тяжелых и переходных металлов, благодаря чему привлекают внимание исследователей во многих областях. Большое значение для расширения возможностей практического применения азакраун-соединений имеет разработка эффективных методов синтеза их функциональных производных. Поэтому актуальность и практическая значимость работы Зубенко А.Д., направленной на разработку новых производных бензо- и пиридиназасодержащих краун-соединений, способных образовывать устойчивые комплексы с катионами тяжелых металлов в водных растворах, не вызывает сомнений.

Необходимо отметить большой объем выполненной экспериментальной работы, а также высокий уровень теоретической подготовки автора, проявленный при интерпретации результатов эксперимента.

Автором обстоятельно изучены два подхода к синтезу азакраун-соединений, в основе которых лежит конденсация двух ациклических фрагментов: первым методом азакраун-соединения были получены из дигалогенидов, содержащих ароматический фрагмент, и аминов; вторым методом – из сложных дизэфиров, содержащих ароматический фрагмент, и аминов с последующим восстановлением амидных групп. Второй метод был признан наиболее эффективным благодаря высоким выходам целевых продуктов.

Разработаны методы введения хелатирующих (карбокисильных, пиридинильных, пиколинатных) групп в макроцикл амидных азакраун-соединений, с целью увеличения устойчивости образующихся комплексов с катионами металлов.

Изученные подходы к синтезу азакраун-соединений были успешно применены автором для получения ряда важных не описанных ранее функциональных производных по бензольному и пиридиновому циклу, которые в дальнейшем могут быть использованы в синтезе более сложных систем. Для этого были предварительно получены соединения, содержащие соответствующие функциональные группы в ароматическом фрагменте сложных дизэфиров или дигалогенидов, которые затем вводились в реакцию с аминами.

Автором всесторонне изучены комплексообразующие свойства полученных амидных азакраун-соединений с использованием методов ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, потенциометрического титрования, рентгеноструктурного анализа. Использование метода потенциометрического титрования позволило определить состав частиц в водных растворах, рассчитать значения констант протонирования и устойчивости образующихся комплексов, что позволило оценить влияние амидных групп, природы гетероатомов и размера макроцикла, влияние хелатирующих групп на комплексообразующую способность лигандов. Установлено, что пиридиназакраун-соединения, содержащие карбокисильные хелатирующие группы, и бензоазакраун-соединения, имеющие пиколинатные хелатирующие группы, образуют наиболее устойчивые комплексы с катионами тяжелых металлов в водных растворах. Результаты исследований методом РСА показали структурную предорганизованность синтезированных амидных азакраун-соединений к связыванию катионов металлов, а также выявили, что пиридиназакраун-соединения координируют катионы металлов в макроциклической полости,

образуя комплексы по типу «гнездо» или инклюзивные, в то время как в бензоазакраун-соединениях связывание катиона металла происходит вне макроциклической полости.

Продемонстрирована перспективность одного из полученных пиридинсодержащих амидных азакраун-соединений для применения в качестве лиганда в составе радиофармпрепаратов с  $^{213}\text{Bi}$ .

Достоверность полученных автором результатов и их интерпретация не вызывает сомнений.


По материалам диссертации опубликовано 10 статей, из них: 3 – в научных журналах рекомендованных ВАК, 7 – в журнале включенном в список РИНЦ. Результаты проведенных исследований неоднократно докладывались на всероссийских и международных научных конференциях, форумах и симпозиумах.

Автореферат аккуратно оформлен, а наглядно выполненные схемы, рисунки и таблицы дают полное представление об исследуемых соединениях.

Таким образом, диссертация Зубенко Анастасии Дмитриевны является законченным исследованием, отличается научной новизной. Как по объему проведенных исследований, так и по важности решенных задач и степени обоснованности научных положений, выводов и сформулированных рекомендаций, диссертационная работа «Синтез и комплексообразующие свойства бензо- и пиридиназакраун-соединений и их производных», соответствует требованиям, установленным п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Зубенко А.Д. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Старший научный сотрудник  
Лаборатории синтеза и супрамолекулярной химии  
фотоактивных соединений  
Центра фотохимии РАН,  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоники» РАН,  
кандидат химических наук

 С.Н. Дмитриева

*Согласен заверяю:*  
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА КАДРОВ  
ФНИЦ «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА» РАН  
 /А.Н.Титова/

