

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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.

Кластерные комплексы переходных металлов представляют собой большое и быстро растущее семейство неорганических соединений, являющихся привлекательными объектами для исследований. Халькогенидные мостики обеспечивают сохранение кластерного ядра как в окислительно-восстановительных превращениях, так и в реакциях лигандного обмена, что важно для многих областей применения – катализе, биотехнологиях, создании материалов для преобразования энергии и многих других. Особое значение развитие химии кластеров приобретает в области направленного конструирования из наноразмерных образований материалов с заданным строением и свойствами. Поэтому актуальность темы диссертации не вызывает сомнений.

Несмотря на активно развивающуюся химию кластеров, изменение кластерного ядра путем замещения одного или нескольких атомов металла на другой в литературе мало освещена. Возможность введения гетероатома в кластерное ядро позволяет целенаправленно изменять свойства материалов на основе данных соединений. Сложность изучения гетерометаллических кластеров связана как с прочностью кластерного ядра, что препятствует замещению металла, так и с сокристаллизацией продуктов реакции разного состава и, соответственно, проблеме выделения образующихся комплексов в виде индивидуальных фаз и исследование их строения и свойств. Именно этой проблеме посвящена диссертация и автору удалось изучить не только влияние неизовалентного замещения атомов металла в кластерном ядре на свойства соединений, но и получить ряд материалов на основе гетерометаллических и гомометаллических кластерных комплексов. Автором разработана

экспериментальная методика получения фотоэлектродов на основе кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ или $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Q}_8\}$ ($x = 2-3$, $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) и полупроводниковой подложки допированного фтором оксида олова. Строение, морфология и оптические свойства полученных пленок были детально охарактеризованы. Также были изучены фотоэлектрохимические характеристики. Установлено, что пленки на основе кластерных соединений проявляют амбиполярное поведение, что является редким явлением среди полупроводников. Кроме того, для пленок, содержащих кластерные соединения с ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) была исследована возможность создания p-n переходов.

Оформление работы полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Корректно изложены актуальность, цель, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту и личный вклад соискателя. Полно и ясно сформулированы основные результаты работы и выводы.

Литературный обзор состоит из двух частей – в первой описано общее строение октаэдрических кластерных комплексов, введены основные понятия, приведены известные примеры получения гетерометаллических кластерных соединений и методы модификации их лигандного окружения. Во второй части описано получение покрытий на основе октаэдрических кластерных комплексов с помощью электрофоретического осаждения. В результате автор делает выводы, что ни гомометаллические кластерные комплексы рения, ни другие гетерометаллические комплексы не были использованы в качестве подобных покрытий и в качестве цели работы определяет получение и изучение свойств гетерометаллических кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ ($x = 2-3$) для получения функциональных покрытий и получение пленок на основе кластерных комплексов с ядром $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$.

В экспериментальной части подробно приводятся данные о строении и спектроскопии. Полученные данные грамотно интерпретируются. Автору удалось решить проблему разделения смеси кластерных анионов с ядрами $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ ($x = 2-4$), что позволило изучить эти соединения в виде индивидуальных фаз. Следует отметить большой набор физико-химических методов исследования соединений – рентгеноструктурный, рентгенофазовый, элементный анализы; электронная, ИК-, КР-спектроскопии, масс-спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, просвечивающая электронная микроскопия, фотоэлектрохимические измерения. Выводы о строении молекул, представляются достаточно надежными и представляют ценность для исследователей, работающих в области химии кластеров.

Среди наиболее значимых полученных результатов можно выделить следующие:

- разработаны методики выделения гетерометаллических кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ в виде индивидуальных соединений;
- найдены условия замещения цианидных терминальных лигандов на производные пиридина и получен ряд соединений $[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}\text{L}_6]$ ($x = 2-3$; $\text{L} = \text{py}, \text{etpy}, \text{tbp}$);
- впервые получены пленочные фотоэлектроды на основе соединений с кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). Для пленок, содержащих одновременно кластерные комплексы с ядрами $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$ показана возможность создания микро p-n перехода.

Полученные результаты полностью соответствуют цели, поставленной автором в диссертации.

В ходе чтения диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1. В синтетической методике соединения **6** добавляется раствор KSCN, но не приводится количество растворенного реагента. Кроме того, в обсуждении результатов не объясняется, с какой целью это делается и почему используется именно это вещество.
2. В таблице 9 и 10 указывается, что не удалось получить соединения при 850⁰С из сульфидов, полученных при 800⁰С «из-за деградации стенок кварцевой ампулы». Чем объясняется успех синтеза соединений при этой же температуре из сульфидов, полученных при других температурах (600⁰С и 1000⁰С)?
3. При замещении CN⁻-лигандов на нейтральные амины происходит восстановление кластерного ядра. Что является восстановителем? Вместо схемы на рисунке 48 более удачно выглядела бы химическая реакция.
4. Низкое качество рисунков в бумажной версии автореферата, при этом черно-белых, несмотря на использование в описании цветов, делает их абсолютно неинформативными, что сильно затрудняет восприятие работы.

Отмеченные замечания не влияют на общее положительное впечатление от диссертации. Выполненное Лаппи Татьяной Игоревной исследование является заметным вкладом в химию кластерных комплексов, основные результаты опубликованы в зарубежных рецензируемых изданиях. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, достоверность полученных результатов и сделанных выводов не вызывают сомнений и свидетельствуют о достаточной профессиональной подготовке соискателя. Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации. По новизне, значимости для науки и объему полученных

результатов, диссертационная работа «Синтез, строение и свойства октаэдрических кластерных комплексов с ядром $\{Re_3Mo_3S_8\}$ и $\{Re_4Mo_2S_8\}$ » является законченной научно-квалификационной работой и соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в действующей редакции и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Лаппи Татьяна Игоревна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Лаборатории многоспиновых
координационных соединений
ФГБУН Института
«Международный томографический центр»
Сибирского отделения РАН

Фокин Сергей Викторович



26.10.2023

630090, г. Новосибирск,
ул. Институтская 3а;
Тел.: +7(383)330-81-14
e-mail: fokin@tomo.nsc.ru

Подпись Фокина С.В. заверяю
Заведующий отделом кадров ФГБУН Института
«Международный томографический центр»
СО РАН



Позднякова Е.Е.