

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации **Коновалова Дмитрия Игоревича**  
**"СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ**  
**ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ С**  
**ЛИГАНДАМИ АЗОЛЬНОГО РЯДА",**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия по химическим наукам

Почти полвека развивается химия кластеров рения – одного из самых редких элементов на земле. За этот период фокус исследования постепенно смещался с накопления синтетических результатов и выявления фундаментальных закономерностей в сторону практических применений. Несмотря на редкость и рассеянность рения, определяющих его дороговизну, рений – востребованный металл, поскольку его соединения обладают разнообразными функциональными свойствами в сочетании с чрезвычайно низкой токсичностью, что позволяет использовать его в биомедицинских целях. Исследованные в диссертационной работе Коновалова Д.И. халькогенидные кластеры рения с N-донорными лигандами азольного ряда рассматриваются как основа для создания таких биомедицинских материалов, что определяет актуальность исследования.

Коноваловым Д.И. синтезированы новые комплексы указанного ряда, установлены их состав, кристаллическое строение, спектральные характеристики, включая фотофизические показатели люминесценции, а также исследованы некоторые биологические свойства водных растворов, такие как цитотоксичность и клеточное проникновение. В качестве объектов исследования в работе выбраны октаэдрические кластеры рения с восемью внутренними халькогенидными лигандами (S, Se) и шестью внешними N-донорными лигандами, в качестве которых выбраны некоторые представители азольного ряда. Такой выбор объясняется, с одной стороны, устойчивостью кластерного ядра  $\{Re_6Q_8\}^{2+}$  с 24 кластерными скелетными электронами (КСЭ), а с другой – практическим отсутствием информации о соединениях такого ядра с азольными кластерами, за

исключением литературных сведений о том, что кластерные комплексы с бензотриазолом растворимы в воде и малотоксичны. Таким образом, новизна исследования, несомненно, подтверждается.

Достоверность полученных результатов подтверждается совокупностью использованных разнообразных методов синтеза и исследования. В работе применены как растворные, так и высокотемпературные методы синтеза прекурсоров и целевых объектов. Составы новых соединений подтверждались элементным анализом, полученные данные дополнялись результатами спектральных анализов. Рентгеноструктурный анализ широко применялся для определения кристаллических структур. Дополнительно применялись термический анализ для аттестации устойчивости соединений и вольтамперометрия для оценки редокс-свойств. Фотофизические свойства определялись из данных фотолюминесцентной спектроскопии. Также проводились биологические испытания. По своей направленности, объектам исследования и характеру полученных результатов диссертационная работа однозначно относится к специальности 1.4.1. – неорганическая химия. Наилучшее соответствие наблюдается с разделами 1 – «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе»; 2 – «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами»; 4 – «Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях»; 5 – «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы»; 7 – «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов».

Диссертационная работа Коновалова Д.И. построена по классическому типу. Она открывается введением, состоит из трех глав основного текста – обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, после чего следуют заключение, выводы и список литературы – всего 155 ссылок. Диссертация изложена на 148 страницах, содержит 37 рисунков и 13 таблиц. Дополнительно диссертация сопровождается приложением на 31 странице, куда

сведены структурные данные и иллюстрации к результатам рентгеноструктурных, масс-спектрометрических, ЯМР и ИК-спектроскопических и фотолюминесцентных исследований исследований.

Во введении обосновывается актуальность темы, указывается научная новизна и теоретическая и практическая значимость работы, формулируются цель и задачи исследования и положения, выносимые на защиту, приводится обоснование соответствия паспорту специальности и прочая техническая информация.

В первой главе приведен литературный обзор, который посвящен химии октаэдрических кластеров рения с внутренними халькогенидными лигандами. В нем показаны методы синтеза, особенности молекулярного и кристаллического строения кластерных комплексов с внешними лигандами, содержащими донорные атомы 15, 16 и 17 групп, а также их некоторые свойства, включая реакционную способность и цитотоксичность. Литературный обзор имеет самостоятельную ценность, и может быть опубликован в виде обзорной статьи.

Во второй главе собраны все сведения о методах исследования и их приборном оформлении, а также излагаются методики синтеза всех изученных в работе соединений. Методики приводятся с подробностью, достаточной для их воспроизведения, а основные характеристики позволяют проводить первичную аттестацию полученных соединений. Кроме того, в главе приводятся методики биологических испытаний.

В третьей главе приводятся результаты и их обсуждение, что предваряется списком 33-х полученных новых кластерных комплексов и методами исследования каждого из них. Из анализа данных, приведенных в главе 3 можно выделить несколько важных результатов, полученных диссертантом. Разработан метод высокотемпературного взаимодействия кластерного прекурсора с избытком расплавленного лиганда, с применением которого синтезированы 33 кластерных комплекса с восемью различными лигандами азолового ряда, расшифрованы кристаллические структуры 18 из них и показано, что во всех случаях в кристаллических структурах реализуются водородные связи, вовлекающие как

внешние лиганды, так и балансирующие заряд катионы или анионы и (при наличии) сольватные молекулы. В результате образуются протяженные структуры разной размерности, а в случае комплексов с бензоимидазолом – металл-органический каркасный полимер (МОКП) на основе водородных связей. Установлено, что в МОКП имеются полости, размер которых аппроксимируется сферой диаметром 8 Å, сольватные молекулы бензоимидазола можно удалять в ультразвуковых ваннах без разрушения полимерной структуры, и освобожденный каркас демонстрирует сорбционные свойства, что впервые показано для МОКП на основе водородных связей. Показано, что кластерные комплексы с 24 КСЭ одноэлектронно окисляются с образованием 23-электронного комплекса, а восстанавливаются благодаря восстановлению лиганда, что делает их похожими на родственные кластерные комплексы молибдена. Для большинства исследованных соединений установлены фотофизические свойства и установлено, что исследуемые комплексы демонстрируют широкополосную люминесценцию в красной области, а анализ длин волн, интенсивности и квантового выхода позволяет сделать вывод о пренебрежимо малом влиянии внешних лигандов на полосу эмиссии люминесценции, в которую наибольший вклад вносят орбитали рения и внутреннего лиганда-халькогена. Выявлено, что водорастворимые кластерные комплексы рения с бензотриазолом в качестве внешнего лиганда проявляют существенную цитотоксичность к раковым и здоровым клеткам, превосходя таковую у комплексов с незамещенными триазолами.

В заключении сжато сформулированы основные результаты работы и сделаны выводы, справедливо следующие из анализа результатов, полученных в ходе исследования.

По диссертации имеется несколько технических замечаний:

1. Как утверждал Ф.А. Коттон, химия рения красивая, цветная. Удивительно, но в диссертации не указывается окраска ни одного из 33-х новых кластерных комплексов.
2. Литературный обзор мог бы выиграть от включения небольшого раздела, посвященного N-донорным лигандам азольного ряда, тем более что в

последнее время эти лиганды активно используются для создания люминесцентных материалов с d-металлами, отличными от рения, и f-металлами. Такие работы публикуются и отечественными учеными, например, DOI: 10.1016/j.ica.2022.120956, DOI: 10.3390/molecules28186541.

3. Судя по рисункам (например, 8 и 11) положение атомов водорода в структурах было определено или рассчитано. В таком случае было бы интересно проанализировать расстояния от атома водорода до электроотрицательного атома, что, собственно, и составляет водородную связь, а также угол при атоме водорода, поскольку его отличие от 180 градусов может указывать на прочность водородной связи.
4. В Таблице 8 проводится сравнение параметров элементарных ячеек нескольких соединений, рассчитанных из данных РСА и РФА. Однако поскольку не представлены ошибки определения параметров и сравнение приводится для разных температур определения (150 К для РСА и 298 К для РФА), ценность такого сравнения видится пренебрежимо малой, а вывод о неизменности каркаса, скорее, интуитивен или, по крайней мере, представляется качественным, а не количественным.

Указанные замечания не затрагивают сути выносимых на защиту положений, поскольку не имеют принципиального для выводов значения.

В целом, диссертация написана логично, хорошим языком и с достаточно подробным изложением деталей, поэтому воспринимается четко и понятно. Содержание автореферата полностью соответствует основному содержанию диссертации. Результаты диссертационной работы хорошо представлены и опубликованы в 5 статьях в рецензируемых международных журналах, включая 2 статьи в журналах из списка Q1 по данным Scopus, и тезисах 6 докладов на всероссийских и международных конференциях.

В диссертационной работе Коновалова Д.И. решена научная задача синтеза на основе разработанной методики и всестороннего исследования кластерных комплексов рения с N-донорными лигандами азольного ряда как потенциальных материалов для биомедицинского применения.

Таким образом, диссертационная работа по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 26.10.2023 г.), а автор диссертации Коновалов Дмитрий Игоревич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – «неорганическая химия» по химическим наукам.

Официальный оппонент



А.В. Шевельков

20.11.2023

Шевельков Андрей Владимирович

Доктор химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, заслуженный профессор МГУ.

Москва, 119991, Ленинские горы д.1, стр.3, +7(495)9392074,  
shev@inorg.chem.msu.ru

«Подпись А.В. Шевелькова заверяю»  
И.О. декана химического факультета МГУ,  
профессор РАН



С.С. Карлов