

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Лаппи Татьяны Игоревны «СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ЯДРОМ $\{Re_3Mo_3S_8\}$ И $\{Re_4Mo_2S_8\}$ » на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.1 Неорганическая химия.

Автор диссертационной работы Лаппи Татьяна Игоревна поставила перед собой цель получение, изучение строения, свойств и применения гетерометаллических кластерных комплексов с ядрами $\{Re_xMo_xS_8\}$ ($x = 2-3$). Детализация цели раскрывается в задачах исследования: (1) получение, оптимизация методики синтеза и изучение состава фазы $K_6[\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}(CN)_5]$; (2) Получение соединений с индивидуальными ядрами $\{Re_4Mo_2S_8\}$ и $\{Re_3Mo_3S_8\}$; (3) Изучение строения и электрохимических свойств; (4) Синтез соединений с N-донорными лигандами; (5) Разработка методик получения фотоэлектродов и исследование их характеристик.

Автором установлено, что высокотемпературная реакция смеси сульфидов MS₂ (M = Re, Mo) с KCN приводит к образованию твердого раствора $K_6[\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}(CN)_5]$ ($x = 2,75-3,25$), содержащего кластерные ядра $\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}$ ($x = 2-4$). Состав образующейся фазы зависит от температуры получения исходных ReS₂ и MoS₂, и температуры синтеза полимера. В индивидуальном виде получены в соединения, содержащие ядра $\{Re_4Mo_2S_8\}$ и $\{Re_3Mo_3S_8\}$. Изучены обратимые окислительно-восстановительные переходы в $[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]^{4-}$ и $[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]^{5-}$. Проведено замещение терминальных лигандов. Получено 16 и определено строение 11 новых соединений. Разработаны методики получения фотоэлектродов на основе комплексов с ядрами $\{Re_xQ_8\}$ или $\{Re_{6-x}Mo_xQ_8\}$ ($x = 2-3$, Q = S, Se), и изучены фотоэлектрохимические характеристики.

При чтении столь обильно насыщенной результатами работы возникают вопросы и пожелания.

1. В работе практически ничего не сообщается о структурных или хотя бы дифракционных свойствах исходной фазы (полимера ?) $K_6[\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}(CN)_5]$.
2. Не понятны пределы твердого раствора по ядрам, декларированные как ($x = 2,75-3,25$), и «содержащие кластерные ядра $\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}$ ($x = 2-4$)». А что, состав исходной смеси сульфидов не влияет на состав продукта? Покажите! Влияние температуры их синтеза тоже не нашло ясного пояснения.
3. Отметим также, что не понравилось в работе. Судя по разделу «Благодарности», в исследовании принимала участие группа ученых, среди которых 2 или 3 доктора наук, несколько кандидатов. В результате «защищаемый труд» настолько отполирован, что приобретает фактуру учебника. Здесь нельзя обнаружить измеренных экспериментальных данных, снабженных ошибкой измерения. А ведь именно над этим *корнел* диссертант, разрабатывая синтез и устанавливая составы новых соединений.
4. Уместным примером отмеченного выше конфуза является Таблицы 1 и 2, «Сравнительный анализ расстояния M-M (Å)...», где автор пытается сравнить данные PCA, EXAFS, DFT, полученные другими специалистами. Разобраться кто «правее», это их удел. Заодно эти «спецы» мог ли бы пролить свет на ограниченность состава области твердых растворов кластерных ядер.

Давая общую оценку работе, следует признать, что диссертация Лаппи Татьяны Игоревны соответствует пункту 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013, №842. Результаты работы известны научной общественности. Это позволяет быть уверенным в том, что автор работы Лаппи Татьяна Игоревна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.1 – «Неорганическая химия».

Профессор, д.х.н,
Кирик Сергей Дмитриевич, 02.00.01, 02.00.04
Профессор кафедры физической и неорганической химии,
доктор химических наук
660041 г. Красноярск, пр.Свободный 79
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»,
г. Красноярск
Kiriksd@yandex.ru 8(902)9164615.
09.11.23

С.Д.Кирик

