

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора Федерального
государственного бюджетного учреждения

науки Института химии твердого тела и
механохимии Сибирского отделения

Российской академии наук

член-корреспондент РАН

Немудрий Александр Петрович



«11» октября 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу **Бардина Вячеслава Александровича на тему «Октаэдрические кластерные комплексы молибдена и вольфрама как активные компоненты функциональных материалов»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Актуальность выбранного направления исследования

Красные люминофоры и материалы на их основе находят широкое применение в биологии и медицине. В связи с этим актуальность диссертационной работы Бардина В.А., посвященной получению фотоактивных материалов на основе различных полимерных матриц с использованием кластерных комплексов молибдена и вольфрама и их апробация в различных областях (фотокатализ, генерация синглетной формы кислорода, сенсорика, дезинфекция), сомнений не вызывает. В соответствии с поставленной целью автор уделяет особое внимание синтезу новых и известных октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, обладающих высокими фотофизическими характеристиками и/или необходимыми функциональными группами; детальной характеристике полученных соединений различными физико-химическими методами анализа; получению функциональных материалов на основе органических (фторопласт Ф-32Л, полиуретан) и неорганических (диоксид титана) матриц с различным содержанием кластерных комплексов; характеристике полученных материалов различными физико-химическими методами анализа, а также изучению ключевых свойств в зависимости от возможного дальнейшего

применения полученного материала (оптические, фотокаталитические и антибактериальные свойства и др.).

Проведённое автором диссертации исследование имеет целью разработку функциональных материалов, основанных на октаэдрических кластерных комплексах молибдена и вольфрама. Одними из важных свойств этих комплексов является их способность к фото- и рентгенлюминесценции, а также фотосенсибилизация генерации активных форм кислорода. Однако их слабая гидролитическая стабильность, приводящая к получению слаборастворимого аква- и гидроксолиганды и изменению всех характеристик комплекса, преграждает их использование в биологических, медицинских и технологических приложениях. Автором представлены исследования по получению материалов на основе фторопласта, полиуретана и диоксида титана и изучению их свойств, а также демонстрация сохранения функциональных свойств при вымачивании в воде.

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИХХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», номер гос. регистрации: 0300-2014-0010, что является дополнительным свидетельством ее актуальности.

Структура диссертационной работы

Диссертационная работа Бардина В.А. изложена на 133 страницах, основной текст работы содержит 46 рисунков и 16 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (143 наименования) и приложений на 13 страницах (30 рисунков и 1 таблица).

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, приведены сведения о степени разработанности темы, сформулированы цель и задачи работы, представлены новизна результатов и их теоретическая и практическая значимость, приведены сведения о методологии работы и методах исследования, сформулированы защищаемые положения.

В **первой главе** представлен литературный обзор по теме, включающий развитие химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения, их люминесцентные свойства, применение данных комплексов в биомедицине, катализе, а также в качестве компонентов анализаторов различных систем.

Во **второй главе** представлено описание использованных экспериментальных методов и оборудования, которое свидетельствует о наличии у соискателя технических возможностей для решения поставленных задач. Подробно описаны методики синтеза новых соединений, материалов, а также способы изучения их свойств.

В **третьей главе** представлены полученные результаты. В диссертации описано получение как новых, так и известных и хорошо изученных кластерных комплексов молибдена и вольфрама. Для определения их строения и чистоты используются такие методы анализа, как рентгенофазовый, элементный, ИК-спектроскопия и др. Полученные в диссертационной работе материалы также подробно охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа. Для определения степени генерации активных форм кислорода использовано соединение 1,5-дигидроксинафталин, который зарекомендовал себя как качественная молекула-ловушка для синглетной формы кислорода. Фотокаталитические свойства оценены на примере бромфенолового синего – широко используемого красителя в текстильной промышленности, который может загрязнять окружающую среду.

В **Заключении** представлены основные результаты диссертационной работы.

В **Приложении** приведены дополнительные данные по диссертационной работе в виде 30 рисунков и 1 таблицы.

Научная новизна

В диссертационной работе синтезирован новый комплекс с гликолат-анионом в качестве внешнего лиганда $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO})_6]$ и определена его структура. На основе хорошо известного кластерного комплекса молибдена $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ и хлоропласта марки Ф-32Л получены гетерогенные пленочные покрытия и показано, что данный комплекс сохраняет свои люминесцентные и фотосенсибилизационные свойства, а проведенные биологические исследования свидетельствуют об антибактериальном действии покрытий на грамотрицательные (*E. coli*, *S. tythimuri*, *P. aureginosa*), грамположительный (*S. aureus*) и грибковый (*C. Albicans*) микроорганизмы. Впервые получены наноразмерные частицы полиуретана с включенными кластерными соединениями $(\text{chol})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) и показано, что они обладают люминесцентными и фотосенсибилизационными свойствами. Получены наноразмерные фотокаталитические частицы на основе диоксида титана в кристаллической форме анатаз, модифицированные кластерными комплексами молибдена $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ и показано, что по сравнению с диоксидом титана данные комплексы обладают большей эффективностью в реакции разложения красителя

бромфенолового синего под различными источниками облучения (УФ, белый и солнечный свет).

Практическая значимость

Работа диссертанта имеет значительную практическую ценность. Полученные пленочные материалы могут быть использованы в качестве антибактериального покрытия различных плоскостей в местах большого скопления людей. Полиуретановые частицы с точки зрения применения в качестве агентов рентген-индицированной фотодинамической терапии. Частицы диоксида титана, модифицированные кластерными комплексами, представляют интерес для очистки сточных вод и воздуха.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов

Научные положения и выводы работы являются обоснованными, поскольку базируются на тщательно подобранном и обширном экспериментальном материале, полученном в лабораторных условиях. Достоверность полученных результатов подтверждается большим объемом полученных экспериментальных данных, применением современного оборудования, использованием стандартных методик, а также сопоставлением результатов с данными, полученными другими исследователями.

Апробация работы

Основные научные результаты диссертации опубликованы в трех международных журналах. Количество и уровень публикаций Бардина В.А. соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Результаты, представленные в диссертационной работе, прошли апробацию на российских и международных научно-практических конференциях различного уровня.

Полученные автором результаты могут быть использованы в организациях РАН, занимающихся исследованиями физико-химических свойств функциональных материалов на основе комплексов цветных и редких металлов, в том числе в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Институте катализа СО РАН (Новосибирск), Институте проблем химико-энергетических технологий СО РАН (Бийск), Институте металлургии УрО РАН (Екатеринбург), Институте химии твердого тела УрО РАН (Екатеринбург), Институте химии и химической технологии СО РАН (Красноярск), Московском государственном университете, Кемеровском государственном университете, Уральском политехническом университете, Томском политехническом университете.

Замечания по диссертационной работе

1. В диссертационной работе отмечены основные функциональные свойства октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения, которые могут быть использованы в биологии, медицине, катализе. В работе следовало бы провести

сравнение свойств полученных антибактериальных материалов с другими, не содержащими кластерные комплексы.

2. Следует отметить недостаточную обоснованность выбора линий патогенных микроорганизмов для изучения антибактериальных свойств покрытий на основе фторопласта марки Ф-32Л.

3. В качестве фотоактивного компонента для получения покрытий на основе фторопласта использован кластерный комплекс, который получали замещением иодидных внешних лигандов в комплексе $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ при взаимодействии с солью *пара*-толуолсульфоната серебра. В работе следовало бы рассмотреть, насколько эффективна очистка продукта от иодида серебра, который является фотоактивным материалом, а также вопрос его утилизации.

4. Полученные в работе пленочные покрытия в результате включения кластерного комплекса во фторопласт Ф-32Л рекомендованы в качестве антибактериального покрытия для различных поверхностей в местах большого скопления людей. В работе следовало бы оценить устойчивость данных покрытий от механического, химического воздействия и температуры при очистке загрязненных поверхностей, а также токсичность полученного материала.

5. В выводе 4 указано, что фотокаталитическая активность полученных материалов сохраняется на протяжении пяти циклов фоторазложения как под УФ-облучением, так и под белым светом. Неясно, достаточно ли пяти циклов для определения фотокаталитической активности.

6. Имеются некоторые несоответствия с обозначением в диссертации и автореферате. Так, в автореферате в разделе основного содержания диссертации (стр. 9) указано, что диссертация состоит из введения и трех глав. Однако, в оглавлении диссертации (стр. 2-3) обозначение глав отсутствует и приведены пункты «1», «2» и снова «1», а в заключении отмечено это как в первой, второй, третьей «части» работы. Также в автореферате указано, что диссертация изложена на 133 страницах, а в тексте диссертации – что она содержит 131 страницу.

Указанные замечания не снижают ценность и значимость диссертационной работы Бардина В.А. Данная работа является законченным исследованием, выполнена на высоком научном уровне, хорошо оформлена, выводы по работе обоснованы и аргументированы, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Заключение: Полученные автором результаты являются важным достижением в области применения кластерных комплексов молибдена и вольфрама. Диссертационная работа имеет ярко выраженную практическую направленность. Путём создания композиционных материалов на основе кластерных комплексов молибдена решена задача их стабилизации, что является необходимым элементом на пути к их практическому применению. В работе рассмотрены также варианты их использования в качестве антибактериальных материалов, сенсоров, фотокатализаторов и агентов для фотодинамической терапии.

Диссертация Бардина Вячеслава Александровича по объёму 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 Бардин В.А., несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций Бардина В.А., обсуждения доклада Бардина В.А. на семинаре Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, состоявшемся 31 августа 2023 года (протокол № 2023-010 от 31.08.2023), отзыв на диссертацию обсуждён на семинаре и одобрен.

Главный научный сотрудник
ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук,
доктор химических наук, профессор
Заведующий лабораторией синтеза и физико-
химического анализа функциональных материалов
630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18
Тел. (383) 332-40-02
E-mail: secretary@solid.nsc.ru

Юхин Юрий Михайлович

Подпись Юхина Ю.М. заверяю
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН
д.х.н.

Шахтшнейдер Татьяна Петровна

11.10.2023