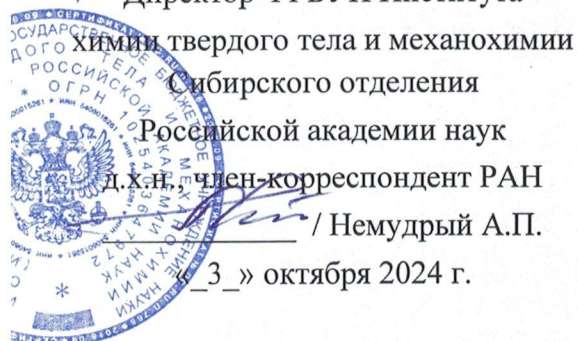


«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Института



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Вегнер Маргариты Владимировны на тему **«Октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена с  $H_2O$  и ОН-лигандами: синтез, изучение оптических свойств и получение фотокаталитических систем на их основе»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертационная работа Вегнер Маргариты Владимировны посвящена синтезу, исследованию оптических свойств и демонстрации практического применения новых октаэдрических кластерных комплексов молибдена с  $H_2O$  и ОН-лигандами. Полученные данные о зависимости поглощения и фотолюминесценции от типа лиганда и плотности упаковки кристалла направлены на решение фундаментальной проблемы, поставленной в данной работе, тогда как результаты фотокаталитических экспериментов демонстрируют возможность потенциального применения октаэдрических кластерных комплексов в области фотокатализа.

### Актуальность выбранного направления исследования

Октаэдрические иодидные кластерные комплексы, обладающие люминесценцией в красной и ближней ИК-области, и материалы на их основе с каждым годом вызывают все больший интерес в научном сообществе. Благодаря своим примечательным свойствам, данные соединения рассматриваются в качестве перспективных агентов для применения в различных областях. При этом, остаются *актуальными* и вопросы фундаментального характера. Одним из таких является рассмотрение факторов, влияющих на люминесценцию октаэдрических кластерных комплексов, что впоследствии позволило бы целенаправленно получать соединения с заданными свойствами. Продукты гидролиза, а именно различные кластерные комплексы молибдена с  $H_2O$  и ОН<sup>-</sup>-лигандами, могут дать более детальное представление о влиянии таких факторов, как лигандное окружение и плотность упаковки кристалла, на оптические свойства ввиду их схожего лигандного окружения, а также возможности изменять это окружение под действием рН среды. Другим *актуальным направлением* является разработка материалов на основе кластерных комплексов и различных матриц-носителей, что позволяет комбинировать свойства

матрицы и кластерного комплекса, а также предотвратить гидролиз последнего. В данной работе продемонстрирован синергетический эффект в фотоактивируемых процессах, обусловленный совмещением оптических свойств кластерных комплексов со свойствами фотоактивной матрицы-носителя. Данное диссертационное исследование имеет цель расширить семейство комплексов  $\{Mo_6I_8\}$  с  $H_2O$  и  $OH^-$ -лигандами, изучить влияние состава лигандного окружения и кристаллической упаковки на оптические свойства данного ряда веществ, а также продемонстрировать возможность их применения в области фотокатализа. Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИХ 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, что также подтверждает ее актуальность.

### Научная новизна

В диссертационной работе представлены методы синтеза 8 новых октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена, охарактеризованных с помощью рентгеноструктурного анализа. Близкий состав полученных комплексов позволил изучить влияние кристаллической упаковки (плотности кристаллов) и состава лигандного окружения на оптическое поглощение и фотолюминесценцию. Показано, что на оптическое поглощение кластеров влияет только лигандное окружение: оно уменьшается при координации большего количества электроноакцепторных лигандов ( $H_2O$ ). Показан многокомпонентный характер люминесценции кластерных комплексов. Как тип лиганда, так и плотность кристалла влияют только на первые две компоненты, расположенные в коротковолновой (высокоэнергетической) части спектра, в то время как две другие низкоэнергетические компоненты остаются практически неизменными.

Описаны методы получения материалов на основе модифицированного гексагонального нитрида бора h-BN или  $TiO_2$ , содержащих нейтральный кластерный комплекс  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot nH_2O$ . Анализ состава полученных материалов показал, что кластерный комплекс находится в полностью гидролизованной форме  $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_6] \cdot nH_2O$ , и его присутствие приводит к увеличению поглощения материалов в видимой области спектра. При изучении фотокаталитической активности было выявлено, что для BN-материалов наибольшую скорость разложения красителя родамина Б при УФ-облучении имеет образец с наибольшим содержанием кластерного комплекса (эффективная константа скорости равна  $0,06 \text{ мин}^{-1}$ ). Фотокатализаторы на основе  $TiO_2$  вне зависимости от загрузки комплекса проявляют одинаковую активность: эффективные константы скорости реакции равны  $\sim 0,1 \text{ мин}^{-1}$ , как при УФ-, так и при солнечном облучении. Описанные кластер-содержащие материалы сохраняют свою активность на протяжении 5-6 циклов разложения красителя.

Произведена оценка вклада активных частиц в фотокаталитический процесс. Для материалов на основе модифицированного h-BN наибольший вклад вносят частицы  $O_2^{\cdot-}$ , в то время как для материала на основе  $TiO_2$  показано, что в фотокаталитическом процессе принимают участие все активные частицы:  $OH^{\cdot}$ ,  $O_2^{\cdot-}$ ,  $e^-$  или  $h^+$ , причем влияние  $O_2^{\cdot-}$  превалирует. На основании полученных данных предложены механизмы фотокаталитических реакций и предположен гетеропереход S-типа в  $TiO_2$ -материалах.



## **Практическая значимость**

В рамках данной работы расширено число октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена, изучены их оптические свойства и выведены закономерности изменения данных свойств от плотности упаковки кристалла и типа внешних лигандов. Полученные зависимости в дальнейшем могут быть применимы к другим семействам кластерных комплексов, что позволит проводить настройку оптических свойств для дальнейших фундаментальных и прикладных исследований. Полученные в диссертационной работе кластер-содержащие материалы ввиду своей эффективности в реакции фоторазложения красителя, раскрывают потенциал применения кластерных комплексов в качестве фотокатализаторов.

## **Достоверность и обоснованность научных положений, выводов**

Достоверность полученных результатов подтверждается большим объемом полученных экспериментальных данных, системным подходом автора к изучению физических и фотокаталитических свойств соединений и материалов с помощью современного оборудования. Экспериментально полученные результаты коррелируют между собой. Современные научные представления по рассматриваемой проблеме и согласованность полученных результатов с литературными данными подтверждают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

## **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в четырех международных журналах. Количество и уровень публикаций Вегнер М.В. соответствует требованиям, предъявленным к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Результаты работы были представлены на восьми международных и российских конференциях.

## **Структура диссертационной работы**

Диссертационная работа Вегнер М.В., выполненная Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, по содержанию и структуре полностью соответствует научно-квалифицированной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она изложена на 140 страницах, основной текст работы содержит 44 рисунка и 11 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (198 наименований) и приложений на 10 страницах, в которых приведены дополнительные данные по диссертационной работе.

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, приведены сведения о степени разработанности темы, сформулированы цель и задачи работы, представлена новизна результатов и их теоретическая значимость, приведены сведения о методологии работы и методах исследования, а также выносимые на защиту положения.

**Литературный обзор** разделен на три смысловые части, посвященные развитию химии октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена, изучению люминесцентных свойств данных соединений и получению материалов на их основе. В них отражены основные методы синтеза кластерных комплексов; описание природы люминесценции таких соединений и факторов, оказывающих влияние на их эмиссию, а также актуальные направления развития химии материалов на основе кластерных

комплексов, обусловленные оптимальными методами синтеза и стабильностью получаемых систем. Также представлено заключение литературного обзора, в котором поясняются поставленные задачи и объекты диссертационного исследования. В целом, литературный обзор в достаточной степени освещает текущее состояние данной области исследования.

В **Экспериментальной части** диссертационной работы приведены сведения об используемых методах, описаны методики синтеза октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена и материалов, а также методы фотокалалитических исследований.

**Обсуждение результатов** разделено на три раздела, посвященных синтезу и изучению оптических свойств кластерных комплексов, получению и изучению фотокалалитических свойств материалов на основе модифицированного BN и материалов на основе TiO<sub>2</sub>. В первом разделе подробно описаны результаты характеристики всех полученных соединений и изучения их фотолюминесцентных свойств. Второй раздел посвящен характеристике фотокалалитаторов на основе модифицированного h-BN и кластерного комплекса и исследованию их активности в реакции разложения красителя родамина Б. В третьем разделе обсуждается характеристика материалов на основе TiO<sub>2</sub> и кластерного комплекса, исследование их фотокалалитической активности и механизма реакции.

В **Заключении** диссертации кратко подведены основные итоги проведенного исследования.

В разделе **«Основные результаты и выводы»** представлены основные выводы по проделанной научно-исследовательской работе.

#### **Замечания**

По представленной работе имеются следующие вопросы и замечания:

- Три положения, выносимые на защиту являются простой констатацией того, что получены результаты исследований с использованием перечисленных методов этих исследований. В этом разделе соискателю следовало бы указать конкретные достижения, представляющие научную значимость работы.

- На стр. 62 сказано, что «исходя из данных РФА, дифрактограмма [M]<sup>2+</sup>-ОРО(ОPh)<sub>2</sub> не отличается от теоретической, что указывает на фазовую чистоту комплекса (Рисунок 5А)». Однако, это утверждение противоречит данным, представленным на рисунке 5А, где на экспериментальной дифрактограмме наблюдается большой фон, вероятно обусловленный присутствием в образце большого количества примесной аморфной фазы.

- На рисунках 19 и 22 представлены результаты разложения экспериментальных спектров эмиссии на четыре составляющих. Вызывает сомнение точность определения вклада пика 4 на рис. 19 и пика 1 на рис. 22 (для рН = 3.4), так как интенсивность этих пиков на спектрах очень мала. На рисунке 25 не указано, какие рефлекс относятся к подложке BNNS.

- Кинетические кривые на рисунках 29, 31 и 40 следовало бы представлять в координатах  $\ln(C/C_0) = f(t)$ . Это позволило бы хотя бы на качественном уровне оценить ошибку определения константы скорости фотокалалитического разложения родамина в исследуемых системах.

- Значения энергетических параметров зон для  $\text{TiO}_2$  и кластера, указанные в тексте на с. 105, не согласуются со значениями, представленными на схеме 3.

- В тексте присутствуют неудачные выражения «наиболее люминесцентные комплексы» (с.26), «уменьшение характеристической полосы RhB» (с. 88), « $h^+$  - вакансия» (вероятно, так обозначена дырка) (с.90), допущена опечатка в численных обозначениях к правой шкале ординат на рис. 3А.

Указанные замечания не снижают ценности диссертации и значимости полученных результатов. Работа выполнена на высоком научном уровне, написана доступным языком и хорошо оформлена. Выводы по работе обоснованы и аргументированы. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Таким образом, диссертация Вегнер Маргариты Владимировны «Октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена с  $\text{H}_2\text{O}$  и ОН-лигандами: синтез, изучение оптических свойств и получение фотокаталитических систем на их основе» является завершенным научным исследованием и соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 правительства РФ от 24.09.2013 г. (с изменениями постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»). Автор работы Вегнер М.В. несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.

Отзыв о диссертации составлен на основании анализа диссертации, автореферата, публикаций Вегнер М.В. и обсуждения доклада на семинаре Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (протокол № 2024-006 от 03 октября 2024 г.). Отзыв обсужден на семинаре и одобрен.

Доктор химических наук,

Шифр специальности: 1.4.15. Химия твердого тела

Главный научный сотрудник,

заведующий лабораторией ионики твердого тела

ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН

 Уваров Николай Фавстович

Почтовый адрес: 630090 г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Телефон: +7-(383)-2332410

Адрес электронной почты: [uvarov@solid.nsc.ru](mailto:uvarov@solid.nsc.ru)

03.10.2024 г.

Подпись Уварова Н.Ф. заверяю:

Ученый секретарь ИХТМ СО РАН

д.х.н.



 Шахтшнейдер Татьяна Петровна