

ОТЗЫВ

официального оппонента

Кисель Кристины Станиславовны

на диссертационную работу Вегнер Маргариты Владимировны на тему **«Октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена с H_2O и OH-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.

Диссертация Вегнер Маргариты Владимировны посвящена актуальному направлению современной неорганической химии – разработке эффективных методов синтеза новых октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена с H_2O и OH-лигандами, изучению влияния состава лигандного окружения и кристаллической упаковки на оптические свойства данного семейства соединений, а также демонстрации их возможного применения в области фотокатализа.

Актуальность выбранной темы обусловлена тем, что октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена с общей формулой $[Mo_6I_8]L_6$ (L – терминальный лиганд) проявляют ряд свойств, открывающих широкие перспективы их практического применения. К таким свойствам можно отнести их потенциально высокую рентгеноконтрастность, яркую люминесценцию в красной и ближней ИК-области спектра, а также способность фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода. Таким образом, октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена являются хорошими кандидатами для применения в биомедицине в качестве рентгеноконтрастных препаратов, агентов для биовизуализации клеток и тканей, а также антибактериальных материалов и препаратов для фотодинамической терапии (ФДТ). Более того, данные соединения могут найти применение как в катализе, так и при создании светодиодов и люминесцентных солнечных концентраторов. С фундаментальной точки зрения рассмотрение факторов, влияющих на химические и фотофизические свойства иодидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена, а также анализ в ряду состав-структура-свойство открывают возможности для направленного синтеза соединений с заданными свойствами. Стоит отметить, что к настоящему времени в литературе описан лишь ограниченный набор иодидных кластерных комплексов молибдена, что связано с меньшей реакционной способностью иодида молибдена(II) MoI_2 в сравнении с $MoCl_2$ и $MoBr_2$. Более того, необходимо принимать во внимание нежелательный с

точки зрения практической применимости процесс «гидролиза» октаэдрических кластерных комплексов молибдена. Поэтому разработка методов направленного синтеза и получение новых гидролитически стабильных октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена с H_2O и OH -лигандами, а также исследование их химических и оптических свойств являются актуальными научными задачами академического и прикладного характера.

Диссертационная работа построена по классической форме, изложена на 140 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы, благодарности и приложения. Диссертация включает 44 рисунка, 3 схемы и 11 таблиц. Библиографический список цитируемой литературы содержит 198 источников.

Во введении автором в доступной форме отражены актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулированы цели и задачи работы в рамках диссертации, научная новизна работы, ее практическая и теоретическая значимость, изложены методология и методы исследования, выносимые на защиту положения, личный вклад автора, апробация работы, публикации, степень достоверности результатов исследований, соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия, а также объем и структура диссертационной работы.

Литературный обзор диссертации посвящен анализу имеющихся на данный момент синтетических подходов к получению октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена с ядром $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$, анализу природы эмиссионных состояний октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена, а также оценке влияния природы лигандов и кристаллической упаковки на люминесцентные свойства названных соединений. Также в литературном обзоре диссертации значительное внимание уделено способам получения, характеристике и описанию физико-химических, фотофизических, фотосенсибилизирующих свойств и противомикробной активности как полимерных функциональных материалов, содержащих иодидные кластерные комплексы молибдена, так и кластер-содержащих функциональных материалов на основе неорганических матриц. В ходе анализа литературных данных автором были отмечены как преимущества используемых подходов к созданию функциональных материалов с использованием иодидных кластерных комплексов молибдена, так и существующие на сегодняшний момент недостатки и пробелы в исследуемой научной области. Такой структурированный и

полномасштабный анализ позволил диссертанту выявить и сформулировать актуальную цель исследования, а также определить задачи диссертационной работы. Цитируемая автором литература полностью соответствует тематике литературного обзора.

Вторая глава диссертации представляет собой **экспериментальную часть**, где в общепринятой форме представлены описания всех методов синтеза исходных, промежуточных и целевых соединений, неорганических матриц и кластер-содержащих функциональных материалов, а также методов их характеристики, включающих рентгеноструктурный анализ, рентгенографические исследования, элементный анализ, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой, инфракрасную спектроскопию, термогравиметрический анализ, просвечивающую электронную микроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию. Также в экспериментальной части описаны пробоподготовка и детали проведения исследований по изучению оптических и фотокаталитических свойств полученных соединений, а также исследования площади поверхности и структуры пор матриц и материалов на их основе.

В третьей главе автором представлен анализ полученных **результатов**. Данная глава также разбита на разделы, в которых последовательно рассматриваются синтез и свойства иодидных кластеров, а также синтез и свойства материалов на основе неорганических матриц, содержащих иодидных кластерных комплексов молибдена с ядром $\{Mo_6I_8\}^{4+}$. В **обсуждении** приведены данные по синтезу соединений и их характеристики набором физико-химических методов анализа, для всех новых иодидных кластеров молибдена представлены результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) с описанием избранных длин связей металл-металл, металл-лиганд, кластер-кластер и между атомами внутри лиганда. Также детально описаны взаимодействия соседних катионов кластера через образование водородных связей между апикальными лигандами либо через образование водородных связей между катионами кластера и кристаллизационными молекулами воды, растворителя или анионами. Помимо прочего, для каждого иодидного кластера, для которого была получена структура методом РСА, приведена расчетная плотность кристаллов – параметр, оказывающий влияние на фотофизические характеристики. Диссертантом проведен анализ фотофизических свойств полученных соединений, выявлены закономерности их изменений в зависимости от плотности упаковки кристалла и типа внешних лигандов. Также проведено сравнение фотокаталитической активности функциональных материалов, полученных на основе

неорганических матриц вида BNNS и TiO_2 с использованием нейтральных иодидных кластерных комплексов молибдена, в реакции разложения родамина Б. При обсуждении результатов дополнительно представлена оценка влияния активных форм кислорода на фотокаталитический процесс, протекающий в присутствии полученных функциональных материалов.

Новизна представленной диссертационной работы заключается прежде всего в разработке методов синтеза новых октаэдрических иодидных кластерных комплексов с H_2O и OH^- -лигандами. Более того, предложен новый подход к синтезу известных соединений $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 14$), главное достоинство которого заключается в возможности получать кластеры в мягких условиях при комнатной температуре. Близкий состав полученных кластерных комплексов позволил изучить влияние кристаллической упаковки (плотности кристаллов) и состава лигандного окружения на фотофизические характеристики. А именно, уменьшение плотности кристаллов, а также координация большего количества H_2O лигандов приводит к гипсохромному сдвигу максимума эмиссии и общему увеличению интенсивности эмиссии, времени жизни и квантового выхода люминесценции. Кроме того, были получены гибридные кластерсодержащие фотокатализаторы на основе аквагидроксикомплекса и матриц-носителей: модифицированного h-BN и TiO_2 . Анализ состава полученных материалов показал, что кластерный комплекс находится в полностью гидролизованной форме $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для обоих материалов была продемонстрирована высокая эффективность в процессе фотокаталитического разложения модельного красителя родамина Б при облучении УФ-светом. Дополнительно на основании экспериментов с ловушками активных частиц был предположен механизм разложения родамина Б.

Теоретическая значимость работы заключается в значительном расширении числа октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена, получении данных об их строении и кристаллических структурах, химических и люминесцентных свойствах. Исходя из данных, полученных при изучении их оптических свойств, выведены закономерности изменения поглощения и люминесценции от плотности упаковки кристалла и типа внешних лигандов. Подразумевается, что полученные зависимости могут быть применимы к другим семействам кластерных комплексов, что позволит проводить тонкую настройку оптических свойств для дальнейших фундаментальных и прикладных исследований. Помимо этого, материалы на основе аквагидроксикомплексов и BNNS или диоксида титана проявили себя как эффективные фотокатализаторы в реакциях разложения красителя

родамина Б, что раскрывает потенциал применения кластерных комплексов в области фотокатализа. Результаты данной работы вносят вклад как в фундаментальную область исследований октаэдрических кластерных комплексов, так и демонстрируют их возможное практическое применение.

По материалам защищаемой работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и входящих в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus, а также 8 тезисов в материалах конференций международного и российского уровней.

В целом, диссертационная работа изложена грамотным языком, повествование выглядит логичным и последовательным. В тексте встречается незначительное количество опечаток, которые не влияют существенным образом на впечатление от прочтения и не вносят недопонимания.

Вместе с тем, при прочтении диссертации возник ряд замечаний и вопросов. По представлению материала в диссертационной работе есть следующие замечания и рекомендации:

1. Для простоты восприятия было бы удобнее иметь в тексте диссертации наглядную схему синтеза всех объектов с введенными для них обозначениями.

2. При представлении фотофизических данных в растворе для синтезированных кластеров отсутствуют таблицы, отображающие значения максимумов полос поглощения с коэффициентами экстинкций, максимумов полос эмиссии, времен жизни и квантовых выходов.

3. В Таблице 6 не представлены значения максимумов полос поглощения и возбуждения соединений в твердой фазе.

4. В тексте упоминается уравнение (1), но математическое выражение для данного уравнения не приведено.

5. В литературном обзоре при описании Si-содержащих материалов с использованием $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ указано, что «полученные материалы демонстрируют необычное электрохимическое поведение» без конкретизации свойств данных материалов (стр. 40).

6. Также в литературном обзоре при описании наночастиц SiO_2 , получаемых в присутствии кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$, сказано, что «фотолюминесцентные свойства полученных материалов зависят не только от состава ядра кластера $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$, но и от содержания комплекса в материале». При этом приведена зависимость только одной фотофизической характеристики материала от состава кластерного ядра, но

нет описания влияния содержания комплекса на фотофизическое поведение (стр. 41-42).

В тексте диссертации встречается некоторое количество неточностей в формулировках:

1. В литературном обзоре при анализе влияния лигандов октаэдрических кластерных комплексов типа $[\{Mo_6X_8\}Y_6]^{2-}$ ($X, Y = Cl, Br, I$) на их эмиссионные свойства было сказано, что «что вклад излучения наиболее высокого по энергии спинового подуровня (Φ_4) в наблюдаемый спектр излучения при 300 К уменьшается в ряду $Y = I > Br > Cl$ или $X = Cl > Br > I$ » (стр. 24), что противоречит приведенной выше в тексте диссертации информации. Не перепутаны ли X и Y в ряду?

2. При обсуждении результатов сказано, что «значения E_g уменьшаются $\langle \dots \rangle$ с увеличением размера противоиона», что противоречит приведенным данным (стр. 73).

3. В основных выводах и результатах сказано, что «увеличение количества электроноакцепторных H_2O -лигандов приводит к уменьшению энергии края поглощения». Дайте, пожалуйста, разъяснение данной формулировки (стр. 108, п. 2).

При ознакомлении с текстом диссертационной работы возник ряд вопросов:

1. Какова роль КОН как сильного основания при синтезе $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 14H_2O$ из $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 12H_2O$?

2. В таблице III указано, что для всех новых кластерных комплексов были получены ИК спектры, однако в экспериментальной части приведено отнесение полос соответствующим колебаниям лишь для 5 соединений из 8. В Приложениях ИК спектры также не приведены. С чем это связано?

3. При обсуждении результатов указано, что комплекс состава $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 12H_2O$ уже был ранее получен, однако в рамках своей работы Вы его относите к новым соединениям. Верно ли постулировать получение нового кластерного комплекса или же это изомер уже известного соединения?

4. Во введении, обсуждении результатов и выводах фигурирует понятие «электроноакцепторных свойств» H_2O лиганда. В качестве примера других электроноакцепторных лигандов приведены $C_3F_7COO^-$ и $CF_3(CF_2)_6COO^-$, $PhSO_3^-$ и OTs^- , NO_3^- и Cl^- . Не совсем понятно, о каких акцепторных свойствах лигандов идет речь. Является ли в отношении кластерных комплексов такая терминология устоявшейся?

5. Назовите, пожалуйста, природу эмиссионных состояний синтезированных Вами октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена.

6. С чем может быть связано отсутствие линейной зависимости между плотностью кристаллической упаковки и положением максимума полосы эмиссии в ряду катионных кластерных соединений типа $[M]^{4+}$ (стр. 76, табл. 6)? Какова погрешность измерений при исследовании фотофизических свойств полученных соединений? Можно ли говорить о (систематическом) сдвиге полосы эмиссии при изменении кристаллической упаковки комплексов, если разница между положениями максимумов полос люминесценции составляет 1-3 нм?

7. В тексте диссертационной работы было отмечено, что гидролиз кластерных комплексов молибдена является нежелательным процессом с точки зрения ухудшения их люминесцентных свойств, в связи с чем необходимо получить гидролитически стабильные кластерные соединения. В связи с этим возникает ряд вопросов:

а) Была ли оценена склонность других синтезированных катионных кластерных комплексов к реакции гидролиза, которая наблюдалась в случае $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2](NO_3)_2 \cdot 3H_2O$?

б) На основании полученных данных, сформулируйте, пожалуйста, удалось ли получить устойчивые к реакциям гидролиза катионные кластеры молибдена?

в) Основываясь на анализе полученных данных, сформулируйте, пожалуйста, являются ли синтезированные кластеры конкурентноспособными люминесцентными соединениями в ряду аналогов с точки зрения их потенциального практического применения?

8. Важной частью работы является синтез фотокаталитически активных кластер-содержащих материалов и исследование их фотокаталитических свойств. В связи с этим возникает ряд вопросов:

а) Методика синтеза функциональных материалов на основе неорганических матриц предусматривала гидролиз *in situ* соединения $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$ (в случае BNNS) и соединения $[\{Mo_6I_8\}(DMCO)_6](NO_3)_4$ (в случае TiO_2). Чем обусловлен выбор данной методики? Почему не были использованы уже полученные гидролизованные комплексы?

б) Каким образом происходила очистка синтезированных фотокатализаторов, содержащих иодидные кластерные комплексы молибдена?

в) Была ли оценена степень вымывания кластерных комплексов из материалов?

г) Оцените, пожалуйста, эффективность полученных Вами материалов в процессе фотокаталитического разложения модельного красителя родамина Б при облучении УФ-светом в сравнении с эффективностью ранее опубликованных и приведенных в диссертационной работе кластеров молибдена и кластер-содержащих функциональных материалов.

д) Чем обусловлена проверка стабильности полученных фотокатализаторов посредством пяти-шести циклов последовательного облучения, хотя в схожих работах коллег оценка стабильности была проведена в рамках 10 и более циклов? Является ли фотокатализатор потенциально применимым при условии его стабильности в пределах 6 каталитических циклов?

Высказанные замечания и вопросы не затрагивают существа работы и не снижают ее научной и практической ценности.

Диссертация Вегнер Маргариты Владимировны является законченным научным исследованием, выполненным на современном научном уровне. Достоверность представленных результатов не вызывает сомнений, поскольку подтверждается воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных данных, а также широким набором физико-химических методов исследования. В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи, связанной с разработкой методов синтеза новых октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена с H_2O и OH -лигандами и функциональных материалов на их основе с использованием полупроводниковых неорганических матриц, имеющей значение для развития современной неорганической химии, катализа и материаловедения.

Автор показал себя сформировавшимся исследователем, способным успешно планировать и выполнять сложные неорганические синтезы, применять современные методы анализа, а также ставить и решать сложные и актуальные научные задачи, осмыслять и обобщать полученные результаты. Основные результаты диссертационной работы отражены в 12 печатных работах, в том числе в 4 научных статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, и соответствующих требованиям ВАК РФ, предъявляемым к журналам, в которых должны быть опубликованы основные результаты работ.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия 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».

По актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования и практической значимости диссертационная работа «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, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 25.01.2024 г.), а ее автор, Вегнер Маргарита Владимировна, вне всякого сомнения заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Согласна на обработку моих персональных данных.

Официальный оппонент

кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),
ассистент Института химии,

старший научный сотрудник кафедры общей и
неорганической химии Института химии

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»

Кисель Кристина Станиславовна

04.10.2024 г.

198504, Санкт-Петербург, Петергоф,
Университетский проспект, дом 26,
Институт химии СПбГУ;

Тел. +7 (952) 392-92-06

Адрес электронной почты: k.kisel@spbu.ru

Личную подпись
К.С. Кисель
заверяю
И.О. начальника отдела кадров
И.И. Константинова

04.10.2024

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.htm>

Документ подготовлен
в порядке исполнения 9
трудовых обязанностей