

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Воротниковой Натальи Андреевны  
«Синтез октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена и  
получение люминесцентных материалов на их основе»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Натальи Андреевны посвящена синтезу и изучению новых представителей такого класса соединений как октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена  $(R_4N)_2[\{Mo_6X_8\}L_6]$ . Стоит отметить, что химия кластерных комплексов молибдена в последнее время переживает новую волну интереса в связи с особенностями их фотофизических характеристик. Вообще, интерес к люминесцентным свойствам молибденовых кластеров возник с 90-х годов прошлого столетия. Исследовались в основном хлоридные и бромидные кластеры, тогда как молибденовым кластерам с йодидным ядром  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$  в этом плане несправедливо уделялось меньше внимания. Получение высоколюминесцентного кластера  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(C_3F_7COO)_6]$  в группе М.Н. Соколова в 2011 году побудило бурный интерес исследователей к данному классу соединений. Забегая вперед, отмечу, что максимальные фотофизические показатели в данной работе получены на комплексах именно с йодидным кластерным ядром  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ , причем они существенно превосходят соответствующие показатели предшественников.

Широкая полоса эмиссии молибденовых кластерных комплексов располагается в красной области (в районе 700 нм.), в то время как для возбуждения может использоваться свет видимого диапазона спектра (более 400 нм.), что открывает двери для применения в качестве агентов для биовизуализации и фотодинамической терапии раковых заболеваний. К настоящему времени был накоплен достаточно обширный объем фундаментальных знаний по методам синтеза молибденовых кластерных комплексов, способам их модификации, исследованию их функциональных свойств, а также получению материалов на их основе, что весьма полным образом освещено в хронологическом порядке в литературном обзоре обсуждаемой работы.

Как справедливо отмечает автор, в настоящее время много внимания уделяется исследованию строения и стабильности кластерных комплексов, корреляции структура-свойство, в то время как вопрос механизма люминесценции в подобных многоядерных системах до сих пор остается неясным. В этой связи, получение молибденовых кластерных комплексов с рекордно высокими значениями квантового выхода и времен жизни для смешаннолигандных и смешанногалогенидных

комплексов, осуществленное в рамках диссертационной работы, будет способствовать разработке новых гипотез в данной проблематике.

Отдельной строкой хотелось бы отметить получение полимерных материалов различной морфологии с участием синтезированных кластерных комплексов на основе модифицированного полистирола и сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена. Наличие люминесцентного комплекса придает полезные оптические свойства результирующему полимеру, который, в свою очередь, делает возможным формирование материала в удобные сетчатые и пленочные структуры, волокна, а также сферические микро- и наночастицы. Показана перспективность таких материалов в качестве самоочищающихся антибактериальных материалов, сенсоров на кислород, а также агентов для фотодинамической терапии и биовизуализации. При этом, невооруженным взглядом видны перспективы использования полученных кластерных комплексов в качестве “off-on” люминесцентных сенсоров на биорелевантные субстраты восстановители.

Особый восторг, на мой взгляд, вызывает решение автора по повышению растворимости допируемого кластерного комплекса в сложных эфирах за счет использования остатков перфтороктановой кислоты в качестве терминальных лигандов, что было необходимо для получения однородного материала на базе кислород-проницаемой матрицы Ф-32Л, обладающего изотропными характеристиками. Таким образом, направленным синтезом соответствующего кластерного комплекса была решена непростая практическая задача.

Работа изложена на 113 страницах, основной текст содержит 14 таблиц, 62 рисунка, а также содержит библиографию, включающую в себя 134 наименования, состоит из трех глав, основных результатов и выводов. Помимо этого имеется два приложения, в которых приведены дополнительные данные по диссертационной работе.

В первой главе (литературный обзор) вводится понятие кластер, проводится экскурс в историю развития химии кластерных комплексов молибдена, описываются методы синтеза кластерных комплексов с различным кластерным ядром, способы их модификации, приводятся области применения кластерных комплексов и материалов на их основе. Во второй главе (экспериментальная часть) описываются использованные в работе материалы и измерительные приборы, методики синтеза комплексов и материалов, а также методы их характеристики. Третья глава (обсуждение результатов) содержит данные по синтезу, изучению структуры и свойств одиннадцати новых кластерных комплексов, получению и исследованию

функциональных параметров полимерных материалов на их основе, и изучению их цитотоксических и антибактериальных показателей.

Подытоживая свой отзыв по этой, безусловно, интересной, во многом пионерской работы, отмечу, что автором получен достаточно широкий объем **фундаментально важных и практически значимых и применимых** результатов. Несмотря на **сложность** изученных систем, получена весьма **убедительная** и **достоверная** картина, обеспеченная **качественно** выполненным экспериментальным и теоретическим исследованием.

В связи с вышесказанным, налицо **актуальность, новизна и завершенность** обсуждаемой диссертационной работы.

Некоторые замечания и пожелания к работе:

1. В работе делается вывод о том, что наилучшими фотофизическими характеристиками и, соответственно, максимальной производительностью при генерации синглетного кислорода, будет обладать кластер с йодидным молибденовым ядром  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$  и апикальными лигандами, обладающим высокими электроноакцепторными свойствами (приводится ряд  $I^- < Br^- < Cl^-$ ). Резонным становится вопрос, почему не были получены/изучены фториды?

2. Понятна наглядность рисунка 32 на странице 65, однако, при иллюстрации изменения эмиссии при восстановлении комплекса 11 в 10, помимо фотографий образцов следует привести спектры люминесценции соединения 10 и 11 (даже учитывая минимальную его интенсивность).

3. Остается только догадываться, что при описании фотосенсибилизационных свойств кластерных комплексов в качестве растворителя используется ацетонитрил.

4. В работе проводится прямая корреляция между показателями квантового выхода и эффективности генерации синглетного кислорода. В связи с этим, в таблице 6 (страница 73) кажется необоснованно высокой конверсия для комплекса 4 с квантовым выходом  $< 0.01$ . Прошу объяснить этот экспериментальный факт.

5. В качестве исходных кластеров для полистирольной матрицы использовались не самые лучшие с точки зрения фотофизических характеристик комплексы.

6. На странице 76 PVP упомянут как ПАВ, образующий мицеллы, хотя таковым не является.

7. Не описано как определялось положение молибденовых центров на рисунке 46.

8. С точки зрения сопоставления люминесцентных свойств было бы полезно привести спектры люминесценции кластерсодержащих  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$  материалов на одном рисунке в одном масштабе для всех полимерных матриц.

9. При обсуждении "фотовыгораемости" комплекса 14 на странице 91 следует указать мощность источника света.

10. В пункте 3.3.1. на страницах 85 и 92 упоминается материал 6@Ф-32Л, однако в таблице 11, где сведены данные по кластерным комплексам и материалам на основе Ф-32Л, данные о нем отсутствуют.

11. В таблицах 12-14 не указан исследуемый параметр (количество микроорганизмов на кв.см.?).

12. В работе имеются некоторые неточности:

а) Вместо работы Brosset под номером 6 приведена ссылка на статью Sheldon.

б) Статья Lindner о превращениях танталпентахлоридов ошибочно приводится в качестве ссылки номер 20 в том месте, где речь идет о первом упоминании калиевой соли молибденового кластера.

в) при первом упоминании на стр. 20 ссылка 33 неверна. Ссылку 95 также необходимо исправить на верную.

г) на рисунке 7 (странице 21) аббревиатура безызлучательного перехода (NR) приведена в подписи, но не используется на самом рисунке.

д) На стр. 34 говорится, что наночастицы диоксида кремния могут быть легко включены в различные биомолекулы, что не соответствует действительности.

е) некоторые аббревиатуры (например, на странице 21 и 59) не внесены в список сокращений.

Отмечу, что данные замечания и недостатки работы не портят общее впечатление от обсуждаемой работы, а также не ставят под сомнение цель работы и положения, выносимые на защиту автором.

Доступное изложение и легкость восприятия материала характеризуют качество диссертационной работы. **Автореферат адекватно отражает результаты диссертации.** Все полученные результаты опубликованы в 5 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, все из которых являются журналами первого квартиля. Стоит отметить, что публикационная активность Натальи Андреевны после написания диссертационной работы не остановилась, как зачастую происходит, напротив, набрала обороты и на сегодняшний день у нее имеется 9 публикаций.

Таким образом, цель, а также задачи, поставленные автором в данной работе для ее достижения, полностью выполнены. Наталья Андреевна действительно впервые синтезировала новые октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена  $[\{Mo_6I_8\}L_6]^{2-}$  с апикальными лигандами органической и неорганической природы, провела их характеризацию доступными и достаточными методами и получила функциональные материалы на их основе. Перечисленные положения можно квалифицировать как **решение актуальной фундаментальной задачи, имеющей существенное значение в области неорганической химии и химии функциональных материалов.**

По актуальности избранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов, а также их достоверности и новизне обсуждаемая диссертационная работа соответствует критериям раздела II Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Воротникова Наталья Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

*Официальный оппонент:*

Кандидат химических наук,  
Научный сотрудник лаборатории  
физикохимии супрамолекулярных  
систем ФГБУН ИОФХ  
им. А.Е. Арбузова – обособленного  
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН  
18.01.2018  
420088, г. Казань,  
ул. Арбузова, 8;  
Тел. +7(843)2739365



Заиров Рустэм Равилович

Подпись	<i>Заиров Р.Р.</i>
Заверяю	<i>документов</i>
	<i>Алисамова Екатерина Валерьевна</i>
" 18 "	<i>января</i> 2018 г.