

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской
академии наук», академик РАН
З.И. Бухтияров



29» июне 2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Петунина Антона Алексеевича «Октаэдрические иодидные кластерные комплексы (Mo, W) с DMSO и фотокаталитическая активность их солей с анионом $[W_6O_{19}]^{2-}$ », представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа А.А. Петунина посвящена фундаментально и практически значимой задаче химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена и вольфрама — управлению составом терминального лигандного окружения и созданию устойчивых в водной среде фотоактивных материалов. Анионные гомолептические комплексы этого типа изучены достаточно широко, тогда как препаративная химия катионных и гетеролептических производных развита существенно слабее. Одновременно практическое использование кластерных фотосенсибилизаторов ограничивает их гидролитическая неустойчивость. Поэтому разработка способов последовательного замещения иодидных лигандов на DMSO и стабилизации катионов $[M_6I_8(DMSO)_6]^{4+}$ ($M = Mo, W$) анионом Линдквиста $[W_6O_{19}]^{2-}$ является актуальной задачей неорганической химии, химии комплексных соединений и фотокатализа.

Цель работы сформулирована как изучение взаимодействия иодидных кластерных комплексов Mo и W с DMSO, разработка методов синтеза новых гомо- и гетеролептических комплексов и получение на их основе соединений для фотокаталитических применений. Для её достижения поставлены семь взаимосвязанных задач, включающих ЯМР-исследование замещения терминальных лигандов, разработку препаративных подходов, получение гибридных солей, комплексную характеристику, изучение оптических и фотокаталитических свойств.

Структура и содержание диссертации

Диссертация изложена на 135 страницах и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и обсуждение, заключение, пять выводов, список литературы из 205 наименований, благодарности и приложение на 12 страницах. Основной текст содержит 37 рисунков и 2 таблицы; приложение — 17 рисунков и 6 таблиц. В обзоре систематизированы сведения о строении, синтезе, лигандном замещении, оптических свойствах и фотокаталитическом применении октаэдрических кластеров. Экспериментальная часть содержит методики синтеза и описания современных методов анализа, включая РСА, РФА, ЯМР, ИК-, электронную и люминесцентную спектроскопию, РФЭС, ТГА, электронную микроскопию и DFT-расчёты.

В первой части главы результатов методом ЯМР ^1H установлено влияние концентрации, температуры, времени и молекулярного иода на соотношение продуктов замещения в реакционной смеси; выделены и структурно охарактеризованы моно- и дизамещённые комплексы. Во второй части предложен не использующий соли серебра способ полного замещения терминальных лигандов с образованием $[\{\text{MoI}_8\}(\text{DMSO})_6](\text{I}_3)_4$. В третьей части получены гибридные соли $[\{\text{MoI}_8\}(\text{DMSO})_6][\text{W}_6\text{O}_{19}]_2$, исследованы их кристаллическое строение, оптические свойства, гидролитическая и фотокаталитическая стабильность, перенос заряда и активность в разложении родамина Б.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость

Научная новизна состоит в установлении закономерностей ступенчатого замещения терминальных иодидных лигандов на DMSO, синтезе четырёх новых гетеролептических и двух гомолептических комплексов, а также двух гибридных солей. Впервые для данной системы показано, что связывание высвобождающихся анионов I^- молекулярным иодом смещает равновесие в сторону продуктов более глубокого замещения. Получены данные о влиянии лигандного окружения и противоионов на поглощение и люминесценцию. Совокупность спектроскопических результатов и DFT-расчётов обосновывает возможность переноса электрона с возбуждённого кластера на полиоксвольфрамат и различие его эффективности для производных Mo и W.

Практическая значимость определяется разработанными препаративно удобными методиками получения новых соединений и созданием гидролитически устойчивых гибридных солей, сохраняющих фазовый состав и фотокаталитическую активность не менее, чем в пяти циклах.

Полученные результаты способствуют развитию инструментария направленного синтеза кластерных материалов и могут быть использованы при разработке фотокатализаторов и фотоактивных функциональных материалов. Вместе с тем переход к очистке реальных водных сред потребует оценки минерализации загрязнителей, влияния состава воды и масштабируемости процесса.

Обоснованность результатов и соответствие выводов цели и задачам

Достоверность основных результатов обусловлена сочетанием совокупности методов исследования. Состав соединений подтверждён элементным анализом и ЭДС, фазовая чистота — РФА, строение — РСА и спектроскопическими методами; фотофизические и каталитические данные согласуются с результатами расчётов и опытов с соединениями-ловушками. Цель работы достигнута. Все поставленные задачи получили отражение в экспериментальных разделах, а пять итоговых выводов последовательно обобщают результаты по механизму замещения, синтезу, оптическим

свойствам, образованию гибридных солей и фотокатализу. Формулировки выводов в целом подтверждаются приведёнными данными.

По теме диссертации опубликованы 3 статьи в международных рецензируемых журналах; результаты представлены на двух научных конференциях.

Соответствие автореферата диссертации и качество оформления

Автореферат полно и в правильной последовательности отражает актуальность, цель, задачи, новизну, методы, основные результаты и выводы диссертации; смысловых противоречий между авторефератом и диссертацией не найдено. Цель, задачи и выводы совпадают. Работа в целом написана понятным научным языком.

Замечания и вопросы

1. На стр. 91–92 линейность зависимости Штерна—Фольмера рассматривается как доказательство динамического характера тушения, а перенос электрона назван его исключительной причиной. Линейность сама по себе не исключает статического тушения. Расчётные энергии граничных орбиталей согласуются с предложенной схемой, но без расчёта возбуждённых состояний и энергетики переноса не являются её самостоятельным доказательством. Желательно подтвердить механизм дополнительными данными, например температурными зависимостями константы тушения, либо данными времяз разрешённой спектроскопии.
2. Вывод о «полном разложении» RhB сделан преимущественно по исчезновению полосы поглощения красителя. Эти данные надёжно показывают обесцвечивание, но не доказывают минерализацию. Для оценки применимости к очистке воды целесообразны анализ общего органического углерода и идентификация промежуточных продуктов методами ВЭЖХ.
3. Из текста диссертации не вполне ясно, сколько независимых повторов выполнено для каждой точки фотокаталитических экспериментов. В табл. Пб отсутствуют погрешности k_{eff} . Следовало бы привести данные о

воспроизводимости и статистической обработке. Кроме того, на стр. 96 значения констант под УФ-излучением указаны как 0,5 и 1 М*мин⁻¹, тогда как из табл. Пб следует множитель 10⁻⁶.

4. Имеются ошибки во внутренних ссылках: на стр. 92 и 94 приведены ссылки на табл. 1, хотя обсуждаемые квантовые выходы и времена жизни находятся в табл. 2. В списке литературы одна и та же статья J.A. Jackson с соавторами повторена под номерами 154 и 205.

5. В диссертации и автореферате встречаются отдельные орфографические, грамматические и стилистические погрешности: «не смотря» вместо «несмотря» (стр. 74, 103 диссертации), «в последствии», «в отличии» (стр. 95), «могут рассматривать» (стр. 82), «облучения белым светов» (стр. 103); в автореферате — «изучен состав, строение и физико-химических свойства» (стр. 7), «использовалась концентрации» (стр. 21), «сохраняют активность, кристалличности и фазовый состав после катализа» (стр. 22). Впрочем, эти недочёты не затрудняют понимание содержания и свидетельствуют, что соискатель писал диссертацию без использования средств искусственного интеллекта.

Высказанные замечания не затрагивают научной новизны, достоверности основных результатов и общей положительной оценки работы.

Заключение

Диссертация Петунина Антона Алексеевича «Октаэдрические иодидные кластерные комплексы (Mo, W) с DMSO и фотокаталитическая активность их солей с анионом [W₆O₁₉]²⁻» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой решена имеющая значение для развития неорганической химии задача установления закономерностей лигандного замещения в октаэдрических иодидных кластерах и создания на их основе гидролитически устойчивых фотокаталитических материалов.

Содержание работы соответствует пунктам 1, 2 и 5 паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

По актуальности, научной новизне, объёму и достоверности результатов, теоретической и практической значимости работа соответствует требованиям пунктов 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Петунин Антон Алексеевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв обсужден и утвержден на семинаре НТК «Фото- и электрокатализа» Института катализа СО РАН, состоявшемся 24 июня 2026 г., протокол заседания № 04/26.

Отзыв подготовил:

Заведующий отделом нетрадиционных каталитических процессов ИК СО РАН, доктор химических наук, профессор РАН

Козлов Денис Владимирович

29.06.2026 г.

630090, г. Новосибирск, просп. Академика

Лаврентьева, д. 5; тел. +7-913-901-62-33;

e-mail: kdv@catalysis.ru

Подпись Д.В. Козлова заверяю

Учёный секретарь ИК СО РАН,

кандидат химических наук



— Ю.В. Дубинин