

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ КОНОВАЛОВА ДМИТРИЯ ИГОРЕВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 13 декабря 2023 года № 29

О присуждении Коновалову Дмитрию Игоревичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и характеристика октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения с лигандами азольного ряда» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 25.08.2023 г. (протокол заседания № 18) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Коновалов Дмитрий Игоревич, 07 марта 1996 года рождения, в 2019 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с августа 2019 г. по август 2023 г. Коновалов Дмитрий Игоревич обучался в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с октября 2019 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук Шестопалов Михаил Александрович, главный научный сотрудник, заведующий Лабораторией биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Шевельков Андрей Владимирович, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заведующий Кафедрой неорганической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

Богомяков Артем Степанович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории многоспиновых координационных соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный Томографический Центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», г. Москва в своем **положительном** отзыве, подписанном директором института доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН Ивановым Владимиром Константиновичем, подготовленным доктором химических наук, ведущим научным сотрудником Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Луценко Ириной Александровной, указала, что диссертационная работа Коновалова Д.И. на тему «Синтез и характеристика октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения с лигандами азольного ряда», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор, Коновалов Дмитрий Игоревич, достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании секции «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» ученого совета ИОНХ РАН, протокол № 8 от 15 ноября 2023 г.

Соискатель имеет 21 опубликованную работу, в том числе 16 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 статей. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 40 стр. (2.5 печ. л.), личный вклад автора – 2.2 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Работы по теме диссертации:

1. Konovalov, D.I., Ivanov, A.A., Vorotnikov, Y.A., Smolentsev, A.I., Eltsov, I.V., Efremova, O.A., Kitamura, N., Mironov, Y.V., Shestopalov, M.A. Octahedral chalcogenide rhenium cluster complexes with imidazole // Polyhedron. – 2019. – V. 165. – P. 79–85.

2. Konovalov, D.I., Ivanov, A.A., Vorotnikov, Y.A., Brylev, K.A., Eltsov, I.V., Kuratieva, N.V., Kitamura, N., Mironov, Y.V., Shestopalov, M.A. Synthesis and luminescence properties of apically homoleptic octahedral rhenium clusters with pyrazole and 3,5-dimethylpyrazole // Inorg. Chim. Acta. – 2019. – V. 498. – 119128 (7 стр.).

3. Konovalov, D.I., Ivanov, A.A., Vorotnikov, Y.A., Brylev, K.A., Eltsov, I.V., Yanshole, V.V., Kuratieva, N.V., Kitamura, N., Shestopalov, M.A. Apically homoleptic octahedral rhenium cluster complexes with 3-methylpyrazole // Inorg. Chim. Acta. – 2020. – V. 510. – 119738 (5 стр.).

4. Konovalov, D.I., Ivanov, A.A., Frolova, T.S., Eltsov, I.V., Gayfulin, Y.M., Plunkett, L., Bazzar, M., Adawi, A.M., Bouillard, J.G., Baiborodin, S.I., Sinitsyna, O.I., Kuratieva, N.V., Yanshole, V.V., Efremova, O.A., Shestopalov, M.A. Water-Soluble Rhenium Clusters with

Triazoles: The Effect of Chemical Structure on Cellular Internalization and the DNA Binding of the Complexes // Chem. Eur. J. – 2020. – V. 26. – N. 61. – P. 13904–13914.

5. Konovalov, D.I., Ivanov, A.A., Vorotnikov, Y.A., Kuratieva, N.V., Eltsov, I.V., Kovalenko, K.A., Shestopalov, M.A. Self-Assembled Microporous M-HOFs Based on an Octahedral Rhenium Cluster with Benzimidazole // Inorg. Chem. – 2021. – V. 60. – N. 19. – P. 14687–14696.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **четыре** отзыва. Все отзывы положительные, все содержат замечания. Отзывы поступили от:

1. Гржегоржевского Кирилла Валентиновича, кандидата химических наук, заведующего Лабораторией функционального дизайна нанокластерных полиоксометаллатов, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина». Отзыв содержит вопросы и замечания: «1) «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) Автор описывает, что протонные пролиганды вызывают замещение всех галогенидных лигандов в отличие от апротонных. Есть ли физико-химическое объяснение такой закономерности? 3) «... при интегрировании интенсивности сигналов координированных лигандов в ¹H ЯМР спектрах соединений K₄-12 и K₄-13, оказывается, что лиганды типа II составляют 55 % или 58 % для Q = S или 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) «Комплексы подвергаются обратимому одноэлектронному окислению, давая 23ē кластерные производные». Как проводилось определение числа электронов, участвующих в ОВР процессе? 5) Автор делает вывод о конкурентном связывании комплексов с ДНК на основе данных о тушении флуоресценции бромистого этидия, однако, проводились ли контрольные эксперименты по взаимодействию комплексов с ЭБ, может ли комплекс вызывать тушение данного красителя?»

2. Мусиной Эльвиры Ильгизовны, доктора химических наук, доцента, ведущего научного сотрудника Лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН ФИЗ КазНЦ РАН. Отзыв содержит замечание: «Автору следовало привести объяснение, почему с разными классами азолов образуются нейтральные, катионные и анионные комплексы вроде бы в одинаковых условиях. Для удобства и понимания следовало привести схемы реакций не только для имидазола, но и для пиразола и триазолов».

3. Кузнецовой Анны Андреевны, кандидата химических наук, инженера-разработчика ООО «Новые технологические решения». Отзыв содержит вопрос: «В последнем абзаце перед «основными результатами и выводами» говорится: «Из данных, полученных при расчете констант связывания для кластерных комплексов, можно сделать следующие выводы: 1) не только природа апикального лиганда влияет...» и далее по тексту. Однако кроме пункта 1 в тексте последующих пунктов не наблюдается. В связи с чем возникает

вопрос, является ли это опечаткой или в автореферате представлены не все выводы по анализу уравнения Штерна-Фольмера этой системы?»

4. Голомолзиной Ирины Владимировны, кандидата химических наук, научного сотрудника Лаборатории многоспиновых координационных соединений, МТЦ СО РАН. Отзыв содержит вопросы: «1) Автор упоминает об использовании апротонного и протонного пролиганда, но из прочтения автореферата неясно - какие апротонные лиганды использовались в работе? 2) Почему в случае получения кластерных комплексов с 1,2,3-, 1,2,4-триазолом и бензотриазолом, в реакцию вводили калиевую или натриевую соль кластерных комплексов, а в случае производных пиразола и имидазола - цезиевую? 3) Возможно ли при варьировании синтетических условий получить кластерные комплексы с 1,2,4-триазолом с одним типом координации лиганда? 4) Может ли автор на основании полученных и литературных данных предположить, какие внешние лиганды следует использовать, чтобы оказать более существенное влияние на фотофизические характеристики кластерных комплексов?»

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Коновалова Дмитрия Игоревича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор *ведущей организации* обосновывается ее лидирующей позицией в области синтеза и характеристики новых неорганических соединений и материалов. Выбор в качестве официального оппонента *д.х.н., чл.-корр. РАН Шевелькова Андрея Владимировича* обусловлен тем, что он является признанным экспертом в области синтеза новых неорганических материалов и изучения их физико-химических свойств. Выбор в качестве *официального оппонента к.х.н. Богомякова Артема Степановича* обосновывается его высокой квалификацией в области синтеза и исследования свойств координационных соединений, изучения их строения и магнитных свойств.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

получена серия новых октаэдрических кластерных комплексов рения с N-донорными гетероциклическими лигандами азольного ряда (производными пиразола, имидазола и 1,2,3-триазола);

установлено, что полученные соединения обладают люминесценцией, зависящей от внутреннего лигандного окружения, так, при изменении внутреннего лиганда с серы на селен происходит гипсохромный сдвиг максимума эмиссии, при этом природа противоионов и азолов в составе комплекса не влияют на фотофизические свойства полученных соединений;

показано, что в присутствии сильных кислот два координированных имидазолат-иона $[\{Re_6Q_8\}(imzH)_4(imz)_2]$ обратимо протонируются, в то время как добавление спиртового раствора щелочи к катионной форме комплексов $[\{Re_6Q_8\}(imzH)_6]Br_2$ (Q = S, Se) приводит к депротонированию двух из шести координированных молекул имидазола;

показано, что структура селенидных кластерных комплексов с бензимидазолом представляет собой трехмерный каркасный полимер, построенный за счет слабых водородных и п-

стекинговых взаимодействий так, что в структуре данных соединений образуются полости объем которых составляет 39 % от объема элементарной ячейки;

продемонстрировано, что наличие расширенной π -системы в комплексах с 1,2,3-бензотриазолом по сравнению с комплексами с 1,2,3- и 1,2,4-триазолами, способствует их проникновению внутрь клеток, локализации в ядре и взаимодействию с молекулой ДНК, что приводит к их повышенной цитотоксичности.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получена фундаментальная информация об октаэдрических халькогенидных кластерных комплексах, а именно об их строении, стабильности, окислительно-восстановительных, фотофизических и биологических свойствах;

выявлены закономерности влияния pK_a используемых пролигандов азольного ряда на растворимость кластерных комплексов в различных органических растворителях и воде;

продемонстрировано, что количество заместителей в терминальном лиганде практически не влияет на фотофизические свойства комплексов;

результаты рентгеноструктурного анализа новых соединений *размещены* в Кембриджской базе кристаллографических данных (CSD).

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

показано, что более расширенная π -система 1,2,3-бензотриазола по сравнению с триазолами, влияет на способность исследуемых соединений проникать внутрь клеток и локализоваться в области клеточного ядра, что вызывает их повышенную цитотоксичность;

продемонстрировано, что кластерные комплексы с бензимидазолом за счет слабых взаимодействий образуют трехмерные полимерные структуры с регулярной пористостью, что, учитывая их характерную способность люминесцировать, может найти применение в области создания сенсоров.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный уровень работы. Воспроизводимость полученных результатов и согласованность данных различных физико-химических методов исследования подтверждают достоверность результатов. Публикации в рецензируемых международных и российских журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке целей и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении экспериментальных исследований и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ. Диссертантом самостоятельно были получены все указанные в экспериментальной части соединения и монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, регистрация порошковых дифрактограмм и их анализ были выполнены лично диссертантом.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в докладе упоминалось, что некоторые из синтезированных соединений являются

пористыми, и были определены удельные площади поверхности для двух соединений, однако никак не обсуждается, как наличие пор влияет на свойства соединений.

Соискатель Коновалов Д.И. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что удельные площади поверхности приведены как характеристика пористого соединения, но наличие пор может использоваться для включения в них различных органических соединений с целью дальнейшего исследования влияния этих соединений на люминесцентные свойства кластерных комплексов.

На заседании 13 декабря 2023 г., протокол № 29, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное синтезу и исследованию свойств октаэдрических кластерных комплексов обладающих люминесцентными свойствами с лигандами азольного ряда, являющееся важной научной задачей и вносящее существенный вклад в фундаментальные знания в области координационной химии, результаты которого могут быть использованы для создания новых эмиссионных материалов, присудить Коновалову Дмитрию Игоревичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 25 (двадцати пять) человек, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 25 (двадцать пять), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Заместитель председателя диссертационного совета
д.х.н., профессор

Коренев Сергей Васильевич

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

13 декабря 2023 г.

Подпись Коренева С.В., Потапова А.С.
заверяю Геращенко О.А.
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
" 13 " 12 2023

