

## УТВЕРЖДАЮ

Исполняющий обязанности директора  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева Сибирского отделения  
Российской академии наук  
д.х.н., профессор РАН \_\_\_\_\_ К. А. Брылев  
« 29 » 05 2026 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Петунина Антона Алексеевича на тему «Октаэдрические иодидные кластерные комплексы (Mo, W) с DMSO и фотокаталитическая активность их солей с анионом  $[W_6O_{19}]^{2-}$ » на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в Лаборатории биоактивных неорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с сентября 2020 г. по май 2024 г. Петунин Антон Алексеевич обучался в очной аспирантуре ИНХ СО РАН, с ноября 2020 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН. В 2020 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.04.01 «Химия».

Свидетельство об окончании очной аспирантуры выдано ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН 28 июня 2024 года.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН, заведующий Лаборатории биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН Шестопапов Михаил Александрович.

**На семинаре отдела присутствовали:** 44 сотрудника отдела, в том числе 13 докторов наук (д.х.н. Артемьев А.В., д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Костин Г.А., д.х.н. Миронов Ю.В., д.х.н., доцент Потапов А.С., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н. Гущин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н., профессор РАН Шестопапов М.А., д.х.н., академик РАН Федин В.П.) и 24 кандидата наук (к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Бардин В.А., к.х.н. Виноградова К.А., к.х.н. Воробьева С.Н., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Вегнер М.В., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Гайфулин Я.М., к.х.н. Давыдова М.П., к.х.н. Завахина М.С., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Коренев В.С., к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Михайлов М.А., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Пушкиревский Н.А., к.х.н. Пылова Е.К., к.х.н. Поповецкий П.С., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Савина Ю.В., к.х.н. Шамшуринов М.В., к.х.н. Самсоненко Д.Г., к.х.н. Филатов Е.Ю.).

**Слушали:** доклад соискателя Петунина Антона Алексеевича по диссертационной работе «Октаэдрические иодидные кластерные комплексы (Mo, W) с DMSO и фотокаталитическая активность их солей с анионом  $[W_6O_{19}]^{2-}$ ».

Рецензент – доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИХХ СО РАН Миронов Юрий Владимирович.

**Вопросы задавали:** д.х.н., академик РАН Федин В.П. (Какие имеются общие закономерности в протекании реакции с комплексами Mo и W? Отличается ли скорость замещения? Пытались подобрать условия, чтобы получить промежуточные соединения с лигандом  $I_3^-$ ? То есть эта форма существует в растворе, а при выделении разрушается? Можно сравнить фотокаталитическую активность ваших соединений с другими кластерными комплексами или известными катализаторами? Какие количества катализаторов вы берёте? Делали РФА после фотокатализа?); д.х.н., профессор РАН Брылёв К.А. (Что такое «ампульный метод» и зачем его использовали в вашей работе? Что имеется ввиду под «изменением электроотрицательности в процессе замещения»? Не оставляли ли гибридные соли в воде на длительное время для подтверждения стабильности?); д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н. (Вы проверяли в аналогичных реакция фоторазложения сам полиоксовольфрамат? Может есть литературные данные? Какой вклад катионной части в процесс фоторазложения?); д.х.н., профессор Лавренова Л.Г. (Вы учитываете, что при добавлении иода могут образовываться не только  $I_3^-$ , но и более длинные цепочки? Зачем используете в названии слово «DMSO-лиганды»?); д.х.н., доцент Костин Г.А. (На спектрах сигналы «1» и «2» это моно- и ди-замещённые комплексы? Почему дублирующие сигналы появляются даже без добавления иода? Почему бы не связывать  $\Gamma$  стехиометрией серебра? Растворимы ли гибридные соли в органических растворителях? Вы уверены, что вы наблюдаете тушение люминесценции а не образование коллоида, который просто не видите? Зачем при фотокатализе нужна стадия сорбции? Каким образом аргон является ловушкой для супероксид-радикалов?); д.х.н. Артемьев А.В. (Рассматривали образование в данной системе комплексов иода с молекулами DMSO? Может дублирующие сигналы обусловлены такими равновесиями? Насколько быстро идёт обмен DMSO на DMSO-d6? Корректно ли тогда использовать DMSO-d6 при изучении такой системы? Чем руководствовались при выборе фоторазложения родамина Б в качестве модельной реакции? Что за триплетный уровень на диаграмме молекулярных орбиталей?); д.х.н. Гушин А.Л. (Вы разработали оптимальные условия для выделения каждого из приведенных изомеров? Пробовали применять колоночную хроматографию? При записи ЯМР-спектров конкретного изомера не наблюдали превращений в какие-либо другие изомеры? При изучении процесса замещения вы использовали только ЯМР-спектроскопию? Исследовали зависимость состава смеси от температуры, при которой записывались ЯМР-спектры? Какое должно быть расстояние I-I, чтобы это был сильный контакт?); д.х.н., доцент Потапов А.С. (Как можно сравнивать энергию молекулярной орбитали и триплетное состояние? Что было источником белого света? Вы показывали, что при использовании ультрафиолетового фильтра у вас сохраняется фотокаталитическая активность?); д.х.н. Конченко С.Н. (Какая реакция катализируется?); д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н. (С чем связано повышение гидролитической стабильности кластерного комплекса в составе гибридной соли? Есть ли какой-то химический механизм, который повышает устойчивость DMSO лигандов к замещению на  $H_2O$  в присутствии полиоксовольфрамата?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Октаэдрические иодидные кластерные комплексы (Mo, W) с DMSO и фотокаталитическая активность их солей с анионом  $[W_6O_{19}]^{2-}$ » принято следующее заключение:

Диссертационная работа Петунина Антона Алексеевича выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИХХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», номер гос. регистрации: 0300-2014-0010. Кроме того, работа была выполнена в рамках проекта РФФ (№22-73-10174).

**Личный вклад автора.** Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Диссертантом был лично проведен анализ литературных данных по теме работы, были лично выполнены синтезы всех перечисленных в работе соединений, проведена обработка данных оптических и физико-химических характеристик образцов, а также выполнены эксперименты по фотокатализу. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

**Актуальность темы исследования.** Октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама с общей формулой  $[\{M_6I_8\}L_6]$  ( $L$  – терминальный лиганд) активно изучаются на протяжении многих лет и до сих пор остаются одним из наиболее интересных объектов исследования в области кластерной химии. Набор уникальных свойств, таких как высокая рентгеноконтрастность, широкая полоса поглощения, яркая люминесценция в красной и ближней инфракрасной (ИК) области, способность фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода, а также безграничные возможности для дальнейшей модификации, позволяет в перспективе найти применение в различных областях. Например, в области биомедицины кластерные комплексы могут быть перспективны в качестве основы для создания рентгеноконтрастных препаратов, агентов для биовизуализации клеток и тканей, антибактериальных покрытий, лаков и красок, и препаратов для фотодинамической терапии (ФДТ). Одним из наиболее перспективных направлений исследования является фотокатализ, для которого большую роль играют выдающиеся оптические свойства кластерных комплексов, в частности их широкая полоса поглощения. Вместе с тем, данные соединения могут найти применение в фотовольтаике, фотоэлектрохимии и многих других областях.

Помимо прикладных исследований, большое внимание уделяется и фундаментальным задачам, а именно определению влияния лигандного окружения, состава ядра и набора противоионов на проявляемые оптические (в частности, люминесцентные) свойства. Понимание таких аспектов поможет в будущем синтезировать соединения с характеристиками, требуемыми для конкретных применений. Кроме того, важен вклад в развитие новых синтетических подходов, что позволит ещё больше разнообразить химию кластерных комплексов молибдена и вольфрама.

**Научная новизна.** В настоящей диссертационной работе проведено комплексное исследование взаимодействия иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с диметилсульфоксидом (DMSO). С использованием  $^1H$ -ЯМР спектроскопии изучено взаимодействие  $(Bu_4N)_2[M_6I_{14}]$  ( $M = Mo, W$ ) с DMSO в различных условиях. Установлено, что соотношение продуктов замещения для комплексов молибдена зависит от исходной концентрации прекурсора, тогда как для вольфрамовых комплексов ключевыми факторами являются температура и время выдержки. Оптимизированы условия получения гетеролептических соединений  $(Bu_4N)[\{M_6I_8\}(DMSO)_5]$  и *цис*- $[\{M_6I_8\}(DMSO)_2]_4$  ( $M = Mo, W$ ), охарактеризованных различными физико-химическими методами, в том числе, методом рентгеноструктурного анализа. Показано смещение равновесия реакции замещения терминальных лигандов в сторону образования более замещённых продуктов реакции за счёт добавления молекулярного йода, который участвует в связывании выделяющихся анионов  $I^-$ .

Разработан метод синтеза гомолептических катионных комплексов  $[\{M_6I_8\}(DMSO)_6](I_3)_4$  ( $M = Mo, W$ ), обладающих интенсивным поглощением в области до 800 нм за счёт наличия трииодидных противоионов. Новый подход позволил избежать использования дорогостоящих солей серебра, ранее необходимых для синтеза аналогичных соединений.

На основе гомолептических комплексов получены гибридные соли  $[\{M_6I_8\}(DMSO)_6][W_6O_{19}]_2$  ( $M = Mo, W$ ), в которых полиоксовольфрамат типа Линдквист используется для стабилизации кластерного комплекса. Исследования показали их высокую фотокаталитическую активность и стабильность в реакции разложения Родамина Б.

Результаты расчётов по теории функционала плотности (DFT) подтвердили возможность переноса электронов между кластерным комплексом и полиоксвольфрамом, что согласуется с экспериментальными спектроскопическими данными. Также установлено, что основными активными частицами, участвующими в процессе фотокатализа, являются  $O_2^{\cdot-}$  и  $H^+$ .

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В рамках данной работы расширено число октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама: получено 4 новых гетеролептических и 2 новых гомолептических кластерных комплексов. Разработан новый подход к проведению замещения терминальных иодидных лигандов. Показана стабилизация катионных кластерных комплексов за счёт получения гибридных солей с полиоксвольфраматами типа Линдквист. Проведено исследование влияния лигандного окружения и набора противоионов на поглощение и люминесцентные свойства кластерных комплексов. Для гибридных солей, показавших высокую гидролитическую стабильность и выдающиеся фотофизические характеристики, были исследованы фотокаталитические свойства в реакции разложения Родамина Б.

Результаты данной работы вносят вклад как в фундаментальное изучение октаэдрических кластерных комплексов молибдена и вольфрама, так и демонстрируют их возможное практическое применение в роли фотокатализаторов.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методология исследования включает в себя изучение взаимодействия исходных кластерных комплексов с диметилсульфоксидом в различных условиях, разработку метода синтеза различных продуктов замещения, а также получение на их основе гибридных солей с полиоксвольфрамом типа Линдквист. Целевые продукты реакций были выделены в виде индивидуальных соединений, для которых были получены монокристаллы, изучен состав, строение и физико-химические свойства. Характеризация соединений проводилась на современном оборудовании при использовании общепризнанных методов, таких как энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС), CHNS анализ, рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгенофазовый анализ (РФА), термогравиметрический анализ (ТГА), ИК-спектроскопия,  $^1H$ -ЯМР спектроскопия. Для изучения оптических свойств комплексов регистрировали спектры люминесценции, спектры электронного поглощения (ЭСП) в растворе и твёрдом теле. Для определения ширины запрещенной зоны были записаны спектры оптического диффузного отражения, преобразованные в спектры поглощения в представлении Кубелки–Мунка.

Реакции фотокаталитического разложения родамина Б проводили в присутствии гибридных солей под действием УФ-облучения ( $\lambda = 365 \pm 5$  нм,  $\sim 13$  мВт $\times$ см $^{-2}$ ), а также белого света ( $\lambda = 400$ – $800$  нм,  $\sim 40$  мВт $\times$ см $^{-2}$ ). Для оценки концентрации красителя регистрировали электронные спектры поглощения аликвот. Влияние активных частиц, участвующих в фотокаталитическом процессе, оценивалось путем проведения аналогичных экспериментов с белым светом в присутствии молекул-ловушек:  $Na_2C_2O_4$  ( $h^+$ ),  $K_2Cr_2O_7$  ( $e^-$ ), этиленгликоль ( $OH^{\cdot}$ ), аргонирование ( $O_2^{\cdot-}$ ).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- Методы синтеза 8 новых октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, охарактеризованных с помощью рентгеноструктурного анализа;
- Результаты исследования всех полученных соединений с помощью различных аналитических и спектроскопических методов анализа (РСА, РФА, ИК-спектроскопия, элементный анализ и др.);
- Результаты изучения оптического поглощения, люминесцентных свойств и определения фотофизических показателей для полученных образцов;
- Результаты исследования фотокаталитических свойств гибридных солей с полиоксвольфрамом типа Линдквист.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных с данными других исследований. Корректность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью. Признание результатов работы мировым научным сообществом подтверждается наличием публикаций по результатам выполненной работы в рецензируемых журналах различного уровня и высокой оценкой на российских и международных конференциях: Международный симпозиум «Нековалентные взаимодействия в синтезе, катализе и кристаллохимическом дизайне» NCI-2024 (Новосибирск, 2024), Всероссийская научная конференция «Николаевские чтения 2025» (Новосибирск, 2025).

**Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия.** Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

#### **Полнота опубликования результатов**

По теме работы опубликовано 3 статьи в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 2 докладов.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях в рецензируемых изданиях:**

1. **Petunin A.A.**, Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A. Iodine-mediated substitution of terminal ligands in  $[\{M_6I_8\}I_6]^{2-}$  (M = Mo, W) by DMSO // Inorg. Chim. Acta. – 2024. – V. 569. – 122123;

2. **Petunin A.A.**, Tomilenko A. V., Evtushok D. V., Ivanov A.A., Ryadun A.A., Sukhikh T.S., Asanov I.P., Shestopalov M.A., Vorotnikov Y.A. Unity of opposites: stabilization of cationic  $M_6$  metal cluster and anionic Lindqvist-type polyoxotungstate in hybrid salts and synergism in photodegradation of organic pollutants // J. Mater. Chem. A. – 2025. – V. 13. – № 20. – P. 15088–15100;

3. **Anton A. Petunin**, Darya V. Evtushok, Margarita V. Vegner, Alexey S. Berezin, Taisiya S. Sukhikh, Iia V. Eltsov, Michael A. Shestopalov, Yuri A. Vorotnikov. Iodide-to-DMSO Substitution in  $[\{M_6I_8\}I_6]$  (M = Mo, W) Clusters: NMR-Resolved Isomeric Pathway and Isolation of Early Adducts // J. Mol. Struct. – 2026. – V. 1370. – 146446.

#### **Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:**

1. **Petunin A.**, Interaction of iodide cluster complexes  $[\{M_6I_8\}I_6]^{2-}$  (M = Mo, W) with dimethyl sulfoxide // III Международный симпозиум «Нековалентные взаимодействия в синтезе, катализе и кристаллохимическом дизайне», 19-25 августа 2024, Новосибирск;

2. **Петунин А.А.**, Воротников Ю.А., Шестопалов М.А. Гибридные соли на основе катионных  $M_6$  кластерных комплексов (M = Mo, W) и анионного полиоксовольфрамата типа Линдквист. Синтез и фотокаталитическая активность // «Николаевские чтения 2025», 20-23 августа 2025, Новосибирск.

**Ценность научных работ соискателя ученой степени** заключается в том, что в них представлены результаты комплексного исследования взаимодействия октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с диметилсульфоксидом с последующим выделением и характеристикой новых гетеролептических  $(Bu_4N)[\{M_6I_8\}(DMSO)I_5]$  и *цис*- $[\{M_6I_8\}(DMSO)_2I_4]$  (M = Mo, W) и гомолептических

$[\{M_6I_8\}(DMSO)_6](I_3)_4$  ( $M = Mo, W$ ) продуктов замещения. Помимо этого предложен метод стабилизации кластерных комплексов за счёт связывания с полиоксвольфрамом типа Линдквист в гибридные соли  $[\{M_6I_8\}(DMSO)_6][W_6O_{19}]_2$  ( $M = Mo, W$ ), для которых проводилось исследование гидролитической стабильности и фотокаталитической активности в модельной реакции разложения Родамина Б.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Петунина А.А. Опубликованные работы полно отражают содержание диссертационной работы.

#### **Решение о рекомендации работы к защите**

Автор диссертации Петунин Антон Алексеевич является сложившимся исследователем, владеет навыками экспериментальной работы и хорошо ориентируется в научной литературе в области диссертационной работы. Петунин Антон Алексеевич способен к критическому анализу, самостоятельному формулированию задач исследования и нахождению путей их решения. Петунина А.А. характеризует высокая работоспособность, ответственность и дисциплинированность. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Петуниным А.А., не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

**В обсуждении работы выступили:** научный руководитель д.х.н., профессор РАН Шестопапов М.А., рецензент д.х.н. Миронов Ю.В., д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н., академик РАН Федин В.П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Петунина Антона Алексеевича является важным исследованием, выполненным на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. В данной работе получены новые октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама с диметилсульфоксидом, изучены их оптические свойства, а также разработаны фотокатализаторы на их основе. Соискатель принимал участие в постановке цели и задач исследования, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Диссертантом был лично проведен анализ литературных данных по теме работы, были лично выполнены синтезы всех перечисленных в работе соединений, проведена обработка данных оптических и физико-химических характеристик образцов, а также выполнены эксперименты по фотокатализу. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ. Диссертация содержит достаточный объём материала и посвящена получению новых октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с диметилсульфоксидом, изучению их строения, оптических и люминесцентных свойств, а также демонстрирует перспективность их применение в области фотокатализа.

В качестве замечаний высказаны пожелания скорректировать текст доклада, выводы, исключить использование некорректных терминов, провести дополнительный эксперимент для подтверждения вклада катионной части гибридных солей в процесс фотокатализа, а также сравнить активность полученных катализаторов с описанными в литературе.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

**ПОСТАНОВИЛИ:** диссертация «Октаэдрические иодидные кластерные комплексы (Mo, W) с DMSO и фотокаталитическая активность их солей с анионом  $[W_6O_{19}]^{2-}$ » ПЕТУНИНА АНТОНА АЛЕКСЕЕВИЧА рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 44 человека. Результаты голосования «за» – 41 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – 3 (три), протокол № 339 от 3 апреля 2026 г.

Председатель семинара  
зав. отделом химии координационных, кластерных  
и супрамолекулярных соединений  
академик РАН, д.х.н.



Владимир Петрович Федин

Секретарь семинара  
с.н.с. лаборатории химии комплексных  
соединений  
к.х.н.



Евгения Васильевна Макотченко