

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Петунина Антона Алексеевича на тему «Октаэдрические иодидные кластерные комплексы (Mo, W) с DMSO и фотокаталитическая активность их солей с анионом $[W_6O_{19}]^{2-}$ », представленную диссертационному совету 24.1.086.01 при ИХХ СО РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия.

На протяжении многих лет октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама с общей формулой $[M_6I_8]L_6$ привлекают внимание исследователей благодаря набору таких уникальных свойств, как интенсивное поглощение в видимой области спектра, яркая люминесценция в красной и ближней инфракрасной областях, высокая рентгеноконтрастность, способность фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода, фотокаталитическая активность, а также широкие возможности модификации лигандного окружения, обеспечивающие значительный потенциал для направленного регулирования их свойств.

Стоит отметить, что к настоящему времени объектом пристального внимания исследователей являлись анионные гомолептические кластерные комплексы, тогда как нейтральные, катионные и гетеролептические кластерные комплексы зачастую оставались без должного внимания, что связано с отсутствием препаративных методов синтеза данных классов соединений. Однако проведение систематических исследований, посвящённых изучению влияния природы лигандного окружения, состава кластерного ядра и природы противоионов на физико-химические и оптические характеристики указанных кластерных комплексов, позволит выявить и дополнить существующие закономерности, описывающие взаимосвязь между строением кластерных комплексов и их свойствами. В свою очередь, полученные результаты создадут основу для целенаправленного синтеза новых соединений с заданными характеристиками, оптимизированными для решения конкретных практических задач.

Поэтому диссертационная работа Петунина Антона Алексеевича, посвященная разработке методов синтеза новых октаэдрических иодидных гомо- и гетеролептических кластерных комплексов молибдена и вольфрама с диметилсульфоксидом, установлению закономерностей влияния лигандного окружения и природы противоионов на физико-химические и оптические свойства данного семейства кластерных комплексов, а также получение на основе гомолептических комплексов и анионов вида $[W_6O_{19}]^{2-}$ перспективных соединений для фотокаталитических применений, является **актуальной** и имеет существенное фундаментальное и практическое значение в области неорганической химии, материаловедения и катализа.

Диссертационная работа изложена на 136 страницах и имеет классическую структуру: состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения, выводов, списка литературы, благодарностей и приложения. Основной текст работы содержит 37 рисунков и 2 таблицы. Подробный **обзор литературы**, основанный на 205 источниках, освещает историю развития химии галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, особенности их синтеза, структуры, рентгеноконтрастных, фотофизических, фотосенсибилизационных и фотокаталитических свойств, а также примеры применения материалов с использованием кластерных комплексов. На основании этих данных обоснован выбор объектов

исследования. В **экспериментальной части** приведены сведения об использованных в работе реактивах и оборудовании, описаны методики синтеза новых иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама и гибридных солей на их основе, результаты физико-химических методов анализа, использованных для идентификации и характеристики соединений. Также в экспериментальной части описаны детали пробоподготовки и проведения фотокаталитических экспериментов, изучение состава реакционной смеси методом ^1H ЯМР, изучение тушения люминесценции кластерных комплексов в присутствии полиоксометаллатов, изучение стабильности и фотокаталитической активности гибридных солей, а также детали проведения квантово-химических расчетов. В главе «**Результаты и обсуждение**» подробно описано исследование взаимодействия иодидных кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_{14}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с диметилсульфоксидом (DMSO), описаны детали синтеза гетеролептических и гомолептических кластерных комплексов молибдена и вольфрама, содержащих DMSO в качестве терминальных лигандов, приведено описание их кристаллических структур, исследование оптических характеристик, описан подход к стабилизации кластерных комплексов посредством объёмных электронно-дефицитных анионов – полиоксовольфраматов, приведены детали синтеза гибридных солей вида $[\{\text{M}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_6][\text{W}_6\text{O}_{19}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), представлены результаты исследования их фотофизического поведения, а также оценка гидролитической стабильности и фотокаталитической активности данных гибридных солей.

В **заключении и выводах** сформулированы основные результаты, полученные в работе. Общее содержание диссертационной работы и все основные выводы в полной мере представлены в автореферате.

Научная новизна работы не вызывает сомнений. Так, в работе с использованием спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H проведено комплексное исследование взаимодействия иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама вида $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_{14}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с DMSO в различных условиях. Установлено, что соотношение продуктов замещения для комплексов молибдена зависит от концентрации прекурсора, тогда как для вольфрамовых комплексов ключевым фактором является температура. Оптимизированы условия получения гетеролептических соединений вида $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{M}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})\text{I}_5]$ и *цис*- $[\{\text{M}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_2\text{I}_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), охарактеризованных различными физико-химическими методами, в том числе, методом рентгеноструктурного анализа. Показано смещение равновесия реакции замещения терминальных лигандов в сторону образования более замещённых продуктов реакции за счёт добавления молекулярного иода, который участвует в связывании выделяющихся анионов Γ^- . Разработан метод синтеза гомолептических катионных комплексов $[\{\text{M}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_6](\text{I}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), обладающих интенсивным поглощением вплоть до 800 нм за счёт наличия трииодидных противоионов. Новый подход позволил избежать использования дорогостоящих солей серебра, ранее необходимых для синтеза аналогичных соединений. На основе гомолептических комплексов получены гибридные соли $[\{\text{M}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_6][\text{W}_6\text{O}_{19}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), в которых полиоксовольфрамат типа Линдквист используется для стабилизации кластерного комплекса. Исследования показали их высокую фотокаталитическую активность и стабильность в реакции разложения родамина Б. Результаты квантово-химических расчётов методом теории функционала плотности (DFT) подтвердили возможность переноса электронов между кластерным комплексом и полиоксовольфраматом, что согласуется с экспериментальными спектроскопическими

данными. Также установлено, что основными активными частицами, участвующими в процессе фотокатализа, являются $O_2^{\cdot -}$ и h^+ .

Работа Петунина Антона Алексеевича является законченным многоплановым исследованием, включающим в себя детальный анализ современного состояния проблемы, экспериментальные работы по синтезу гомо- и гетеролептических октаэдрических иодидных кластерных комплексов и гибридных солей на их основе, комплексный анализ состава и строения полученных соединений современными физико-химическими методами, исследование оптических свойств полученных кластерных комплексов и гибридных солей, исследование стабильности и фотокаталитической активности гибридных солей и обобщение полученных данных для установления корреляций между составом, строением и свойствами полученных соединений. Необходимо отметить комплексный подход Петунина Антона Алексеевича к вопросам идентификации полученных кластерных комплексов и гибридных солей на их основе. Для доказательства состава, строения и чистоты полученных соединений использованы рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, элементный анализ, спектроскопия ЯМР на ядрах 1H , инфракрасная спектроскопия, термогравиметрический анализ, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия поглощения, люминесцентная спектроскопия. Воспроизводимость и согласованность экспериментальных данных в совокупности с использованным комплексом современных методов анализа обеспечивает **достоверность полученных результатов и обоснованность выводов.**

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:

1. В литературном обзоре (стр. 34) при рассмотрении кластерных комплексов с лабильными терминальными лигандами автор в качестве перспективного класса соединений упоминает катионные комплексы, где роль терминальных лигандов выполняют молекулы координирующих растворителей. Среди преимуществ использования подобных лигандов автор отмечает, в том числе, их более низкую стоимость по сравнению со стоимостью солей серебра. Однако далее автор приводит описание двух методик, в которых синтез указанных катионных кластерных комплексов с молекулами координирующих растворителей сопряжён либо с использованием солей серебра, либо с выходом целевого продукта, не превышающим 5%. В контексте снижения себестоимости катионных кластерных комплексов как прекурсоров представленный материал выглядит противоречивым. Возникает вопрос, действительно ли катионные комплексы, содержащие в составе молекулы координирующих растворителей, являются конкурентоспособной альтернативой кластерным комплексам с иными лабильными лигандами?

2. В литературном обзоре (стр. 43) при рассмотрении механизмов генерации синглетного кислорода автором в качестве иллюстративного материала приведена диаграмма Яблонского, которая не в полной мере соответствует изложенному в тексте описанию рассматриваемых процессов. В частности, на диаграмме отсутствует схематическое изображение процесса переноса энергии с триплетного возбуждённого состояния сенситизатора на молекулярный кислород, а также реакций, приводящих к

образованию супероксидного и гидроксильного радикалов. Дополнение представленной диаграммы указанными процессами позволило бы улучшить восприятие изложенной информации.

3. Изучалось ли автором влияние времени протекания реакции на выход целевых гетеролептических кластерных комплексов? Если такие исследования проводились, то какие закономерности были обнаружены?

4. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в кристаллических структурах соединений **Mo_1**, **Mo_2**, **W_2** и **W_6** присутствуют соответственно 5, 6, 8 и 4 сольватные молекулы диметилсульфоксида. Вместе с тем для указанных соединений элементный анализ приведен либо без учета молекул диметилсульфоксида (как в случае **Mo_1**, **W_6**), либо с учетом 1 молекулы диметилсульфоксида (как в случае **Mo_2**, **W_2**). В связи с этим возникает вопрос, чем обусловлено указанное несоответствие между данными рентгеноструктурного и элементного анализов? Могут ли в таком случае результаты элементного анализа подтверждать степень замещения терминальных лигандов, как указано автором на стр. 71?

5. В работе автором подробно рассмотрены оптические свойства синтезированных кластерных комплексов и гибридных солей на их основе, однако не обсуждается природа электронных переходов, ответственных за формирование полос поглощения и люминесценции исследованных соединений. Кроме того, установлено, что для ряда соединений наблюдается смещение максимумов эмиссии по сравнению с соответствующими иодидными предшественниками (гипсохромное смещение для соединений **Mo_1** и **Mo_2**, bathochромное смещение для соединения **W_2**), тогда как для соединения **W_1** положение максимума полосы эмиссии остается неизменным. Чем, по мнению автора, могут быть обусловлены наблюдаемые различия?

6. На стр. 98 автор отмечает, что «согласно полученным результатам, скорость разложения красителя при использовании наших гибридных солей была сопоставима, а в некоторых случаях и превышала значения, полученные для других катализаторов [166, 192–204], что подчеркивает их потенциал в качестве эффективных фотокаталитических материалов». Вместе с тем данное утверждение требует дополнительного обоснования. В частности, представляет интерес сравнение конкретных значений констант скорости фотокаталитического разложения родамина Б в присутствии синтезированных гибридных солей и наиболее распространенных фотокаталитаторов, описанных в литературе. Такое сопоставление позволило бы более убедительно оценить эффективность разработанных фотокаталитических систем и обоснованность сделанного вывода.

7. Автор отмечает, что после пяти циклов фотокаталитического разложения родамина Б состав образцов гибридных солей был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Вместе с тем результаты данного исследования в диссертации не представлены. В связи с этим возникает вопрос, какие результаты были получены в ходе данного исследования и подтверждают ли они сохранение состава гибридных солей после многократного использования?

Высказанные замечания и вопросы носят дискуссионный либо рекомендательный характер и не затрагивают существа работы, не снижают ее научной и практической ценности. В целом диссертация, выполненная Петуниным Антоном Алексеевичем, изложена и оформлена на профессиональном уровне. Работа заслуживает высокой оценки как систематическое экспериментальное исследование. Автореферат и публикации (3 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах

данных Web of Science и Scopus, 2 тезиса докладов на всероссийской и международной конференциях) достаточно полно отражают основные положения диссертации.

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» и п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Диссертация Петунина Антона Алексеевича «Октаэдрические иодидные кластерные комплексы (Mo, W) с DMSO и фотокаталитическая активность их солей с анионом $[W_6O_{19}]^{2-}$ » является завершенным научным исследованием, по своей актуальности, научной новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции от 16.10.2024 г.).

В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится **решение научной задачи**, заключающейся в разработке методов синтеза новых октаэдрических иодидных гомо- и гетеролептических кластерных комплексов молибдена и вольфрама, а также гибридных солей на их основе; установлении взаимосвязи между составом кластерного ядра, природой лигандного окружения и противоионов, с одной стороны, и оптическими характеристиками, фотокаталитической активностью и гидролитической стабильностью получаемых соединений – с другой; а также в создании эффективных фотокаталитических систем на основе указанных кластерных соединений, **имеющей значение для развития современной неорганической химии, катализа и материаловедения.**

Автор данной диссертационной работы, Петунин Антон Алексеевич, вне всякого сомнения, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия.

Согласна на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,
кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),
старший преподаватель Института химии,
старший научный сотрудник кафедры общей и
неорганической химии Института химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»

Кисель Кристина Станиславовна

24.07.2026 г.

198504, Санкт-Петербург, Петергоф,
Университетский проспект, дом 26,
Институт химии СПбГУ;
Тел. 8 (812) 363–67–22

Адрес электронной почты: k.kisel@spbu.ru

Подпись Кисель К.С. заверяю:



24.07.2026