

ОТЗЫВ

на автореферат 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

Фундаментальный поиск новых функциональных соединений, способных стать основой для создания материалов, имеющих приложение в биомедицине и оптических системах, является актуальной химической задачей. В этом контексте выбранные Коноваловым Д.И. октаэдрические кластеры рения являются объектом хорошо изученным со структурной точки зрения, однако, варьирование природы лигандов, в частности, выбор азолов, позволяет расширить научные представления о данном классе неорганических кластеров и открывает перспективы для направленного дизайна функциональных материалов на их основе.

В ходе выполнения диссертационной работы Коновалов Д.И. использует широкий набор физико-химических методов от молекулярной ИК, ЯМР- спектроскопии, до масс-спектрометрии и фотофизической характеристики образцов. Коноваловым Д.И. разработаны синтетические подходы к получению комплексов на основе кластера $[\{Re_6Q_8\}X_6]^n$ ($Q = S, n = 3-, Q = Se, n = 4-; X = Cl, Br, I$) и серии азольных пролигандов: пиразол, 3-метилпиразол, 3,5-диметилпиразол, имидазол, 1,2,3- триазол, 1,2,4-триазол и бензотриазол. Полученные соединения были аттестованы методами монокристалльного рентгена, ЯМР-спектроскопии, элементного анализа. Показана связь между фотофизическими характеристиками комплексов и природой центрального кластерного ядра. Продемонстрирована возможность управления степенью протонированности имидазольных лигандов в составе комплекса с $\{Re_6Q_8\}$. На основе бензимидазольного лиганда Коноваловым Д.И. впервые получен каркасный полимер, пористая структура которого была подробно охарактеризована и показана возможность участия данного полимера во взаимодействиях «хозяин-гость», где субнанометровые поры могут выступать в качестве молекулярных сит. Кроме того, Коноваловым Д.И. продемонстрированы подходы к активации пористости полученного каркасного полимера, что имеет важное практическое значение. В дополнение к структурным данным, полученным для твердотельных образцов, хочется отметить анализ координационных взаимодействий триазольных лигандов методом 1H ЯМР спектроскопии, позволивший сделать важный вывод о связи между типом координации и различной нуклеофильностью атомов азота в гетероцикле.

Отдельно важно подчеркнуть, что Коноваловым Д.И. исследованы биологические аспекты потенциального использования полученных им комплексных соединений на клеточных культурах HeLa. Таким образом, можно заключить, что, выполненные Коноваловым Д.И. исследования в рамках диссертационной работы оказывают существенное влияние на химию комплексных соединений, в полной мере обладают научной новизной и значимостью.

Материалы диссертационной работы прошли апробацию на международных и всероссийских конференциях. По результатам исследований опубликовано 5 статей в рецензируемых международных журналах и серия тезисов на всероссийских и международных конференциях.

Несмотря на безусловно положительный отзыв о представленной диссертации, в ходе прочтения автореферата и диссертации возникает ряд вопросов к соискателю:

1. Авт.реф., стр.12 «Это сходство ясно указывает на центрированный на ядре характер люминесценции кластеров и низкий вклад внешних лигандов в молекулярные орбитали комплекса...». Возникает вопрос о корректности такого утверждения, вероятно, речь идет о вкладе орбиталей лиганда в НСМО состояние комплекса?
2. Авт.реф., стр.10, автор описывает, что протонные пролиганды вызывают замещение всех галогенидных лигандов в отличие от апротонных. Есть ли физико-химическое объяснение такой закономерности?
3. Авт.реф., стр.18 «...при интегрировании интенсивности сигналов координированных лигандов в ^1H ЯМР спектрах соединений $\text{K}_4\text{-12}$ и $\text{K}_4\text{-13}$, оказывается, что лиганды типа II составляют 55% или 58% для $\text{Q} = \text{S}$ и Se соответственно». На основе этого утверждения автор делает вывод о доминировании второго типа координации над первым. Можно ли делать такой вывод однозначно, не учитывая погрешность в интегрировании?
4. Авт.реф., стр.19 «Комплексы подвергаются обратимому одноэлектронному окислению, давая $23\bar{e}$ кластерные производные». Как проводилось определение числа электронов, участвующих в ОВР процессе?
5. Авт.реф., стр.20, автор делает вывод о конкурентном связывании комплексов с ДНК на основе данных о тушении флуоресценции бромистого этидия (ЭБ), однако, проводились ли контрольные эксперименты по взаимодействию комплексов с ЭБ, может ли комплекс вызывать тушение данного красителя?

Резюмируя все выше сказанное, можно заключить, что диссертация Коновалова Д.И. на тему «Синтез и характеристика октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения с лигандами азольного ряда» соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции). Соискатель Коновалов Дмитрий Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Согласен на обработку персональных данных.

30.11.2023

Гржегоржевский Кирилл Валентинович
Кандидат химических наук (02.00.04 – физическая химия и
02.00.01 – неорганическая химия),
заведующий Лабораторией Функционального Дизайна
Нанокластерных Полиоксометаллатов НИИ ФПМ ИЕНиМ,
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина.
Адрес: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
Институт естественных наук и математики (ИЕНиМ).
Телефон: +7-922-194-47-48
E-mail: kirillvalentinovich@urfu.ru



Подпись: *Гржегоржевский К.В.*
Заверяю: вед. документовед
С.В. Жукова