

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Брылева Константина Александровича
**"ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ
КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, МОДИФИКАЦИЯ, ПРИКЛАДНОЙ
ПОТЕНЦИАЛ",**

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

Химия октаэдрических кластеров переходных металлов имеет богатую историю, – интерес к этим соединениям не угасает уже свыше 50 лет. Они продолжают привлекать внимание как интересные объекты синтеза и постсинтетической модификации, исследования особенностей химической связи и её взаимосвязи с кристаллической структурой, а также как потенциальные материалы для самых разнообразных применений – от катализа и фотогальваники до медицинских приложений. Диссертационная работа К.А. Брылева посвящена именно таким кластерам, точнее, тем, что основаны на двух химических элементах – рении и молибдене – и содержат в своём кластерном скелете 24 электрона. Такое электронное строение является необходимым условием проявления этими объектами люминесцентных свойств (точнее – фосфоресценции), которые, в свою очередь, обеспечивают возможность разнообразных применений. Совокупность решаемых задач и значимость объектов определяют актуальность выполненной работы.

Диссертационная работа К.А. Брылева построена по классическому типу – она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы (420 источников). Диссертация изложена на 326 страницах и сопровождается 167 рисунками и 50 таблицами. Во введении показывается место и роль химии кластеров в современной неорганической химии, определяется и обосновывается цель работы и пути решения поставленных задач. Также во введении формулируется научная новизна и теоретическая и прикладная значимость

работы, а также положения, выносимые на защиту. Во второй главе представлена экспериментальная часть диссертации, где изложены методики всех синтезов, а также описаны методы исследования полученных соединений. Результаты и их обсуждения представлены в третьей главе, за которой следуют выводы, сформулированные автором на основе анализа полученных результатов и закономерностей.

В ходе выполнения исследования автору удалось найти новые подходы к синтезу галогенидных, гидроксидных и цианогидроксидных производных халькогенсодержащих гексаядерных кластеров рения. В результате примененных автором синтетических подходов ему удалось синтезировать 61 новое соединение, содержащее кластерное ядро $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ (где Q = халькоген). Почти все новые соединения охарактеризованы с помощью совокупности рентгеноструктурного и химического анализа, а большая часть дополнительно исследована методами колебательной и резонансной спектроскопии (ИК, ЯМР) и термического анализа (ТГ, ДСК). Для значительной части новых кластерных соединений рения проведены исследования люминесцентных свойств. Кроме того, автором получены около 10 полимерных материалов, содержащих люминесцентные кластеры рения, и исследованы их люминесцентные свойства. В результате проведенных синтетических исследований автором разработаны оригинальные методы синтеза кластерных соединений рения, обладающие высокой селективностью и приводящие к высоким выходам. Установлено, что реакции халькогенидных гексарениевых кластеров в расплавах органических реагентов позволяют замещать апикальные лиганды с высокой степенью селективности (без образования изомеров), причем причины такого протекания реакций объяснены с применением анализа зарядов на атомах рения. Автором предложено использовать гидроксопроизводные халькогенидных гексарениевых кластеров в качестве исходных соединений для синтеза разнообразных продуктов в водных растворах, как в щелочных, так и в кислых значениях pH. Это позволило не только получать производные с замещением гидроксидных апикальных лигандов на азидные или карбоксилатные, но и синтезировать производные с комплексами переходных металлов, в частности, меди и никеля.

Особенно следует выделить получение цианогидроксидных производных из гидроксидного комплекса халькогенидного гексарениевого кластера. Автору удалось получить соединения с двумя и четырьмя апикальными цианогруппами и на их основе синтезировать производные с аминными комплексами двухвалентной меди. С точки зрения синтетической химии получение цианопроизводных оказалось очень важным шагом в развитии возможностей направленного синтеза как самих кластерных производных с разнообразными лигандами, так и различных координационных полимеров. Для синтеза последних ключевой характеристикой цианопроизводных является наличие двух или четырех атомов азота кинетически инертных цианогрупп на каждом кластере, способных вступать в химическое связывание с катионами переходных металлов, обеспечивая создание протяженных структур.

К другим достижениям автора можно отнести получение уникальных супрамолекулярных ансамблей, основанных на халькогенидных гексарениевых кластерах с лигандами пиридинового ряда, в которых образование протяженных структур происходит в результате комбинации разнообразных нековалентных связей – π -стекинга, $N\cdots H$ водородных связей и $C-H\cdots\pi$ и $N\cdots\mu_3-S$ слабых взаимодействий. Наконец, следует отметить направленный синтез кластерных производных с бензотриазолом, осуществленный с целью получения комплекса, способного проникать в живые клетки, проходя сквозь клеточную мембрану и проникая в ядро клетки, и работать внутри клетки в качестве люминесцентной метки.

Большинство новых производных халькогенидного гексарениевого кластера охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, и кристаллические структуры обсуждены автором. В частности, обнаружены необычные структуры, определяемые системой межмолекулярных взаимодействий разной природы, включая водородные связи. В случае соединений к катионными комплексами переходных металлов выявлен нетипичный способ координации меди с халькогеном, входящим в ядро кластера, что напоминает взаимодействие в фазах Шевреля.

Следует отметить, что в работе уделяется неодинаковое внимание кластерным соединениям рения и молибдена, что связано со степенью развития химии этих объектов. Так, для халькогенидных кластеров рения разработаны новые методы синтеза, исследована реакционная способность, и результаты такого исследования использованы для синтеза новых производных. Напротив, кластерные галогенидные производные молибдена синтезировались лишь по известным методикам с целью систематического исследования их люминесцентных свойств. Такая «асимметричность» связана с тем, что химия галогенидных гексамолибденовых кластеров разработана намного лучше, но их люминесцентные свойства остались мало исследованными, поэтому именно последние стали предметом систематического изучения в настоящей диссертации.

Детальное исследование люминесцентных свойств новых производных гексарениевых кластеров и ранее известных, но практически неисследованных гексамолибденовых кластеров в растворе и твердом теле позволило установить важные закономерности, связывающие их состав, строение и люминесцентные свойства. Так, установлено, что иодидные гексамолибденовые кластеры демонстрируют рекордные значения квантовых выходов эмиссии. В работе показано влияние природы апикальных лигандов на систематическое изменение полосы и квантового выхода эмиссии, причем основные закономерности подтверждены квантовомеханическими расчетами. Кроме того, впервые обнаружена люминесценция гетероядерных кластеров, содержащих в кластерном ядре осмий наряду с рением, хотя времена жизни гетероядерных кластеров оказались существенно ниже, чем у гомоядерных аналогов. Важным в практическом отношении стало обнаружение влияния протонирования на эмиссионные характеристики гидроксильных производных халькогенидных гексарениевых кластеров, что может быть использовано в сенсорных устройствах.

На основании совокупности полученных данных по синтезу и люминесцентным свойствам исследуемых кластерных производных автором предложены подходы к созданию полимерных материалов, содержащих

кластеры рения в качестве люминофорной добавки, путем реализации реакции сополимеризации в различных вариантах с участием или в присутствии кластерных комплексов. Наконец, автору удалось показать, что халькогенидные гексарениевые кластеры могут быть использованы в биологии и медицине, поскольку их определенные производные, способные проникать в клетку, не проявляют цитотоксичности в концентрациях, необходимых для практического применения.

С формальной точки зрения новизну работы определяют положения, выносимые на защиту. Здесь и около 60 новых соединений, и свыше 50 решенных кристаллических структур, и разработанные и успешно реализованные подходы к синтезу новых кластерных производных, и нахождение уникальных по строению и составу кластерных производных, и систематически полученные и обсужденные данные о люминесцентных свойствах кластерных производных молибдена и рения. Полученные результаты достоверны, поскольку взаимно подтверждаются совокупностью методов исследования. Практическая значимость работы определяется как использованием результатов в учебных курсах и базах данных, так и получением сведений о потенциальной применимости кластерных соединений и их композитов в технике (фотопреобразование) и медицине (биовизуализация). Работа представлена на многочисленных отечественных и международных конференциях и опубликована в 29 статьях и 2 обзорах, в том числе, в высокорейтинговых журналах. Содержание автореферата полно отражает суть диссертации и опубликованных работ. Соответствие диссертационной работы паспорту специальности «неорганическая химия» несомненно, оно основывается на следующих пунктах паспорта: п1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе»; п2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами»; п4. «Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях»; п.5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Таким образом, по итогам диссертационной работы К.А. Брылева можно утверждать, что химия октаэдрических кластеров рения получила существенное развитие, выражаемое разработкой набора новых синтетических подходов, обнаружением и исследованием нового типа удобных прекурсоров и комплексов нового типа, что позволило получить большое число новых соединений и установить их свойства. Кроме того, проведено систематическое исследование люминесцентных свойств новых производные халькогенидных гексарениевых кластеров и ранее полученных галогенидных гексамолибденовых кластеров, в результате чего установлена зависимость основных параметров эмиссии (длина волны, квантовый выход, время жизни) от природы и особенностей строения кластерных производных. Наконец, в работе показаны пути применения исследуемых кластерных производных в качестве люминофоров, заключенных в полимерную матрицу, что открывает путь к их применению в различных областях техники, а также установлены пути потенциального применения гексаядерных рениевых кластеров в медицине. Следовательно, можно утверждать, что работа К.А. Брылева вносит существенный вклад в развитие химии кластеров переходных металлов. В ней решена задача разработки стратегии синтеза потенциально важного класса неорганических кластерных соединений и установлена взаимосвязь их состава, строения и люминесцентных свойств, составляющих основу их применения.

При несомненно высоком качестве работы по диссертации имеются отдельные замечания:

1. В прекрасном в целом литературном обзоре автор прошёл мимо нового потенциального применения октаэдрических комплексов переходных металлов, а именно, в качестве красителей в твердотельных солнечных ячейках. Работы на эту тему стали появляться последние 2-3 года, например, Renaud, A.; Grasset, F.; Dierre, B. Uchikoshi, T.; Ohashi, N.; Takei, T.; Planchat, A.; Cario, L.; Jobic, S.; Odobel, F.; Cordier, F. Inorganic Molybdenum Clusters as Light-Harvester in All Inorganic Solar Cells: A Proof of Concept. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 2284–2289.

2. Описание на странице 192 колебательных спектров соединений 43-45 несколько противоречиво. Так, автор указывает, что колебания связи $C\equiv N$ проявляются и около 2100 см^{-1} , и при 1598 см^{-1} . Такой разброс удивителен и вызывает вопрос, возможно ли, что последняя частота на самом деле относится к колебанию связи $C-N$ или $C-C$ в гетероароматическом кольце внешнего лиганда?
3. Синтезированные в работе комплексы халькогенидных гексаядерных кластеров рения с метилакрилатом и 4-винилбензоатом аттестованы с помощью совокупности методов, не включающих рентгеноструктурный анализ, и приведенные результаты не позволяют, на мой взгляд, однозначно утверждать, что состав и строение определены правильно. В частности, плохая растворимость комплексов в органических растворителях позволяет предполагать полимерную структуру, тогда как колебания, проявившиеся в ИК-спектре около 3500 см^{-1} , могут свидетельствовать о вхождении растворителя (в том числе, воды) в состав соединений.
4. Раздел 3.4.2, посвященный биомедицинским применениям производных гексарениевых кластеров, очень труден для чтения химикам-неорганикам, поскольку содержит огромное количество специальных терминов, в неорганической химии не используемых. Для диссертации, защищаемой по специальности «неорганическая химия», имело смысл объяснить значение таких терминов, чтобы позволить химикам-неорганикам, не имеющим биомедицинской подготовки, понять суть проводимых автором экспериментов и полученных результатов и оценить качество анализа и значимость сделанных выводов.

Все отмеченные выше замечания не затрагивают сути выносимых на защиту положений, поскольку носят частный (уточняющий) характер. В целом, актуальность, новизна, объем материала, достоверность результатов и качество их обсуждения однозначно указывают на то, что представленная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК к докторским

диссертациям, а её автор Брылев Константин Александрович заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия».

С результатами диссертационной работы Брылева К.А. следует ознакомить химические факультеты МГУ, СПбГУ, Нижегородского, Южного федерального и Казанского (Приволжского) университетов, ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН, ИНЭОС РАН, ИОФХ РАН, ИМХ РАН, ИПХФ РАН и другие институты и университеты.

Официальный оппонент

А.В. Шевельков

Шевельков Андрей Владимирович, доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической химии, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы д.1, стр.3, +7(495)939-20-74, shev@inorg.chem.msu.ru

12.02.2018

Подпись А.В. Шевелькова заверяю

И.О. Декана химического факультета МГУ

Член-корр. РАН, проф.



С.Н. Калмыков