

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Брылева Константина Александровича

«Люминесцентные октаэдрические металлокластерные комплексы: синтез, модификация, прикладной потенциал»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Брылева К.А. посвящена разработке методов синтеза ионных и молекулярных октаэдрических кластерных халькогенидных комплексов рения, детальному изучению люминесцентных свойств этих комплексов, а также октаэдрических кластерных галогенидных комплексов молибдена, и демонстрации возможности использования выбранных металлокластерных люминофоров в качестве компонентов люминесцентных полимерных материалов, в биомедицинских исследованиях и в сенсорике. Актуальность данной работы, в частности, обусловлена существующей на настоящий момент необходимостью в разработке новых эффективных и безопасных материалов для диагностики и неинвазивного или минимально инвазивного лечения различных заболеваний. Фосфоресцирующие в красной области спектра октаэдрические кластерные комплексы рения с высокой локальной концентрацией металла могут представлять интерес для использования их в лучевой и фотодинамической терапии, а также томографии и ангиографии в качестве рентгеноконтрастных веществ.

Структура работы представлена в традиционном для диссертаций виде и образована следующими разделами: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и обсуждение, выводы и список литературы. Во введении автором обосновываются актуальность, новизна и значимость работы, делается постановка задач. Раздел, посвящённый обзору литературы, состоит из нескольких частей и описывает известные на момент начала исследований автора методы синтеза соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов рения и их строение. Также детально рассматриваются люминесцентные свойства известных октаэдрических комплексов рения и молибдена. На основании сделанного обзора автор определяет направления собственного исследования. Экспериментальная часть содержит перечисление и краткое описание методов исследования, материалов и реагентов, синтез известных и новых кластерных соединений. В разделе результаты и обсуждение приведены данные собственных исследований автора в области синтеза октаэдрических кластеров рения, изучения люминесцентных свойств рениевых и молибденовых комплексов, а также возможностей практического применения люминесцирующих соединений.

В рамках диссертационной работы автором разработан эффективный подход к введению органических лигандов в апикальные положения октаэдрических халькогенидных кластеров рения в результате реакции исходных кластерных комплексов с расплавами органических веществ. Показано, что группы -ОН в гидроксо- и цианогидроксо-комплексах могут быть обратимо протонированы, а также легко замещены на другие лиганды. В результате замещения лигандов ОН получены формиатные и ацетатные кластерные комплексы – первый пример гексарениевых комплексов с апикальными карбоксилатными лигандами. Изучение люминесцентных свойств Re_6 кластеров позволило установить, как фотофизические характеристики (квантовые выходы, времена жизни эмиссии и др.) зависят от строения комплекса – гомолептическое или гетеролептическое кластерное ядро, природа

галогенидного или халькогенидного лиганда. Для комплексов молибдена с ядром $\{Mo_6X_8\}^{4+}$ показано, что замена апикальных галогенидных лигандов на анионы карбоновых и ароматических сульфоновых кислот приводит в сужению и гипсохромном сдвигу полосы эмиссии. Разработаны подходы к получению полимерных органических люминесцентных материалов, допированных металлокластерными люминофорами. Показано, что Re_6 кластеры способны проникать через клеточную мембрану и мало цитотоксичны, то есть потенциально представляют интерес для применения в биологии и медицине.

Новизна работы состоит в разработке нового подхода к синтезу кластеров с апикальными органическими лигандами в результате реакции в расплаве, получению гидроксокомплексов – предшественников различных производных октаэдрических рениевых кластеров, всестороннем изучении люминесцентных свойств ранее не изучавшихся гексарениевых и гексамолибденовых кластеров с установлением закономерностей влияния структуры на параметры люминесценции.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что автором продемонстрирована перспективность использования октаэдрических рениевых кластеров как малотоксичных, проникающих через клеточную мембрану рентгеноконтрастных веществ в биологических и медицинских исследованиях. Также было показана возможность применения гексарениевых кластеров как компонентов люминесцентных материалов и использования люминесцентного отклика комплексов в качестве сенсорного свойства.

Достоверность экспериментальных результатов и выводов диссертации подтверждена использованием современных методов физико-химического анализа, наличием обширного экспериментального материала, глубоким и грамотно проведенным теоретическим анализом экспериментальных данных, выполненных на высоком научном уровне.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

Автором разработана оригинальная методика введения органического лиганда в апикальные положения гексарениевых халькогенидных кластеров в расплаве, ее применимость продемонстрирована на примере введения лигандов PnR_3 ($Pn = P, As$ или Sb), 3,5-диметилпиразола, пиразина и 4-аминопиридина. Возможно ли распространение методологии на другие *N*-донорные лиганды, например, имины (основания Шиффа), амидины, гуанидины, цианамиды, можно ли спрогнозировать результат замещения. Может ли влиять введение кислоты в реакционную смесь на степень замещённости продукта?

Для структур многих рениевых соединений отмечается наличие слабых взаимодействий в твёрдой фазе – водородных связей, стэкинга, галогенных, пниктогенных связей. Не проводилась ли оценка энергетики данных контактов и сопоставления их роли в формировании кристаллической структуры?

Возможно ли использование гексарениевых производных, в которых присутствуют монодентатно координированные анионы кислот, муравьиной и уксусной, в качестве мостиковых лигандов при образовании комплексов с переходными металлами, по аналогии с OH- и CN-замещёнными производными рениевых кластеров?

Автором детально изучены возможности синтеза гидроксокомплексов, а также смешанных CN/OH-замещённых соединений и проведено сопоставление с литературными данными для CN-замещённых комплексов. Вероятно ли предположить возможность синтеза и сделать прогноз по свойствам производных с другими анионами, например SCN^- , OCN^- , NCO^- и т.д.?

В работе отмечается, что фотофизические свойства (интенсивность эмиссии) растворов гидроксо/аквакомплексов Re_6 зависят от pH. Не могут ли другие изменения в периферии

комплексов также сказываться на параметрах поглощения/эмиссии, в частности, образование галогенных/водородных связей в растворе или твердой фазе, и тем самым вносить вклад в различие спектров люминесценции растворов и твердых образцов?

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость проведенной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Брылева К.А. является законченным научным исследованием.

По теме диссертации опубликовано 31 статья в российских и международных реферируемых журналах. Результаты представлены на 9 международных конференциях в виде приглашенных и устных докладов. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертация Брылева К.А. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны новые подходы к синтезу октаэдрических халькогенидных кластеров рения, что позволило развить синтетическую химию этих соединений и расширить представления об их структуре. Детальное исследование фосфоресценции гексарениевых и гексамолибденовых комплексов показало возможность прикладного использования данных соединений в качестве сенсоров, компонентов люминесцентных материалов, а также маркеров в биомедицинских исследованиях. На основании вышеизложенного можно заключить, что в работе предложено решение проблемы синтеза и моделирования свойств практически значимых металлокластерных соединений с применением разработанных автором синтетических подходов.


Таким образом, можно заключить, что диссертация Брылева Константина Александровича «Люминесцентные октаэдрические металлокластерные комплексы: синтез, модификация, прикладной потенциал» полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14), а ее автор, Брылев Константин Александрович, несомненно заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Доктор химических наук,
профессор кафедры
физической органической химии Института химии
ФГБУН
Санкт-Петербургского государственного университета,

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

23 марта 2018 года

198504, Россия, Санкт-Петербург,
Петродворец, Университетский пр., 26
n.bokach@spbu.ru
Тел. +7 905 218 52 54


Бокач Надежда Арсеньевна

Подпись проф. Н.А. Бокач заверяю

Д.И. РУ
НАЧАЛ

Н.И. МАШЕ

26.03.2018