

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Брылева Константина Александровича** на тему
**«ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ
КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, МОДИФИКАЦИЯ, ПРИКЛАДНОЙ ПОТЕНЦИАЛ»**,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
02.00.01 – «Неорганическая химия»

Диссертационная работа К.А. Брылева выполнена в области координационной химии люминесцирующих в красном и в ближнем инфракрасном спектральных диапазонах октаэдрических кластерных комплексов на основе ядер $\{\text{Mo}_6(\mu_3\text{-X})_8\}^{4+}$ (X = Cl, Br или I) и $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}^{2+}$ (Q = S или Se). В ведущих лабораториях мира были получены и охарактеризованы многочисленные соединения на основе таких комплексов с разнообразным лигандным окружением. Одной из важнейших задач, решаемых химиками-синтетиками, является поиск эффективных подходов к контролируемой модификации лигандного окружения, которое обуславливает совокупность физико-химических свойств комплексов. Несмотря на то, что данные соединения представляют большой теоретический и практический интерес, и химия таких комплексов успешно развивается уже много лет, исследования их люминесцентных свойств в значительной степени отстают от развития химии. Именно изучению люминесценции в последние годы уделяется особое внимание, что обусловлено, прежде всего, потенциальной применимостью октаэдрических металлокластерных люминофоров, например, в качестве компонентов различных люминесцентных органических и неорганических материалов, в качестве сенсоров, маркеров для биовизуализации, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и др.

Цель работы состояла в разработке эффективных методов синтеза ионных и молекулярных октаэдрических кластерных комплексов рения, изучении влияния лигандного окружения и экспериментальных условий на люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов и демонстрации прикладного потенциала октаэдрических металлокластерных люминофоров. Для достижения данной цели автором решались следующие задачи: поиск новых подходов к замещению апикальных лигандов в октаэдрических кластерных комплексах рения; разработка методов синтеза водорастворимых октаэдрических кластерных комплексов рения; изучение состава, строения и свойств полученных соединений; детальное изучение люминесцентных свойств октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения и галогенидных комплексов молибдена как в растворах, так и в твердом теле и выявление факторов,

влияющих на спектроскопические и фотофизические свойства данных комплексов; разработка методов получения и изучение полимерных материалов, допированных кластерными люминофорами; исследование поведения октаэдрических кластерных комплексов рения в биологических системах.

В работе: разработан оригинальный эффективный подход к введению органических лигандов в октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы рения, заключающийся во взаимодействии солей халькогалогенидных кластерных комплексов с расплавами органических лигандов; продемонстрировано, что ОН-лиганды в гидроксо- и цианогидроксо-комплексах в водных растворах могут быть обратимо протонированы либо замещены на различные неорганические и органические лиганды; записаны спектры люминесценции и определены фотофизические характеристики для большого числа ранее неисследованных халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения, гетерометаллического рений-осмиевого кластерного комплекса и галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и выявлены некоторые зависимости люминесцентных свойств от лигандного окружения металлокластера; разработаны подходы к созданию полимерных органических люминесцентных материалов, допированных металлокластерными люминофорами (сополимеризация кластера с органической матрицей через полимеризуемые апикальные лиганды либо растворение анионного комплекса в катионной полимерной матрице, полученной сополимеризацией выбранного мономера с катионом кластерного комплекса); впервые показано, что гексарениевые кластерные комплексы обладают хорошим потенциалом для использования в биологии и медицине (комплексы способны проникать через клеточную мембрану, цитотоксический эффект наблюдается лишь при концентрациях, заметно превышающих используемые в практических биологических приложениях); на примере мониторинга катализируемого ацетилхолинэстеразой гидролиза ацетилхолина продемонстрировано, что люминесцентный отклик гидроксокомплекса может быть использован в качестве сенсорного свойства.

Впечатляет объем, уровень и междисциплинарность представленной работы, некоторые исследования в рамках которой выполнены в сотрудничестве с известными российскими и зарубежными научными центрами. Результаты данной работы опубликованы в ряде ведущих высокорейтинговых международных журналов (*J. Am. Chem. Soc.*, *Chem. Eur. J.*, *J. Mater. Chem. C*, *Inorg. Chem.*, *Dalton Trans.*, *Chem. Asian J.*, *Analyst* и т.д.), а также докладывались на профильных российских и международных конференциях. Проведенные исследования вносят значительный вклад в развитие синтетической химии октаэдрических кластеров молибдена и рения.

Актуальность, научный уровень, теоретическое и практическое значение, а также обоснованность выводов диссертационной работы соответствуют требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Брылев Константин Александрович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Главный научный сотрудник лаборатории
координационной химии щелочных и
редких металлов Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
Член-корреспондент РАН,
доктор химических наук,
профессор по специальности
02.00.01 -неорганическая химия

Горбунова Юлия Германовна

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31
E-mail: yulia@igic.ras.ru
Тел.: +7 (495) 955-48-74

13 марта 2018 г.

