

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Воротниковой Натальи Андреевны

«СИНТЕЗ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
МОЛИБДЕНА И ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Воротниковой Натальи Андреевны выполнена в области химии галогенидных кластерных соединений молибдена. В работе рассмотрены вопросы синтеза, исследования физико-химических свойств и практических применений данных соединений. Имеющийся интерес к данному классу соединений обусловлен необычным строением, люминесцентными свойствами и возможностью практического использования для получения определенных функциональных материалов, терапевтических противоопухолевых препаратов, сенсоров, антибактериальных покрытий, катализаторов и пр.

Диссертация Воротниковой Н.А. изложена на 113 страницах и состоит из Введения (7 стр.), Литературного обзора (36 стр.), Экспериментальной части (10 стр.), главы «Результаты и обсуждение» (41 стр.), Заключения (1 стр.), главы «Основные результаты и выводы» (2 стр.), Списка цитируемой литературы из 134 наименований (13 стр.), и двух Приложений, содержащих основные кристаллографические характеристики полученных соединений и дополнительный иллюстративный материал, не вошедший в основной текст работы (10 стр.).

Низшие галогениды молибдена, а именно дигалогениды, были получены более 150 лет назад. Доступность их синтеза, определенная инертность и устойчивость контрастировала с высокой активностью высших галогенидов и долгое время не находила объяснения. Только через сто лет, в шестидесятые годы прошлого столетия, была установлена их кристаллическая структура, в основе которой находится кластерная группировка $\{Mo_6X_8\}^{4+}$. Как показали последующие исследования, кластерная группировка оказалась устойчивой химической единицей, сохраняющей себя во многих химических соединениях. Исследование таких химических форм имеет значение для фундаментальных основ химической науки, так как расширяет круг химических соединений. Очевидно, что параллельно этому осуществлялся поиск возможных практических применений новых соединений. Надо отметить, что долгое время в этой области доминировали фундаментальные аспекты, пока не обратили внимание на проявление люминесцентных свойств, сопровождающихся генерацией, так называемого, «синглетного» кислорода. Возможные практические приложения упоминались в публикациях, но не было фактических доказательств или тестовых исследований. Лишь в последние два десятилетия стали появляться исследования, в которых имеется ориентация на создание

веществ для дальнейших применений. Рассматриваемая диссертационная работа хорошо отражает современное состояние этой области химической науки и демонстрирует дальнейшее исследование по получению новых химических соединений на основе кластерных комплексов молибдена и изучает возможности их практического использования для биологической визуализации, сенсоров на кислород и в качестве антибактериальных покрытий. Безусловно, такой подход позволяет квалифицировать работу как современную и актуальную.

В литературном обзоре кратко, но содержательно рассматривается история изучения кластерных соединений на основе галогенидов молибдена, методы синтеза, их разнообразие и атомное строение. Рассмотрены химические свойства, основанные на замещениях в двухуровневом лигандном окружении и внешней катионной сферы, способы модификации кластерных соединений. Обсуждены сложные химические соединения, включающие металлокластерные частицы и сложные органические фрагменты молекулярной и ионной природы, в том числе полимеры. Один из разделов посвящен жидкокристаллическим фазам, включающим кластерные комплексы молибдена. В литературном обзоре уделено внимание физико-химическим свойствам данных соединений. В первую очередь рассматриваются окислительно-восстановительные, люминесцентные и фотокаталитические свойства. Наконец, в обзоре возможные направления практического использования

Литературный обзор оставляет очень хорошее впечатление по информативности и языку изложения, однако имеются также и замечания.

1) Представляется, что использование термина «комплекс», например, в контексте «кластерный комплекс», для обозначения химического соединения или фазы является некорректным. И на самом деле, по тексту литературного обзора термин применяется к химическим соединениям, к фазам, веществам, к части химического соединения (группе атомов), атомной группировке либо к отдельным ионам в растворе.

2) К сожалению, литературный обзор не содержит сформулированных выводов, на основе которых были обоснованы цели и задачи исследования.

Тем не менее, цели и задачи исследования можно найти во введении, где в качестве целей зафиксированы синтез новых кластерных соединений молибдена, обладающих люминесцентными свойствами, и получение люминесцентных материалов на их основе. Необходимость синтетических исследований была обусловлена низкой гидролитической устойчивостью основных представителей этого класса веществ.

В экспериментальной части описываются исходные материалы, методы исследования, излагаются методы синтеза, используемое научное оборудование и установки. Изложение выполнено очень сжато и схематично. К замечаниям по экспериментальной части можно отнести:

3) Отсутствие данных по рентгенографической идентификации (порошковых рентгенограмм) полученных материалов, что является существенным для объемного количества вещества, применяемого при производстве материала.

4) Для ряда полученных веществ не приведены результаты по содержанию молибдена и галогенидов, а это - основные компоненты.

5) Некоторые смысловые описки, например, на стр.48: «с длиной волны возбуждения», которая была перенесена в автореферат, или «метод функциональной плотности».

В разделе «Результаты и обсуждение» автор уделяет внимания синтезу, характеристизации кластерных соединений молибдена, по получению материалов на их основе и исследованию целевых свойств, что полностью соответствует поставленным целям и отражает обоснованность названия работы. В работе получено 10 новых химических соединений, содержащих кластерные ядра. Изучены их физико-химические характеристики, а включая фотолюминесценцию, способность к генерации синглетного кислорода, магнитные свойства. Полученные результаты были проанализированы и сравнены с данными известных соединений, из чего диссертантом были сделаны выводы о закономерностях изменения люминесцентных свойств в зависимости от лигандного окружения. Стоит отметить, что для октаиодидгесамолибден-гексахлорида тетрабутил-аммония $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8Cl_6]$ в работе получены рекордные показатели люминесценции. При изучении окислительно-восстановительных свойств этого соединения была выделена с хорошим выходом в виде кристаллов окисленная форма $(Bu_4N)[Mo_6I_8Cl_6]$. Это первый случай получения в твердой фазе окисленного галогенидного кластерного комплекса молибдена. Попытки такого синтеза широко освещены в литературе в 80-90х годах прошлого столетия. Окисленные формы были зафиксированы лишь в растворах при снятии цикловольтамперограммам.

Как было отмечено выше, кластерные соединения молибдена подвергаются гидролизу, что препятствует их применению. Из литературных данных известно, что в присутствие следовых количеств воды кластерные комплексы димеризуются, при увеличении количества воды они склонны частично либо полностью гидролизироваться, при этом часто наблюдается спад люминесцентных показателей. В связи с чем, в диссертационной работе исследуется возможность импрегнирования комплексов в различные матрицы органической природы. В качестве матриц выбраны полистирол и сополимер трифторхлорэтилена с дифторэтиленом (Ф-32Л). На основе полистирола и комплексов двумя методами получены люминесцирующие сферические частицы, которые были всесторонне охарактеризованы. Для полученных образцов выполнены биологические исследования по изучению цитотоксичности на примере человеческих клеток рака гортани. Показано, что вещества обладают низкой токсичностью, что в перспективе может позволить применять их для методов биологической визуализации. Также

автор приводит методики получения материалов различной морфологии, а именно, нано- и микрочастицы, микроволокна и пленочные образцы на основе Ф-32Л. Преимущество выбранной матрицы заключается в устойчивости полимера в агрессивных средах. Также представленный полимер является кислород-проницаемой матрицей, что в совокупности со склонностью комплексов генерировать синглетный кислород, позволило предположить наличие системы сенсинга на кислород и проявление антибактериальных свойств, что было успешно продемонстрировано.

К замечаниям по главе «Результаты и обсуждение» следует отнести:

6) Ни одно из новых синтезированных соединений не получило в главе номенклатурное название. Применяемые здесь системы обозначения типа «2 CH_2Cl_2 » или «4 $2\text{CH}_3\text{CN}$ », имеют рабочий характер, которые вынуждают читателя держать в голове более десятка соединений.

7) Приходится констатировать, что ни один синтез нового химического соединения не сопровождается уравнением химической реакции, которое могло бы подсказать о возможных проблемах, моговариантности реакций, возможных равновесиях, индивидуальности продуктов.

8) Хотя в «Методической части» заявлено, что для идентификации применяется рентгеновская дифракция, ни одной рентгенограммы в главе не представлено.

9) Обсуждение кристаллических структур выполнено весьма схематично, а приведенные рисунки не дают возможности читателю полностью разобраться в строении соединения.

10) Роль высокообъемной катионной части (тетрабутиламмоний) для кристаллизации полученных соединений оказалась недостаточно обсужденной.

11) Представленные результаты масс-спектропии, например, рис.30 не понятны.

12) Снимки конфокальной микроскопии такого качества (рис.41-43), что по ним невозможно сделать никаких выводов, кроме того, что они плохие. Очевидно, это препятствует ясному пониманию того, какого типа материал в итоге получен: композит или макромолекулярное однородное вещество.

13) Вопрос о химической связи кластерного комплекса молибдена с полимерной матрицей, обсуждается только опосредованно: через отсутствие координации молибдена из кластера с нитратогруппой.

14) Представляется, что результаты квантовохимических расчетов изложены так, что не имеют существенной значимости для результатов в целом.

15) Конечно, не правильно будет требовать от автора объяснения механизма возникновения синглетного кислорода. Тем не менее, попытки делаются и это - естественно.

Ну, уж тогда надо честно констатировать, как в спорте, что «попытка не удалась». Внутренний настрой на проблему тоже в почете.

16) Отметим некоторые неудачные в смысловом отношении выражения, например, В таблице 1 приведены данные для комплексов ..., которые были закристаллизованы ранее в пространственных группах $P2_1/c$, $Pbca$ ».

Выделим наиболее значительные результаты, составляющие **научную новизну** диссертации. Проведен успешный синтез октаэдрических кластерных комплексов молибдена с высокими люминесцентными свойствами. Выявлена прямая корреляция люминесцентных свойств с эффективностью генерации синглетного кислорода кластерными комплексами. В фундаментальном плане также можно отметить получение соединения с окисленным кластерным комплексом $(Cu_4N)[\{Mo_6I_8\}Cl_6]$. Большой научный интерес представляют результаты по изучению люминесцентных свойств полученных соединений как в растворах, так и в твердой фазе.

Практическая значимость состоит в получении данных о закономерностях люминесцентных свойств от внутреннего и внешнего лигандного окружения, что в перспективе позволит целенаправленно получать кластерные соединения с заданными фотофизическими показателями. Автором с коллегами были предложены оригинальные методы получения материалов различной морфологии для конкретных применений (агенты для визуализации биологических объектов и фотодинамической терапии, сенсоры на наличие кислорода в системе и самоочищающиеся покрытия, обладающих антибактериальными свойствами).

Достоверность основных результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на современном оборудовании с использованием широкого перечня современных физико-химических методов. Часть полученных результатов обрабатывалась с использованием методов математического моделирования. Объем проведенных исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Полученные результаты сопоставлены с другими известными данными, на которые в тексте диссертации имеются ссылки.

Обоснованность положений, выносимых на защиту и выводов по работе не вызывают возражений. Полученные данные имеют определенную научную новизну и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию, обоснованы и базируются на большом экспериментальном материале, не противоречат имеющимся литературным данным. Научная и практическая значимость работы подтверждается публикацией 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Основные результаты работы доложены на 25 конференциях различного уровня. Оформление диссертации соответствует требованиям ВАК. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Замечания по диссертации были сформулированы по мере обсуждения материала диссертации. Эти замечания не являются принципиальными и не снижают общей высокой положительной оценки работы.

Делая окончательное заключение о работе, следует констатировать, что диссертация Воротниковой Натальи Андреевны на тему «Синтез октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена и получение люминесцентных материалов на их основе» является завершенной научно-исследовательской работой. Данная работа, вносит существенный вклад в химию молибдена, в понимание фундаментальных закономерностей свойств кластерных соединений. Результаты диссертации известны научной среде, имеют практическое значение и полностью соответствует п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Воротникова Наталья Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент: Кирик Сергей Дмитриевич

Доктор химических наук по специальностям 02.00.01, 02.00.04,
профессор Кафедры физической и неорганической химии

Сибирского федерального университета

660041 г. Красноярск, пр.Свободный 79

Kiriksd@ya.ru, 8(3912)912848

15.01.18

