

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Лаппи Татьяны Игоревны
**"СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕННЫХ
КОМПЛЕКСОВ С ЯДРОМ $\{Re_3Mo_3S_8\}$ И $\{Re_4Mo_2S_8\}$ ",**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.1 – неорганическая химия (по химическим наукам)

На протяжении многих лет химия кластерных комплексов металлов второго и третьего переходных рядов вызывает огромный интерес благодаря совокупности их интригующего строения и функциональных свойств. В последнее время заметно вырос интерес к оптическим и электрохимическим свойствам комплексных производных, в первую очередь, октаэдрических кластеров, которые демонстрируют яркую люминесценцию в красной и ближней ИК области, а также обратимые электрохимические переходы с изменением числа кластерных скелетных электронов (КСЭ). В работе Лаппи Т.И. в центре внимания оказались гетерокластеры, $\{Re_3Mo_3Q_8\}$ и $\{Re_4Mo_2Q_8\}$, в которых функцию внутреннего лиганда Q исполняют атомы серы или селена. Создание гетерокластеров расширяет возможности оптимизации свойств кластеров, поскольку природа металла вносит решающий вклад в электронную структуру вблизи уровня Ферми, тогда как варьирование внутренних и внешних лигандов позволяет проводить тонкую настройку свойств благодаря влиянию лигандов на электронное строение в целом. Тем не менее, в литературе не так много работ, посвященных синтезу и детальному исследованию строения и свойств гетерометаллических кластерных комплексов. В этой связи диссертационная работа Лаппи Т.И. актуальна и отличается новизной.

Диссертационная работа Лаппи Т.И. построена по классическому типу. Она состоит из введения, трех глав, содержащих обзор литературы, экспериментальную часть и результаты с их обсуждением, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (113 источников) и дополняется приложением. Диссертация изложена на 146 страницах, в том числе 20 страниц приложения, проиллюстрирована 69 рисунками и 21 таблицей в основном тексте. В приложении приведены

дополнительные сведения, представленные в основном в иллюстративной и табличной форме (3 дополнительные таблицы и 33 дополнительных рисунка).

Введение содержит необходимую информацию об актуальности работы, разработанности темы, научной новизне. Сформулирована тема исследования и решаемые задачи, представлены положения, выносимые на защиту. Также приводится необходимая техническая информация о методологии выполнения работы и ее апробации.

Первая глава отведена под литературный обзор. В нем приводится общая информация об октаэдрических кластерах с ядрами M_6X_8 и M_6X_{12} и обсуждаются схемы молекулярных орбиталей кластеров этих двух типов с указанием типичных диапазонов кластерных скелетных электронов. Наибольшее внимание в литературном обзоре уделено октаэдрическим гетерокластерам, содержащим различные комбинации двух переходных металлов. Описывается их химический состав, особенности строения, методы синтеза и особенности физических и химических свойств, связанных с наличием разных металлов в кластерном ядре. Заключительная часть литературного обзора посвящена созданию покрытий на основе кластерных комплексов – в первую очередь гомометаллических, но также приводится уникальный пример покрытий на основе гетерометаллических кластеров, содержащих ниобий и тантал.

Во второй главе приведены экспериментальные методы исследования и синтеза новых соединений. Достаточно подробно описаны исходные вещества, основные методики идентификации соединений и исследования их свойств, приведены синтетические методики получения всех новых кластерных комплексов, методики получения фотоэлектродов на основе гомо- и гетерометаллических кластерных комплексов, а также смеси кластерных комплексов. При необходимости указаны выходы реакций, результаты CHNS-анализов и масс-спектральных исследований.

В третьей главе изложены и обсуждены полученные в работе результаты. Логически главу можно разбить на несколько подразделов. Первым из них является синтез гетерометаллических кластерных комплексов Mo/Re и разделение

полученных твердых растворов с выделением соединений, в которых гетерометаллическое ядро $\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x$ характеризуется целочисленными значениями «х». Решению таких задач посвящены параграфы 3.1–3.3. Из приведенных данных видно, что автор комбинирует высокотемпературный ампульный синтез и синтез в различных растворителях. Первый метод позволяет получать в качестве промежуточных продуктов твердые растворы, содержащие кластеры Mo/Re, а второй подход позволяет модифицировать соединения и разделять твердые растворы с образованием комплексов индивидуальных кластеров, в основном содержащих ядра $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$. Для комплексов с этими кластерными ядрами проведены исследования окислительно-восстановительных свойств, которые показали, что электрохимические превращения соответствуют диапазону 21–24 КСЭ.

Кристаллическое строение комплексов с кластерными ядрами $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$ обсуждается в параграфах 3.4–3.6. Ввиду разупорядоченности атомов металлов в кластере для выявления всех структурных деталей помимо рентгеноструктурного анализа привлекались EXAFS-спектроскопия и квантово-химические расчеты. Автору удалось показать, что при переходе от кластеров с 24 КСЭ к 23 КСЭ и далее к 22 КСЭ постепенно происходит искажение изначально практически правильного октаэдрического металлоостова с увеличением длины связи Mo–Mo и уменьшением длины связи Re–Re.

В параграфе 3.7 представлен разработанный автором метод замещения цианидных внешних лигандов на пиридин и его производные в комплексах с кластерными ядрами $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$ и обсуждены особенности кристаллического строения новых соединений. В работе показано, что введение лиганда пиридинового семейства приводит к слабым межмолекулярным связям за счет π - π стекинга ароматических колец и $\text{C-H}\cdots\pi$ взаимодействий, а симметрия кристаллической решетки не изменяется при варьировании соотношения Mo/Re в кластере. Следовательно, разработанный в диссертации одностадийный синтез позволяет получать кластерные комплексы, связанные слабыми взаимодействиями в протяженные структуры.

Значительное место в диссертационной работе уделено изготовлению и исследованию свойств фотоэлектродов на основе растворимых кластерных комплексов $(Bu_4N)_4[\{Re_4Mo_2Q_8\}(CN)_6]$ и $(Bu_4N)_3[\{Re_6Q_8\}Cl_6]$, где $Q = S, Se$. В параграфе 3.8 описано электрофоретическое осаждение кластерных комплексов на подложку FTO с образованием четырех фотоэлектродов – $\{Re_4Mo_2Q_8\}@FTO$ и $\{Re_6Q_8\}@FTO$, где $Q = S, Se$, и показано, что кластерное ядро в процессе формирования пленки сохраняется. Показано, что все пленки имеют амбиполярный характер проводимости, а для пленок, содержащих кластерные ядра $\{Re_6S_8\}$ и $\{Re_6Se_8\}$, характерно образования микро-p-n переходов, которые способствует переносу заряда в фотоэлектродах. Кроме того, показано, что термическая устойчивость кластеров позволяет проводить отжиги фотоэлектродов, которые приводят к повышению плотности слоя и уменьшению расстояния между кластерными фрагментами, что позволяет увеличить фототок.

Все описанные в работе результаты отличаются достоверностью, поскольку получены совокупностью современных методов, взаимодополняющих друг друга.

Работа завершается заключением и выводами, которые справедливо вытекают из обсуждения полученных результатов.

Тем не менее, по диссертации имеются некоторые вопросы и замечания частного характера:

1. В экспериментальной части для большинства впервые полученных кластерных комплексов не указывается окраска. Это удивительно, учитывая, что цвет соединения должен сильно зависеть от числа КСЭ, соотношения Mo/Re и природы лиганда.
2. Приведенная на странице 90 фраза «Однако стоит отметить, что во всех случаях кластерных комплексов состава $[\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}L_6]$ при переходе от $x = 3$ к $x = 4$ происходит образование ядер, содержащих 24 КСЭ, ...» очевидно неверна, поскольку с увеличением числа атомов молибдена от 3 до 4 происходит уменьшение числа КСЭ с уменьшением числа валентных электронов металла.

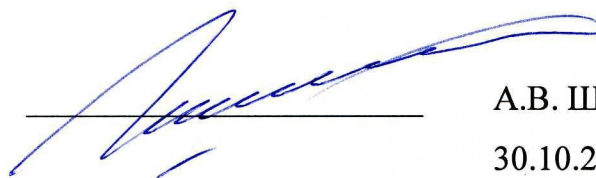
3. В выводах несправедливо не отражено важное достижение работы, заключающееся в том, что отжиг фотоэлектродов приводит к усилению фототока ввиду сокращения расстояний между кластерными фрагментами.
4. Работа несколько небрежно оформлена, даже в название работы в автореферате вкралась опечатка – «кластеньные» вместо «кластерные». Кроме того, некоторые соединения записываются разными формулами. Например, $(TBA)_4[\{Re_4Mo_2Q_8\}(CN)_6]$ (стр. 12) и $(Bu_4N)_4[\{Re_4Mo_2Q_8\}(CN)_6]$ (стр. 90) это одни и те же соединения для $Q = S$ или Se .
5. Встречаются также примеры противоречия между текстом диссертации и автореферата. Наиболее запутанный случай связан с описанным на странице 69 диссертации комплексом $K_6[\{Re_5MoS_8\}(CN)_5]$ с 25 КСЭ, который не образуется в условиях эксперимента, поскольку число КСЭ не должно превышать 24 для кластеров типа M_6X_8 . Во-первых, подсчет электронов приводит к числу КСЭ равному 26, а не 25. Во-вторых, текст на странице 10 автореферата противоречит странице 69 диссертации, поскольку в автореферате утверждается, что комплекс, содержащий анион $[\{Re_5MoS_8\}(CN)_5]^{5-}$, образуется по данным ESI-MS. Однако расчет показывает, что число КСЭ в этом комплексе равно 25. Что же происходит на самом деле?

Отмеченные выше замечания и вопросы не затрагивают сути выносимых на защиту положений.

Таким образом, можно утверждать, что выполненная Лаппи Т.И. диссертационная работа является законченным научным исследованием, в котором решена задача, связанная с развитием фундаментальных представлений о синтезе, строении и свойствах гетерометаллических кластеров с ядрами типа M_6X_8 и установлением возможности их использования в качестве фотоэлектродных материалов. По своей направленности и типу решаемых задач работа соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия (по химическим наукам) в части разделов 1: Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 4: Реакционная способность

неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях; 5: Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы; 7: Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов. По актуальности и новизне тематике, важности и достоверности полученных результатов диссертационная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9–11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), а автор диссертации Лаппи Татьяна Игоревна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – «неорганическая химия» (по химическим наукам).

Официальный оппонент



А.В. Шевельков

30.10.2023

Шевельков Андрей Владимирович

Доктор химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой неорганической химии, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, заслуженный профессор МГУ.

Москва, 119991, Ленинские горы д.1, стр.3, +7(495)9392074, shev@inorg.chem.msu.ru

«Подпись А.В. Шевелькова заверяю»
И.О. декана химического факультета МГУ,
профессор РАН

