

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института неорганической химии имени А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО

ПО ДИССЕРТАЦИИ **Брылева Константина Александровича**

НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18 апреля 2018 года № 6

О присуждении *Брылеву Константину Александровичу*, гражданину Российской Федерации ученой степени доктора химических наук.

Диссертация *«Люминесцентные октаэдрические металлокластерные комплексы: синтез, модификация, прикладной потенциал»* в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите *17 января 2018 г.*, протокол № 1 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), ФАНО (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк).

Соискатель *Брылев Константин Александрович*, 1976 года рождения, на момент защиты диссертации является старшим научным сотрудником лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН. В 2004 г. защитил кандидатскую диссертацию *«Халькогенидные октаэдрические кластерные комплексы молибдена и рения: синтез, строение и свойства»* по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) в диссертационном совете Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

– *Бокач Надежда Арсеньевна*, гражданка России, доктор химических наук, профессор кафедры физической органической химии ФГБОУ ВО Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург;

– *Фурсова Елена Юрьевна*, гражданка России, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений ФГБУН Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

– *Шевельков Андрей Владимирович*, гражданин России, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии, заведующий лабораторией направленного неорганического синтеза ФГБОУ ВО Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, г. Москва

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань, в своем **положительном заключении**, утверждённом дирек-

тором ФИЦ КазНЦ РАН академиком РАН Синяпиным Олегом Герольдовичем и подписанном д.х.н. Юлией Германовной Будниковой указала, что: «Диссертация К.А. Брылева представляет собой проведенное на высоком уровне полное и глубокое исследование. По актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования, практической значимости диссертационная работа Брылева Константина Александровича полностью удовлетворяет требованиям пунктов 9-14 Положения «О присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, решены актуальные научные проблемы, имеющие важное значение для развития научно-технического потенциала страны, а ее автор, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия».

Отзыв на диссертацию и автореферат Брылева К.А. заслушан и утвержден на заседании расширенного научного семинара Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (протокол №1 от 12 марта 2018г.).

По теме диссертации соискатель имеет 31 работу, опубликованную в рецензируемых научных журналах, из них 7 – в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 24 – в зарубежных рецензируемых журналах; все публикации входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных работ составляет 252 стр. (15,8 печ. л.), 57 работ опубликовано в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов; публикаций в электронных научных изданиях нет.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Brylev K.A., Mironov Y.V., Yarovoi S.S., Naumov N.G., Fedorov V.E., Kim S.-J., Kitamura N., Kuwahara Y., Yamada K., Ishizaka S., Sasaki Y. A family of octahedral rhenium cluster complexes $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-4}$ (Q = S, Se; $n = 0-6$): structural and pH-dependent spectroscopic studies // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, No. 18. – P. 7414-7422.

2. Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Brylev K.A., Kozlova S.G., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.-J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G. Cluster core controlled reactions of substitution of terminal bromide ligands by triphenylphosphine in octahedral rhenium chalcobromide complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, No. 12. – P. 3714-3721.

3. Molard Y., Dorson F., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Le Gal Y., Cordier S., Mironov Y.V., Kitamura N., Perrin C. Red-NIR luminescent hybrid poly(methyl methacrylate) containing covalently linked octahedral rhenium metallic clusters // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16, No. 19. – P. 5613-5619.

4. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A., Sakuda E., Akagi S., Ito A., Kitamura N., Sokolov M.N. Synthetic tuning of redox, spectroscopic, and photophysical properties of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ -core cluster complexes by terminal carboxylate ligands // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, No. 17. – P. 8437-8445.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные, 3 – с замечаниями, 4 – без замечаний. Отзывы поступили от: **д.х.н., профессора Бочкарева М.Н.**, заведующего лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (г. Нижний Новгород); **д.х.н., член-корреспондента РАН Горбуновой Ю.Г.**, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (г. Москва); **д.х.н., профессора Губина С.П.**, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (г. Москва); **д.х.н., профессора Кирика С.Д.**, ведущего научного сотрудника Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет» (г. Красноярск); **к.х.н., доцента Мусиной Э.И.**, старшего научного сотрудника Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (г. Казань); **д.х.н., профессора Пасынского А.А.**, заведующего лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (г. Москва); **к.х.н., доцента Тимошкина А.Ю.**, доцента с возложением исполняющего обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (г. Санкт-Петербург).

Большинство замечаний к автореферату имеют уточняющий и рекомендательный характер. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа К.А. Брылева **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к докторским диссертациям, а её автор, К.А. Брылев, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и ведущей организации в области синтеза и исследования физико-химических свойств неорганических и координационных соединений. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- *развита* синтетическая химия октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, изучено влияние лигандного окружения на фотолюминесцентные свойства представительной серии обладающих фосфоресценцией с высоким квантовым выходом в красной области спектра октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения;
- *разработан* эффективный подход к синтезу октаэдрических кластерных комплексов рения с органическими терминальными лигандами, заключающийся во взаимодействии солей халькогалогенидных или халькогидроксидных кластерных комплексов с расплавами органических лигандов. На примере синтеза 22-х новых соединений *показано*, что в таких реакциях с лигандами, способными проявлять кислотные свойства,

образуются комплексы с гомолептическим лигандным окружением, в то время как в реакциях с апротонными лигандами образуются нейтральные смешаннолигандные комплексы;

- *продемонстрировано*, что гексагидроксо- и аквагидроксокомплексы с кластерным ядром $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) являются удобными прекурсорами для проведения реакций лигандного обмена, что обусловлено лабильностью $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -лигандов;
- *показано*, что взаимодействие солей $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с избытком цианида калия в горячем водном растворе приводит к селективному замещению двух (для $\text{Q} = \text{S}$) или четырех (для $\text{Q} = \text{Se}$) OH -лигандов на цианид-ионы. Полученные цианогидроксокомплексы *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ сочетают в себе две функциональности: лабильные OH -лиганды и инертные амбидентатные CN -лиганды, атом азота которых может координировать катионы переходных металлов;
- *впервые показано*, что гексарениевые комплексы со смешаннолигандными кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{O}\}^{2+}$ и $\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{Br}\}^{3+}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se), а также гетерометаллический октаэдрический кластерный комплекс $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-}$ обладают люминесцентными свойствами;
- *показано*, что протонирование гидроксо-лигандов в комплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$, сопровождается смещением максимума спектра люминесценции, а также значительным изменением интенсивности и времени жизни эмиссии, что может быть использовано в качестве pH сенсорного отклика;
- *показано*, что комплексы с гомолептическим кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) характеризуются существенно более высокими значениями $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$, чем имеющие аналогичные терминальные лиганды комплексы с гетеролептическими ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{O}\}^{2+}$ и $\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{Br}\}^{3+}$, что, согласно расчетам электронного строения, обусловлено различной симметрией кластерных ядер;
- *продемонстрировано*, что в трифенилфосфиновых комплексах *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{L}_2]$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se ; $\text{L} = \text{Cl}$, Br или I) $\lambda_{\text{эм}}$ смещается в длинноволновую область спектра, а значения $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$ уменьшаются с ростом порядкового номера терминального галогенидного лиганда L и внутреннего халькогенидного лиганда Q ;
- *найденно*, что замещение терминальных лигандов в комплексах $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br или I) на карбоксилатные и сульфонатные лиганды приводит к сужению и гипсохромному сдвигу полосы эмиссии, сопровождаемым значительным увеличением $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$ для $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$, но уменьшением для $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$, что обусловлено перераспределением вкладов излучательных переходов с различающихся по энергии подуровней;
- *впервые изучены* люминесцентные свойства комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ ($\text{L} \neq \text{I}$), для которых обнаружены рекордные для данного класса соединений высокие значения квантовых выходов эмиссии;
- *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. Кластерные комплексы, заключенные в полимерные матрицы, экранированы от взаимодействия с молекулярным кислородом, следствием чего являются высокие значения $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$ кла-

стерсодержащих материалов, а низкое содержание кластера в полимере обеспечивает сохранность технологических свойств на уровне чистого полимера.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- *получена* фундаментальная информация о методах синтеза, особенностях строения и некоторых физико-химических свойствах октаэдрических кластерных комплексов рения;
- *детально изучены* люминесцентные свойства представительной серии галогенидных молибденовых и халькогенидных рениевых октаэдрических кластерных комплексов, а также поведение гексарениевых кластерных комплексов в биологических системах;
- *разработаны* эффективные подходы к замещению галогенидных и гидроксидных терминальных лигандов в Re_6 -кластерах, позволяющие целенаправленно получать как гомолептические, так и гетеролептические комплексы с определенным расположением лигандов вокруг кластерного ядра. Данные подходы могут быть распространены на получение других комплексов с широким набором лигандов;
- *выявлены* зависимости параметров люминесценции комплексов от внешнего и внутреннего лигандного окружения металлокластера; полученные зависимости могут быть использованы при планировании синтеза кластеров с заданными люминесцентными характеристиками.

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

- *разработаны* подходы к созданию полимерных органических люминесцентных материалов, допированных металлокластерными люминофорами;
- на линиях клеток *продемонстрирована* способность октаэдрических кластерных комплексов рения проникать через клеточные мембраны, что открывает путь для детального изучения гексарениевых кластерных люминофоров в качестве маркеров для биовизуализации и фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии;
- *показано*, что люминесцентный отклик гидроксокомплекса $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$, может быть использован в качестве pH сенсора;
- *впервые показано*, что для гексарениевых кластерных комплексов цитотоксический эффект наблюдается лишь при концентрациях, заметно превышающих традиционно используемые в практических биологических приложениях;
- *данные* по кристаллическим структурам полученных соединений *депонированы* соответственно в базы структурных данных неорганических (Inorganic Crystal Structure Database) и органических (Cambridge Structural Database) соединений и доступны для научной общественности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

- *в работе использовались* современные физико-химические методы установления состава, строения и физико-химических свойств комплексов на основе халькогенидных кластеров рения и галогенидных кластеров молибдена, а также содержащих их органических полимерных материалов, включая методы рентгеноструктурного, рентгенофазового, элементного и термогравиметрического анализа, колебательной спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, циклической вольтамперометрии, гель-проникающей хроматографии, люминесцентной спектроскопии. Полученные различными методами данные согласуются между собой, формируя непротиворечивую картину строения и свойств изучаемого класса соединений;

– *результаты получены* на достаточном количестве образцов и не противоречат общепринятым закономерностям строения и реакционной способности кластерных и координационных соединений;

– *проведена* апробация работы на научных конференциях различного уровня, включая специализированные международные; результаты работы перед публикацией успешно прошли рецензирование в тематических научных журналах.

Личный вклад соискателя состоит в том, что: цель и задачи работы, а также пути их решения определены и сформулированы соискателем с учетом советов д.х.н., профессора В.Е. Федорова и д.х.н. Ю.В. Миронова (ИНХ СО РАН). Разработка методик синтеза новых октаэдрических кластерных комплексов рения, определение их строения и изучение физико-химических свойств, получение и характеристика полимерных материалов, допированных металлокластерными люминофорами, подготовка образцов для изучения биологических свойств, анализ и обобщение полученных результатов, а также подготовка статей к публикации были осуществлены при непосредственном участии автора. Автор лично синтезировал, проводил рентгеноструктурный анализ и расшифровывал структуры значимой части обсужденных в работе соединений. Люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов рения и молибдена в растворах и в твердом теле (запись спектров люминесценции, определение квантовых выходов и времен жизни эмиссии) были изучены лично соискателем в группе профессора Нобору Китамуры (Хоккайдский университет, Япония).

Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании *18 апреля 2018 г., протокол №6*, пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой проведено детальное исследование реакционной способности, физико-химических и биологических свойств октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, а также спектроскопических свойств галогенидных октаэдрических кластеров молибдена, что имеет существенное значение для разработки новых материалов на их основе и вносит вклад в современную неорганическую химию; принято решение присудить *Брылеву Константину Александровичу* ученую степень доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

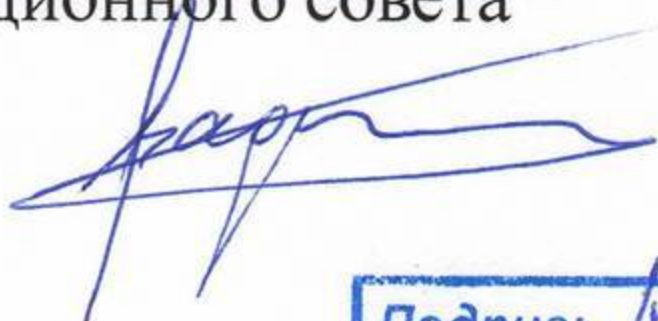
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 28 (двадцати восьми) человек, из них 8 (восемь) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 27 (двадцать семь), против присуждения учёной степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 1 (один).

Зам. председателя диссертационного совета
д.ф.-м.н.



Козлова Светлана Геннадьевна

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н.



Надолинный Владимир Акимович

18.04.2018 г.

