

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Бардина Вячеслава Александровича на тему: «ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА КАК АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена и вольфрама с общей формулой $[\{M_6X_8\}L_6]^m$ ($X = Cl, Br$ или I, L – лиганд) известны более 200 лет. Они обладают рядом свойств, в частности, рентгеноконтрастность, яркая люминесценция в красной и ИК областях спектра, которые делают их весьма любопытными объектами для исследователей химиков и материаловедов. Основным недостатком данного класса соединений является их низкая растворимость в воде и нестабильность, что влечет за собой вереницу трудностей в ходе получения, исследования и дальнейшей эксплуатации материалов на их основе. Для решения данной проблемы могут быть использованы исключительно комплексные подходы, то есть необходимо не только разрабатывать и оптимизировать методы синтеза подходящих комплексов в том или ином виде, но и развивать приемы для стабилизации комплексов в водных условиях. Таким образом, сформулированная автором тема работы представляется весьма актуальной.

Целью данной диссертационной работы является внедрение кластерных комплексов молибдена и вольфрама в органические и неорганические матрицы для создания новых функциональных материалов, пригодных для использования в водной среде.

Для достижения поставленной цели автором работы были решены следующие задачи:

- Синтезированы новые октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама, обладающие высокими фотофизическими характеристиками и/или необходимыми функциональными группами;
- Изучена структура, морфология и физико-химические свойства полученных соединений;

-Исследованы люминесцентные и фотосенсибилизационные свойства материалов, полученных на основе органических (фторопласт Ф-32Л, полиуретан) и неорганических (диоксид титана) матриц с различным содержанием кластерных комплексов в виде порошков и покрытий;

-На основе фотокатализаторов, продемонстрировавших наибольшую фотокаталитическую активность, и модифицированных кластерами комплексов полимерных покрытий, проявляющих при высоких люминесцентных свойствах антибактериальную устойчивость, показана возможного дальнейшего применения полученных материалов в биомедицине, тераностике, сенорике.

Структура работы имеет классический вид. *Во введении* работы сформулирована цель исследования и его основные задачи. Обоснована актуальность работы, а также приведена её практическая значимость и научная новизна. *Первая глава* посвящена обзору литературы. В рамках данного обзора рассмотрены методы получения кластерных соединений и кластеров комплексов молибдена, вольфрама и рения. Подробно описаны возможности проявлять особые физико-химические свойства соединений в зависимости от строения. Особое внимание уделено проблемам, возникающим в синтезе таких соединений и их дальнейшем внедрении. Собрана информация об исследованиях люминесцентных и фотосенсибилизационных свойств кластерных комплексов. Приведены методы модифицирования материалов такими комплексами. Рассмотрены возможности использования гибридных материалов на основе полимерных покрытий и кластеров комплекса молибдена. На основании литературного анализа различных кластерных соединений молибдена и вольфрама были выбраны способы модификации материалов виде порошков и покрытий для усиления их функциональных свойств. *Во второй главе*, перечислены использованные в ходе проведения исследования реактивы, описаны многочисленные методики получения кластерных соединений и материалов на основе их. Приведены методики количественного анализа продуктов реакции. Кроме того, описаны методы

исследования структурных и поверхностных свойств материалов, а также методики изучения фотосенсибилизационных, люминесцентных и фотокаталитических свойств для полученных наночастиц, порошков и покрытий. Применение стандартизованных и широко используемых методик позволяет говорить о **достоверности полученных экспериментальных результатов и выводов**. Третья глава диссертационной работы посвящена обсуждению полученных результатов и представляет наибольший интерес. В заключении работы на основании полученных данных были сделаны выводы, обобщающие результаты исследования.

Практическая значимость диссертационной работы В.А. Бардина определяется тем, что в рамках работы были синтезированы фоточувствительные и люминесцентные материалы в виде наночастиц, порошков и гибких покрытий катализаторов, обладающие высокой активностью и стабильностью в условиях водных сред. Разработанные методики могут быть масштабированы для других кластерных комплексов.

Научная новизна диссертационного исследования состоит в получении новых кластерных соединений $(\text{chol})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$, где $\text{M} = \text{Mo}$ и W , chol – триметилэтаноламмоний (холин) и комплекса с гликолатанионом в качестве внешнего лиганда $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO})_6]$. (Bu – бутил C_4H_9), а также разработке способа модификации полимерных частиц и покрытий кластерными комплексами молибдена и вольфрама.

По результатам исследования методом РФЭС предложен механизм протекания реакции фотокаталитического разложения красителя в присутствии модифицированных кластерными комплексами молибдена частиц диоксида титана.

Диссертационная работа представлена на 133 страницах машинописного текста, содержит 46 рисунков, 16 таблиц и приложение на 13 страницах, библиографический список содержит 143 источника.

В целом работа производит впечатление законченного исследования, результатом которого является создание новых функциональных материалов,

пригодных для использования в водной среде, через внедрение кластерных комплексов молибдена и вольфрама в органические и неорганические матрицы.

Вместе с тем к работе имеется ряд замечаний:

1. В рамках работы впервые получены органические наночастицы на основе полиуретана, допированные кластерными соединениями Mo и W путем сополимеризации в растворе с последующим наноосаждением. Также получены устойчивые гетерогенные покрытия на основе фторопласта марки Ф-32Л, проявляющие фотосенсибилизационные и антибактериальные свойства. К сожалению, автор не приводит критериев выбора полимерных материалов или ожидаемые свойства модифицированных матриц, без сомнения, такой анализ был бы весьма полезным.

2. При обсуждении результатов исследования систем на основе диоксида титана и кластерных комплексов любопытным остается вопрос механизма фотокаталитического разложения. В работе упущено влияние возможного появления Ti^{3+} на фоне Ti^{4+} и его участия в механизме. Также не обсуждается площадь поверхности фотокатализатора.

3. В работе для подтверждения отсутствия функциональных групп NO_3^- используются данные РФЭС (Раздел 1.3.1). Данный метод является поверхностным и не позволяет оценивать присутствие некоторых функциональных групп в объеме материала. Кроме того, совместное присутствие в соединении кластерных комплексов атомов азота и молибдена весьма усложняет задачу изучения состава поверхности. Рекомендуется использовать несколько методов исследования для однозначного описания состава сложных композитов.

4. В разделе 1.3.3 работы не приведено сравнение полученных результатов для порошков на основе модифицированного кластерами диоксида титана с опубликованными ранее данными, что затрудняет оценку практической значимости работы. Также нет таких сравнений в разделе 1.1.2, где описаны люминесцентные свойства покрытий на основе фторопласта.

5. В экспериментальной части при описании методов РФЭС и ЭПР не указаны характеристики приборов и условия, при которых проводилось изучение полученных соединений и материалов, что несколько затрудняет анализ представленных данных для неподготовленных читателей.

6. В работе содержится ряд неточностей и опечаток (например, разделы «Литературный обзор» и «Результаты и обсуждение» обозначены номерами 1), но они не являются критичными.

Высказанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Сделанные в диссертации выводы являются обоснованными, а полученные результаты имеют практическую значимость. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексирующихся в базе Web of Science. Также материалы диссертации опубликованы в тезисах 6 докладов на российских и международных конференциях.

Тематика работы соответствует паспорту специальности «1.4.1. Неорганическая химия» (химические науки) в пунктах 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» и 8 «Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растениях и живых организмах, с участием объектов исследования неорганической химии».

Автореферат адекватно передает основное содержание диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Бардина Вячеслава Александровича на тему: «ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА КАК АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ», по объему, актуальности, научной новизне и практической значимости удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени кандидата наук, п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в действующей редакции), утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. Её автор, Бардин Вячеслав Александрович, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Старший научный сотрудник

НИИ строения конденсированных систем

кафедры физической химии

Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

кандидат химических наук

Бойцова Ольга Владимировна

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ

Тел.: мобильный + 7 916 316 57 31

рабочий +7495 939 52 48

E-mail: boytsova@gmail.com

«10» октябрь 2023 г.

Подпись Бойцовой Ольги Владимировны удостоверяю

И.о. декана Химического факультета МГУ,

профессор РАН



С.С. Карлов