

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Мустафиной Асии Рафаэлевны  
на диссертационную работу Бардина Вячеслава Александровича  
«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

Интерес к использованию октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с общей формулой  $[M_6X_8L_6]_m$  ( $X = Cl, Br$  или  $I$ ,  $L$  – лиганд) в качестве компонентов пленок и наноматериалов обусловлен уникальными свойствами кластеров, такими как яркая люминесценция в красной области спектра, низкая фотодеградация при облучении светом УФ и видимого диапазона, а также способность фотосенсибилизировать генерацию синглетной формы молекулярного кислорода. Указанные свойства имеют большое значение для медицины и катализа, в свою очередь, включение таких кластерных комплексов в пленки и наночастицы является предпосылкой их многократного использования в качестве фотодинамических агентов и катализаторов, что повышает шансы на их практическое использование. Именно поэтому тема исследования представляется *актуальной*.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов исследований, заключения, библиографического списка, списка сокращений и условных обозначений, Приложения. Список цитируемой литературы содержит 143 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.

В литературном обзоре приведены данные как по синтезу различных кластерных комплексов, так и основные подходы к их включению в различные материалы и наноматериалы для каталитического и биомедицинского применения. Обзор литературы в полной мере нацелен на предмет исследования.

Использование адекватного арсенала физико-химических методов обеспечивает высокую *достоверность* характеристики синтезированных кластерных комплексов и материалов на их основе. Для количественной оценки уровней генерации синглетного кислорода синтезированными материалами и их антибактериальный эффект также были оценены грамотно и эффективно.

Авторами впервые были получены гетерогенные покрытия на основе фторопласта марки Ф-32Л с добавлением нерастворимого в лаке комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$  (OTs – остаток пара-толуолсульфоновой кислоты). Продемонстрирована их высокая эффективность против грамотрицательных, грамположительных и грибковых микроорганизмов. Было показано сохранение фотосенсибилизационных и антибактериальных свойств пленки при продолжительной обработке водой, несмотря на гидролитические превращения включённых в них кластерных соединений. Впервые получены органические наночастицы на основе полиуретана, допированные кластерными соединениями молибдена и вольфрама. Продемонстрированы более высокие фотосенсибилизационные и люминесцентные характеристики для материалов с вольфрамовым комплексом при ультрафиолетовом облучении по сравнению с его молибденовым аналогом, а также сохранение этих характеристик при выдерживании материалов в воде. Показана стабильность кластерного комплекса в матрице полиуретана в течение 3 часов непрерывного рентгеновского облучения. В рамках диссертационной работы также были получены наночастицы диоксида титана в кристаллической форме анатаз, модифицированные кластерными комплексами молибдена. Выявлена высокая фотокаталитическая активность модифицированных наночастиц в реакции разложения модельного красителя бромфенолового синего при различном облучении (УФ, белый свет, солнечный свет), которая выше активности чистого  $\text{TiO}_2$  при аналогичных условиях. Также в данной работе предположен механизм фотокаталитической реакции. Все вышесказанное определяет *научную новизну* выполненного исследования, а также его *теоретическую и практическую значимость*. Разработанные синтетические и методические подходы имеют и *практическую значимость*.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах первого квартала, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, а также 6 тезисов докладов в сборниках материалов всероссийских и международных конференций.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации, ее научную новизну и практическую значимость.

При чтении диссертационной работы возникли следующие *вопросы, замечания и пожелания*:

1. Зачем во введении декларировать, что включение кластерных блоков в пленки и наночастицы является подходом к ограничению их акватации и гидролиза, если полученные в ходе выполнения

работы результаты свидетельствуют об обратном. Более, того, в литературном обзоре отмечено, что акватация апикальных лигандов в незначительной степени подавляет фотосенсибилизирующую способность кластеров. По данным автора кластеры внутри полимерной матрицы не акватируются, но и не участвуют в генерации синглетных форм кислорода. Поверхностно экспонированные кластеры в составе композитной пленки гидролизуются, но их гидролиз мало сказывается на ее антибактериальных свойствах пленки. Значит ли это, что роль полимерной матрицы не в том, что она препятствует акватации и гидролизу, а в том, что она удерживает акватированные комплексы от седиментации? Последняя, вероятно, и является причиной понижения фотодинамической активности кластеров в растворах?

2. Правильно ли говорить «новый кластер» про всем известный иодидный кластер молибдена, у которого заменен противоион? Может это новая кластерная соль?
3. Автор объясняет сенсбилизацию кластерной люминесценции при включении в полимерную пленку по сравнению с люминесценцией порошковых образцов кластера влиянием противоиона. А как насчет концентрационного тушения в порошке и неизбежного эффекта разбавления при включении в полимерную пленку? Интересно, что отличия в люминесценции различных кластерных солей объяснено с правильных позиций.
4. Автор декларирует наличие ОН-групп у апикальных лигандов или противоионов гексамолибденовых кластеров как предпосылку включения в полиуретановые наночастицы. Однако, у холина одна гидроксильная группа, и он должен обрывать полимерную цепь, не так ли? Напрашивается сопоставить включение кластера с холином в качестве противоиона с включением другой соли.
5. Если включается холин, а кластерный анион удерживается электростатически, то вымывание должно быть значительное. По данным авторов оно невелико, так каковы же движущие силы инкапсуляции в полимерные частицы? Авторам также следовало бы проверить уровень вымывания в буферных и солевых растворах, если предполагается биомедицинское применение наночастиц.
6. Что такое  $K_{SV} \%^{-1}$ ?
7. Текст диссертации нуждается в редактировании.
8. Непонятно зачем в состав наночастиц на основе оксида титана включать кластеры, содержащие в своем составе легко

акватирующиеся и гидролизующиеся апиальные лиганды. Включение кинетически инертных кластеров было бы более уместно для решения поставленной задачи.

Сделанные замечания, однако, носят рекомендательный характер и не влияют на общее положительное впечатление о работе и на выводы, базирующиеся на большом объеме экспериментальных данных.

Считаю, что диссертационная работа «ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА КАК АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ» по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости, объему исследований и достигнутым результатам полностью отвечает квалификационным требованиям ВАК РФ (п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г., в редакции от 18.03.2023 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертационная работа содержит решение задач по созданию новых материалов, обладающих фотокаталитическими и антибактериальными характеристиками, за счет включения в их состав гексаядерных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, имеющих важное значения для фундаментальной неорганической химии и практических проблем биохимии и медицины, а ее автор – Бардин Вячеслав Александрович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Главный научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент

Дата 28.09.23

Контактная информация: 420088, 1  
тел.: +7(843)2734573, e-mail: asiya@io

Мустафина Асия Рафаэлевна

