

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ ЛАППИ ТАТЬЯНЫ ИГОРЕВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 22 ноября 2023 года № 27

О присуждении Лаппи Татьяне Игоревне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез, строение и свойства октаэдрических кластерных комплексов с ядром $\{Re_3Mo_3S_8\}$ и $\{Re_4Mo_2S_8\}$ » по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 13.09.2023 г. (протокол заседания № 20) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Лаппи Татьяна Игоревна, 18 февраля 1997 года рождения, в 2019 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с августа 2019 г. по июль 2023 г. Лаппи Татьяна Игоревна обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с декабря 2020 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель — доктор химических наук Наумов Николай Геннадьевич, главный научный сотрудник Лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Шевельков Андрей Владимирович, доктор химических наук, доцент, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», заведующий Кафедрой неорганической химии;

Фокин Сергей Викторович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, старший научный сотрудник Лаборатории многоспиновых координационных соединений дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» в своем **положительном** отзыве, подписанном проректором по научной работе кандидатом физико-математических наук Микушевым Сергеем Владимировичем, подготовленным доктором химических наук, профессором Кафедры химической термодинамики и кинетики Зверевой Ириной Алексеевной, указала, что диссертационная работа Т.И. Лаппи на тему «Синтез, строение и свойства октаэдрических кластерных комплексов с ядром $\{Re_3Mo_3S_8\}$ и $\{Re_4Mo_2S_8\}$ », представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, является законченным фундаментальным научным исследованием, которое по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Лаппи Татьяна Игоревна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании Кафедры химической термодинамики и кинетики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (протокол № 43/6/13-02-8 от 31 октября 2023 г.).

Соискатель имеет 16 опубликованных работ, в том числе 14 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 статьи. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 41 стр. (5.1 печ. л.), личный вклад автора – 3.6 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. **Lappi, T.I.**, Gaifulin, Y.M., Yanshole, V.V., Cordier, S., Naumov, N.G. Evidences of the non-stoichiometry and control of the composition of the cluster-based solid solution $K_6[Re_{6-x}Mo_xS_8(CN)_5]$ ($x=2.75-3.63$) // J. Solid State Chem. – 2023. – V. 319. – 123785. (12 стр.)

2. Muravieva, V.K., Gayfulin, Y.M., **Lappi, T.I.**, Dorcet, V., Sukhikh, T.S., Lemoine, P., Ryzhikov, M.R., Mironov, Y.V., Cordier, S., Naumov, N.G. Apical Cyanide Ligand Substitution in Heterometallic Clusters $[Re_3Mo_3Q_8(CN)_6]^{n-}$ (Q = S, Se) // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 2019. – № 22. – С. 2685–2690.

3. **Lappi, T.**, Cordier, S., Gayfulin, Y., Ababou-Girard, S., Grasset, F., Uchikoshi, T., Naumov, N.G., Renaud, A. Nanoarchitectonics of Metal Atom Cluster-Based Building Blocks Applied to the Engineering of Photoelectrodes for Solar Cells // Solar RRL. – 2023. – V. 7. – № 6. – 2201037. (13 стр.)

4. **Lappi, T.I.**, Gayfulin, Y.M., Renaud, A., Prestipino, C., Lemoine, P., Yanshole, V.V., Muravieva, V.K., Cordier, S., Naumov, N.G. From $K_6[Re_{6-x}Mo_xS_8(CN)_5]$ Solid Solution to

Individual Cluster Complexes: Separation and Investigation of $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ and $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ Heterometallic Clusters // Molecules. – 2023. – V. 28. – № 15. – 5875. (18 стр.)

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **семь** отзывов. Все отзывы положительные, пять содержат замечания. Отзывы поступили от:

1. **Кирика Дмитрия Сергеевича**, д.х.н., профессора кафедры физической и неорганической химии, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет». Отзыв содержит замечания: «В работе практически ничего не сообщается о структурных или хотя бы дифракционных свойствах исходной фазы. Не понятны пределы твердого раствора по ядрам, декларированные как $(x=2,75-3,25)$, и «содержащие кластерные ядра $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ $(x=2-4)$ ». А что, состав исходной смеси сульфидов не влияет на состав продукта? Влияние температуры их синтеза тоже не нашло ясного пояснения».

2. **Тимошкина Алексея Юрьевича**, к.х.н., доцента, профессора с возложением исполнения обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет». Отзыв содержит вопросы и замечания: «Насколько по энергии различаются между собой *цис* и *транс* изомеры соединений с ядром $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$ и *гран-ос* изомеры соединений с ядром $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$? Можно ли на основании квантово-химических расчетов утверждать, что экспериментально был выделен только один (наиболее стабильный) изомер, или полученный кластерные соединения все-таки представляют собой смесь изомеров? В автореферате не указан конкретный использованный функционал плотности и базисный набор, что не позволяет оценить адекватность использованного квантово-химического расчетного метода».

3. **Люлюкина Михаила Николаевича**, к.х.н., с.н.с. отдела нетрадиционных каталитических процессов, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Отзыв содержит замечание: «В тексте автореферата не приведено ссылок на те основания, по которым связываются потенциал плоской зоны и потенциал уровня Ферми. Стоит отметить, что потенциал плоской зоны зависит от формы частиц исследуемого полупроводника и используемого электролита при проведении электрохимических измерений, а уровень Ферми полупроводника – это некоторая постоянная характеристика вещества».

4. **Ахмадеева Булата Салаватовича**, к.х.н., научного сотрудника и **Мустафиной Асии Рафаэльвны**, д.х.н., главного научного сотрудника, заведующей лабораторией Физико-химии супрамолекулярных систем ИОФХ им. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, содержит вопросы и замечания: «Следует объяснить движущие силы электрофоретического осаждения анионных кластеров на аноде. Что значит переключаемое освещение? Весь спектральный диапазон? Потенциалы окисления при искусственном освещении – это просто потенциалы окисления или фото-окисления, есть ли разница между ними, какова она?».

5. **Андреева Олега Николаевича**, д.х.н., заведующего кафедрой неорганической и физической химии ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет». Отзыв содержит замечания: «В положениях, выносимых на защиту, говорится о двух кристаллических

структурах. Приведена только одна, на рис. 7. Из рисунка и текста автореферата затруднительно понимание зависимости структура-свойство».

6. **Горбинского Леонида Викторовича**, к.х.н., старшего научного сотрудника ФГУП «Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина», г. Москва. Отзыв не содержит замечаний.

7. **Болотина Дмитрия Сергеевича**, д.х.н., доцента, профессора кафедры органической химии Института химии, ФГБОУ Санкт-Петербургский государственный университет. Отзыв не содержит замечаний.

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Лаппи Татьяны Игоревны **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор *ведущей организации* обосновывается ее лидирующей позицией в области синтеза и характеристики новых неорганических соединений и материалов, включая композиционные материалы. Выбор в качестве официального оппонента *д.х.н. Шевелькова Андрея Владимировича* обусловлен тем, что он является признанным экспертом в области синтеза новых неорганических материалов и изучения их физико-химических свойств. Выбор в качестве официального оппонента *к.х.н. Фокина Сергея Викторовича* обосновывается его высокой квалификацией в области синтеза координационных соединений, изучения их строения и магнитных свойств.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

установлено, что состав твердого раствора $K_6[Re_{6-x}Mo_xS_8(CN)_5]$ ($x = 2,75-3,25$) зависит от температуры спекания сульфидов MS_2 ($M = Re, Mo$) и температуры синтеза, что обусловлено содержанием в составе фазы кластерных ядер $\{Re_4Mo_2S_8\}$, $\{Re_3Mo_3S_8\}$ и $\{Re_2Mo_4S_8\}$;

разработаны методики выделения в виде индивидуальных соединений гетерометаллических кластерных комплексов с ядрами $\{Re_4Mo_2S_8\}$ и $\{Re_3Mo_3S_8\}$.

показано, что увеличение содержания молибдена в кластерном ядре приводит к увеличению числа электрохимических переходов и смещению их потенциалов в катодную область;

показано, что по данным спектроскопии протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS – extended X-ray absorption fine structure) и квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) при окислении кластерного ядра в кластерных анионах $[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]^{n-}$ ($n = 4-7$) и $[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]^{n-}$ ($n = 4-6$) происходит значительное искажение металоостова, что сопровождается изменением расстояний Re-Re и Mo-Mo;

разработаны методики замещения цианидных терминальных лигандов на производные пиридина в соединениях $(Bu_4N)_4[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]$ и $K_5[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]$;

разработаны методики нанесения кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) на подложку допированного фтором оксида олова (FTO – fluorine-doped tin oxide); образующиеся стабильные покрытия обладают полупроводниковой проводимостью, связанной с наличием электронов и дырок в качестве носителей заряда.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получены новые данные о синтезе, строении и реакционной способности гетерометаллических кластерных комплексов рения-молибдена;

установлено влияние состава гетерометаллических кластерных ядер на физико-химические свойства соединений;

проведено изучение строения новых соединений методами PCA, EXAFS и квантово-химическими расчетами в рамках теории функционала плотности.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

получены экспериментальные данные, показывающие влияние условий синтеза на соотношение Re/Mo в составе фазы $\text{K}_6[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}(\text{CN})_5]$ ($x = 2,75-3,25$), которое определяется соотношением кластерных ядер $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ ($x = 2-4$).

разработаны методики получения индивидуальных соединений, содержащих анионы $[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{n-}$ ($x = 2, n = 4-6$; $x = 3, n = 5-6$), основанные на их различной растворимости и окислительно-восстановительных свойствах;

разработаны методики получения пленочных фотоэлектродов на базе соединений с кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ и $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Q}_8\}$ ($x = 2-3, \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$);

установлено, что, в зависимости от состава, данные фотоэлектроды могут демонстрировать амбиполярное поведение, либо свойства полупроводников p-типа;

продемонстрирована возможность создания p-n перехода для пленок, содержащих одновременно кластерные комплексы с ядрами $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный уровень работы. Воспроизводимость полученных результатов и согласованность данных различных физико-химических методов исследования подтверждают достоверность результатов. Публикации в рецензируемых международных и российских журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в поиске и анализе литературы по теме диссертационной работы, в планировании и проведении экспериментов, обработке полученных данных и формулировке выводов. Автором лично были получены все кластерные соединения, указанные в экспериментальной части, установлен их состав, получены монокристаллы для исследования методом рентгеноструктурного анализа, проведены исследования методами оптической спектроскопии, а также исследованы электрохимические свойства. Диссертантом были получены материалы на основе кластерных комплексов, установлен их состав, изучены их оптические и фотоэлектрохимические свойства.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: некорректно называть выделенные смеси изомеров кластерных комплексов индивидуальными соединениями; в докладе не были представлены доказательства того, что полученные гетерометаллические комплексы являются твердыми растворами.

Соискатель Лаппи Т.И. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснила, что под «индивидуальными соединениями» в докладе подразумевались кластерные комплексы определенного состава, индивидуальными в химическом смысле они не являются; в гетерометаллических комплексах позиции атомов Mo и Re усреднены, по данным рентгенофазового анализа эти комплексы являются изоструктурными и однофазными, поэтому они являются твердыми растворами замещения.

На заседании 22 ноября 2023 г., протокол № 27, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное разработке подходов к синтезу и исследованию свойств и строения гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов с ядрами $\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}$ ($x = 1-3$), являющееся важной научной задачей и вносящее существенный вклад в фундаментальные знания в область координационной и кластерной химии, а также получение и исследование характеристик фотоэлектродов на основе соединений с кластерными ядрами $\{Re_6Q_8\}$ и $\{Re_4Mo_2Q_8\}$ ($Q = S, Se$), которые могут быть интегрированы в фотоэлектрокаталитические и фотогальванические системы, присудить Лаппи Татьяне Игоревне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 25 (двадцати пяти) человек, из них 8 (восемь) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 24 (двадцать четыре), против – 1 (один), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-к. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

22 ноября 2023 г.

ПОДПИСЬ

ЗАВЕРЯЮ

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

« 22 »

ФЕДИНА В. П.

ПОТАПОВ А. С.

О. А. ГЕРАСЬКО

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИИХ СО РАН

2023

