

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО  
ДИССЕРТАЦИИ ЕВТУШОК ДАРЬИ ВЛАДИМИРОВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ  
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 01 ноября 2023 года № 25

О присуждении Евтушок Дарье Владимировне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Йодидные и бромидные октаэдрические кластерные комплексы вольфрама: синтез и изучение влияния терминальных лигандов на оптические и окислительно-восстановительные свойства» в виде рукописи по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 21.06.2023 г. (протокол заседания № 16) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Евтушок Дарья Владимировна, 12 декабря 1992 года рождения, в 2015 году с отличием окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 020101 «Химия». В 2022 году окончила аспирантуру ИНХ СО РАН по направлению 04.06.01 «Химические науки». В настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель — доктор химических наук Шестопапов Михаил Александрович, главный научный сотрудник Лаборатории биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

**Луценко Ирина Александровна**, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва, ведущий научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений;

**Шакирова Юлия Равилевна**, кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», доцент Кафедры общей и неорганической химии

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

*Ведущая организация* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск в своем **положительном** отзыве, подписанном директором института доктором физико-математических наук, профессором РАН Фединым Матвеем Владимировичем, подготовленным Снытниковой Ольгой Александровной, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником Лаборатории протеомики и метаболомики, и Фокиным Сергеем Викторовичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником Лаборатории многоспиновых координационных соединений, указала, что диссертационная работа Д.В. Евтушок на тему «Иодидные и бромидные октаэдрические кластерные комплексы вольфрама: синтез и изучение влияния терминальных лигандов на оптические и окислительно-восстановительные свойства», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, является законченным фундаментальным научным исследованием, которое по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Евтушок Дарья Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании ученого совета МТЦ СО РАН (протокол № 11 от 02 октября 2023 г.).

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе 11 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 статьи. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 37 стр. (4.3 печ. л.), личный вклад автора – 2.9 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

*Наиболее значимые работы по теме диссертации:*

1. Evtushok D.V., Melnikov A.R., Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Ryadun A.A., Kuratieva N.V., Kozyr K.V., Obedinskaya N.R., Kretov E.I., Novozhilov I.N., Mironov Y.V., Stass D.V., Efremova O.A., Shestopalov M.A. A comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten cluster complexes // Dalton Trans. – 2017. – V. 46, No. 35. – P. 11738–11747.
2. Petunin A.A., Evtushok D.V., Vorotnikova N.A., Kuratieva N.V., Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A. Hexasubstituted iodide tungsten cluster complexes with azide and isothiocyanate ligands // Eur. J. Inorg. Chem. – 2020. – V. 2020, No. 22. – P. 2177–2181.
3. Evtushok D.V., Sukhikh T.S., Ivanov A.A., Gayfulin Y.M., Eltsov I.V., Stass D.V., Ryadun A.A., Zubareva A.P., Shestopalov M.A. Improved synthesis of (TBA)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>] paving

the way to further study of bromide cluster complexes // Inorg. Chem. – 2023. – V. 62, No. 12. – P. 4934–4946.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **четыре** отзыва. Все отзывы положительные, в трех из них имеются замечания. Отзывы поступили от:

1. **Мусиной Эльвиры Ильгизовны**, доктора химических наук, доцента, ведущего научного сотрудника Лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН ФИЦ КазНЦ РАН, содержит замечания: «1. В постановке цели автор декларирует синтез кластеров вольфрама с различными терминальными лигандами. Следовало бы пояснить, что речь идет о неорганических анионных лигандах (галогенидных, псевдогалогенидных, нитратных и тозилатных). 2. В автореферате можно было бы объединить главы по фоторазложению бромидных и иодидных комплексов с нитратными терминальными лигандами, поскольку оно носит общий характер. Схема реакции стала бы хорошим дополнением к этой части».

2. **Козлова Дениса Владимировича**, доктора химических наук, профессора РАН, заведующего отделом нетрадиционных каталитических процессов Института катализа СО РАН, содержит замечания: «1. Синтезированные автором соединения обозначены цифрами (1), (2) и (3). Однако, в тексте автореферата не удалось найти однозначного соотнесения обозначений с химическими формулами или структурами кластерных соединений. 2. В выводе 7 написано, что «сильное изменение окраски кластерных комплексов при обратимом окислении позволяет рассматривать их в качестве электрохромов». Имеются ли у автора какие-либо основания полагать, что синтезированное соединение может составить альтернативу уже используемым? В чем может быть преимущество?».

3. **Мерещенко Андрея Сергеевича**, доктора химических наук, доцента кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения Санкт-Петербургского государственного университета, содержит замечания и вопросы: «1. В Таблице 1, возможно, для комплекса  $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$  значения  $\tau_{эм}$  в строках «CH<sub>3</sub>CN воздух» и «Порошок» переставлены между собой. Не могла ли в Таблицу 1 вкрасться ошибка, так как представляется, что из-за малых квантовых выходов фотолюминесценции  $\tau_{эм}$  при «CH<sub>3</sub>CN воздух» не было получено, как и для других соединений, и именно в этой строке должен стоять прочерк? 2. В подписях к рисункам не указаны концентрации и длины оптических путей. Это является критичным в случае фотолиза соединения при протекании в растворе реакций с суммарным порядком больше единицы. Также, концентрации не указаны для 1,5-дигидроксиафталина и комплексов при определении наблюдаемой скорости генерации синглетного кислорода на стр. 16, что является критичным. 3. На стр. 10-11 при обсуждении оптических свойства комплексов  $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ ,  $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$ ,  $(TBA)_2[W_6I_8(OTs)_6]$ ,  $[W_6I_8(H_2O)(OH)_4] \cdot 6H_2O$  не приведена длина волны возбуждения. 4. Какая природа полос поглощения и люминесценции исследованных кластерных комплексов вольфрама? Между какими электронными состояниями происходят излучательные переходы? Возможно ли изобразить

диаграмму Яблонского для приведенных систем? 5. Предложенная начальная ступень фотолиза кластерного комплекса  $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$  (в присутствии и отсутствии кислорода), согласно изменениям приведенных спектров поглощения, является реакция высвобождения иодид-аниона при разрушении кластера. В каком состоянии при этом присутствует сам вольфрам: в виде иодидов или нитратов? Каков процент содержания воды в ацетонитриле и какова может быть роль молекул воды в фоторазложении комплекса? 6. В отличие от  $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$  кластерный комплекс  $(TBA)_2[W_6I_8(OTs)_6]$  не подвергается фотолизу ни в аэрированных, ни в деаэрированных растворах, и это объясняется отсутствием окисления возбужденного комплекса нитрат-анионами. До каких форм при этом восстанавливается сам нитрат-анион? Были ли зарегистрированы эти формы, например, с помощью электроспрей масс-спектрометрии (ЭС-МС)? Может ли быть так, что кластерный комплекс  $(TBA)_2[W_6I_8(OTs)_6]$  не фотолизуется, потому что тозилат-анионы, благодаря наличию ароматического системы бензойного кольца, создают как бы «оболочку» вокруг кластерного ядра и стерические затруднения, не подпуская к нему молекулы воды или кислорода?».

**4. Виноградова Андрея Сергеевича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории галоидных соединений Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, отзыв не содержит замечаний.

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Евтушок Дарьи Владимировны **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор *ведущей организации* обосновывается ее лидирующей позицией в области синтеза координационных соединений различного строения и изучения их магнитных свойств. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н. Луценко Ирины Александровны* обусловлен ее высокой квалификацией в области координационной химии, опыта в получении комплексов переходных металлов и изучении их свойств. Выбор в качестве *официального оппонента к.х.н. Шакировой Юлии Равиленовны* обосновывается ее высокой квалификацией в области изучения люминесцентных свойств координационных соединений.

**Диссертационный совет отмечает**, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработаны** и оптимизированы методы синтеза новых октаэдрических кластерных комплексов вольфрама с галогенидными, псевдогалогенидными, нитратными и тозилатными лигандами;

**изучены** люминесцентные, окислительно-восстановительные и магнитные свойства полученных кластерных комплексов;

**показано**, что бромидные и иодидные кластерные комплексы вольфрама люминесцируют под действием рентгеновского излучения, при этом интенсивность рентген-индуцированной люминесценции прямо пропорциональна значению квантового выхода фотолюминесценции и коэффициенту ослабления рентгеновского излучения;

*продемонстрировано*, что, в отличие от комплексов молибдена, комплексы вольфрама с нитратными терминальными лигандами разрушаются при облучении УФ и синим светом; *установлено*, что для галогенных кластерных комплексов изменение терминальных лигандов в ряду Cl, Br, I приводит к смещению сигналов в ЯМР спектрах на ядрах  $^{183}\text{W}$  в область сильного поля, тогда как для  $\mu_3$ -мостиковых лигандов наблюдается обратная зависимость.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

*получены* фундаментальные данные о кристаллических структурах и фотофизических свойствах новых октаэдрических кластерных комплексах вольфрама с различными терминальными лигандами;

*установлено* влияние терминальных лигандов на люминесцентные и окислительно-восстановительные свойства кластерных комплексов.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики**

подтверждается тем, что:

*разработаны* удобные методы синтеза кластерных комплексов вольфрама, которые могут быть использованы для создания люминесцентных и электрохимически активных материалов; разработан препаративный метод синтеза комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ , что позволило изучить реакционную способность бромидных кластерных комплексов вольфрама;

*продемонстрирована* способность октаэдрических кластерных комплексов вольфрама люминесцировать под действием рентгеновского излучения, что позволяет рассматривать их в качестве агентов для глубоинной фотодинамической терапии;

*показано* наличие электрохромных свойств у кластерных комплексов вольфрама.

**Оценка достоверности результатов исследования** выявила высокий экспериментальный уровень работы. Воспроизводимость полученных результатов и согласованность данных различных физико-химических методов исследования подтверждают достоверность результатов. Публикации в рецензируемых международных журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании научным сообществом.

**Личный вклад соискателя** заключается в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных, выполнении экспериментальных исследований и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Лично соискателем были выполнены синтезы всех указанных в экспериментальной части соединений. Измерение люминесцентных свойств и их интерпретация проводились совместно с к.ф.-м.н. Рядуном А.А.; ЯМР спектры обсуждались совместно с к.х.н. Ельцовым И.В. Данные по рентген-индуцированной люминесценции предоставил к.ф.-м.н. Стась Д.В., совместно с которым проведена их интерпретация. Обсуждение результатов и анализ данных по квантово-химическим расчетам был выполнен совместно с к.х.н. Гайфулиным Я.М. Данные по ЭС-МС спектроскопии предоставил к.ф.-м.н. Яньшолле В.В., анализ данных проводился диссертантом самостоятельно. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в докладе не отражено сравнение эффективности рентген-индуцированной люминесценции с известными рентгенолюминофорами; необходимо пояснить взаимосвязь коэффициента поглощения рентгеновского излучения и параметра эффективности рентген-индуцированной люминесценции  $\chi$ .

Соискатель Евтушок Д.В. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснила, что сравнение рентген-индуцированной люминесценции со стандартами, например, с германатом висмута (BGO), не проводилось, сравнивались только кластерные комплексы между собой; для эффективной конверсии рентгеновского излучения в люминесценцию необходимо, чтобы эффективно проходили следующие процессы: поглощение излучения, передача энергии к эмиссионным центрам, излучение, поэтому с ростом поглощения интенсивность излучения также увеличивается.

На заседании 1 ноября 2023 г., протокол № 25, диссертационный совет принял решение: за проведенное систематическое исследование, посвященное разработке подходов к синтезу и исследованию октаэдрических кластерных комплексов вольфрама с различными терминальными лигандами, являющееся важной научной задачей и вносящее существенный вклад в область координационной и кластерной химии, результаты которого могут быть использованы для создания новых материалов с заданными фотофизическими и электрохимическими свойствами, присудить Евтушок Дарье Владимировне ученую степень кандидата химических наук.


При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 (двадцати трех) человек, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 23 (двадцать три), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Заместитель председателя диссертационного совета  
д.х.н., профессор



Коренев Сергей Васильевич

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.х.н., доцент



Потапов Андрей Сергеевич

1 ноября 2023 г.

