

## ОТЗЫВ

официального оппонента Козловой Екатерины Александровны

на диссертацию 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»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по

специальностям 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Вегнер Маргариты Владимировны посвящена изучению химических и оптических свойств продуктов гидролиза октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена. Данные соединения в последнее время привлекают внимание исследователей во всем мире благодаря таким интересным свойствам как высокая рентгеноконтрастность, яркая люминесценция в красной и ближней ИК-области, а также способность фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода. Более того, данные комплексы могут использоваться как компоненты активных фотокатализаторов. В настоящее время фотокатализ на полупроводниках привлекает большое внимание исследователей благодаря широкому спектру приложений – от очистки воды и воздуха от загрязнителей различной природы до получения водорода и трансформации углекислого газа в ценные продукты. Ранее в основном изучались фотокатализаторы на основе диоксида титана – доступного и нетоксичного материала. Однако диоксид титана проявляет высокую активность лишь под действием УФ-излучения, составляющего лишь 4% спектра излучения Солнца, поэтому актуален поиск методов сенсibilизации диоксида титана к видимому свету. Кластерные соединения молибдена, предложенные в работе Маргариты Владимировны, способны выполнять данную функцию – смещать спектр поглощения как  $\text{TiO}_2$ , так и других широкозонных полупроводников, например, гексагонального нитрида бора, в видимую область спектра. Таким образом, разработка методов синтеза и исследование свойств и фотокаталитической активности материалов на основе октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена с  $\text{H}_2\text{O}$  и ОН-лигандами является актуальной является важной и актуальной задачей современной неорганической химии, а также материаловедения и катализа.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа изложена на 140 страницах и имеет классическую структуру: состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы из 198 наименований; основной текст работы содержит 44 рисунка и 11 таблиц.

**Во введении** автор демонстрирует актуальность исследуемой темы и представляет степень ее разработанности, осуществляет постановку цели и задач, дает краткую

характеристику выполненной научной работы и перечисляет положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы, в котором автор последовательно дает представление о синтезе и свойствах октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена и материалам на их основе. Данная глава разделена на три раздела. В первом разделе отображена история развития химии кластерных комплексов с ядром  $\{Mo_6I_8\}$  и методики получения таких соединений с различными внешними лигандами. Во втором разделе приведены имеющиеся сведения о природе люминесценции данных соединений и факторах, оказывающих влияние на нее, а третий раздел посвящен методикам получения материалов на основе октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена и органических либо неорганических матриц-носителей. На основании представленных в литературном обзоре данных еще раз производится постановка задач диссертационной работы. Следует отметить, что в обзоре литературы представлены самые современные публикации по тематике работы.

**Во второй главе** содержатся описания экспериментальной части работы, включая перечень используемых приборов и средств измерения, методики синтеза октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена и материалов на основе  $\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4 \cdot nH_2O$  и полупроводников h-BN и  $TiO_2$ . Представлены методики измерений РСА, РФА, ПЭМ, СДО, ИК, ТГА, РФЭС и текстурных характеристик синтезированных материалов. Следует отметить тщательное описание фотокаталитических экспериментов.

**Третья глава** является основной частью диссертационной работы. Данная глава состоит из трех подразделов, последовательно описывающих свойства полученных кластерных комплексов и фотокатализаторов на основе кластеров, а также нитрида бора и диоксида титана.

В первом подразделе описано получение, характеристика и изучение поглощения и люминесцентных характеристик октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена с  $H_2O$  и OH-лигандами. Особое внимание уделено идентификации структуры полученных комплексов, а также их люминесцентным свойствам в твердом теле и в водном растворе. Строение всех полученных соединений установлено методом РСА, а состав и фазовая чистота подтверждены методами РФА, ИК-спектроскопии и ТГА. Было показано, что все соединения имеют слоистую структуру, в которой кластерные катионы/комплексы связаны сетью водородных связей, образованных молекулами воды и анионами.

Второй и третий подраздел посвящены описанию свойств и фотокаталитической активности систем на основе предложенных комплексов и, соответственно, h-BN и  $TiO_2$ . Полученные композитные фотокатализаторы тщательно охарактеризованы методами РФА, РФЭС, ПЭМ, спектроскопии диффузного отражения. Представлены данные о фотокаталитической деградации родамина Б (RhB), в том числе в циклических экспериментах, а также о фотокаталитических экспериментах с различными «ловушками»

активных промежуточных частиц. Сделаны выводы о корреляции физико-химических свойств фотокатализаторов и их активности в целевом процессе.

Полученные автором научные результаты работы обладают **высокой степенью значимости для науки и практики**. Так, в рамках данной работы расширено число октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена, что подтверждает высокую фундаментальную значимость работы. Исходя из данных, полученных при изучении их оптических свойств, выведены закономерности изменения поглощения и люминесценции от плотности упаковки кристалла и типа внешних лигандов. Кроме того, композитные фотокатализаторы на основе предложенных кластеров молибдена и полупроводниковых материалов – нитрида бора и диоксида титана – показали высокую фотокаталитическую активность в разложении красителей под действием излучения УФ-диапазона, и, что более важно, под действием солнечного излучения. Таким образом, предложенные материалы могут быть использованы при разработке технологии очистки природных и сточных вод от органических соединений, что обуславливает практическую ценность работы.

**Научная новизна работы** не вызывает сомнений. Так, были предложены методы синтеза 8 новых октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена, структура которых была подтверждена методом РСА. Близкий состав полученных комплексов позволил изучить влияние кристаллической упаковки и состава лигандного окружения на оптическое поглощение и фотолюминесценцию. Кроме того, впервые были предложены композитные фотокатализаторы на основе комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$  и h-BN, а также комплекса  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6](\text{NO}_3)_4$  и диоксида титана. Для композитных катализаторов были предложены механизмы переноса фотогенерированных зарядов, объясняющие высокую активность под действием излучения.

**Степень достоверности и обоснованности научных положений, основных выводов и результатов, сформулированных в работе.** Полученные в работе результаты являются достоверными, поскольку автор диссертации использует современное научное оборудование, результаты различных физико-химических исследований согласуются между собой. Описанные автором данные обладают воспроизводимостью. Кроме того, достоверность полученных данных и их интерпретация подтверждается публикациями результатов в международных рецензируемых изданиях и представлением их на научных конференциях различного уровня. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, в том числе в таких престижных изданиях как *Inorganic Chemistry* и *Dalton Transactions*, и тезисы докладов 8 конференций.

**Автореферат** соответствует основным положениям диссертационной работы и составлен с соблюдением всех установленных требований.

В целом, диссертационное исследование логично структурировано и грамотно изложено.

Вместе с тем, по тексту диссертации следует высказать ряд **вопросов и замечаний**:

1. В литературном обзоре автор приводит сведения о фотодинамической активности двух ионообменных смол: «Было обнаружено, что образец Pmp при облучении светом

уничтожает 99,999999% популяции *S. Aureus*, тогда как активность Pgel ограничивается снижением на 99,99%. Авторы объясняют такие различия в антибактериальных свойствах повышенной пористостью материала Pmp, что обеспечивает более эффективное его взаимодействие с молекулярным кислородом». Каким методом была определена степень уничтожения популяции? Не являются ли полученные результаты одной и той же величиной с учётом ошибок измерения? Каково мнение автора диссертации относительно данных результатов экспериментов.

2. В литературном обзоре автор пишет о материалах на основе Si(111) и комплексе  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ , что «полученные материалы демонстрируют необычное электрохимическое поведение, обусловленное эффектами, возникающими при формировании контакта кластер-матрица». О каких именно эффектах идёт речь?

3. В экспериментальной части следовало бы кратко описать методики синтеза комплексов, а не только давать ссылки на опубликованные работы. Также возникает вопрос о происхождении h-BN, это коммерческий реагент?

4. На стр. 60 автор утверждает, что «состав полученных кластерных комплексов был подтвержден с помощью ЭДС, ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа, представленного на рисунке 3». Хотелось бы ознакомиться с результатами ЭДС и ИК-спектроскопии для обсуждаемых комплексов.

5. На каком основании ширину запрещенной зоны (энергетической щели) рассчитывали с помощью графиков Тауца для непрямых разрешенных переходов (степень  $\frac{1}{2}$ )?

6. Использование ПЭМ с элементным картированием для композитных фотокатализаторов с нитридом бора и диоксидом титана значительно улучшило бы восприятие работы. Изображения, например, на рисунке 24, мало информативны. Рисунок 25 практически не описан в тексте, на рисунке следовало бы привести рефлексы h-BN.

7. Авторы указывают о том, что в кинетических экспериментах в течение 2 часов перед освещением достигается адсорбционно-десорбционное равновесие. При этом на всех рисунках стадия темновой адсорбции не показана, и все графики выходят из одной точки. Это означает, что адсорбция отсутствует либо она одинакова для всех образцов? Изменялась ли концентрация красителя после достижения равновесия? Кроме того, на графиках, описывающих деградацию красителя, должна быть показана экспериментальная ошибка измерения концентрации, а значение  $k_{\text{эфф}}$ , например, в Таблице 8, следовало бы давать со стандартным отклонением и коэффициентом детерминации  $R^2$ .

8. Возникают вопросы по рисунку 32. Не было ли в составе образцов диоксида титана рутила, каково отношение идентифицированных фаз – анатаза и брукита, и рассчитывали ли авторы размер ОКР различных фаз диоксида титана.

9. В таблице 10 значение удельной поверхности образцов дано с 4 значащими цифрами. Возникает вопрос об относительной ошибке измерения удельной поверхности с использованием метода БЭТ и уместности представления значений со столь высокой точностью.

10. Известно, что «стандартным» фотокатализатором для окислительных процессов является диоксид титана  $\text{TiO}_2$  Evonik P25 (Degussa P25). Проводилось ли сравнение активности предложенных в работе систем с активностью указанного выше коммерческого диоксида титана?

Кроме того, в тексте присутствует ряд небольших недочетов, опечаток, не слишком удачных выражений:

- «Кластерный комплекс  $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  также *отказался* удобным прекурсором для замещения внешних лигандов  $\text{CH}_3\text{COO}$ – на другие кислотные остатки» (стр. 18);
- «В питательной среде свежий раствор данного кластерного комплекса полностью гидролизуется в течение суток с образованием  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в то время как *состаренный* раствор  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMCO})_6](\text{NO}_3)_4$  гидролизуется сначала до  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который затем превращается в  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  [57]» (стр. 19);
- «В следствие искажения Яна-Теллера происходит расщепление вырожденного подуровня  $\phi_1$  ( $T_{2u}$ ) на  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  (Схема 1)» (стр. 20);
- «Полученные *таки* образом материалы могут быть применимы в *таких* областях» (стр. 46);
- «однако на сегодняшний день *изучение* влияния различных факторов на эмиссию октаэдрических кластерных комплексов *изучено* на относительно небольшой выборке соединений» (стр. 58);
- на стр. 83 в записи уравнений реакций 3 и 4 отсутствует азотсодержащий продукт.

Тем не менее, высказанные замечания носят дискуссионный либо рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки диссертации. Работа по совокупности и степени обоснованности научных положений, основных результатов и выводов представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, содержащую ценные в теоретическом и практическом плане сведения о гетерогенных фотокатализаторах окисления. В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи разработки методов синтеза фотокаталитически активных материалов на основе комплексов металлов и полупроводников, имеющей большое значение для развития современной неорганической химии, катализа и материаловедения. Диссертационная работа выполнена с применением современных физико-химических методов исследования, а сделанные выводы не противоречат результатам исследования и являются вполне обоснованными.

Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений».

Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Таким образом, диссертационная работа Вегнер Маргариты Владимировны «Октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена с  $H_2O$  и ОН-лигандами: синтез, изучение оптических свойств и получение фотокаталитических систем на их основе», полностью соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами **9-11, 13, 14** Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г., № 842 в редакции от 25.01.2024 г.), а ее автор, Вегнер М.В., вне всякого сомнения, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия.

Согласна на обработку персональных данных.

**Официальный оппонент**

Доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ),

Профессор РАН,

Ведущий научный сотрудник Отдела гетерогенного катализа

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр

«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН» (ИК СО РАН)

**Козлова Екатерина Александровна**



03.10.2024

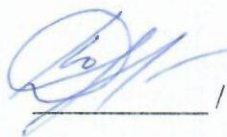
Адрес: 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д. 5.

Телефон: +7(383)326-95-43

Электронная почта: kozlova@catalysis.ru

Подпись Е.А. Козловой удостоверяю

Ученый секретарь ИК СО РАН,



/ Ю.В. Дубинин/