

ОТЗЫВ

официального оппонента Фурсовой Елены Юрьевны
на диссертацию Брылева Константина Александровича

«ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, МОДИФИКАЦИЯ, ПРИКЛАДНОЙ ПОТЕНЦИАЛ»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность избранной диссертантом темы. Соискатель, Брылев Константин Александрович, справедливо отмечает, что металлам 6 и 7 групп периодической системы присуща склонность к образованию октаэдрических кластерных комплексов с общей формулой $[M_6(\mu_3-X)_8L_6]^n$, где X и L –внутренние и внешние лиганды соответственно. К настоящему моменту, наибольшее развитие получила химия октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. 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. Автор также справедливо обращает внимание на то, что данные соединения представляют большой теоретический и практический интерес, и химия таких комплексов успешно развивается уже много лет, однако, исследования их физических свойств, и, в частности, люминесценции, в значительной степени отстают от развития химии. Именно изучению данного свойства 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.

Таким образом, указанные объекты открывают огромные горизонты и просторы для творческой работы, почему автор и приступил вполне обоснованно к систематическому исследованию этих соединений, изучению и анализу условий синтеза, строения и прикладного потенциала обширной группы соединений. Нет ни малейшего сомнения в том, что по самой сути и по результатам это исследование фундаментального и прикладного характера в области кластерных комплексов рения и молибдена. Прделанная Брылевым Константином Александровичем работа, несомненно, актуальна и может послужить развитию перспективного научного направления – теоретическая и прикладная химия октаэдрических кластерных комплексов рения и молибдена.

Степень обоснованности выводов, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна. Во-первых, хотелось бы отметить высокое качество, информативность и продуманность сделанного автором литературного обзора, который завершается заключением, в котором подытожены описанные в литературе данные и приведены соображения, на основании которых ставились задачи на разных этапах осуществления научных исследований, результаты которых являются предметом настоящей диссертационной работы (стр. 107 диссертации и стр. 9 автореферата).

Основная часть диссертационной работы Брылева К. А. также содержательна и наполнена впечатляющим количеством интересных и оригинальных результатов. Впервые синтезировано и исследовано 61 новое соединение на основе октаэдрических кластерных комплексов рения, строение 54 из которых установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Разработан оригинальный эффективный подход к введению органических лигандов в октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы рения, заключающийся во взаимодействии солей халькогалогенидных кластерных комплексов с расплавами органических веществ, способными выступить в качестве лигандов, в результате чего образуются либо ионные комплексы с гомолептическим лигандным окружением, либо нейтральные гетеролептические комплексы, что определяется природой органического лиганда.

Продемонстрировано, что ОН-лиганды в гидроксо- и цианогидроксикомплексах в водных растворах могут быть обратимо протонированы либо замещены на различные неорганические и органические лиганды, то есть данные комплексы являются удобными прекурсорами для проведения реакций лигандного обмена.

Установлено, что взаимодействие гексагидроксикомплексов с муравьиной и уксусной кислотами, а также с азидом натрия уже при комнатной температуре приводит к замещению всех шести ОН-лигандов на карбоксилат- или азид-ионы. Полученные формиатный и ацетатный комплексы являются первыми структурно охарактеризованными примерами Re_6 -комплексов с апикальными карбоксилатными лигандами, а формиатный комплекс является первым структурно охарактеризованным примером какого бы то ни было комплекса рения с монодентатно координированными формиат-ионами.

Записаны спектры люминесценции и определены фотофизические характеристики для ранее неисследованных 46 халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения, гетерометаллического рений-осмиевого кластерного комплекса и 16 галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена. Впервые изучены люминесцентные свойства Re_6 -комплексов со смешаннолигандным кластерным ядром и гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов.

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, подавление размножения клеток 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.

Данная работа выполнена в области координационной химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. В рамках работы основное внимание было уделено синтезу и характеристике новых соединений на основе октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, изучению люминесцентных свойств халькогенидных гексарениевых и галогенидных гексамолибденовых кластерных комплексов, получению и изучению органических полимерных материалов, допированных октаэдрическими металлокластерными люминофорами, а также изучению поведения Re_6 -кластерных комплексов в биологических системах. Для достоверной характеристики полученных соединений и материалов в работе использовалась совокупность различных физико-химических методов исследования.

Вторая глава – экспериментальная часть. В ней приведены методики синтеза, эта часть прописана соискателем, с моей точки зрения, очень хорошо. Все предельно четко – от исходных реагентов, прописей синтетических процедур до детального описания физических характеристик.

В **третьей главе** приведены экспериментальные результаты и их обсуждение. Глава состоит из четырех блоков. В первом блоке описаны синтез, особенности строения и свойства продуктов реакций халькогалогенидных гексарениевых кластерных комплексов с расплавами органических лигандов. Во втором блоке обсуждаются синтез, строение и физико-химические свойства октаэдрических кластерных гидроксокомплексов рения и их производных, в частности, описаны: соединения анионных гексагидроксокомплексов с катионами щелочных и переходных металлов; протонирование ОН-лигандов в комплексах $[{Re_6Q_8}(OH)_6]^{4-}$ ($Q = S$ или Se); ренийсодержащие гетерометаллические октаэдрические кластерные гидроксокомплексы; продукты замещения

апикальных лигандов в комплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и их производных. В третьем блоке описаны изученные в рамках работы люминесцентные свойства халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения и галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена. В четвертом блоке демонстрируются возможности использования люминесцентных октаэдрических металлокластерных комплексов в сенсорике, биологии и медицине, а также для получения люминесцентных полимерных материалов.

Диссертационная работа Брылева К. А., содержательна и наполнена впечатляющим количеством интересных и оригинальных результатов, которые изложены последовательно и детально. Это позволяет мне перейти к обсуждению основных выводов из работы.

1. Развита синтетическая химия октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, изучено влияние лигандного окружения и экспериментальных условий на фотолюминесцентные свойства представительной серии, обладающих яркой фосфоресценцией в красной области спектра гексарениевых халькогенидных и гексамолибденовых галогенидных кластерных комплексов, продемонстрирован потенциал использования октаэдрических металлокластерных люминофоров в биологии, медицине, сенсорике, а также в качестве компонентов новых люминесцентных материалов.

2. Разработан эффективный подход к синтезу октаэдрических кластерных комплексов рения с органическими апикальными лигандами, заключающийся во взаимодействии солей халькогалогенидных или халькогидроксидных кластерных комплексов с расплавами органических веществ, способными выступать в качестве лигандов. На примере синтеза 22 новых соединений показано, что в таких реакциях с протонными лигандами образуются комплексы с гомолептическим лигандным окружением, в то время как в реакциях с апротонными лигандами образуются нейтральные смешаннолигандные комплексы.

3. Продемонстрировано, что гексагидроксо- и аквагидроксокомплексы с кластерным ядром $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ (Q = S или Se) являются удобными прекурсорами для проведения реакций лигандного обмена, поскольку OH/H₂O-лиганды легко замещаются на различные неорганические и органические ионы в водных растворах при комнатной температуре либо при умеренном нагреве.

Эти первые три вывода не вызывают никаких вопросов.

4. 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 Q = S) или четырех (для Q = Se) OH-лигандов на цианид-ионы. Полученные

цианогидроксикомплексы *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 ОН-лиганды, что позволяет рассматривать данные комплексы в качестве удобных прекурсоров для реакций лигандного обмена, и инертные амбидентатные CN-лиганды, атом азота которых может координировать катионы переходных металлов.

Сомнений по этому выводу также нет, просто хотелось бы уточнить, почему, на Ваш взгляд, для $Q = S$ происходит замещение двух ОН-лигандов на цианид-ионы, а в случае $Q = Se$, четырех.

К следующим трем выводам никаких вопросов или замечаний не возникло. Все выводы изложены четко, ясно и по делу.

Соответствие диссертации формальным требованиям. Диссертация изложена на 325 страницах, включая 167 рисунков и 50 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (420 источников).

Публикации. Результаты работы опубликованы в профильных российских (6 статей и 1 обзор) и международных (23 статьи и 1 обзор) журналах. Все журналы входят в списки индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и РИНЦ, а так же представлены в тезисах 57 докладов.

Автореферат и приведенные публикации адекватно отражают содержание диссертации.

Итоговая оценка. Квалификационная работа К. А. Брылева является примером добротной и красивой синтетической работы. Основная цель, поставленная Константином Александровичем в диссертационном исследовании, полностью достигнута. Диссертационная работа К. А. Брылева «Люминесцентные октаэдрические металлокластерные комплексы: синтез, модификация, прикладной потенциал» соответствует специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Считаю, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация «Люминесцентные октаэдрические металлокластерные комплексы: синтез, модификация, прикладной потенциал» является законченной научно-квалификационной работой, соответствующей критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Брылев Константин Александрович, заслуживает

присуждения ему искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Доктор химических наук,

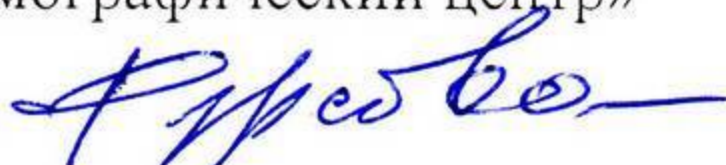
Ведущий научный сотрудник

Лаборатории многоспиновых координационных соединений

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института «Международный томографический центр»

Сибирского отделения РАН



Фурсова Елена Юрьевна

Почтовый адрес:

630090, ул. Институтская, 3а, г. Новосибирск,

ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН

Телефон: +7(383)330-81-14

e-mail: fursova@tomo.nsc.ru

02.04.2018

