

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
«Санкт-Петербургский государственный университет»

С.В.Микушев



2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертацию Лаппи Татьяны Игоревны «Синтез, строение и свойства октаэдрических кластерных комплексов с ядром $\{Re_3Mo_3S_8\}$ и $\{Re_4Mo_2S_8\}$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия

Диссертационная работа Лаппи Татьяны Игоревны представляет собой научно-квалифицированную работу в области неорганической химии гетерометаллических кластерных соединений и посвящена разработке методов синтеза кластерных комплексов халькогенидов рения и молибдена и исследованию их структуры и физико-химических свойств. В работе изучено влияние неизовалентного замещения атомов металла в кластерном ядре на свойства соединений и получен ряд материалов на основе гетерометаллических и гомометаллических кластерных комплексов.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что ее цель находится в русле задач современного материаловедения, связанных с развитием методов получения перспективных материалов, востребованных во многих областях, таких как электроника и фотоника, катализ и фотокатализ. Кластерные комплексы переходных металлов, включая молибден и рений, обладающие комплексом оптических и электрохимических свойств, таких как люминесценция в широкой области спектра, и обратимость электрохимических переходов в различных средах, способны значительно изменять электронные спектры поглощения. В совокупности с возможностью модификации состава за счет лигандов разной природы, кластерные соединения формируют обширный выбор строительных блоков для создания функциональных материалов. Включение в арсенал материалов соединений на основе гетерометаллических кластерных ядер, недостаточно изученных к настоящему моменту прежде всего из-за сложностей их синтеза, позволит сочетая свойства разных гомометаллических кластерных комплексов, значительно расширить круг потенциальных функциональных материалов. Именно на развитие этого раздела кластерной химии направлена диссертационная работа Т.И. Лаппи.

В диссертационной работе Т.И. Лаппи успешно решены следующие конкретные задачи: разработаны методы синтеза гетерометаллических кластерных соединений с

ядрами, содержащими рений и молибден в окружении атомов серы или селена во внутренней координационной сфере; изучено их строение и получены данные об оптических и электрохимических свойствах, позволившие разработать методику получения фотоэлектродных покрытий на основе комплексов с кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ и $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Q}_8\}$ ($x = 2-3$, $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$).

В ходе работы использован ряд современных методов и приемов неорганического синтеза и комплекс физико-химических методов исследования, реализованных на современной приборной базе. Исследования проводились методами дифрактометрии, просвечивающей электронной и сканирующей микроскопии, энергодисперсионного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и спектроскопии тонкой структуры рентгеновского поглощения EXAFS, а также методами масс-спектрометрии и элементного CHNS анализа. Особого внимания заслуживают исследования фотоэлектрохимических характеристик полученных фотоэлектродов.

Обработка и обсуждение экспериментальных и расчетных данных проведены грамотно, с учетом современных требований к физико-химическим исследованиям. Широкий спектр физических методов исследования и современная приборная база обеспечили **достоверность полученных результатов** и обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Диссертационная работа по содержанию и структуре соответствует научно-квалификационной работе на соискание учёной степени кандидата наук. Диссертация имеет классический формат и состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, изложена на 146 страницах основного текста, включая 21 таблицу, 69 рисунков и библиографического списка, содержащего 113 литературных источников. Помимо этого есть Приложение на 20 страницах, в котором приведены дополнительные 33 рисунка и обширная таблица с кристаллографическими характеристиками полученных соединений.

К наиболее научно значимым и новым результатам относятся:

1. Разработанные методика синтеза и результаты исследования состава соединений, содержащих кластерные халькогенидные ядра рения и молибдена, в том числе соединений, содержащих анионы с цианидными лигандами.
2. Методики замещения терминальных цианидных лигандов в кластерных комплексах на лиганды пиридинового ряда.
3. Данные о кристаллической структуре 11 новых соединений.
4. Данные об электрохимических свойствах, позволившие выявить наличие нескольких обратимых окислительно-восстановительных переходов для исследованных кластерных анионов.
5. Факт трансформации металоостова в ходе процессов окисления, установленный в ходе квантово-химических расчетов в рамках метода DFT и экспериментального исследования методом EXAFS.
6. Диаграммы энергетических уровней, полученные из самосогласованных результатов РФЭС, величин оптических запрещенных зон и циклической вольтамперометрии.

7. Разработанная методика получения материалов для фотоэлектродов на основе ряда кластерных комплексов, нанесенных на полупроводниковую подложку, и результаты исследования их оптических свойств и фотоэлектрохимических характеристик, в частности обнаруженное редкое для полупроводников амбиполярное поведение и возможность реализации p-n переходов.

Эти результаты, безусловно, обладают **теоретической и практической значимостью**. В целом, описанные в диссертации основные результаты и выводы вносят вклад в создание фундаментальных представлений взаимосвязи между составом, структурой, свойствами и реакционной способностью гетерометаллических комплексных соединений. Возможность применения полученных результатов на практике также достаточно очевидна, поскольку разработанные методы синтеза октаэдрических кластерных комплексов с гетерометаллическими ядрами и методика получения на их основе покрытий могут быть использованы при направленном синтезе новых материалов, в том числе материалов с заданными электрохимическими свойствами, включая фотоэлектроды.

Реализованный методологический подход к получению и исследованию кластеров может быть распространен на широкий круг координационных соединений различной структуры и состава. Кристаллохимические данные для новых соединений, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, вошли в банки структурных данных. Кроме того полученные результаты могут быть использованы в педагогическом процессе при подготовке специалистов по направлениям «Химия» и «Химия, физика и механика материалов».

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургским государственным университетом, Национальным исследовательским Нижегородским государственным университетом им. Н.И. Лобачевского, Самарским государственным техническим университетом, Национальным исследовательским Новосибирским университетом, Уральским федеральным университетом, Российским химико-технологическим университетом им. Д.И. Менделеева; Санкт-Петербургским государственным технологическим институтом, представлять интерес для академических институтов материаловедческого профиля: Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Института химии твердого тела УрО РАН, а также других организаций и предприятий, работы которых связаны с получением и исследованием координационных соединений и материалов на их основе.

По тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Автором установлено, что состав кластерного полимера $K_6[Re_{6-x}Mo_xS_8(CN)_5]$ ($x = 2,75 - 3,25$) зависит от размеров частиц. В связи с этим возникает вопрос, возможно ли получать чистые кластеры, используя монодисперсные частицы ReS_2 и MoS_2 , и были ли попытки провести такие реакции?
2. Почему в структурных результатах не наблюдается такое сильное искажение кластеров, как показали расчеты и Рентгеновская спектроскопия поглощения?

3. Квантово-химические расчеты комплексов кластерных анионов $[\{Re_6-xMo_xS_8\}(CN)_6]^{n-}$ ($x = 2, 3$) позволили получить большой объем результатов. Однако возникает и ряд вопросов. Во-первых, по результатам расчетов анионы демонстрируют большой интервал заряда аниона ($n = 4-7$), но какой из атомов металла (рений или молибден) изменяет заряд в большей степени? В работе этот вопрос не освещен. Во-вторых, энергии образования приведены только для электроноточных кластеров. Что происходит с кластером при удалении электронов? Как меняется их стабильность и как это коррелирует с восстановительными свойствами кластеров?

4. Чем можно объяснить тот факт, что в водном растворе значение потенциала восстановления $[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]^{n-}$ сдвигается в сторону более высоких значений по сравнению с раствором ацетонитрила?

5. В работе синтезирован и исследован большой ряд кластеров, вместе с тем ощущается явный недостаток данных о форме $[\{Re_2Mo_4S_8\}(CN)_6]$, ее «судьба» слабо отражена в работе.

Приведенные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертационное исследование Т.И. Лаппи выполнено на высоком теоретическом, экспериментальном и аналитическом уровне. В работе содержится решение задач, имеющих существенное теоретическое и практическое значение для развития неорганической химии гетерометаллических комплексных соединений. Представленные в работе результаты исследования достоверны, интерпретация результатов, выводы и заключения обоснованы. Полученные результаты обладают несомненной новизной и стимулируют дальнейшее развитие исследований в области кластерных комплексов с гетерометаллическими ядрами на основе халькогенидов.

Работа получила хорошую апробацию, ее результаты доложены на российских и международных конференциях. По теме диссертационной работы опубликованы 4 статьи (все в международных журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus), а также 10 тезисов докладов.

Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.1. – Неорганическая химия по следующим пунктам: п.1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений» и п. 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов».

Таким образом, диссертация Т.И. Лаппи «Синтез, строение и свойства октаэдрических кластерных комплексов с ядром $\{Re_3Mo_3S_8\}$ и $\{Re_4Mo_2S_8\}$ » представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, решающую задачи получения новых знаний о методах синтеза и свойствах кластерных комплексов с гетерометаллическими ядрами на основе халькогенидов, имеющие важное значение для развития неорганической химии координационных соединений. Работа по своей актуальности, научному уровню, объему выполненных исследований, новизне результатов и их значимости для фундаментальной науки и практики отвечает

требованиям пп. 9 - 11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор – Татьяна Игоревна Лаппи, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.1. – Неорганическая химия.

Отзыв подготовлен доктором химических наук (специальность – 02.00.01 – неорганическая химия), профессором, профессором кафедры химической термодинамики и кинетики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Ириной Алексеевной Зверевой.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры химической термодинамики и кинетики Санкт-Петербургского государственного университета 31 октября 2023 года, протокол № № 43/6/13-02-8.



Тойка Александр Матвеевич,
доктор химических наук (специальность – 02.00.04 – физическая химия),
профессор, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Зверева Ирина Алексеевна,
доктор химических наук (специальность – 02.00.01 – неорганическая химия),
профессор, профессор кафедры химической термодинамики и кинетики
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Подписи заверяю:





Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Адрес: 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9.
Телефон (812) 328-97-01
E-mail: spbu@spbu.ru