

ОТЗЫВ

на автореферат 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.

Диссертационная работа Брылева Константина Александровича посвящена решению фундаментальной проблемы неорганической химии по поиску эффективных подходов к контролируемой модификации лигандного окружения октаэдрических металлокластерных комплексов с целью придания последним заданных свойств, в частности, люминесценции в красном и в ближнем инфракрасном спектральных диапазонах с микросекундными временами жизни эмиссии, что обусловлено 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.

В качестве объектов исследования диссертантом представлены молекулярные и ионные комплексы на основе кластерных ядер $\{\text{Re}_6(\mu^3\text{-Q})_8\}^{2+}$ (Q = S или Se) и $\{\text{Mo}_6(\mu^3\text{-X})_8\}^{4+}$ (X = Cl, Br или I), для которых были разработаны эффективные методы синтеза, детально и скрупулезно изучены люминесцентные свойства как в растворах, так и в кристаллах, а также в полимерных пленках, и исследовано поведение комплексов рения в биологических системах с целью выявления потенциала применения. Автором синтезировано и исследовано 61 новое соединение; разработан оригинальный эффективный подход к введению органических лигандов в октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы рения путем использования их расплавов, изучены химические свойства гидроксо- и цианогидроксо- комплексов и синтезированы новые производные на их основе, впервые определены фотофизические характеристики 46 халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения, гетерометаллического рений-осмиевого кластерного комплекса и 16 галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и выявлены некоторые закономерности, определяющие фотофизические свойства этих классов соединений; разработано два подхода к созданию полимерных

органических люминесцентных материалов, допированных металлокластерными люминофорами, что несомненно определяет научную новизну данной работы. Полученные в данной работе результаты и выявленные закономерности могут быть использованы для дизайна металлокластерных соединений, обладающих заданными люминесцентными характеристиками под конкретные прикладные задачи. Кроме того, продемонстрированная в работе способность октаэдрических кластерных комплексов рения проникать через клеточные мембраны и отсутствие цитотоксического эффекта при традиционно используемых в практических биологических приложениях концентрациях, открывают путь для детального изучения гексарениевых кластерных люминофоров в качестве маркеров для биовизуализации и фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии. Очевидно, что полученные результаты доказывают высокую практическую значимость работы.

Наличие в списке опубликованных по теме диссертации работ большого количества высокорейтинговых статей в престижных международных журналах, подтверждает высокое качество и актуальность проведенного исследования.

Диссертационная работа Брылева К.А. выполнена на высоком уровне с применением современных методов исследования и полученные в ней результаты и выводы являются достоверными и обоснованными.

В то же время к работе имеется несколько замечаний:

-На рис. 13 приведены зависимости интенсивности спектров эмиссии водных растворов $K_4\{Re_6Q_8(OH)_6\} \cdot 8H_2O$ ($Q = S$ (а), Se (б)) от pH-растворов, при этом не отображена количественно шкала интенсивности, что затрудняет оценку поведения комплексов и закономерностей изменения их свойств на основе этих графиков. Так, возрастание интенсивности люминесценции соединения $K_4\{Re_6S_8(OH)_6\} \cdot 8H_2O$ согласно графику 13а наблюдается с pH = 8 до pH = 13, а не 11, как указано автором.

-Из-за отсутствия на графиках 13б и 14б точек в области pH = 5 – 10 не понятно, как изменяются свойства комплекса $K_4\{Re_6Se_8(OH)_6\} \cdot 8H_2O$ в этой области pH.

- На основании рисунка 16в весьма спорно утверждать, что квантовые выходы эмиссии комплексов $[Mo_6L_8]^{2-}$ напрямую зависят от значения показателя кислотности (**pKa**) соответствующей карбоновой кислоты HL

Несмотря на отмеченные незначительные замечания, в целом, автореферат диссертационной работы Брылева Константина Александровича показывает, что по выполненному объему исследований, уровню обобщения полученных

результатов, научной новизне и практической значимости диссертационная работа отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, соответствует заявленной специальности 02.00.01 – неорганическая химия, а ее автор заслуживает присуждения степени доктора химических наук.

Старший научный сотрудник лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН ФИЦ КазНЦ РАН

кандидат химических наук, доцент

Мусина Эльвира Ильгизовна

26.03.2018

Россия, Республика Татарстан, 420088,
г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8,
тел.: (843) 273-48-93
e-mail: elli@iopc.ru

Подпись Мусиной Э.И. заверяю
Ученый секретарь ИОФХ им. А.Е. Арбузова –
обособленного структурного подразделения
ФИЦ КазНЦ РАН
Доктор химических наук

ЗАВЕРЯЮ
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
И. П. РОМАНОВА

Романова И.П.

Главный ученый секретарь
ФИЦ "Казанский научный центр Российской академии наук"

Зиганшина С.А.

