

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки

«Федеральный исследовательский центр

«Казанский научный центр Российской

академии наук»

Академик РАН



Синяшин О.Г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию 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 К.А. Брылева посвящена разработке новых эффективных методов синтеза ионных и молекулярных октаэдрических кластерных комплексов рения, изучению влияния лигандного окружения и экспериментальных условий на люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов и демонстрации прикладного потенциала октаэдрических металлокластерных люминофоров. Стоит отметить, что развитие химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения во многом определяется исследованиями, проводимыми в ИНХ СО РАН и в частности в лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов, сотрудником которой является соискатель, что подтверждается высокой публикационной активностью и хорошей цитируемостью статей. Именно в ИНХ СО РАН в разные годы были получены некоторые пионерские результаты, которые задавали векторы развития данного направления кластерной химии и привлекали в эту область исследовательские группы из разных стран.

**Актуальность** диссертационной работы обусловлена с тем, что исследование физических свойств октаэдрических кластерных комплексов, и в частности люминесценции, в значительной степени отстает от развития их методов синтеза. 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, а также солнечных элементов, в качестве сенсоров, фотокатализаторов, маркеров для биовизуализации, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и др.

**Научная новизна и практическая значимость** работы определяются следующими достижениями: 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 выступать 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 цианогидроксокомплексах 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 гексагидроксокомплексов 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; записаны спектры люминесценции и определены фотофизические характеристики для ранее неисследованных 46 халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения (получены данные для 25 комплексов в растворах и 32 комплексов в твердом теле), гетерометаллического рений осмиевого кластерного комплекса в водном растворе и 16 галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена (получены данные для 16 комплексов в растворах и 14 комплексов в твердом теле); впервые изучены люминесцентные свойства  $Re_6$  комплексов со смешаннолигандным кластерным ядром и гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов; для гексарениевых кластеров показано, что: комплексы с гомолептическим кластерным ядром характеризуются существенно более высокими фотофизическими параметрами, чем с гетеролептическим; в трифенилфосфиновых комплексах  $\lambda_{эм}$  смещается в длинноволновую область спектра, а значения  $\Phi_{эм}$  и  $\tau_{эм}$  уменьшаются при «увеличении» апикального галогенидного лиганда (для комплексов с одинаковым кластерным ядром) или внутреннего халькогенидного лиганда (для комплексов с одинаковыми внешними лигандами); впервые показано, что замещение апикальных лигандов в комплексах  $[Mo_6X_8]^{2-}$  ( $X = Cl, Br$  или  $I$ ) на анионы карбоновых и ароматических сульфоновых

кислот приводит к сужению и гипсохромному сдвигу полосы эмиссии, сопровождаемым значительным увеличением  $\Phi_{эм}$  и  $\tau_{эм}$  для  $\{Mo_6Br_8\}^{4+}$  и  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ , но уменьшением для  $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$ ; обнаружено, что окислительно-восстановительные потенциалы и энергия эмиссии ( $\nu_{эм}$ ,  $cm^{-1}$ ) для комплексов  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$  с апикальными карбоксилатными лигандами обратно пропорциональны значениям показателей кислотности ( $pK_a$ ) соответствующих карбоновых кислот; комплексы с перфторированными алифатическими карбоксилатными лигандами характеризуются большими значениями  $\Phi_{эм}$  и  $\tau_{эм}$ , чем с углеводородными; 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 (цитотоксический эффект) 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.

Диссертация имеет классическую структуру и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, заключения и списка литературы (420 источника). Диссертация изложена на 325 страницах, содержит 167 рисунков и 50 таблиц.

Во **введении**, в соответствии с требованиями, предъявляемыми к диссертациям, хорошо обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, представлены научная новизна проведенных исследований, их теоретическая и практическая значимость, методология работы и выносимые на защиту положения.

**Первая глава** представляет собой хорошо структурированный обзор литературы, опубликованной к началу легших в основу данной диссертационной работы исследований. В обзоре литературы подробно рассмотрены общие методы синтеза соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов рения, строение соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов рения с различными типами структур, люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения, а также ожидаемые области применения октаэдрических кластерных люминофоров.

Глава 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 диссертационной работы. В частности, в заключении отмечена актуальность разработки новых методов модификации лигандного окружения  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$  и получения новых водорастворимых октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, систематического изучения люминесцентных свойств октаэдрических кластерных комплексов и наглядной демонстрации прикладного потенциала октаэдрических кластерных люминофоров.

**Вторая глава** – экспериментальная часть. В ней приведены данные по использованным реагентам, материалам, оборудованию, методам исследования, разработанные автором методики синтеза октаэдрических кластерных комплексов и получения органических полимерных материалов, содержащих люминесцентные октаэдрические кластерные комплексы, аналитические, спектроскопические и кристаллографические данные для полученных соединений и материалов.

**В третьей главе** приведены экспериментальные результаты и их обсуждение. Глава состоит из четырех больших блоков.

В первом блоке описаны синтез, особенности строения и свойства продуктов реакций халькогалогенидных гексарениевых кластерных комплексов с расплавами различных органических лигандов. Продемонстрировано, что в реакциях анионных халькогалогенидных гексарениевых кластеров с расплавами апротонных лигандов (в частности, с трифенилфосфином, трифениларсином, трифенилстибином и пиразином) образуются смешаннолигандные нейтральные комплексы, в то время как реакции с расплавами протонных лигандов (в частности, с 3,5-диметилпиразолом и 4-аминопиридином), независимо от состава кластерного ядра, приводят к замещению всех шести апикальных галогенидных лигандов с образованием апикально-гомолептических катионных комплексов.

Во втором блоке обсуждаются синтез, строение и физико-химические свойства октаэдрических кластерных гидроксокомплексов рения и их производных. Показано, что в водных растворах апикальные ОН-лиганды гексагидроксокомплексов  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  (Q = S или Se) цианогидроксокомплекса *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$  могут быть протонированы. Получены и охарактеризованы новые кластерные соединения, содержащие кластерные аквагидроксо и аква комплексы – продукты протонирования ОН-лигандов. Кроме того, найдено, что апикальные ОН-лиганды кластерных комплексах быть обратимо замещены на различные неорганические и органические лиганды, то есть комплексы с гидроксо-лигандами являются удобными прекурсорами для проведения реакций лигандного обмена.

Всего в диссертации описаны методы синтеза и свойства 61 нового соединения на основе октаэдрических кластерных комплексов рения, строение 54 из которых установлено методом рентгеноструктурного анализа. Описанные синтетические подходы могут быть распространены на получение других комплексов с широким набором лигандов.

В третьем блоке описаны изученные в рамках работы люминесцентные свойства халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения и галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена. 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. При этом, впервые изучены люминесцентные свойства  $Re_6$ -комплексов со смешаннолигандным кластерным ядром и гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов. В результате впервые были выявлены некоторые зависимости люминесцентных свойств от лигандного окружения кластера. Особо хотелось бы отметить показанную зависимость окислительно-восстановительных потенциалов и энергии эмиссии для комплексов  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$  с апикальными карбоксилатными лигандами от значений показателей кислотности ( $pK_a$ ) соответствующих карбоновых кислот. Опираясь на знание значений  $pK_a$  карбоновых кислот, можно целенаправленно «подстраивать» физические свойства гексамолибденовых кластерных комплексов, вводя анионы выбранной кислоты во внешнее лигандное окружение кластера.

В четвертом блоке демонстрируются возможности использования люминесцентных октаэдрических металлокластерных комплексов в сенсорике, биологии и медицине, а также для получения люминесцентных полимерных материалов. В работе были 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 (цитотоксический эффект) 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.

Исследования выполнены на высоком экспериментальном уровне с применением современных физико-химических методов и оборудования. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Положения, выносимые на защиту, хорошо обоснованы и имеют научную новизну. Основанные на большом объеме экспериментальных данных выводы соответствуют содержанию работы.

Автореферат в целом хорошо передает содержание диссертационной работы.

Результаты работы прекрасно апробированы, опубликованы в 29 статьях и 2 обзорах в ведущих российских и международных журналах, в том числе с высокими импакт-факторами (Journal of the American Chemical Society, Chemistry – A European Journal, Journal of Materials Chemistry C, Inorganic Chemistry, Dalton Transactions и других), а также в тезисах 57 докладов, сделанных на многочисленных зарубежных и российских конференциях. Исследования были поддержаны несколькими грантами РФФИ.

Результаты работы, расширяющие объем знаний в области кластерной химии рения и молибдена, уже используются в читаемом студентам-химикам НГУ авторском лекционном курсе д.х.н., профессора В.Е. Федорова "Кластерные соединения" и несомненно будут востребованы в таких высших учебных заведениях и академических институтах, как МГУ, СПбГУ, ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН, ИМХ РАН, химические институты СО РАН, ФИЦ КазНЦ РАН и др.

Достоинством работы, подтверждающим высокий уровень исследований и достоверность сделанных выводов, является использование широкого ряда современных методов: рентгеноструктурный, рентгенофазовый и элементный анализы, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, колебательная спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, термогравиметрический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, электроспрей масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ , гель-проникающая хроматография, люминесцентная спектроскопия. Для моделирования электронного строения кластерных комплексов и интерпретации спектроскопических и фотофизических свойств использовались квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности. Автор проявил высокую квалификацию и мастерство при выполнении синтетических процедур, охарактеризации металл-содержащих новых структур.

Подходы автора, безусловно, являются очень перспективными, и в будущем было бы интересно распространить их на другие производные октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, а также других металлов.

Методика эксперимента, условия и технология получения экспериментальных данных дают представление о важной и трудоемкой работе и заслуживают высокой оценки.

В целом диссертация производит хорошее впечатление серьезного исследования, выполненного на высоком экспериментальном уровне. В ней действительно получены новые результаты, имеющие фундаментальное и прикладное значение.

Следует сделать несколько замечаний, которые носят скорее частный характер и не умаляют общего положительного впечатления от работы. Так, автор при исследовании электрохимических свойств (раздел 3.3.2.2), пишет, что «...Все комплексы проявляют квазиобратимое окисление и необратимое восстановление, соответствующие окислительно-восстановительные потенциалы приведенных в табл. 41». Чтобы утверждать об обратимом или квазиобратимом, или необратимом процессе, необходимо уточнить, на основании чего такое заключение сделано – по разнице прямого и обратного пиков (сколько милливольт?)? На первый взгляд, окисление, скорее, обратимое. Далее ведутся разговоры о корреляции их с энергией НСМО и ВЗМО. Однако: такие корреляции справедливы только обратимых процессов, то есть для них **стандартный потенциал** окисления связан с энергией ВЗМО, а восстановления с энергией НСМО:  $E_{\text{НОМО}} = -(E_{[1/2, \text{ox vs. Fc}^+ / \text{Fc}]} + 4.8) \text{ (eV)}$ , а  $E_{\text{ЛУМО}} = -(E_{[1/2, \text{red vs. Fc}^+ / \text{Fc}]} + 4.8) \text{ (eV)}$  [R.E. Ballard, Chem. Phys. Lett., 1976, 42, 97-98; L.L. Miller, G.D. Nordblom, E.A. Mayeda, J. Org. Chem., 1972, 37, 916-918; W.C. Neikam, G.R. Dimeler, M.M. Desmond, J. Electrochem. Soc., 1964, 111, 1190-1192; A. Dadvand, F. Cicoira, K.Yu. Chernichenko, E.S. Balenkova, R.M. Osuna, F. Rosei, V.G. Nenajdenko, D.F. Perepichka, Chem. Commun., 2008, 5354-5356; C.M. Cardona, W. Li, A.E. Kaifer, D. Stockdale, G.C. Bazan., Adv. Mater., 2011, 23, 2367-2371; Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, Adv. Mater., 2010, 22, E135-E138; L.J. Huo, J.H. Hou, S.Q. Zhang, H.Y. Chen, Y. Yang, Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 1500-1503; C. Hsiang-Yu, H. Jianhui, Z. Shaoqing, L. Yongye, Y. Guanwen, Y. Yang, Y. Luping, W. Yue, L. Gang, Nat. Photon., 2009, 3, 649-653; Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 7792-7799; Y. Liang, Y. Wu, D. Feng, S.-T. Tsai, H.-J. Son, G. Li, L. Yu, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 56-57 и т.д.]. В обсуждаемой работе вообще нет указания, какие же потенциалы измерялись – потенциал пика  $E_p$ , полуволны  $E_{1/2}$ ,  $E_{\text{onset}}$  (для необратимых) или какие-то другие. Вычитание значений потенциала пика обратимого процесса и необратимого вообще лишено смысла. Для необратимых пиков для расчета значения энергетической щели  $\Delta E$  лучше использовать значения  $E_{\text{dprv}}$  [J. Mol. Struct., 2018, 1156, 74-82; Dyes Pigm., 2017, 146, 82-91 и др.]. Наблюдается различие по величине токов окисления и восстановления для одного и того же соединения, а также для разных соединений между собой. Не понятно, с чем это связано – с разной концентрацией веществ, разным числом электронов, переносимых на каждой стадии, странно, что это не обсуждается.

В разделе 3.4.4 описывается мониторинг понижения рН раствора в процессе при катализируемом катализируемого ацетилхолинэстеразой гидролиза ацетилхолина через люминесцентный отклик гидрокомплекса  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ . Действительно, в разделе 3.3.1.2 показано, что при понижении рН водного раствора комплекса  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  в диапазоне значений рН от  $\sim 8$  до  $\sim 5$ , сопровождаемое протонированием ОН-лигандов комплекса, приводит к резкому повышению интенсивности люминесценции раствора. При гидролизе ацетилхолина образуется уксусная кислота, что и приводит к понижению рН раствора и, как следствие, к увеличению интенсивности люминесценции присутствующего в растворе кластерного комплекса. В экспериментальной части диссертации указано (стр. 116), что при проведении эксперимента предварительно готовился совместный раствор кластерного комплекса и фермента в водном растворе NaCl. Затем к данному раствору, который хранился вплоть до 3 дней, добавлялся субстрат (ацетилхолин), и процесс гидролиза контролировался посредством последовательных повторных записей спектров люминесценции. Однако, в диссертации заметный акцент делается на лабильности кластерных гидрокси-комплексов, в частности, на легкости замещения ОН-лигандов на анионы кислот. Так, в разделе 3.2.5.2 диссертации описываются реакции лигандного обмена, протекающие при комнатной температуре в водном растворе  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  при добавлении муравьиной либо уксусной кислоты. Почему люминесцентный отклик  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  на продуцируемую при гидролизе ацетилхолина уксусную кислоту ассоциируется с протонированием ОН-лигандов комплекса, а не с их замещением на появляющиеся в растворе ацетат ионы или на присутствующие хлорид ионы?

Некоторые замечания по автореферату связаны только с опечатками и грамматическими ошибками.

Высказанные замечания не имеют принципиального характера и не влияют на общую оценку работы. 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 обсужден и одобрен 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 2018 г.).

Отзыв составлен:

Зав. лабораторией электрохимического синтеза  
Института органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного  
подразделения ФИЦ КазНЦ РАН  
д.х.н.

Будникова Юлия Германовна

16 марта 2018 г.

**Почтовый адрес:**

ФИЦ КазНЦ РАН

Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова– обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Российская Федерация, 420088, Казань, ул. А.Е.Арбузова, 8.

**Тел. раб.** 8(843)273-93-65(приемная Института)

8(843)279-53-35 (лаборатория ЭХС)

**Факс:** (8432)752253.

**Электронная почта:** [arbuzov@iopc.ru](mailto:arbuzov@iopc.ru), [yulia@iopc.ru](mailto:yulia@iopc.ru)

