

Отзыв

на автореферат диссертации Головешкина Александра Сергеевича «**Слоистые соединения дисульфида молибдена с азотсодержащими органическими молекулами: строение и электрокаталитические свойства**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Высокая актуальность избранной темы обусловлена необходимостью разработки новых методов получения гетерослоистых структур с перспективными электрокаталитическими свойствами, изучение которых осложнено недостатком информации о строении таких материалов. Для решения этой проблемы диссертантом разработан ряд новых подходов, основанных на стабилизации слоистых структур органическими катионами, интеркалированными в межслоевое пространство, расшифровке структуры с использованием дифракции рентгеновских лучей, квантово-химическом моделировании невалентных взаимодействий и использовании выявленных закономерностей для получения новых материалов с повышенной каталитической активностью в электролизе воды. Стабилизация гетероструктур выполнена посредством жидкофазного диспергирования кристаллов на начешуйки и последующей самосборкой с органическими катионами. В последние годы такой подход хорошо зарекомендовал себя, поскольку он позволяет быстро и прогнозируемо образовывать структуры, которые не получаются посредством прямого синтеза. Большое разнообразие известных органических катионов позволяет получать множество подобных новых материалов. Состав и строение новых материалов подтверждены современными высокоточными аналитическими методами. Для расшифровки структур произведено ритвельдовское уточнение дифракционных картин с использованием суперячейки в широко используемой программе TOPAS. Положения катиона при решении структур определялось методом симуляции отжига и уточнялось в приближении жесткого тела. В результате доказано и определено упорядоченное строение полученных материалов. Расчеты геометрии структурных моделей и распределения заряда в них выполнены методом теории функционала плотности в пакете VASP - одна из лучших программ для квантово-химического моделирования. Энергия отдельных невалентных взаимодействий рассчитаны из анализа распределения электронной плотности в рамках топологической теории Бейдера «Атомы в молекулах». Это один из немногих методов, позволяющих оценить вклад каждого межатомного взаимодействия в общую стабильность системы. Рассчитанные величины энергий хорошо согласуются с экспериментальными и расчетными данными из других исследований. Электрокаталитические свойства изучены с использованием стандартных

процедур и оборудования. Полученные катализаторы проявляют высокую активность, сопоставимую с активностью полученного *in situ* 1T-MoS₂, но имеют более высокую термическую стабильность.

К автореферату есть только одно замечание. На странице 16 имеется следующее предложение: «в изученных нами соединениях MoS₂ с алкиламмонийными катионами, содержащими протонированный атом азота, формируются сильные водородные связи NH \cdots S, наиболее прочные из которых имеют энергию до 11-13 ккал/моль». Обычно водородные связи, в которых участвуют атомы серы, относятся к слабому типу. С чем связана наблюдаемая аномально высокая прочность данных водородных связей?

Данное замечание не относится к сути работы и не затрагивает выносимых на защиту положений. Все научные положения, представленные в автореферате, полностью обоснованы, и выводы аргументированы. Выполненная работа и оформленная диссертация полностью соответствуют критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (с изменениями от 21 апреля 2016 года № 335), и Головешкин Александр Сергеевич заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Александров Евгений Викторович
кандидат химических наук (02.00.01),

заведующий лабораторией синтеза новых кристаллических материалов

Самарского государственного технического университета

443100, Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

8 (846) 278-43-11

aleksandrov_ev1@mail.ru

 14.05.2021г.

Подпись Александрова Е.В. подтверждаю



Подпись Александрова Е.В.
удостоверяю, заместитель начальника управления
по персоналу и делопроизводству ФГБОУ ВО «СамГТУ»
Сараева Н.И.

