

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Евтушок Дарьи Владимировны на тему «Иодидные и бромидные октаэдрические кластерные комплексы вольфрама: синтез и изучение влияния терминальных лигандов на оптические и окислительно-восстановительные свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. неорганическая химия (химические науки).

Диссертация Евтушок Дарьи Владимировны посвящена актуальному направлению современной неорганической химии – разработке методов синтеза иодидных и бромидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама с замещенными внешними лигандами, а также изучению влияния внешнего лиганда на стабильность кластеров и их люминесцентные характеристики.

Актуальность выбранной темы обусловлена тем, что галогенидные октаэдрические кластерные комплексы вольфрама проявляют ряд свойств, открывающих широкие перспективы их практического применения. К таким свойствам можно отнести их потенциально высокую рентгеноконтрастность, люминесценцию в красной и инфракрасной области спектра, способность генерировать синглетный кислород. Таким образом, октаэдрические кластерные комплексы вольфрама являются хорошими кандидатами для применения в биомедицине как в качестве зондов для визуализации, так и в качестве терапевтических агентов. Стоит отметить, что к настоящему времени в литературе описан лишь ограниченный набор вольфрамовых кластерных комплексов с замещенными внешними лигандами и на их основе невозможно провести исчерпывающий анализ в ряду состав-структура-свойство. Следовательно, развитие этого направления, с точки зрения дополнения имеющихся закономерностей, является актуальной научной задачей. Одной из причин отсутствия достаточного количества примеров является более трудоемкий синтез вольфрамовых кластерных комплексов в сравнении, например, с ближайшими аналогами – кластерными комплексами молибдена. Таким образом, разработка новых более доступных методов синтеза также является важной и актуальной задачей, решение которой позволит продвинуть развитие данного направления неорганической химии.

Диссертационная работа изложена на 166 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и приложения. Диссертация проиллюстрирована 51

рисунком. Библиографический список цитируемой литературы содержит 221 источник.

Во введении автором в доступной форме отражены актуальность и степень разработанности темы исследования, а также ее значимость, сформулированы цели и задачи работы в рамках диссертации.

Литературный обзор диссертации посвящен анализу имеющихся на данный момент синтетических подходов к получению октаэдрических галогенидных кластерных комплексов вольфрама с ядром $\{W_6X_8\}^{4+}$ ($X = Cl, Br, I$), а также их химических свойств. Автором хорошо структурированы разделы, рассматривающие последовательно синтез хлоридных, бромидных и иодидных кластеров. В конце каждого раздела дается обобщение по имеющимся на сегодняшний день литературным данным. находкой автора, на мой взгляд, является представленная в виде рисунка хронология публикаций, посвященных методам формирования октаэдрических ядер вольфрама с хлоридными, бромидными и иодидными μ_3 -лигандами. Такой формат представления данных наглядно иллюстрирует историю развития направления в целом. В ходе анализа литературных данных автором также были отмечены пробелы, имеющиеся на сегодняшний момент, и проведены параллели с ближайшими аналогами - кластерными комплексами молибдена. Такой структурированный и полномасштабный анализ позволил диссертанту выявить и сформулировать актуальную цель исследования, определить задачи диссертационной работы, а также грамотно обосновать используемые для этого методы.

Вторая глава диссертации представляет собой экспериментальную часть, где в общепринятой форме представлены описания всех методов синтеза исходных, промежуточных и целевых соединений, а также методов их характеристики, включающих рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, энергодисперсионный элементный анализ, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, инфракрасную спектроскопию, спектроскопию ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрию, термогравиметрический анализ. Также в экспериментальной части описаны пробоподготовка и детали проведения исследований по изучению оптических (включая эксперименты по фотостабильности и рентген-индуцированной люминесценции), электрохимических и магнитных свойств полученных соединений.

В третьей главе автором представлен анализ полученных результатов. Данная глава также разбита на разделы, в которых последовательно рассматриваются синтез и свойства иодидных и бромидных кластеров, а также отдельно представлены синтез и свойства 23-электронных октаэдрических

кластерных комплексов вольфрама. В обсуждении приведены данные по синтезу соединений и их характеристике набором физико-химических методов анализа, для некоторых соединений представлены результаты рентгеноструктурного анализа с описанием избранных длин связей металл-металл и металл-лиганд. Диссертантом проведен анализ фотофизических свойств полученных соединений, выявлены некоторые закономерности их изменений в зависимости от состава кластерного комплекса, а также проведено сравнение фотоиндуцированной и рентген-индуцированной люминесценции. Также в обсуждении результатов представлен анализ реакции фоторазложения кластеров вольфрама с нитратными апикальными лигандами. Для 23-электронных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама дополнительно описаны магнитные и электрохромные свойства.

Новизна представленной диссертационной работы заключается прежде всего в разработке методов синтеза новых бромидных и иодидных кластерных комплексов вольфрама с различными терминальными лигандами. Более того, предложен новый подход к синтезу исходного соединения $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$, главное достоинство которого заключается в возможности получать кластер из доступных реагентов с выходом около 70% до 5 г одновременно без использования двухзонных печей. Для известных в литературе соединений были проведены дополнительные исследования и заполнены пробелы в характеристике веществ. Для серии соединений $(TBA)_2[W_6X_8Y_6]$ ($X = Br, I; Y = Cl, Br, I$) проанализированы спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{183}W и показано, что изменение внешнего лиганда в ряду Cl, Br, I приводит к смещению сигнала в сильное поле, а в случае внутреннего лиганда - в слабое поле. Автором впервые продемонстрировано, что комплексы вольфрама с нитратными внешними лигандами $(TBA)_2[W_6X_8(NO_3)_6]$ ($X = Br, I$) нестабильны под действием света и претерпевают разложение, в ходе которого происходит окисление вольфрама до W^{+6} и высвобождение галогена в виде аниона X^{3-} . В ходе работы также получены окисленные 23-электронные кластерные комплексы, изучены их оптические и магнитные свойства. На примере обратимого окисления $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ продемонстрированы электрохромные свойства кластерных комплексов.

Теоретическая значимость работы заключается в значительном расширении числа кластерных комплексов с различными терминальными лигандами, получении данных об их строении и кристаллических структурах, стабильности, окислительно-восстановительных и люминесцентных свойствах. Практическая значимость работы непосредственно связана со свойствами изученных кластерных комплексов. В работе показано, что октаэдрические кластерные комплексы вольфрама способны

люминесцировать под действием рентгеновского излучения, что делает их перспективными агентами для глубоинной фотодинамической терапии. Полученные 23-электронные окисленные кластерные комплексы вольфрама, которые стабильны в виде кристаллов в течение длительного времени, проявляют электрохромные свойства, что открывает возможности их применения в создании материалов пригодных в фотовольтаике.

По материалам защищаемой работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и входящих в в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus., а также в 8 тезисов материалов конференций международного и российского уровней.

В целом, диссертационная работа изложена грамотным языком, повествование выглядит логичным и последовательным. В тексте встречается незначительное количество опечаток, которые не влияют существенным образом на впечатление от прочтения и не вносят недопонимания.

Вместе с тем, при прочтении диссертации возник ряд замечаний и вопросов.

1. По оформлению диссертации можно указать на некоторые недочеты: было бы удобнее для восприятия иметь в тексте наглядную схему синтеза всех объектов с введением обозначений для них. Также при представлении фотофизических данных для синтезированных соединений отсутствует однообразие: для ряда соединений присутствуют таблицы, отображающие значения максимумов эмиссии, времен жизни и квантовых выходов, для других они отсутствуют. Также в приведенных таблицах не представлены значения максимумов поглощения с коэффициентами экстинкций.

2. Во введении указано, что на сегодняшний день для кластерных комплексов вольфрама обозначены только общие тенденции зависимости люминесцентных свойств от строения кластерного комплекса. Одной из задач диссертации был анализ новых комплексов с целью возможного выявления этих закономерностей. В связи с этим имеется несколько вопросов по результатам:

А) Для некоторых соединений (комплексы (4), (5), (9)) не представлены спектры люминесценции (дано лишь словесное описание). С чем это связано?

Б) При описании спектров поглощения сказано, что в ВЗМО кластерных комплексов существенный вклад вносят апикальные лиганды, а спектры поглощения, вероятно, являются результатом переноса заряда с лиганда на металл. Такой тип перехода относится ко всем полосам поглощения в спектре или речь идет только о самой длинноволновой полосе?

В) В тексте не приведено описание природы переходов, ответственных за люминесценцию. Совпадает ли она с природой переходов, указанных для спектров поглощения?

Г) При сравнении комплексов молибдена и вольфрама сказано, что поглощение молибденовых кластерных комплексов заметно сдвинуто в красную область, что в свою очередь связано с изменением энергетического зазора. Однако не дано никакого объяснения, почему происходит сближение энергетических уровней.

Д) Спектры люминесценции для соединений (6) и (7) измерены в ацетоне, в то время как спектры поглощения - в ацетонитриле. Спектры для других соединений (и поглощения, и люминесценции) снимались также в ацетонитриле. С чем связан выбор в пользу ацетона для этих двух соединений?

Е) В спектрах поглощения комплексов $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$ наблюдается заметное смещение максимума длинноволновой полосы поглощения $Y = Cl$ (335 нм) < Br (342 нм) < I (352 нм), в то время как спектры люминесценции практически идентичны. С чем это может быть связано?

Ж) Было бы крайне интересно пронаблюдать какие-то закономерности в изменении люминесцентных свойств при варьировании внутренних и внешних лигандов в кластерных комплексах молибдена и вольфрама. Например, в серии $(TBA)_2[M_6Y_{14}]$ ($M = Mo, W; Y = Cl, Br, I$) и изоструктурных комплексах $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$ и $(TBA)_2[W_6Br_8(NO_3)_6]$. При более полном рассмотрении, на мой взгляд, было бы проще сделать заключение о влиянии природы металла и лигандов на люминесцентные свойства, что в дальнейшем позволило бы более обдуманно выбирать состав для получения соединений с заданными свойствами.

З) Проводились ли квантово-химические расчеты для уточнения природы переходов в спектрах поглощения и люминесценции?

3. Важной частью работы является исследование процессов фоторазложения комплексов $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$ и $(TBA)_2[W_6Br_8(NO_3)_6]$. При этом для иодидного комплекса лишь предполагается, что нитратные лиганды выступают в роли окислителя без указания возможного продукта восстановления NO_3^- анионов, а для бромидных предполагается, что они восстанавливаются до азота. Можно ли распространить предложенные процессы на оба комплекса? Также для иодидного комплекса проводится сравнение процесса фоторазложения в присутствии и отсутствии кислорода воздуха, при этом отмечается, что на воздухе процесс идет с образованием I^{3-} аниона. Можно ли уточнить, какова роль кислорода в данном процессе?

4. Известно, что азиды способны вступать в реакции циклоприсоединения с алкинами с образованием триазолов, причем для

координированных азидов зачастую не требуется добавление медного катализатора. Не рассматривали ли Вы возможность взаимодействия кластера с терминальными ацетиленами?

5. При обсуждении спектров ЯМР на ядрах ^{183}W обсуждаются некоторые закономерности по смещению сигнала в зависимости от того, какой галоген выступает в качестве внутреннего или внешнего лиганда, приводится сравнение с расчетными значениями, однако не дается никакой интерпретации наблюдаемых явлений. Есть ли объяснение, почему в случае замены внутренних лигандов в ряду Br-I наблюдается смещение в область слабого поля, в то время как при замене внешнего лиганда в ряду Cl-Br-I наблюдается обратный эффект?

Высказанные замечания и вопросы не затрагивают существа работы и не снижают ее научной и практической ценности.

В целом диссертация Евтушок Д.В. является законченным научным исследованием, выполненным на современном научном уровне. Достоверность представленных результатов не вызывает сомнений, поскольку подтверждается воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных данных, а также широким набором физико-химических методов исследования. В рецензируемой диссертации предложено решение научной задачи, связанной с разработкой высокоэффективных методов синтеза и оптимизацией условий для получения бромидных и иодидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама с различными терминальными лигандами, имеющей большое значение для развития области кластерной химии. Решение данной задачи вносит также существенный вклад в развитие прикладных направлений, связанных с применением октаэдрических кластерных комплексов вольфрама, в частности в медицине в качестве агентов для глубинной фотодинамической терапии.

Автор показал себя сформировавшимся исследователем, способным успешно планировать и выполнять сложные неорганические синтезы, применять современные методы анализа, а также ставить и решать сложные и актуальные научные задачи, осмыслять и обобщать полученные результаты. Основные результаты диссертационной работы отражены в 11 печатных работах, в том числе в 3 научных статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, и соответствующих требованиям ВАК РФ предъявляемым к журналам, в которых должны быть опубликованы основные результаты работ.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов

