



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Института  
Химии твердого тела и  
Метанохимии СО РАН

д.х.н.

А.П. Немудрый

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Муравьевой Виктории Константиновны «Гетерометаллические октаэдрические кластеры с ядрами  $\{Re_{6-x}Mo_xSe_8\}$  ( $x = 1-3$ ): получение, строение, свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Муравьевой Виктории Константиновны представляет собой научно-квалификационную работу в области неорганической химии, химии твердого тела и посвящена разработке методов синтеза, получению, изучению строения и свойств гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов с ядрами  $\{Re_{6-x}Mo_xSe_8\}$  ( $x = 1-3$ ).

**Актуальность темы** диссертационной работы обусловлена тем, что ее содержание находится в русле задач современной неорганической химии, связанных с развитием методов получения кластерных гетерометаллических комплексов двумерных объектов с новыми, по сравнению гомометаллическими аналогами, функциональными свойствами.

Молекулярные октаэдрические кластерные комплексы переходных металлов обладают набором перспективных свойств: фотолюминесценция, обратимые окислительно-восстановительные переходы без изменения геометрии кластерного комплекса, магнетизм. Жесткая геометрия, высокая стабильность и предсказуемые химические свойства октаэдрических комплексов позволяют рассматривать их как перспективные строительные блоки для создания новых функциональных гибридных материалов. В настоящее время в литературе развиты и широко используются подходы к модификации лигандного окружения, что расширяет возможности для применения таких кластеров.

Гетерометаллические октаэдрические кластеры в литературе представлены в значительно меньшей степени, таким образом, актуальность диссертационной работы В. К. Муравьевой определяется не только ее направленностью на решение частной задачи получения Re-Mo кластеров, но и развитие общих подходов к большому классу гетерометаллических электроактивных материалов, обладающих конкретным спектром функциональных свойств.

В диссертационной работе В. К. Муравьевой успешно решены следующие конкретные задачи: разработка и оптимизация методов получения гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов  $[Re_{6-x}Mo_xSe_8(CN)_6]^{n-}$  ( $x = 1-3$ ); выделение гетерометаллических кластерных комплексов с определенным соотношением металлов в кластерном ядре в виде индивидуальных соединений; исследование состава и строения полученных соединений; изучение влияния состава ядра на спектроскопические характеристики, окислительно-

восстановительные свойства и реакционную способность октаэдрических гетерометаллических кластерных комплексов.

В ходе работы использован ряд современных методов и приемов неорганического синтеза и комплекс физико-химических методов исследования, реализованных на современной приборной базе. Исследования проводились методами рентгеноструктурного анализа, порошковой дифрактометрии, энергодисперсионного анализа, ИК-спектроскопии, масс-спектроскопии высокого разрешения, EXAFS, квантово-химических расчетов и др. Большое число и выбор использованных методов исследования обусловлен сложностью изучаемых объектов и задачами, стоявшими перед диссертантом.

Диссертационная работа по содержанию и структуре соответствует научно-квалификационной работе на соискание учёной степени кандидата наук. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, изложена на 147 страницах, включая 19 таблиц, 65 рисунков и библиографический список, содержащий 213 литературных источника.

**К наиболее научно значимым и новым результатам относятся:**

1. Обнаруженная и исследованная реакция  $\text{ReSe}_2$  и  $\text{MoSe}_2$  в расплаве цианида калия приводящая к образованию фазы состава  $\text{K}_6[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_5]$  ( $x = 2.4 \div 3$ ), содержащей кластерные ядра  $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$ ,  $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$  и  $\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{Se}_8\}$ .
2. Найденные экспериментальные условия разделения кластерных анионов  $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  и выделения в виде индивидуальных соединений  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]$  ( $x = 1 - 3$ ),
3. Совокупность структурных данных, данных ЭСП и EXAFS, а также данных и квантово-химических расчетов, демонстрирующих характер и природу изменений электронного строения, спектров и межатомных расстояний в металлокластерах  $\text{Re}_4\text{Mo}_2$  и  $\text{Re}_3\text{Mo}_3$ , их зависимость от симметрии и электронного состояния металлокластера.
5. Обнаруженный пример редокс-активного каркаса в изоструктурных соединениях  $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), способных к обратимому окислению с изменением зарядового состояния аниона  $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$  без разрушения полимерного каркаса.
6. Найденные примеры замещения цианогруппы кластерных анионов  $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$  и  $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  на пиридиновые и фосфиновые лиганды с образованием нейтральных комплексов  $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{tbp})_6]$  и  $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\text{L}_6]$ ,  $\text{L} = \text{tbp}, \text{PPh}_3$ , что открывает возможности дальнейшего развития химии гетерометаллических кластеров.

**Достоверность результатов** диссертации определяется тем, что работа выполнена на современном научном и методическом уровне с использованием современной приборной базы и комплекса независимых методов, а также статистической обработкой полученных результатов. Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью и взаимной согласованностью экспериментальных значений физико-химических свойств, их сравнением с литературными данными, широкой апробацией работы.

**Практическая значимость результатов** диссертационной работы обусловлена тем, что разработанные подходы к разделению гетерометаллических кластеров и использованный комплекс методов исследования, использованный в работе, может быть впоследствии с успехом применен к другим гетерометаллическим кластерным системам. Полученные цианокомплексы с несколькими редокс-переходами в относительно небольшом интервале потенциалов могут быть впоследствии использованы как «резервуары электронов в редокс-активных материалах».

Реализованный методологический подход к получению и исследованию гетерометаллических кластерных комплексов может быть распространен на широкий круг кластерных соединений с другой нуклеарностью кластерного ядра и другими сочетаниями переходных металлов в металлокластере. Кристаллохимические данные для новых соединений, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, вошли в банки структурных данных. Кроме того, полученные результаты могут быть использованы в педагогическом процессе при подготовке специалистов по направлениям «Химия» и «Химия, физика и механика материалов».

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургским государственным университетом, Национальным исследовательским Нижегородским государственным университетом им. Н.И. Лобачевского, Самарским государственным техническим университетом, Белорусским государственным университетом, Национальным исследовательским Новосибирским университетом, Уральским федеральным университетом, Российским химико-технологическим университетом им. Д.И. Менделеева; Санкт-Петербургским государственным технологическим институтом, Санкт-Петербургским политехническим университетом имени Петра Великого, представлять интерес для академических институтов материаловедческого профиля; Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Института химии твердого тела УрО РАН, Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, а также других организаций и предприятий, работы которых связаны с получением и исследованием наноразмерных кластерных частиц.

По тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Автор отмечает, что соотношение селенидов металлов не влияет на состав продуктов реакции селенидов с цианидом калия (стр. 85). Проверяли ли влияние гранулометрического состава на соотношение металлов в продукте? Нет информации о гранулометрическом составе исходных селенидов. Очевидно, что скорость реакции диселенидов с цианидом калия (а значит и состав кластерных ядер) зависит не только от температуры, но и от гранулометрического состава.
2. Формула расчета числа КСЭ (стр. 15) не совпадает со значениями, приведенными далее в тексте.
3. Диссертант отмечает, что кластеры способны принимать/отдавать электроны, при этом меняется заряд кластера. Возможны ли реакции обратимой деинтеркаляции цезия в полимерном  $K_6[Re_{6-x}Mo_xSe_8(\mu-CN)(CN)_4]$ , как это было

показано на родственном соединении  $\text{Li}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$  (A. Nemudry and R. Schollhorn, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994).

4. Имеются немногочисленные опечатки и неудачно построенные фразы, впрочем не заслуживающие перечисления в отзыве.

Приведенные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертационное исследование В.К. Муравьевой выполнено на высоком теоретическом, экспериментальном и аналитическом уровне. В работе содержится решение задач, имеющих существенное теоретическое и практическое значение для развития неорганической химии кластерных соединений переходных металлов. Представленные в работе результаты достоверны, их интерпретация, выводы и заключения обоснованы. Полученные результаты обладают несомненной новизной и стимулируют дальнейшее развитие исследований в области неорганической химии гетерометаллических соединений и развитие методов синтеза и разделения таких объектов. Работа получила хорошую апробацию, ее результаты доложены на российских и международных конференциях. По теме диссертационной работы опубликованы 4 статьи (все в журналах из базы Web of Science), а также 6 тезисов докладов. Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по следующим пунктам: п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Таким образом, диссертация В.К. Муравьевой «Гетерометаллические октаэдрические кластеры с ядрами  $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8\}$  ( $x = 1-3$ ): получение, строение, свойства» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, решающую задачи получения новых знаний о методах синтеза и свойствах наноразмерных материалов, имеющие важное значение для развития неорганической химии халькогенидов лантаноидов. Работа по своей актуальности, научному уровню, объёму выполненных исследований, новизне результатов и их значимости для фундаментальной науки и практики отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Виктория Константиновна Муравьева, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на семинаре Лаборатории неравновесных твердофазных систем Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, протокол № 4-6 от 11.11.2019 г.

Главный научный сотрудник ИХТТМ СО РАН  
доктор химических наук

Уваров Н.Ф.

12.11.2019 г.