

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Лаппи Татьяны Игоревны «Синтез, строение и свойства октаэдрических кластерных комплексов с ядром $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$ », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.1 — Неорганическая химия (химические науки)

Диссертационная работа Т.И. Лаппи посвящена получению и изучению новых октаэдрических гетерометаллических кластерных комплексов рения и молибдена. Несмотря на то, что гетерометаллические кластеры этого типа известны уже достаточно давно, большая их часть была получена в виде полимерных твердофазных соединений в период исследования сверхпроводящих фаз Шевреля. Число работ, посвященных изучению растворимых гетерометаллических кластеров, невелико, но на протяжении последних лет интерес к дискретным кластерным соединениям стабильно возрастает благодаря их уникальным оптическим и электрохимическим свойствам, а также потенциалу использования в качестве функциональных строительных блоков для получения координационных и супрамолекулярных соединений. Все это обуславливает высокую актуальность и научную новизну выбранной тематики.

Автором был проделан большой объем экспериментальной работы, направленной на оптимизацию методик синтеза, разработку методов очистки и получения в индивидуальном виде, изучение физико-химических свойств и реакционной способности кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$. Было показано, что эти соединения образуются в ходе высокотемпературного синтеза в виде твердых растворов состава $\text{K}_6[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8(\text{CN})_5]$ ($x = 2.75\text{--}3.25$), соотношение компонентов в которых зависит от многих параметров, таких, как температура синтеза, размер и кристалличность частиц исходных сульфидов металлов. Полимерные твердые растворы легко переводятся в соединения, растворимые в воде и органических растворителях. Была разработана методика разделения компонентов смеси с помощью селективного окисления одного из кластеров в растворе и его перевода в нерастворимую форму. Исследования выполнены на высоком экспериментальном уровне. Достоверность полученных результатов подтверждается широким рядом современных физико-химических методов анализа, с помощью которых проводилось исследование состава и строения новых соединений.

Основной акцент в изучении свойств полученных соединений сделан на исследовании их строения и электрохимической активности. Поскольку все полученные соединения существуют в нескольких зарядовых состояниях, большой интерес представляет исследование влияния зарядового состояния на геометрию кластерных ядер. Эти сведения не могут быть получены из данных рентгеноструктурного анализа из-за разупорядочения атомов металлов по всем независимым позициям и закономерного «усреднения» длин связей. В связи с этим, соискателем была проделана работа по сопоставлению данных, полученных из рентгеноструктурного анализа, EXAFS и квантово-химических расчетов, и установлению закономерностей изменения геометрии изученных кластеров. Электрохимическая активность полученных соединений была описана количественно с помощью циклической вольтамперометрии.

Одним из наиболее интересных результатов работы является получение фотоэлектродов на основе новых кластерных соединений. В работе показано, что с помощью методики электрофоретического осаждения могут быть получены пленочные фотоэлектроды на основе допированного оксида олова (FTO) с нанесенным на него покрытием из кластерных комплексов с ядрами $\{Re_6Q_8\}$ ($Q = S, Se$) или $\{Re_4Mo_2S_8\}$. В зависимости от состава кластеров и способа нанесения, полученные фотоэлектроды проявляют амбиполярные свойства или являются полупроводниками p-типа. Более того, в работе продемонстрировано, что совместное осаждение кластеров с ядрами $\{Re_6S_8\}$ и $\{Re_6Se_8\}$ приводит к созданию p-n перехода. Эти результаты позволят оптимизировать фотофизические характеристики пленочных материалов на основе кластерных соединений и рассматривать их в качестве компонентов в фотокаталитических и фотогальванических системах.

На основании автореферата можно заключить, что диссертационная работа «Синтез, строение и свойства октаэдрических кластерных комплексов с ядром $\{Re_3Mo_3S_8\}$ и $\{Re_4Mo_2S_8\}$ » соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, (пп. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор, **Лаппи Татьяна Игоревна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 — Неорганическая химия.**

Профессор кафедры органической химии
Института химии, ФГБОУ Санкт-Петербургский
государственный университет,
д.х.н., доц.
198504, Санкт-Петербург, Петергоф,
Университетский пр., 26.
Телефон: +79502220556
e-mail: d.s.bolotin@spbu.ru

Болотин Дмитрий Сергеевич



14 ноября 2023 г.



14.11.2023

