

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 Бардина Вячеслава Александровича на тему «Октаэдрические кластерные комплексы молибдена и вольфрама как активные компоненты функциональных материалов» 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 августа 2019 г. по настоящее время Бардин Вячеслав Александрович обучается в очной аспирантуре и работает младшим научным сотрудником в лаборатории биоактивных неорганических соединений 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 19 апреля 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, научный сотрудник ИНХ СО РАН Воротникова Наталья Андреевна.

На семинаре отдела присутствовали: 55 сотрудников отдела, в том числе 11 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (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., профессор Коренев С.В., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н. Костин Г.А., д.х.н. Миронов Ю.В., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н. Шубин Ю.В., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.), 4 доктора наук (д.х.н. Абрамов П.А., д.х.н. Гуцин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 22 кандидата наук (к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Баранов А.Ю., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Воротников Ю.А., к.х.н. Ермолаев А.В.,

к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Кокина Т.Е., к.х.н. Иванова М.Н., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Корнев В.С., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Пронина Е.В., к.х.н. Плюснин П.Е., 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. Попов А.А., к.х.н. Усольцев А.Н., к.х.н. Шапаренко Н.О.).

Слушали: доклад соискателя Бардина Вячеслава Александровича по диссертационной работе «Октаэдрические кластерные комплексы молибдена и вольфрама как активные компоненты функциональных материалов».

Рецензент – д.х.н., Костин Геннадий Александрович (ИНХ СО РАН).

Вопросы задавали: Руднева Ю.В. (Есть ли подобные материалы в литературе? Актуальны ли они?); к.х.н. Макотченко Е.В. (Для чего проводили вымачивание материалов и в каком растворителе?); д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П. (Какая химия стоит за выбором конкретных комплексов для материалов? Как были получены частицы диоксида титана, модифицированные кластерными комплексами? Как было уточнено содержание комплексов на поверхности TiO_2 ? Как уместается столько кластерного соединения на поверхности наночастиц и возможно ли это? Зачем сравниваете константу Штерна-Фольмера с литературными данными в выводах? Полученные материалы лучше, чем другие аналоги в литературе?); д.х.н. Миронов Ю.В. (Почему при получении полиуретана не использовались аквагидроксокомплексы молибдена и вольфрама, также содержащие ОН-группу?); д.х.н., профессор РАН Брылев К.А. (Как показали по порошковым дифрактограммам наличие комплекса молибдена с тозилат-лигандами в пленочном покрытии?); д.х.н. Костин Г.А. (Есть ли доказательства ковалентного связывания гидроксо-группы комплекса в полиуретановой матрице, а не образование твердых растворов?); д.х.н. Лавренова Л.Г. (Как определялось количество сокристаллизованной воды в комплексах с аква- и гидроксолигандами? Это ваши экспериментальные данные или литературные?); к.х.н. Пушкаревский Н.А. (Полиуретановая матрица не будет разлагаться под действием ультрафиолета? Как доказывали продукты фотокаталитического разложения красителя бромфенолового синего?); д.х.н. Артемьев А.В. (Если разложение красителя предполагается для очистки воды, не будут ли сами осколки более токсичными чем целая молекула красителя?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Октаэдрические кластерные комплексы молибдена и вольфрама как активные компоненты функциональных материалов» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Бардина В.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»

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении

экспериментальных исследований и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов, подготовке статей и тезисов докладов. Диссертантом лично выполнены синтезы всех указанных в экспериментальной части октаэдрических кластерных комплексов и материалов, получены снимки последних на просвечивающем электронном микроскопе, проведены эксперименты по изучению генерации синглетного кислорода и разложению органического красителя с использованием спектрофотометрического метода. При непосредственном участии диссертанта были изучены люминесцентные характеристики полученных комплексов и материалов в различных условиях и атмосферах, проведены эксперименты ЭПР, РФЭС для материалов TiO_2 для предположения механизма фотокаталитической активности материалов.

Актуальность темы исследования. Красные люминофоры и материалы на их основе перспективны с точки зрения применения в таких областях как биология и медицина (биовизуализация/фотодинамическая терапия), охрана окружающей среды, оптика, сенсорные технологии и пр. Октаэдрические кластерные комплексы переходных металлов, в частности галогенидные комплексы молибдена и вольфрама с общей формулой $[M_6X_8L_6]^m$ ($X=Cl, Br$ или I, L – лиганд), обладают яркой люминесценцией в красной-ИК областях спектра, которая чувствительна к кислороду и другим тушащим молекулам (например, вода/тяжелая вода). Данные соединения устойчивы к длительному воздействию излучения в области УФ-видимого-ИК спектров, однако большинство кластерных комплексов являются нерастворимыми в воде и гидролитически-нестабильными веществами. Под действием воды в кластерных соединениях происходит замещение внешнего лигандного окружения с получением различных форм аква-гидроксо комплексов. При этом в зависимости от pH среды могут получаться различные формы, как растворимые, так и нерастворимые в воде. Также данные соединения могут фотосенсибилизировать генерацию синглетной формы кислорода, которая обладает высоким окислительным потенциалом, из-за чего эти соединения могут быть использованы в таких применениях как фотодинамическая терапия и фотокатализ.

Таким образом, учитывая потенциал применения кластерных комплексов в различных жизненно важных областях, необходимо не только разрабатывать и оптимизировать методы синтеза подходящих комплексов, но также разрабатывать подходы для стабилизации комплексов в водных условиях.

Научная новизна. В ходе выполнения диссертационной работы были получены новые комплексы молибдена и вольфрама с холиновым катионом $(chol)_2[M_6I_8I_6]$, где $M = Mo$ и W , $chol$ = триметилэтаноламмоний (холин), а также комплекс с гликолат-анионом в качестве внешнего лиганда $(Bu_4N)_2[M_6I_8](CH_2(OH)COO)_6$.

Были получены гетерогенные покрытия на основе фторопласта марки Ф-32Л с добавлением нерастворимого в лаке комплекса $(Bu_4N)_2[M_6I_8](OTs)_6$. В диссертационной работе продемонстрирована их высокая эффективность против грамотрицательных (*E. coli*, *S. tythimuri*, *P. aureginosa*), грамположительных (*S. aureus*) и грибковых (*C. Albicans*) микроорганизмов. Также была показана гидролитическая стабильность включённых кластерных соединений при продолжительной обработке водой и сохранение фотосенсибилизационных и антибактериальных свойств.

Впервые получены органические наночастицы на основе полиуретана, допированные кластерными соединениями $(chol)_2[M_6I_8I_6]$ где $M = Mo$ и W , путем сополимеризации в растворе с последующим наноосаждением. Были

продемонстрированы лучшие фотосенсибилизационные и люминесцентные характеристики для вольфрамового аналога под ультрафиолетовым облучением. Для него же было показано сохранение люминесцентных и фотосенсибилизационных свойств при выдерживании материалов в воде. Кроме того, показано, что матрица полиуретана эффективно стабилизирует кластерный комплекс под действием рентгена и люминесцентный отклик от дисперсии наночастиц материала не меняется в течение 3 часов непрерывного облучения.

В рамках диссертационной работы также были получены наночастицы диоксида титана в кристаллической форме анатаза, модифицированные кластерными комплексами молибдена $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6$. Получение материалов проводилось при ультразвуковой обработке дисперсии диоксида титана в растворе кластерного комплекса в ацетоне. Полученные материалы обладают высокой фотокаталитической активностью при различном облучении (УФ, белый свет, солнечный свет), которая на порядок лучше чистого TiO_2 . Также в данной работе был предположен механизм фотокаталитической реакции разложения модельного красителя бромфенолового синего (BPB) при использовании специфических ловушек на отдельные виды активных частиц ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (h^+), $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (e^-), $i\text{-PrOH}$ ($\text{OH}\cdot$)), а также механизм дополнительно подтвержден с использованием методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и др.

Практическая значимость. Полученные в данной работе пленочные материалы могут быть использованы на реальной практике в качестве антибактериального покрытия для различных поверхностей в местах скопления людей (столы, подоконники, стойки информации и т.д.). Полиуретановые наночастицы перспективны с точки зрения применения в качестве агентов рентген-индуцированной фотодинамической терапии. Частицы диоксида титана, модифицированные кластерными комплексами, обладают фотокаталитической активностью под широким спектром облучения, что позволяет использовать их для очистки сточных вод и воздуха при УФ/видимом свете.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология и методы работы включают в себя: (1) разработку метода синтеза октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, выделение их в виде индивидуальных соединений, изучение состава, строения и физико-химических свойств; (2) разработку методов получения полимерных материалов и их модификации полученными октаэдрическими кластерными комплексами, выделение их в чистом виде, изучение состава и физико-химических свойств; (3) изучение полученных материалов на предмет наличия фотосенсибилизационных, фотокаталитических и антибактериальных свойств.

Положения, выносимые на защиту:

- Методы синтеза 3 кластерных комплексов молибдена и вольфрама, 1 из которых охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа.
- Методы получения полимерных покрытий на основе фторопласта Ф-32Л, наночастиц на основе полиуретана и наноразмерного диоксида титана, модифицированных кластерными комплексами молибдена и вольфрама.
- Результаты характеризации всех материалов и соединений различными методами анализа (РСА, РФА, ИК-спектроскопия, спектрофотометрия, элементный анализ, ЭДС, ПЭМ, СЭМ и др.).
- Результаты изучения люминесцентных и фотосенсибилизационных свойств полученных модифицированных фторопластовых покрытий и наночастиц полиуретана.

- Результаты изучения фотокаталитических свойств модифицированных наноразмерных частиц диоксида титана под действием УФ, белого и солнечного света.
- Результаты изучения антибактериальной активности фторопластовых покрытий, модифицированных кластерным комплексом молибдена.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их опубликование в рецензируемых журналах и высокая оценка на российских и международных конференциях.

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. 8. Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растениях и живых организмах, с участием объектов исследования неорганической химии. Паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Полнота опубликования результатов

По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах конференций опубликованы тезисы 6 докладов.

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

1. Natalya A. Vorotnikova, Vyacheslav A. Bardin, Yuri A. Vorotnikov, Kaplan Kirakci, Lyubov S. Adamenko, Alexander Y. Alekseev, Hans-Jürgen Meyer, Pavel Kubát, Yuri V. Mironov, Kamil Lang, Michael A. Shestopalov, Heterogeneous photoactive antimicrobial coatings based on a fluoroplastic doped with an octahedral molybdenum cluster compound // Dalton Transactions., 2021, 50, 8467-8475
2. Bardin, V.A., Vorotnikov, Y.A., Stass, D.V., Vorotnikova, N.A., Shestopalov, M.A., Oxygen-Sensitive Photo- and Radioluminescent Polyurethane Nanoparticles Modified with Octahedral Iodide Tungsten Clusters // Nanomaterials, 2022, 12(20), 3580
3. Vyacheslav A. Bardin, Yuri A. Vorotnikov, Igor P. Asanov, Natalya A. Vorotnikova, Michael A. Shestopalov, Visible-light active S-scheme heterojunction photocatalyst based on nanosized anatase TiO₂ and octahedral iodide molybdenum clusters // Applied Surface Science, 2023, 612, 155738

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. В.А. Бардин, Октаэдрические кластерные комплексы вольфрама и молибдена как активные компоненты антибактериальных покрытий // Международная Научная Студенческая Конференция 2019, 14 – 19 апреля 2019 г., Новосибирск,
2. В.А. Бардин, Н.А. Воротникова, Ю.А. Воротников, М.А. Шестопалов, Антибактериальные материалы на основе фторопласта Ф-32, допированного люминесцентными октаэдрическим кластерным комплексом молибдена // XVII

Международная конференция “Спектроскопия координационных соединений”, 10-13 сентября 2020г., Краснодар (онлайн)

3. В.А. Бардин, Н.А. Воротникова, М.А. Шестопалов, Фотосенсибилизационные свойства наночастиц диоксида титана, допированных октаэдрическими кластерными комплексами переходных металлов // Конкурс научных работ молодых учёных, посвященный 85-летию д.х.н., профессора Станислава Васильевича Ларионова, 22 декабря 2021 года, Новосибирск

4. Бардин В.А., Фотоактивные наноразмерные частицы полиуретана, допированные кластерным комплексом вольфрама // XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», 11-22 апреля 2022 года, Москва (онлайн)

5. Бардин В.А., Наночастицы полиуретана, допированные кластерным комплексом вольфрама // VI Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022, Новосибирск, Россия, 27–30 сентября 2022 г

6. Бардин В.А., Воротникова Н.А., Шестопалов М.А., Фотокаталитические свойства наноразмерных частиц диоксида титана, модифицированных октаэдрическим кластерным комплексом молибдена // IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022», Нижний Новгород, Россия, 4–7 октября 2022 г

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

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Бардин В.А. является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе и имеет необходимые практические навыки. Бардин В.А. способен решать поставленные научные задачи, планировать и осуществлять исследования, связанные с синтезом и характеристикой кластерных комплексов и материалов на их основе. Вячеслав Александрович обладает высокой работоспособностью, дисциплинированностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Бардиным В.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. Воротникова Н.А., рецензент д.х.н. Костин Г.А., д.х.н. Шестопалов М.А., чл.-к. РАН д.х.н. Федин В.П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Бардина Вячеслава Александровича является завершённым исследованием, выполненном на высоком современном экспериментальном уровне. Работа посвящена внедрению кластерных комплексов молибдена и вольфрама в органические и неорганические матрицы для создания новых функциональных материалов, пригодных для использования в водной среде, а также изучению перспективных свойств полученных материалов в зависимости от области применения (антибактериальные, сенсорные, фотокаталитические свойства и др.)

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 молибдена и вольфрама как активные компоненты функциональных материалов**» **БАРДИНА ВЯЧЕСЛАВА 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 55 человек. Результаты голосования «за» – 55 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 283 от 5 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