

УТВЕРЖДАЮ

Директор 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

« 19 » мая 2023 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семинара отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Улантикова Антона Александровича на тему «Октаэдрические кластерные комплексы рения с лигандами пиридинового ряда: синтез, электрохимические и спектроскопические свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов 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 августа 2019 г. по настоящее время Улантиков Антон Александрович обучается в очной аспирантуре и работает младшим научным сотрудником в лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН. В 2019 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов и периоде обучения выдана 01 марта 2023 г. в ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН на основании подлинных протоколов кандидатских экзаменов, хранящихся в архиве института.

Научный руководитель – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНХ СО РАН Гайфулин Яков Максумович.

На семинаре отдела присутствовали: 50 сотрудников отдела, в том числе 8 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Миронов Ю.В., д.х.н. Потапов А.С., д.ф.-м.н. Надолинный В.А., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.), 3 доктора наук (д.х.н. Гуцин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 24 кандидата наук (к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Артемкина С.Б., к.ф.-м.н. Березин А.С., к.х.н. Васильченко Д.Б., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Воротников Ю.А., к.х.н. Воробьева С.Н., к.х.н. Гайфулин Я.М., к.х.н. Давыдова

М.П., к.х.н. Демаков П.А., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Кокина Т.Е., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Кальный Д.Б., к.х.н. Коренев В.С., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Савков Б.Ю., к.х.н. Самсоненко Д.Г., к.х.н. Садыков Е.Х., к.х.н. Поповецкий П.С.).

Слушали: доклад соискателя Улантикова Антона Александровича по диссертационной работе «Октаэдрические кластерные комплексы рения с лигандами пиридинового ряда: синтез, электрохимические и спектроскопические свойства».

Рецензент – д.х.н., Гушин Артем Леонидович (ИНХ СО РАН).

Вопросы задавали: д.х.н. **Федин В.П.** (Что вы подразумеваете под желаемыми фотофизическими характеристиками? Что такое яркая люминесценция?); д.х.н. **Соколов М.Н.** (Почему не приведены таблицы с данными электрохимических исследований? Какие значения потенциалов процессов восстановления кластеров, представленных на слайде?); к.х.н. **Кальный Д.Б.** (Какая схема электрохимической ячейки была использована? Чему равна площадь рабочего электрода? Что такое параметр Левера? Какие концентрации кластерных комплексов в электрохимических экспериментах? Почему вы сравниваете значения потенциалов именно первых процессов восстановления? Какая скорость развертки использовалась при регистрации вольтамперограмм?); к.ф.-м.н. **Березин А.С.** (Почему вы используете именно модель построения Тауца для определения энергетических щелей? Почему используется именно этот коэффициент (квадратный корень) в модели? Можно ли соотносить результаты, полученные для твердотельных образцов и образцов в растворе? Стабилен ли ДМСО в электрохимических экспериментах?); к.х.н. **Демаков П.А.** (Сколько электронов способны принимать ваши кластеры при восстановлении? Можно ли объяснить природу влияния лиганда на значение потенциалов протекания процессов окисления ваших кластеров?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Октаэдрические кластерные комплексы рения с лигандами пиридинового ряда: синтез, электрохимические и спектроскопические свойства» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Улантикова А.А. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2019 по 2023 гг.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ 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» и поддержана грантами Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ 20-33-70112 и РФФИ 18-29-04007) и Российского Научного Фонда (РНФ 19-73-21196 и РНФ 22-73-10181).

Личный вклад автора. Диссертантом самостоятельно проводились все синтезы, указанные в экспериментальной части, а также все электрохимические исследования. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных физико-химическими методами, использованными в работе, а также в анализе электронной структуры соединений. Разработка плана исследования, обсуждение

результатов и подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с соавторами и научным руководителем.

Актуальность темы исследования. Октаэдрические кластерные комплексы рения $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]^n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) являются объектом неугасаемого интереса исследователей на протяжении вот уже нескольких десятилетий, поскольку обладают рядом перспективных функциональных свойств, таких как яркая флуоресценция в красной области спектра, способность генерировать синглетный кислород и рентгеноконтрастность. На основе этих свойств в последнее десятилетие было получено множество функциональных материалов, включающих люминесцентные наночастицы, препараты для биовизуализации и фотодинамической терапии и жидкие кристаллы. Важной особенностью кластеров рения является способность к обратимому окислению кластерного ядра. При окислении происходит изменение заряда, спектроскопических свойств и магнитного момента кластерных комплексов, однако геометрия ядра не претерпевает значительных изменений, что позволяет обратимо «переключать» эти свойства при помощи приложенного потенциала. В сочетании с высокой химической и термической стабильностью это позволяет использовать кластеры рения в качестве катализаторов и сенсорных материалов.

Было показано, что потенциал окисления кластеров существенно зависит от типа внутренних лигандов Q и апикальных лигандов L , что позволяет получать соединения с требуемым значением потенциала с помощью варьирования лигандного окружения. В то же время, восстановление кластеров на основе ядер $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ в случае неорганических лигандов L необратимо и приводит к их разрушению. Координация редокс активных (в данном случае – способных к обратимым окислительно-восстановительным процессам) органических молекул, в частности, соединений пиридинового ряда, делает октаэдрические кластеры способными не только к одноэлектронному окислению кластерного ядра, но и к лиганд-центрированным процессам восстановления. Это направление исследований изучено слабо и представляет большой интерес, поскольку кластеры, способные к многоэлектронным восстановительным процессам, могут быть использованы в качестве катализаторов, магнитных меток и электронных резервуаров. После координации к кластерному ядру значения потенциалов восстановления органических лигандов смещаются в анодную область в сравнении с потенциалами свободных молекул в растворе из-за высокой Льюисовской кислотности ядер $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$, что делает лиганды способными к восстановлению при меньших значениях потенциала. За прошедшие два десятилетия было накоплено некоторое количество экспериментальных данных об электрохимическом поведении кластеров рения с органическими лигандами, что позволило выявить закономерности между различными параметрами органической молекулы, такими как значение pK_a или параметром Лёвера лигандов, и значениями потенциалов протекания процессов окисления кластера. Однако следует отметить, что на сегодняшний день не обнаружено никаких корреляций, строго описывающих смещение потенциала восстановления органической молекулы при координации к кластерному ядру.

Таким образом, получение новых октаэдрических кластерных комплексов рения с редокс активными лигандами, изучение их электрохимического поведения и всестороннее исследование их свойств остаётся важной фундаментальной задачей, решение которой приведёт к принципиально новым возможностям в сфере дизайна новых функциональных материалов на основе кластеров рения.

Научная новизна. Данное исследование направлено на развитие синтетических подходов и получение семейства новых октаэдрических кластерных комплексов рения, координированных органическими лигандами пиридинового ряда, а также изучение их строения, электрохимических и спектроскопических свойств. В рамках работы было синтезировано и исследовано 22 новых соединения, строение 12 из которых установлено методом рентгеноструктурного анализа. Впервые показана возможность ступенчатого термически контролируемого замещения цианидных лигандов у октаэдрических кластерных комплексов рения на органическую молекулу.

Изучены электрохимические свойства в растворах для 16 новых растворимых кластеров. Для одного из полученных нерастворимых соединений записана твердотельная ЦВА с использованием пастового электрода. Показано, что в случае тетразамещённых кластеров значения потенциалов первых процессов восстановления свободной органической молекулы всегда претерпевают анодный сдвиг при координации к кластерному ядру $\{Re_6Q_8\}^{2+}$. Величина анодного сдвига в основном определяется природой органического лиганда, и в меньшей степени – типом внутренних халькогенидных или внешних галогенидных лигандов кластерного комплекса. Такое поведение в корне отличается от поведения процесса окисления кластерного ядра, потенциал которого в значительной степени определяется типом внутреннего лигандного окружения металлоцентра. На основе полученных экспериментальных данных и их сопоставления с результатами квантово-химических расчетов показана возможность контролируемой независимой настройки положения ВЗМО и НСМО в зависимости от числа и типа органических лигандов.

Записаны спектры люминесценции и определены фотофизические характеристики для ранее неисследованных 22 халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения (данные в твердом теле получены для всех 22 комплексов, в растворе для 4 из них).

Практическая значимость. В ходе работы разработаны методы получения молекулярных октаэдрических кластерных комплексов рения, содержащих четыре органических лиганда пиридинового ряда и два неорганических лиганда в транс-положении. Все соединения были получены с высокими выходами и чистотой, достаточной для проведения высокочувствительных электрохимических исследований. Данные подходы к получению данного типа соединений могут быть распространены на получение широкого ряда комплексов с различными органическими лигандами.

Новые соединения были изучены широким набором физико-химических методов, а их электронная структура определена с помощью квантово-химических расчетов. Это позволило сопоставить и систематизировать закономерности в изменении свойств кластеров, наблюдаемые для соединений с различным числом и типом апикальных редокс активных лигандов, дополнив имеющиеся наблюдения. Выявленные закономерности могут быть использованы для целенаправленного получения кластерных комплексов рения с желаемыми характеристиками электронной структуры, такими, как ширина запрещенной зоны и потенциал окислительных и восстановительных переходов.

Было проведено систематическое изучение электрохимических свойств полученных соединений. Обнаружено, что все они проявляют способность к обратимому многоэлектронному восстановлению, что открывает перспективы для изучения функциональных свойств подобных соединений в таких областях, как катализ, магнетохимия и химические источники тока.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология и методы работы включают в себя:

- получение и выделение новых октаэдрических кластерных комплексов рения, координированных четырьмя органическими лигандами пиридинового ряда,
- выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа,
- приготовление образцов для аналитических исследований, а также изучение их окислительно-восстановительных и спектроскопических свойств.

Положения, выносимые на защиту:

- оптимизированные методики синтеза новых октаэдрических кластерных комплексов рения *транс*-[Re₆Q₈L₄X₂], где Q = S или Se, X = Cl⁻, Br⁻ или CN⁻, L = редокс активный апикальный лиганд пиридинового ряда;
- строение и геометрические характеристики полученных соединений;
- данные об электрохимических и спектроскопических свойствах полученных соединений;
- результаты исследования электронного строения ключевых соединений.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов друг с другом, а также с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их публикация в высокорейтинговых рецензируемых международных журналах.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует направлениям исследований 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. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Полнота опубликования результатов

По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей, из них 1 статья в российском журнале и 4 в международных. По теме работы в материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 7 докладов. Все издания индексируются информационно-библиографическими базами данных Web of Science, Scopus и входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований.

Ценность научных работ соискателя ученой степени подтверждается статьями, опубликованными в рецензируемых научных журналах, которые входят в международные базы цитирования Web of Science:

1. Ulantikov A. A., Gayfulin Y. M., Ivanov A. A., Sukhikh T. S., Ryzhikov M. R., Brylev K. A., Smolentsev A. I., Mironov Y. V. Soluble Molecular Rhenium Cluster Complexes Exhibiting Multistage Terminal Ligands Reduction //Inorganic Chemistry. – 2020. – Т. 59. – С. 6460-6470.
2. Улантиков А. А., Гайфулин Я. М., Сухих Т. С., Рядун А. А., Рыжиков М. Р., Миронов Ю. В. Синтез, строение и физико-химические свойства молекулярных

- кластерных комплексов рения с терминальными лигандами-молекулами 4-фенилпиридина //Журнал структурной химии. – 2021. – Т. 62. – №. 7. – С. 1086-1097.
3. Ulantikov A. A., Sukhikh T. S., Gribov E. N., Maltseva N. V., Brylev K. A., Mironov Y. V., Gayfulin Y. M. Thermally Controlled Synthesis of Octahedral Rhenium Clusters with 4,4'-Bipyridine and CN⁻ Apical Ligands //Symmetry. – 2021. – Т. 13. – №. 11. – С. 2187.
 4. Ulantikov A. A., Brylev K. A., Sukhikh T. S., Mironov Y. V., Muravieva V. K., Gayfulin Y. M. Octahedral Rhenium Cluster Complexes with 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene and 1,3-Bis(4-pyridyl)propane as Apical Ligands //Molecules. – 2022. – Т. 27. – №. 22. – С. 7874.
 5. Ryzhikov M. R., Gayfulin Y. M., Ulantikov A. A., Arentov D. O., Kozlova S. G., Mironov Y. V. Evolution of the Electronic Structure of the trans-[Re₆S₈bipy₄Cl₂] Octahedral Rhenium Cluster during Reduction //Molecules. – 2023. – Т. 28. – №. 9. – С. 3658.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Улантиков А.А. Синтез, строение и электрохимические свойства кластерных комплексов [Re₆Q₈Hal₂(4,4'-bpy)₄]. // Международная научная студенческая конференция. 14-19 апреля 2019 г. – Новосибирск, 2019. С. 132.
2. Улантиков А. А., Гайфулин Я. М., Смоленцев А. И., Миронов Ю. В.. Синтез, строение и электрохимические свойства октаэдрических кластеров рения с терминальными бипиридиновыми лигандами. // V Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019. 30 сентября – 4 октября 2019 г. – Новосибирск, 2019. С. 73
3. Улантиков А.А., Гайфулин Я.М., Сухих Т.С., Миронов Ю.В. Дизайн электрохимически активных октаэдрических кластерных комплексов рения. // 13-й симпозиум с международным участием ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. 26-30 октября 2020 г. – Новосибирск, 2020, С. 55
4. Улантиков А.А. Октаэдрические кластерные комплексы рения с электрохимически активными терминальными лигандами. // Международная научная студенческая конференция. 12-23 апреля 2021 г. – Новосибирск, 2021. С. 80.
5. Улантиков А.А., Сухих Т.С., Миронов Ю.В., Гайфулин Я.М. Электрохимические свойства N-донорных гетероциклов, координированных к октаэдрическим кластерным комплексам рения. // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. 13-17 сентября 2021 г. – Плётс, 2021. С. 70.
6. Улантиков А.А., Гайфулин Я.М., Сухих Т.С., Миронов Ю.В. Октаэдрические кластерные комплексы рения с электрохимически активными N-донорными лигандами: синтез, строение и свойства. // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 3-8 октября 2021 г. – Ольгинка, 2021. С. 211.
7. Улантиков А.А., Сухих Т.С., Миронов Ю.В., Брылёв К.А., Гайфулин Я.М. Октаэдрические кластерные комплексы рения с редокс активными органическими лигандами пиридинового ряда. // Кластер-2022. 4–6 октября 2022 г. – г. Нижний Новгород, 2022. С. 119.

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

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Улантjikов А.А. является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе и имеет необходимые практические навыки.

Улантиков А.А. способен планировать стратегию развития и решать поставленные научные задачи, осуществлять исследования, связанные с синтезом, характеристикой и изучением свойств кластерных комплексов. Антон Александрович обладает высокой самостоятельностью, работоспособностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Улантиковым 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 (химические науки).

В обсуждении работы выступили: научный руководитель к.х.н. Гайфулин Я.М., рецензент д.х.н. Гущин А.Л., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., к.х.н. Кальный Д.Б., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Улантикова Антона Александровича является завершённым исследованием, выполненном на высоком современном экспериментальном уровне. Работа посвящена получению октаэдрических кластерных комплексов рения с четырьмя лигандами пиридинового ряда, изучению электрохимических и спектроскопических свойств, а также их связи с электронной структурой полученных соединений.

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

В качестве замечания высказано пожелание скорректировать доклад.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «**Октаэдрические кластерные комплексы рения с лигандами пиридинового ряда: синтез, электрохимические и спектроскопические свойства**» УЛАНТИКОВА АНТОНА АЛЕКСАНДРОВИЧА рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

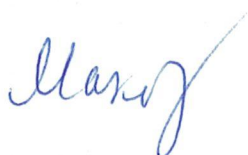
Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 50 человек. Результаты голосования «за» – 49 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – один чел., протокол № 284 от 12 мая 2023 г.

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



Владимир Петрович Федин

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



Евгения Васильевна Макотченко