

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Татьяны Игоревны Лаппи «Синтез, строение и свойства октаэдрических кластерных комплексов с ядром  $\{Re_3Mo_3S_8\}$  и  $\{Re_4Mo_2S_8\}$ », представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.

Диссертационная работа Т.И. Лаппи посвящена разработке методов синтеза и выделения в виде индивидуальных соединений гетерометаллических халькогенидных кластерных комплексов, их характеризации, исследованию электрохимических свойств и созданию фотоэлектродов на их основе. Актуальность работы обусловлена возможностью контролируемого изменения свойств кластера путем замены металла в кластерном ядре, что открывает новые возможности для практического использования таких объектов.

Автором проведен большой объём работ по высокотемпературному синтезу кластерных соединений, включая установление влияния температуры синтеза на химический состав получаемого полимерного продукта (фаза  $K_6[\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}(CN)_5]$  ( $x = 2.75-3.25$ )), представляющая собой смесь индивидуальных соединений с гетерометаллическими кластерными ядрами). Были разработаны методики выделения индивидуальных анионных кластеров: методом кристаллизации из раствора удалось разделить анионные кластеры с ядрами  $\{Re_4Mo_2S_8\}$  (переходит в осадок) и  $\{Re_3Mo_3S_8\}$  (остаётся в растворе), в то время как хроматографическим методом с невысоким выходом был выделен индивидуальный кластер с ядром  $\{Re_5MoS_8\}$ . Полученные соединения были охарактеризованы современными физико-химическими методами исследования: рентгеноструктурным и рентгенофазовым анализом, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, электроспреей масс-спектрометрией, элементным CHNS анализом, ИК и электронной спектроскопией, циклической вольтамперометрией. Структуры 11 новых соединений были депонированы в Кембриджский банк структурных данных.

На основе полученных соединений методом электрофоретического осаждения были получены фотоэлектроды, охарактеризованные методами ЭДС, СЭМ, РФА, РФЭС и КР-спектроскопии. Измерены фотоэлектрохимические характеристики полученных электродов, установлен тип проводимости. Для пленок, содержащих смесь кластеров с ядрами  $\{Re_6S_8\}$  и  $\{Re_6S_8\}$  показана принципиальная возможность создания микро p-p перехода.

Полученные результаты представляются достоверными. Результаты работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых международных журналах, индексируемых в Web of Science/Scopus и представлены в 10 тезисах докладов на международных и российских конференциях.

По тексту автореферата можно задать следующий вопрос:


Автором убедительно экспериментально показано, что выделены индивидуальные соединения с кластерными ядрами  $\{Re_4Mo_2S_8\}$  и  $\{Re_3Mo_3S_8\}$  для которых теоретически возможны *цис-транс* и *гран-ос* изомеры, соответственно. Однако экспериментально различить позиции атомов металлов в кластерном ядре не представляется возможным

(получается усредненная структура). Квантово-химическим DFT методом была проведена оптимизация геометрии изомеров, однако в тексте автореферата отсутствует информация об относительной устойчивости этих изомеров (эти данные легко доступны из уже проведенных DFT расчетов). Насколько по энергии различаются между собой *цис* и *транс* изомеры соединений с ядром  $\{Re_4Mo_2S_8\}$  и *гран-ос* изомеры соединений с ядром  $\{Re_3Mo_3S_8\}$ ? Можно ли на основании квантово-химических расчетов утверждать, что экспериментально был выделен только один (наиболее стабильный) изомер, или полученные кластерные соединения всё-таки представляют собой смесь изомеров?

В качестве **замечания** можно указать, что в автореферате не указан конкретный использованный функционал плотности и базисный набор, что не позволяет оценить адекватность использованного квантово-химического расчетного метода.

Указанное замечание не носит принципиальный характер и не снижает высокого уровня диссертационной работы Т.И. Лаппи. Оценивая диссертационную работу Т.И. Лаппи в целом, следует отметить, что она является законченным исследованием, позволившим существенно продвинуться в области направленного синтеза гетерометаллических халькогенидных кластерных комплексов переходных металлов.

Представленная диссертационная работа соответствует специальности 1.4.1 – Неорганическая химия, по объёму проведенных исследований, их научной новизне и практической значимости безусловно удовлетворяет требованиям п.п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года в редакции от 20.03.2021 г., предъявляемым к научно-квалификационным работам, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор Татьяна Игоревна Лаппи безусловно заслуживает присуждения ей искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв составил:  Тимошкин Алексей Юрьевич, кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), доцент, профессор с возложением исполнения обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет»  
199034 г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9,  
Тел. +7 (812) 428-4071  
E-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru  
13 ноября 2023 г.

Личную подпись  
А.Ю.Тимошкин  
заверлю  
И.О. начальника отдела кадров И.И. Константинова  
13.11.2023

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