

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Евтушок Дарьи Владимировны
«ИОДИДНЫЕ И БРОМИДНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
ВОЛЬФРАМА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИНАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ
НА ОПТИЧЕСКИЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Д.В. Евтушок посвящена синтезу иодидных и бромидных кластерных комплексов вольфрама, исследованию их рентгено- и фотолюминесценции, фотолиза в растворе и электрохромных свойств. Также в работе уделено внимание использованию кластерных комплексов для генерации синглетного кислорода под действием света.

Данная тематика актуальна, так как иодидные и бромидные кластерные комплексы вольфрама являются перспективными соединениями в противораковой фотодинамической терапии, как рентгеноконтрастные агенты, а также как красители для фотохромных устройств.

Автором был разработан новый подход к синтезу 24-электронных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама $(TBA)_2[W_6X_8L_6]$ (TBA^+ – катион тетрабутиламмония; $X = Br^-$, $L = Cl^-$, I^- , NO_3^- ; $X = I^-$, $L = Cl^-$, Br^- , NO_3^- , OTs^- – тозилат анион, NCS^- , N_3^-), были синтезированы $[W_6I_8(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$ и окисленные 23-электронные кластерные комплексы $(TBA)[W_6Br_{14}]$, $(TBA)[W_6X_8Cl_6]$ ($X = Br^-$, I^-). Был продемонстрирован фотолиз комплексов $(TBA)_2[W_6X_8(NO_3)_6]$ ($X = Br$, I), где нитратные ионы являются внешними лигандами. С помощью РФА остатка, полученного после упаривания облучённого раствора, показали появление $(TBA)_2[W_6O_{19}]$. В то же самое время было показано, что если нитраты в комплексе заменить на тозилаты, то фотолиз не протекает.

В работе использован большой набор физико-химических методов исследования веществ и их процессов с их участием, индуцированных рентгено и фотоизлучением, а также в фотовольтаической ячейке. Это подтверждает достоверность представленных результатов. Результаты данной работы опубликованы в 3 статьях в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, и приведены в тезисах докладов 8 конференций международного и российского уровня.

При ознакомлении с текстом автореферата возникли следующие замечания и вопросы.

Замечания:

1) Аббревиатура ТВА не расшифрована в автореферате. Вероятно, автор подразумевал тетрабутиламмоний.

2) В Таблице 1, возможно, для комплекса $(TBA)_2[M_6I_8(NO_3)_6]$ значения τэм в строках «CH₃CN воздух» и «Порошок» переставлены между собой. Не могла ли в Таблицу 1 вкрадаться ошибка, так как представляется, что из-за малых квантовых выходов фотолюминесценции τэм при «CH₃CN воздух» не было получено, как и для других соединений, и именно в этой строке должен стоять прочерк?

3) К подписям к рисункам не указаны концентрации и длины оптических путей (Например, к Рис. 3 и Рис. 4). Это является критичным в случае фотолиза соединения при протекании в растворе реакций с суммарным порядком больше единицы ($3I^- - 2 \rightarrow I_3^-$). Также, концентрации не указаны для 1,5-дигидроксиафталина и комплексов при определении наблюдаемой скорости генерации синглетного кислорода на стр. 16, что является критичным.

4) На стр. 10-11 при обсуждении оптических свойства комплексов $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$, $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]$, $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{OTs})_6]$, $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не приведена длина волны возбуждения.

Вопросы:

1) Какая природа полос поглощения и люминесценций исследованных кластерных комплексов вольфрама? Между какими электронными состояниями происходят излучательные переходы? Возможно ли изобразить диаграмму Яблонского для приведенных систем?

2) Предложенная начальная ступень фотолиза кластерного комплекса $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]$ (в присутствии и отсутствии кислорода), согласно изменениям приведенных спектров поглощения, является реакция высвобождения иодид-аниона при разрушении кластера. В каком состоянии при этом присутствует сам вольфрам: в виде иодидов или нитратов? Каков процент содержания воды в ацетонитриле и какова может быть роль молекул воды в фоторазложении комплекса?

3) В отличие от $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]$ кластерный комплекс $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{OTs})_6]$ не подвергается фотолизу ни в аэрированных, ни в деаэрированных растворах, и это объясняется отсутствием окисления возбужденного комплекса нитрат-анионами. До каких форм при этом восстанавливается сам нитрат-анион? Были ли зарегистрированы эти формы, например, с помощью электроспрей масс-спектрометрии (ЭС-МС)? Может ли быть так, что кластерный комплекс $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{OTs})_6]$ не фотолизуется, потому что тозилат-анионы, благодаря наличию ароматического системы бензойного кольца, создают как бы «оболочку» вокруг кластерного ядра и стерические затруднения, не подпуская к нему молекулы воды или кислорода?

В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи синтеза значимых количеств люминесцентных кластерных комплексов вольфрама, имеющей значение для развития координационной и неорганической химии, химической физики и оптики. Представленная работа удовлетворяет требованием п.п. 9–14 «Положение о порядке присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении учёных степеней»), предъявляемым к научно-квалификационным работам, представленным на соискание степени кандидата наук, а её автор Евтушок Дарья Владимировна заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв составил:

Доктор химических наук (02.00.09 – Химия высоких энергий),
доцент кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения
Санкт-Петербургского
государственного университета

Мерещенко Андрей Сергеевич

16 октября 2023 г.

198504, Санкт-Петербург, Петергоф,
Университетский пр., д. 26, Институт химии СПбГУ
Тел.: +7 (951) 6775465
E-mail: a.mereshchenko@spbu.ru

16/10/2023



Согласен на обработку персональных данных.

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