

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

« 13 » 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 Евтушок Дарьи Владимировны на тему «Иодидные и бромидные октаэдрические кластерные комплексы вольфрама: синтез и изучение влияния терминальных лигандов на оптические и окислительно-восстановительные свойства» 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). Подготовка диссертации началась с августа 2015 г, после того как Евтушок Дарья Владимировна в июне 2015 г. окончила ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 020101 Химия. В июне 2022 г окончила аспирантуру по направлению 04.06.01 Химические науки на базе ИНХ СО РАН. В настоящее время Евтушок Дарья Владимировна работает младшим научным сотрудником в лаборатории биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН.

О сдаче кандидатских экзаменов свидетельствует диплом об окончании аспирантуры № 105424 5513676, регистрационный номер 43, дата выдачи 27 июня 2022 года.

Научный руководитель – доктор химических наук, главный научный сотрудник ИНХ СО РАН Шестопалов Михаил Александрович.

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 22 кандидата наук (к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Артемкина С.Б., 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. 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 Евтушок Дарьи Владимировны по диссертационной работе «Иодидные и бромидные октаэдрические кластерные комплексы вольфрама: синтез и изучение влияния терминальных лигандов на оптические и окислительно-восстановительные свойства».

Рецензент – д.х.н., профессор РАН Соколов Максим Наильевич (ИНХ СО РАН).

Вопросы задавали: д.х.н. **Федин В.П.** (Что означает фраза – «Полученные экспериментальные данные и найденная корреляция дают возможность для поиска связей между химическими сдвигами и структурными параметрами.» – в выводе 7? Почему вы строите зависимость химического сдвига ЯМР на вольфраме от электроотрицательности внешнего лиганда? Объясните значение фразы в выводе 4: «Сложная связь между процессами генерации синглетного кислорода и структурой кластерных комплексов открывает перспективы для дальнейших исследований.»). Для иодидных и бромидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама с внешними нитратными лигандами одинаково протекает фоторазложение? д.х.н. **Лавренова Л.Г.** (В названии что есть «замещенными внешними лигандами»? Правильна ли терминология? Почему говорите «внутренние и внешние лиганды», а не «внутрисферные и внешнесферные»? Почему привели такую зависимость для Закона Кюри-Вейса?); д.х.н. **Потапов А.С.** (Вы указали мольные проценты, как вы их рассчитывали? Сколько атомов хлора остается в штуках в кластерном комплексе? Какой физический смысл параметра χ ?); к.х.н. **Демаков П.А.** (Вы измеряли люминесценцию для порошка на воздухе? У вас есть объяснение почему для порошков квантовые выходы остаются высокими в присутствии кислорода воздуха, в отличии от ситуации в растворе ацетонитрила?); к.ф.-м.н. **Берёзин А.С.** (Почему отличаются длины волн максимумов испускания для фото- и рентгенолюминесценции? Что вы подразумеваете под эффективностью рентгенолюминесценции? Есть ли угловая зависимость рентгеновского поглощения? Как считаете параметр χ , при интегрировании спектра ось абсцисс в нанометрах?); к.х.н. **Петров П.А.** (Видите ли вы контакты в РСА между кластерами, короткие расстояния между галогенами соседних кластеров? Почему они не влияют на магнитные свойства?); к.х.н. **Кальный Д.Б.** (Как определяли наблюдаемую константу? Как оценивали тушение люминесценции? Какие концентрации кластерного комплекса использовали при изготовлении ячейки? Прокомментируйте графики на слайде 27.); к.х.н. **Коковкин В.В.** (Какому количеству электронов соответствуют переходы? Какие расстояния между пиками?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Иодидные и бромидные октаэдрические кластерные комплексы вольфрама: синтез и изучение влияния терминальных лигандов на оптические и окислительно-восстановительные свойства» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Евтушок Д.В. 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 2015 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 16-34-00542, 18-33-00235/руководитель, 19-53-12019) и Российского Научного Фонда (РНФ 18-75-10060) и гранта президента РФ МК-87.2022.1.3.

Личный вклад автора. Автор диссертационной работы принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных, выполнении экспериментальных исследований и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Лично были выполнены синтезы всех указанных в экспериментальной части соединений, кроме эксперимента по электроосаждению (ТВА)[W₆Br₁₄], данный эксперимент был проведен Улантиковым А.А. (аспирант ИНХ СО РАН). Измерение люминесцентных свойств и их интерпретация проводились совместно с к.ф.-м.н. Рядуном А.А. (ИНХ СО РАН); результаты ЯМР-спектроскопии обсуждались совместно с к.х.н. Ельцовым И.В. (НГУ). Данные по рентген-индуцированной люминесценции предоставил к.ф.-м.н. Стась Д.В. (ИХКиГ СО РАН), совместно проведена интерпретация результатов. 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. (МТЦ СО РАН), анализ данных проводился диссертантом самостоятельно. Двухэлектродная ячейка для демонстрации электрохромных свойств (ТВА)₂[W₆Br₁₄] была собрана Лаппи Т.И. (аспирант ИНХ СО РАН) и к.х.н. Муравьевой В.К., далее проводился совместный анализ результатов. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Актуальность темы исследования. Всё большее внимание научной общественности привлекают октаэдрические галогенидные кластерные комплексы вольфрама с ядром {W₆X₈}⁴⁺ (X = Cl, Br, I), поскольку для них характерна рентгеноконтрастность, за счёт большого скопления тяжелых атомов, а также фотолюминесценция в оранжево-красной и инфракрасной областях спектра под действием ультрафиолетового и видимого света. Кроме того, в присутствии молекулярного кислорода происходит тушение люминесценции и передача энергии с возбужденного триплетного состояния кластерного комплекса на молекулу кислорода в основном состоянии (триплет), что приводит к образованию высокореакционного синглетного кислорода (¹O₂). Благодаря этим свойствам кластерные комплексы вольфрама могут найти применение в различных областях. Они могут быть полезны в медицине в качестве рентгеноконтрастных агентов, сенсбилизаторов для фотодинамической терапии и люминесцентных красителей для визуализации живых систем. На их основе разрабатывают каталитические системы для очистки сточных вод от токсичных органических загрязнений. В быту возможно их применение в составе антибактериальных покрытий. Другое характерное для них свойство – это обратимое одноэлектронное окисление кластерного ядра, которое позволяет рассматривать эти соединения для создания материалов пригодных в фотовольтаике, электро- и фотокатализе.

Изменять фотофизические характеристики, водорастворимость, гидролитическую стабильность и другие свойства кластерных комплексов [W₆X₈L₆]ⁿ (X – внутренний, мостиковый лиганд, L – внешний, терминальный лиганд, n – заряд) можно заменой внешнего лигандного окружения. Синтез новых комплексов с замещёнными внешними лигандами позволит расширить немногочисленный список таких соединений в особенности для бромидного ядра, а детальное изучение люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств для серий комплексов даст более глубокое понимание, как именно данные свойства зависят от лигандного окружения в кластерном комплексе. Эти фундаментальные знания впоследствии позволят направленно подходить к получению кластерных комплексов, обладающих заданными свойствами.

Таким образом, актуальной задачей является расширение круга соединений галогенидных октаэдрических кластерных комплексов с целью систематического изучения их люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств. С высокой долей уверенности можно утверждать, что данная диссертационная работа способствует развитию химии бромидных и иодидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама.

Научная новизна. В результате выполнения диссертационной работы были разработаны методы синтеза, получены и охарактеризованы новые бромидные и иодидные кластерные комплексы вольфрама с различными терминальными лигандами. Для известных в литературе соединений были заполнены пробелы в характеристике веществ. Предложен новый подход к синтезу исходного соединения $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$; главное достоинство этого метода заключается в том, что он позволяет получать кластер из доступных реагентов с выходом около 70% до 5 г одновременно без использования двухзонных печей. Зафиксировано, что в качестве побочного продукта образуется пятиядерный кластерный комплекс $(TBA)[W_5Br_{13}]$ и $(TBA)[W_5Br_{13}O]$, состав и строение которых подтверждено методами рентгеноструктурного анализа и электроспрей масс-спектрометрии. Были записаны спектры ядерного магнитного резонанса на ядре ^{183}W для серии соединений $(TBA)_2[W_6X_8Y_6]$ ($X = Br, I; Y = Cl, Br, I$) в $DMSO-d_6$, показано, что изменение внешнего лиганда в ряду Cl, Br, I приводит к смешению δ в сильное поле, а в случае внутреннего лиганда наоборот к смешению в слабое поле. Впервые продемонстрировано, что комплексы вольфрама с нитратными внешними лигандами $(TBA)_2[W_6X_8(NO_3)_6]$ ($X = Br, I$), в отличие от молибденовых аналогов, нестабильны под действием света и претерпевают разложение, в ходе которого происходит окисление вольфрама до W^{+6} и высвобождение, X_3^- . 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.

Результаты данной работы вносят существенный вклад в фундаментальные знания в области кластерной химии и демонстрируют новые прикладные возможности таких соединений.

Практическая значимость. В работе получены фундаментальные данные о методах синтеза кластерных комплексов вольфрама. Расширено число кластерных комплексов с различными терминальными лигандами, получены данные об их строении и кристаллических структурах, стабильности, окислительно-восстановительных и люминесцентных свойствах. Разработан метод синтеза $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ из доступных реагентов. Полученные 23-электронные окисленные кластерные комплексы вольфрама, которые стабильны в виде кристаллов в течение длительного времени. Их магнитные свойства изучены с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса и измерений магнитной восприимчивости. Продемонстрировано наличие электрохромных свойств у кластерных комплексов вольфрама.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследований включает в себя разработку методов синтеза и оптимизацию условий для получения бромидных и иодидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама с различными терминальными лигандами, а также 23-электронных окисленных комплексов. Чтобы упростить работу с бромидными кластерными комплексами, был разработан метод синтеза исходного соединения $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ из доступных реагентов. Для подтверждения строения продуктов реакций были получены монокристаллы пригодные для РСА и установлена их структура. Чистоту соединений подтвердили методами элементного и рентгенофазового анализов, инфракрасной и ЯМР спектроскопий и ЭС-МС. Также были получены электронные спектры поглощения, спектры фото- и рентген-индуцированной люминесценции, проведен их сравнительный анализ. В случае окисленных комплексов для подтверждения 23-электронного состояния были изучены магнитные свойства.

Положения, выносимые на защиту:

- Новый метод синтеза $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$;
- Методы синтеза бромидных и иодидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама с различными внешними лигандами;
- Методы синтеза 23-электронных кластерных комплексов;

- Результаты характеристики всех полученных соединений рядом физико-химических методов анализа и исследования методом ЯМР спектроскопии на вольфраме для серии $(TBA)_2[W_6X_8Y_6]$ ($X = Br, I; Y = Cl, Br, I$);
- Результаты изучения люминесценции под действием света и рентгеновского излучения с определением фотофизических характеристик;
- Результаты изучения магнитных свойств окисленных комплексов и демонстрация электрохромных свойств.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов основывается на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, что подтверждается воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных данных, доказанных различными физико-химическими методами. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых международных журналах и представлены на международных и российских конференциях.

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», п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов» 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 международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. В материалах международных и российских конференций опубликованы тезисы 8 докладов.

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

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 $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ paving the way to further study of bromide cluster complexes // Inorg. Chem. – 2023. – V. 62, No. 12. – P. 4934–4946.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Evtushok D.V., Melnikov A.R., Stass D.V., Shestopalov M.A. Comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten cluster complexes // Abstracts' book of IX International Voevodsky Conference Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes, — Novosibirsk, Russia, June 25-30, 2017, — p. 100.

2. Evtushok D., Melnikov A., Shestopalov M. Octahedral tungsten cluster complexes: synthesis, investigation of optical properties and X-ray induced luminescence. // Book of abstracts: 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry; 4th Conference-

School for Young Researchers “Physicochemical Methods in Coordination Chemistry”; — N. Novgorod, Russia. October 2-6, 2017, — Y25.

3. Evtushok D., Bulgakov N., Shestopalov M. Octahedral iodide and bromide tungsten cluster complexes: synthesis, luminescence, photochemical properties. // Abstracts reports: The Russian cluster of conferences on inorganic chemistry “Inorgchem 2018”; — Astrakhan, Russia, September 17-21, 2018, — pp. 247-248.

4. Петунин А.А., Евтушок Д.В., Воротникова Н. А., Куратьева Н. В., Шестопалов М. А. Новые октаэдрические кластерные комплексы вольфрама с неорганическими терминальными лигандами. // Тезисы докладов: «ICFM-2019 Неорганические соединения и функциональные материалы»; — Новосибирск, Россия, 30 сентября – 4 октября, 2019, — с. 62.

5. Евтушок Д.В., Иванов А.А., Новикова Е.Д. Фото- и рентгенолюминесценция кластерных комплексов $(NBu_4)_2[W_6X_8Y_6]$ (X, Y = Cl, Br, I). // Тезисы докладов: «ICFM-2019 Неорганические соединения и функциональные материалы»; — Новосибирск, Россия, 30 сентября – 4 октября, 2019, — с. 40.

6. Evtushok D.V. Synthesis of octahedral bromide cluster complexes of tungsten from elementary substances. // Abstracts reports: XII International conference on chemistry for young scientists «Mendeleev 2021»; — Saint Petersburg, Russia, September 6-10, 2021, — p. 208.

7. Евтушок Д.В., Уланчиков А.А. Октаэдрические бромидные кластерные комплексы вольфрама: синтез и изучение свойств. VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022, — Новосибирск, 27-30 сентября, 2022 — с. 57.

8. Евтушок Д.В., Иванов А.А., Шестопалов М.А. Синтез и изучение свойств водорастворимых октаэдрических кластерных комплексов вольфрама с внешними галогенидными лигандами. IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022». — Нижний Новгород, 4-7 октября, 2022 — с. 52.

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

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Евтушок Д.В. является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе и имеет необходимые практические навыки. Евтушок Д.В. способна планировать стратегию развития и решать поставленные научные задачи, осуществлять исследования, связанные с синтезом, характеристикой и изучением свойств октаэдрических кластерных комплексов вольфрама. Дарья Владимировна обладает высокой самостоятельностью, работоспособностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Евтушок Д.В., 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 д.х.н. Шестопалов М.А., рецензент д.х.н, профессор РАН Соколов М.Н., д.ф-м.н. Надолинный В.А., к.х.н. Кальный Д.Б., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Евтушок Дарья Владимировны является завершённым исследованием, выполненном на высоком современном экспериментальном уровне. Работа посвящена разработке методов синтеза октаэдрических кластерных комплексов вольфрама, изучению фотофизических и окислительно-восстановительных свойств соединений, изучению их стабильности под действием света.

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 «Иодидные и бромидные октаэдрические кластерные комплексы вольфрама: синтез и изучение влияния терминальных лигандов на оптические и окислительно-восстановительные свойства» ЕВТУШОК ДАРЬИ ВЛАДИМИРОВНЫ 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» – 50 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, 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