

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Петунина Антона Алексеевича

**«ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ИОДИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ (Mo, W) С
DMSO И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИХ СОЛЕЙ
С АНИОНОМ $[W_6O_{19}]^{2-}$ »,**

представленную на соискание соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности

1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертационная работа Петунина Антона Алексеевича посвящена синтезу и изучению взаимодействия иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с DMSO для разработки методов получения новых гомо- и гетеролептических кластерных комплексов и получения на их основе перспективных соединений для фотокаталитических применений. Для достижения поставленной цели диссертантом были сформулированы и успешно решены соответствующие задачи.

Актуальность данной работы не вызывает сомнений, поскольку научные направления, связанные с синтезом и исследованием кластерных комплексов получили признание у мирового научного сообщества, их научная и практическая значимость совершенно очевидна. Вероятно, уместно будет подчеркнуть, что наибольший вклад в развитие этих направлений внесли ученые ИХХ СО РАН. Об актуальности тематики говорит не уменьшающийся интерес к ним со стороны большого количества ведущих специалистов в течение уже многих лет.

Это объясняется набором уникальных свойств обсуждаемых соединений, среди которых следует отметить высокую рентгеноконтрастность, широкую полосу поглощения, яркую люминесценцию в красной и ближней ИК области, способность фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода и широкие возможности для дальнейшей модификации. Кластерные комплексы перспективны для решения разнообразных практических задач. В области биомедицины для создания рентгеноконтрастных препаратов, агентов для биовизуализации клеток и тканей, антибактериальных покрытий, лаков, красок, и препаратов для фотодинамической терапии. Одним из наиболее перспективных направлений исследования является фотокатализ, для которого большую роль играют оптические свойства кластерных комплексов, в частности их широкая полоса поглощения. Эти соединения могут найти применение в фотовольтаике, фотоэлектрохимии и многих других областях. Одной из важнейших задач, связанных с перспективами практического применения кластерных комплексов, является нахождение новых путей, приводящих к увеличению их гидролитической устойчивости, чему в данной работе уделено большое внимание.

Научная новизна заключается в синтезе новых кластерных комплексов с ядром $\{M_6I_8\}$, в числе которых гетеролептические $(Bu_4N)[\{M_6I_8\}(DMSO)_5]$ и *цис*- $[\{M_6I_8\}(DMSO)_2I_4]$ и гомолептические $[\{M_6I_8\}(DMSO)_6](I_3)_4$ ($M = Mo, W$). Эти результаты получены при проведении комплексного исследования взаимодействия иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с диметилсульфоксидом. Следует отметить весьма изящное решение задачи получения гомолептических комплексов $[\{M_6I_8\}(DMSO)_6](I_3)_4$, когда для полного замещения терминальных лигандов в раствор DMSO вводился избыток иода, который связывал иодидные анионы в I_3^- . На основе гомолептических комплексов получены гибридные соли $[\{M_6I_8\}(DMSO)_6][W_6O_{19}]_2$ ($M = Mo, W$), в которых полиоксвольфраматы со структурой типа Линдквиста используются для стабилизации кластерного комплекса. Исследования показали их высокую фотокаталитическую активность и стабильность в реакции разложения Родамина Б. Результаты расчётов по теории функционала плотности (DFT) подтвердили возможность переноса электронов между кластерным комплексом и ПОМ, что согласуется со

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

Практическая значимость работы заключается в разработке нового способа проведения замещения терминальных иодидных лигандов. Проведено исследование влияния лигандного окружения и набора противоионов на поглощение и люминесцентные свойства кластерных комплексов. Показано, что синтез гибридных солей с полиоксвольфраматными анионами является способом получения соединений с высокой гидролитической устойчивостью. Фотокаталитические свойства были подтверждены в реакции разложения Родамина Б.

Достоверность полученных результатов подтверждается установлением строения новых соединений методом РСА и согласованностью данных других методов исследования. Публикации полученных результатов убедительно подтверждают, что полученные данные прошли строгую экспертизу научного сообщества. По теме работы опубликовано 3 статьи в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 2 докладов.

Работа изложена на 135 страницах, основной текст работы содержит 37 рисунков и 2 таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (205 наименования) и приложения на 12 страницах, в котором приведены дополнительные данные по диссертационной работе.

Во **введении** приведено обоснование актуальности работы и описана степень разработанности темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, а также изложены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава является литературным обзором. В нем описана история развития химии галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, приведена необходимая информация о люминесцентных и фотосенсибилизационных свойствах кластерных комплексов, о получении различных кластерных комплексов и функциональных материалов на их основе, пригодных для биомедицинских и каталитических применений.

Во **второй главе** диссертации приведен перечень использованных реактивов и оборудования, описаны методики получения иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, а также методики изучения состава реакционной смеси (ЯМР 1H), тушения люминесценции кластерных комплексов в присутствии ПОМ и фотокаталитических свойств гибридных солей.

Третья глава посвящена обсуждению результатов и состоит из трех частей. Первая часть содержит подробное изучение взаимодействия иодидных кластерных комплексов $(Bu_4N)_2[M_6I_{14}]$ ($M = Mo, W$) с диметилсульфоксидом. Диссертант приводит описание поиска методик синтеза и выделения в чистом виде гетеролептических кластерных комплексов $(Bu_4N)[\{M_6I_8\}(DMSO)_5]$ и *цис*- $[\{M_6I_8\}(DMSO)_2I_4]$. Хорошо показаны сложности получения гетеролептических кластерных комплексов с большим содержанием DMSO. И хотя выделить в чистом виде «три»-, «тетра»- и «пента»-замещенные кластерные комплексы не удалось, однако наблюдаемые в спектрах ЯМР 1H сигналы с хорошей точностью укладываются в линейную зависимость и подтверждают присутствие таких комплексов в растворах.

Полученные в ходе исследования комплексы $(Bu_4N)[\{M_6I_8\}(DMSO)_5]$ и *цис*- $[\{M_6I_8\}(DMSO)_2I_4]$ ($M = Mo, W$) были охарактеризованы методом РСА и набором физико-химических методов. Растворимость нейтральных *цис*- $[\{M_6I_8\}(DMSO)_2I_4]$ ограничивается DMSO, DMF и NMP, тогда как $(Bu_4N)[\{M_6I_8\}(DMSO)_5]$ растворимы также в легколетучих растворителях (ацетон, ацетонитрил, хлористый метилен). Вероятно, проблему низкой растворимости могло бы решить использование других сульфоксидов.

Во второй части описывается метод синтеза новых гомолептических катионных кластерных комплексов $[\{M_6I_8\}(DMSO)_6](I_3)_4$ ($M = Mo, W$) и изучение их оптических свойств.

Они были получены при взаимодействии $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{M}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ с диметилсульфоксидом при добавлении 6 эквивалентов I_2 , это приводило к полному замещению терминальных лигандов и обеспечивало возможность прямого одностадийного синтеза катионных комплексов с высокими выходами. Они не проявляют люминесценции из-за наличия I_3^- , что было подтверждено полным исчезновением эмиссии растворов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_4$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ в присутствии Bu_4NI_3 .

Третья часть посвящена методу стабилизации кластерных катионных комплексов за счёт связывания их с объёмными полиоксвольфраматами типа Линдквиста с образованием гибридных солей $[\{\text{M}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_6][\text{W}_6\text{O}_{19}]_2$, для которых были изучены фотокаталитические свойства. Автор приводит убедительные свидетельства высокой гидролитической устойчивости этих соединений в водных средах, объяснимой низкой растворимостью солей и высокой плотностью упаковки, что позволило изучить фотокаталитическую активность гибридных солей в реакции разложения органического красителя родамина Б. Для изучения механизма фотокаталитического процесса, в аналогичных условиях проводились эксперименты с добавлением молекул-ловушек на различные активные частицы.

Приведенные в автореферате и диссертации выводы хорошо отражают основные достижения диссертанта и позволяют констатировать, что поставленная им цель достигнута. К диссертации и автореферату возникло некоторое количество замечаний и вопросов:

1. Таблицу 1 автореферата лучше было сделать такой же, как таблицу 1 диссертации. Совершенно непонятно зачем в автореферате убрана колонка с обозначениями монокристаллических форм, которая показывает, что такие формы получены для всех новых соединений.

2. К сожалению, нет данных или даже каких-то предположений относительно возможности получения гетеролептических кластерных комплексов за счёт замещения координированных молекул DMSO в кластерном катионном комплексе.

3. Лучше использовать правильную понятную терминологию. На стр. 18 Автореферата вместо «Оба соединения содержат одну кластерную единицу и две молекулы ПОМ» правильнее сказать «Заряд катионного кластерного комплекса компенсируют два аниона ПОМ».

4. Исследование тушения люминесценции при образовании гибридных солей в зависимости от избытка тетрабутиламмонийной соли ПОМ в растворах вероятно так и следовало назвать. Термин «отложенная кристаллизация» представляется несколько странным и не вполне понятным. Поскольку речь идет об исследовании растворов, то вероятно кроме избытка ПОМ будет наблюдаться также влияние концентрации?

5. Не очевидно, что преимущества ухода от использования солей серебра заключаются только в отказе от использования дорогого реагента. Нитрат серебра является вполне доступным реагентом, а регенерация галогенидов серебра не представляет сложности. Кроме того, использование солей серебра открывает широкие возможности варьирования анионов, компенсирующих заряд кластерного комплекса. Использование избытка иода создает проблему утилизации его весьма агрессивных растворов в ДМСО (практически органическая царская водка). Другое дело, что сама методика имеет несомненные достоинства, поскольку расширяет синтетические возможности получения продуктов замещения терминальных иодидных анионов.

6. В тексте многократно расшифровывается, что $\text{M} = \text{Mo}$, W и $\text{DMSO} =$ диметилсульфоксид. Это достаточно было сделать только один раз.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую высокую оценку работы.

Полученные результаты могут найти применение в ИНХ СО РАН, ИК СО РАН, НИОХ СО РАН, ИМХ РАН, ИОС УрО РАН, ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН, ИОХ РАН, в учебных программах и исследованиях химических факультетов государственных и федеральных университетов.

Тематика и содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1 Неорганическая химия в пунктах. 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе, 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами, 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

По уровню актуальности, научной новизны, обоснованности результатов и прикладной ценности 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 и полностью 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 рукописи **решена важная научная задача**, включающая разработку методов синтеза новых соединений на основе октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама; определение влияния кластерного ядра, лигандного окружения и противоионов на фотофизические характеристики, каталитическую активность и устойчивость к гидролизу; разработку высокоэффективных фотокаталитических систем на основе полученных соединений, что открывает перспективы для дальнейшего развития исследований в области неорганической химии, катализа и материаловедения.

Несомненно, автор данной диссертационной работы, Петунин Антон Алексеевич, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Петунина Антона Алексеевича, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент: главный научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук.

доктор химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия)

Телефон: 8(495)952-07-87

E-mail: sidorov@igic.ras.ru

Сидоров Алексей Анатольевич

«14» августа 2026 г.



Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук

Почтовый адрес: 119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т., 31

Телефон организации: 8(495)952-07-87

Адрес электронной почты организации: info@igic.ras.ru