

УТВЕРЖДАЮ

ВРИО директора ИХТТМ СО РАН

Д. Х. Н.

А.П. Немудрый

17 января 2018 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН) на диссертационную работу **Воротниковой Натальи Андреевны** «Синтез октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена и получение люминесцентных материалов на их основе» представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Воротниковой Н.А. посвящена синтезу кластерных комплексов молибдена, внедрению этих комплексов в полимерную матрицу и исследованию люминесцентных и антибактериальных характеристик этих материалов. Целью исследования заявлено получение новых галогенидных комплексов молибдена и люминесцентных материалов на их основе. Для её достижения решались следующие задачи:

1. синтез новых октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена  $[\{Mo_6X_8\}L_6]^{2-}$  с терминальными лигандами L органической или неорганической природы;
2. характеристика кластерных комплексов набором физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопия, CHN-анализ, рентгеноструктурный анализ и др.);
3. получение люминесцентных материалов на основе кластерных комплексов молибдена и органической матрицы, а именно, полистирола или сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена (Ф-32Л);
4. изучение люминесцентных свойств (квантовый выход, времена жизни и максимум эмиссии люминесценции) полученных кластерных комплексов и люминесцентных материалов на их основе;
5. оценка эффективности генерации синглетного кислорода кластерными комплексами;

6. оценка цитотоксичности и антибактериальной активности полученных материалов.

На получение новых функциональных материалов направлены значительные усилия учёных разных специальностей. Общая схема действий при этом состоит в синтезе некоторых химических соединений, их характеристизации, модификации и исследовании влияния произведённых изменений препаративных условий на структуру и свойства материалов, полученных на их основе. В этом русле лежит и представленная работа. Сформулированные задачи исследования, на наш взгляд, сообразны поставленной цели. Проведённое автором диссертации исследование имеет целью разработку материалов, основанных на октаэдрических кластерных комплексах молибдена. Одним из важных с практической точки зрения свойств этих комплексов является их способность к фотолюминесценции с высоким квантовым выходом. Соответственно, изменяя лигандное и матричное окружение, соискатель регистрирует изменение люминесцентных и эксплуатационных характеристик, добиваясь их улучшения. При этом автор не ограничивается люминесцентными характеристиками, а исследует также фотохимическую и антибактериальную активность. Таким образом, содержание работы шире заявленной цели.

Диссертация состоит из трёх глав, представляющих, соответственно, литературный обзор, описание экспериментальной части и результатов с обсуждением. В ней также есть список сокращений, введение, заключение, сводка основных результатов и выводов, список литературы из 134 наименований, благодарности и два приложения. Всего в диссертации 113 страниц (123 вместе с приложениями), 62 рисунка (81 вместе с приложениями), 14 таблиц (20 вместе с приложениями). В виде рисунков представлены и некоторые уравнения химических реакций (рис. 8, 15, 29, 53), что представляется непоследовательным. В целом, диссертация и автореферат выполнены с соблюдением стандарта ГОСТ Р 7.0.11-2011 с незначительными нарушениями (нумерация страниц, библиографическое описание, порядок следования разделов, отсутствие рекомендаций и указания перспектив дальнейшей разработки темы в заключении автореферата, а также формальное отсутствие самого этого раздела). Список сокращений является неполным. Во введении можно отметить некоторые неточности формулировок. Например, отмечается перспективность люминофоров в качестве солнечных ячеек. Обзор литературы охватывает значительный период, начиная с середины позапрошлого века и до последнего времени. Имеются погрешности в описании библиографических ссылок 7, 10, 12, 14, 24, 81, 95 и 112.

Во второй главе представлено описание использованных экспериментальных методов и оборудования, которое свидетельствует о наличии у соискателя технических

возможностей для решения поставленных задач. Здесь, однако, можно отметить следующие недостатки. 1) Отсутствие или недостаточно подробное описание некоторых важных методик: рентгеноструктурного анализа, определения квантового выхода люминесценции, квантовомеханических расчётов, магнитных измерений. По-видимому, соответствующие методы использовались автором не самостоятельно. В этом случае, в соответствии с «Положением о присуждении учёных степеней» было бы уместным указать лабораторию и имена сотрудников, производивших измерения. 2) Не достаточно полно приведены данные о дозах ультразвукового и светового облучения образцов, что может затруднить воспроизведение результатов.

В третьей главе представлены полученные результаты. В целом, они выглядят вполне достоверными. Синтез новых кластерных комплексов молибдена является основой диссертационного исследования. Для определения их строения используются испытанные методы рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, колебательной спектроскопии и др. Вызывает удивление то, что структурные и другие важные данные приведены в приложениях, а не в основном тексте. В разделах: 3.1.4 «Окислительно-восстановительные свойства комплексов 10 и 11», 3.1.5 «Магнитные свойства соединения 11» и 3.1.6 «Эффект Яна-Теллера для соединения 11» нет ссылок на работы автора, в связи с чем, неясно каков его вклад в эти результаты и где они были представлены.

В качестве общих замечаний можно отметить отдельные ошибочные заключения (например, последнее предложение в предпоследнем абзаце на стр. 25), стилистические и грамматические погрешности, неточности в терминологии (например, «теория функциональной плотности»), наличие информации, имеющей весьма отдалённое отношение к работе (например, рис. 3 и 26).

**Заключение:** Полученные автором результаты, несомненно, явились важным достижением в координационной химии кластерных комплексов молибдена, так как была существенно расширена их номенклатура. Диссертационная работа имеет выраженную практическую направленность. Путём создания композиционных материалов на основе кластерных комплексов молибдена была решена задача их стабилизации, что является необходимым элементом на пути к их практическому применению. Прорабатывались варианты их использования в качестве фотокатализаторов и антибактериальных средств. Трудно было ожидать быстрого создания препаратов с характеристиками, превосходящими имеющиеся аналоги и их непосредственного внедрения в промышленность, но для этого был выполнен серьёзный задел. Можно рекомендовать продолжить работу по совершенствованию функциональных материалов на основе кластерных комплексов молибдена совместно со всеми заинтересованными

организациями и направить бóльшие усилия на их использование в качестве компонентов электролюминесцентных устройств.

Диссертация Воротниковой Натальи Андреевны по объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости является законченной научно-квалификационной работой и соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 правительства РФ от 24.09.2013 г. (с изменениями постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»). Автор работы Воротникова Н.А. несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Доклад диссертационной работы заслушан на семинаре Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, состоявшемся 16 января 2018 года (протокол № 18-01 от 16.01.2018), отзыв на диссертацию обсуждён и одобрен.

Старший научный сотрудник  
лаборатории химии твёрдого тела ИХТТМ СО РАН  
д.ф.-м.н.  
630128 г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18  
Тел. +7(383)2332410\*1125, e-mail: [prosanov@mail.ru](mailto:prosanov@mail.ru)

Просанов Игорь Юрьевич

Подпись Просанова И.Ю. заверяю  
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН  
Д.х.н.



Шахтшнейдер Татьяна Петровна