

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Коновалова Дмитрия Игоревича "Синтез и характеристика октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения с лигандами азольного ряда", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – неорганическая химия.

Исследование октаэдрических кластерных комплексов рения с органическими лигандами азольного ряда является **актуальным** направлением, что обусловлено особенностью их физико-химических свойств, таких как яркая люминесценция в красной и ближней инфракрасной областях спектра и способность к фотосенсибилизации процессов генерации активных форм кислорода, присущих кластерному ядру, в сочетании с возможной биологической активностью, характерной для гетероциклических соединений азольного ряда, находящих применение в различных областях медицины в качестве противогрибковых и анальгезирующих действующих веществ.

В работе Коновалова Д.И. получена серия новых соединений и показано, что при взаимодействии кластерных комплексов с органическими пролигандами происходит замещение всех апикальных галогенидных лигандов. Продемонстрировано, что данный подход применим для получения координационных соединений с различными типами лигандов азолового ряда (пиразол, его моно- и диметил производные, имидазол, бензимидазол, 1,2,3- и 1,2,4-триазолы и бензотриазол). Для характеристики и исследования свойств использовался широкий набор физико-химических методов (РФА, ИК-спектроскопия, элементный анализ, ЦВА, ЭДС, РЛ, ТЛ, ТГ, спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N , двумерная спектроскопия ЯМР), строение 18 соединений установлено методом РСА. Проведенное исследование биологических свойств показало, что натриевые соли анионных кластерных комплексов с триазольными и бензотриазольными лигандами обладают умеренной токсичностью по отношению к клеточным линиям иммортализованных фибропластов человека (CRL-4025) и клеток рака шейки матки (HeLa). Методом конфокальной микроскопии установлено, что все кластерные комплексы лучше проникали внутрь клеток раковой линии, чем фибропластов, а комплексы Na_4 -14 Na_4 -15 эффективно проникали в ядро, что позволило объяснить их большую цитотоксичность, по сравнению с комплексами, в которых в качестве лигандов выступали молекулы триазола.

Диссертационная работа Коновалова Д.И. соответствует паспорту специальности 1.4.1. – «неорганическая химия» в части разделов: 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; 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 изложена на 148 страницах и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка литературы и приложения. В качестве иллюстраций в диссертации приведены 37 рисунков и 13 таблиц; помимо этого 6 таблиц и 40 рисунков находятся в Приложении.

Во **введении** обозначены актуальность выбранной темы, объекты исследования, цель работы и задачи и отмечены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту и личный вклад автора.

В главе 1 приводится **обзор литературных данных** по кластерным комплексам рения, особое внимание уделяется реакционной способности октаэдрических кластерных комплексов и получению кластерных комплексов рения с лигандами с различными типами донорных атомов. В литературном обзоре вполне логично выделены разделы, в которых рассмотрены лиганды, донорные атомы которых принадлежат 14, 15, 16 и 17 группам соответственно. Суммарно в литературном обзоре рассмотрено порядка 110 работ, включая работы последних лет, что даёт понимание о текущем уровне развития области химии октаэдрических кластерных комплексов рения.

В **экспериментальной части** (Глава 2, 14 стр.) приведены описания экспериментальных методов, применяемых в диссертационной работе, методики синтеза новых соединений и их характеристики.

В главе 3 приводится **обсуждение результатов** (38 стр.), где описаны особенности синтеза кластерных комплексов с азольными органическими лигандами и приводятся результаты исследования фотофизических, электрохимических и биологических свойств новых соединений. Показано, что пиразольные кластерные комплексы демонстрируют широкую люминесценцию с красной и ближней ИК областях спектра как в твердом состоянии, так и в растворе.

На примере комплексов с имидазолом и бензимидазолом показано, что дикатионные кластерные соединения могут быть обратимо депротонированы с образованием нейтральных комплексов. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что комплексы с бензимидазолом представляют собой каркасные полимеры, образованные за счет Н-связей и стекинг-взаимодействий, с полостями, объем которых достигает 38-39%. Исследование сорбционных свойств, проведенное впервые для каркасного полимера на основе кластерного комплекса, построенного за счет слабых взаимодействий, подтвердило регулярную пористость соединений.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку в работе использовался широкий спектр физико-химических методов, данные которых согласуются и взаимодополняют друг друга. Работа завершается **заключением** и **выводами**, которые обоснованно вытекают из обсуждения полученных результатов.

К диссертационной работе имеется ряд вопросов и замечаний.

Одним из основных недостатков работы следует отметить довольно большое количество опечаток и ошибок, которые присутствуют в тексте диссертации. Часть из них, по-

видимому, связана с использованием общедоступных систем перевода текста, которые значительно искажают текст, понять который без обращения к оригинальным англоязычным источникам в некоторых случаях довольно проблематично (стр. 38: “с помощью системы *стрипоскопа*”, на стр 21 приводится описание соединений с производными триптофана в качестве лигандов, описанных в работе [39], тогда как в самой работе приводятся лиганды, содержащие порфириновый фрагмент, а не триптофановый. Также на стр.21 говорится: “В результате реакции *транс*-[$\{Re_6S_8\}Cl_4L_2$] ($L =$ *тиразин, бипиридин*) и $[Ru(ttp)(CO)(CH_3OH)]$ ($ttp = 5,10,15,20$ -*тетратолуолпорфирин*) в хлористом метилена, по предположению авторов, происходит замещение метанола в координационной сфере рутения на *тиразин* и образование продукта состава $\{транс\}-[\{Re_6S_8\}Cl_4L_2\} [Ru(ttp)(CO)(CH_3OH)]$ [39].” и др.). Помимо этого встречается довольно много неудачных формулировок, особенно касательно синтеза соединений, например: “В реакцию вводили гидрохлорид *1Н-тиразол-1-карбоксамидин* и $Cs_4[\{Re_6S_8\}Br_6] \cdot 2H_2O$ в запаянной стеклянной ампуле при 200 °С в течение 2 дней.” или “Замещение гидроксо-лигандов в комплексе *транс*-[$\{Re_6Q_8\}(TBP)_4(OH)_2$] ($Q = S, Se$) в хлорбензоле при добавлении 4-винилбензойной кислоты при нагревании до 90 °С в течение 48 часов было продемонстрировано в работе *Ефремовой О. А. и др. в 2014 году*” и др. В некоторых случаях неверно указаны ссылки на те или иные рисунки или цитируемую литературу (стр. 53: ссылка 57; стр. 86: Рис.30,31 и др.).

В списке сокращений, а также в экспериментальной части было бы желательно добавить расшифровку аббревиатурам “НМВС” и “НҚС”, используемым при описании двумерных спектров ЯМР.

Насколько корректно называть кластерные комплексы состава $[Re_6Se_8(py)_6](SbF_6)_2$ или $[Re_6Se_8(DMF)_6](SbF_6)_2$ гомолептическими? (стр. 18).

На рис. 10 и 14 данные РФА для различных соединений лучше приводить со сдвигом по оси ординат, как, например, это сделано на рис. 19.

В экспериментальной части при описании синтеза кластерных комплексов желательно приводить методики получения как кристаллосольватов, так и соединений не содержащих сольватных молекул. Так, например, во 2 главе приводится синтез $1 \cdot Br_2$, тогда как в Таблице 1 перечисляются методы исследования уже для $1 \cdot Br_2 \cdot 4pZn$, а не для $1 \cdot Br_2$, методика получения $7 \cdot 2DMSO$ отсутствует в экспериментальной части.

В отдельных случаях используемые для кластерных соединений обозначения соответствуют не индивидуальному соединению, а смеси соединений, как, например, для $1 \cdot Cl_2$. Следовало бы привести ориентировочные составы смесей, для которых проводились исследования – для вышеупомянутого $1 \cdot Cl_2$ методами РФА и ЯМР-спектроскопии показано, что доля фазы II ~ 5%. А какое содержание неустановленной фазы III в образце?

При изучении влияния присутствия кластерных анионов 14 и 15 на интенсивность люминесценции комплекса ЭБ-ДНК, по-видимому, было использовано отличное от классического уравнения Штерна-Фольмера уравнение для анализа спектров соединений, поскольку в области низких концентраций тушителя получаются значения I_0/I отличные от единицы.

При получении комплексов с пиразольными и имидазольными лигандами в качестве исходного соединения использовали кластерные комплексы цезия – $Cs_n[\{Re_6Q_8\}X_6]$, полученные из $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 2H_2O$, тогда как комплексы с триазольными лигандами получали напрямую при взаимодействии $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 2H_2O$ (или соответствующей натриевой соли $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 2H_2O$) и триазола или бензотриазола. Чем был обусловлен выбор цезия в качестве катиона металла? Возможно ли получение комплексов с пиразольными и имидазольными лигандами по аналогичной методике, исходя из натриевых или калиевых соединений $M_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 2H_2O$ напрямую, минуя стадию получения галогенидных комплексов?

Отмеченные замечания и вопросы не затрагивают сути положений, выносимых на защиту. Диссертационная работа Коновалова Д.И. является законченной научно-квалификационной работой, которая вносит существенный вклад в химию кластерных комплексов. Основные результаты опубликованы в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (5 статей), и представлены на российских и международных конференциях (тезисы 11 докладов). Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, достоверность полученных результатов и сделанных выводов не вызывают сомнений. По новизне, значимости и объему полученных результатов диссертационная работа "Синтез и характеристика октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения с лигандами азольного ряда" соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор Коновалов Дмитрий Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – «неорганическая химия».

Официальный оппонент



А.С. Богомяков

23.11.2023

Богомяков Артем Степанович
Кандидат химических наук (02.00.04. – физическая химия),
старший научный сотрудник лаборатории
Многоспиновых координационных соединений
ФБГУН Института "Международный томографический центр"
Сибирского отделения РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская 3а;
+7(383)3331222
e-mail: bus@tomo.nsc.ru

Подпись Богомякова А.С. заверяю
заведующий отделом кадров ФБГУН Институт
"Международный томографический центр" СО РАН



Позднякова Е.Е.