

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института неорганической химии имени А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук, МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Муравьевой Виктории Константиновны** НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 27 ноября 2019 года № 19

О присуждении *Муравьевой Виктории Константиновне*, гражданке Российской Федерации ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*Гетерометаллические октаэдрические кластеры с ядрами  $\{Re_{6-x}Mo_xSe_8\}$  ( $x = 1-3$ ): получение, строение, свойства*» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 25 сентября 2019 г., протокол № 15 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк).

Соискатель Муравьева Виктория Константиновна, 1993 года рождения, в 2015 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности – химия. С 2015 года по июль 2019 соискатель являлась аспирантом ИНХ СО РАН. На данный момент соискатель работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ ИНХ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ в ИНХ СО РАН.

*Научный руководитель* – доктор химических наук Наумов Николай Геннадьевич работает в ИНХ СО РАН в должности главного научного сотрудника и является заведующим лаборатории №415 синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ.

*Официальные оппоненты:*

– *Мустафина Асия Рафаэлевна*, гражданка России, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник и заведующая лабораторией физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук, г. Казань;

– *Фокин Сергей Викторович*, гражданин России, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений ФГБУН Института «Международный Томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск



дали **положительные** отзывы на диссертацию.

*Ведущая организация*, ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, в своем **положительном заключении**, утверждённом директором д.х.н Александром Петровичем Немудрым и подписанном д.х.н, главным научным сотрудником лаборатории неравновесных твердофазных систем Уваровым Николаем Фавстовичем, указала, что «Диссертационная работа В.К. Муравьевой представляет собой законченную научно-квалификационную работу, решающую задачи получения новых знаний о методах синтеза и свойствах кластерных соединений. Работа по своей актуальности, научному уровню, объему 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 №842 (с изменениями от 21-го апреля 2016 г. №355), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических 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 ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, протокол №4-6 от 11.11.2019.

По теме диссертации соискатель имеет 4 работы (3 – в зарубежных рецензируемых журналах и 1 – в российском рецензируемом издании). Все журналы входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных работ составляет 34 стр. (2,13 печ. л.), 7 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций.

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

1. Muravieva V.K., Gayfulin Y.M., Ryzhikov M.R., Novozhilov I.N., Samsonenko D.G., Piryazev D.A., Yanshole V.V., Naumov N.G. Mixed-metal clusters with  $\{Re_3Mo_3Se_8\}$  core: from polymeric solid to soluble species with multiple redox transitions // Dalton Trans. – 2018. – V. 47. – P. 3366-3377.
2. Muravieva V.K., Gayfulin Y. M., Lemoine P., Naumov N. G., Cordier S. Stabilization of interpenetrating cluster-based frameworks promoted by N-H...X hydrogen bonds: synthesis, structures and properties of  $\{[Cd(NH_3)_4]_3[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]\}X$  (X = Cl, Br and I) // CrystEngComm. – 2018. – V. 20. – P. 4164-4172.
3. Muravieva V.K., Gayfulin Y.M., Lappi T.I., Dorcet V., Sukhikh T.S., Lemoine P., Ryzhikov M.R., Mironov Y.V., Cordier S., Naumov N.G. Apical cyanide ligands substitution in heterometallic clusters  $[Re_3Mo_3Q_8(CN)_6]^{n-}$  (Q = S, Se) // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – C. 2685-2690.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 5 отзывов. Все отзывы положительные, 4 с замечаниями. Отзывы поступили от: **д.х.н, профессора Долгих Валерия Афанасьевича** ведущего научного сотрудника кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени



М.В. Ломоносова, г. Москва; *к.х.н., доцента Тимошкина Алексея Юрьевича* профессора с возложением исполнения обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии ФГБОУВО Санкт-Петербургский Государственный университет, г. Санкт-Петербург; *д.х.н., профессора РАН Пискунова Александра Владимировича* заместителя директора по научной работе ФГБУН Института металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород; *д.х.н., профессора Головнева Николая Николаевича* профессора кафедры физической и неорганической химии Института цветных металлов и материаловедения ФГБОУ ВПО Сибирского федерального университета, г. Красноярск; *д.х.н. Зверевой Ирины Алексеевны*, профессора кафедры химической термодинамики и кинетики ФГБОУ ВО Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург.

Большинство замечаний к автореферату носят уточняющий характер. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа В.К. Муравьевой **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор В.К. Муравьева заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации* обосновывается компетентностью оппонентов в области физико-химических процессов, протекающих в рассматриваемых и подобных системах. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

– *установлено*, что высокотемпературная реакция  $\text{ReSe}_2$  и  $\text{MoSe}_2$  в расплаве цианида калия приводит к образованию фазы состава  $\text{K}_6[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_5]$  ( $x = 2.4 \div 3$ ). Полученная фаза содержит в разном соотношении кластерные ядра  $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$ ,  $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$  и  $\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{Se}_8\}$ ; соотношение ядер зависит от температуры синтеза;

– *найжены* 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 их выделения в виде индивидуальных соединений  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]$  ( $x = 1 - 3$ ), основанные на различии окислительно-восстановительных свойств анионов и разной растворимости их солей;

– *показано*, что согласно данным рентгеноструктурного анализа, квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности и рентгеновской спектроскопии поглощения средние расстояния М–М в металлоостове практически не зависят от числа кластерных скелетных электронов, при этом длины связей Мо–Мо в металлоостове увеличиваются с уменьшением числа КСЭ, а длины связей Re–Re уменьшаются, что сопровождается значительным искажением металлоостова;

– *показано*, что увеличение числа атомов молибдена в анионах  $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$  ( $x = 1 - 3$ ,  $n = 4 - 6$ ) приводит к уменьшению потенциалов одноэлектронных окислительно-восстановительных переходов и изменению оптических спектров поглощения; уменьшение числа кластерных скелетных



электронов в анионах вызывает смещение полос поглощения в видимой области в сторону больших значений длин волн;

– *установлено*, что цианокомплекс  $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$  вступает в реакции с аминокомплексами переходных металлов с образованием координационных полимеров разного строения; взаимодействие этого аниона с аминокомплексом кадмия(II) в присутствии галогенид-ионов приводит к образованию изоструктурных соединений  $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}X$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), содержащих трехмерные ковалентно связанные каркасы; эти соединения способны 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;

– *показано*, что пиридиновые и фосфиновые лиганды в сольвотермальных условиях замещают цианогруппы в кластерных анионах  $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$  и  $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  с образованием нейтральных комплексов  $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{tbp})_6]$  и  $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8L_6]$ ,  $L = \text{tbp}, \text{PPh}_3$ , что открывает возможности получения новых комплексов с гетерометаллическими ядрами и дальнейшего развития химии таких комплексов.

#### **Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

– *получена* новая информация о способах получения, строении и свойствах гетерометаллических кластерных комплексов  $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$  ( $x = 1, n = 4, 5; x = 2, 3, n = 4 - 6$ );

– *показано* эффективное применение методов EXAFS и квантово-химических расчетов в рамках DFT для анализа локального строения структур с разупорядочением атомов металла.

#### **Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

– использование различий в окислительно-восстановительных свойствах гетерометаллических кластерных анионов и растворимости их солей *позволяет* выделять такие электрохимически активные кластерные комплексы в виде индивидуальных соединений;

– *показано*, что гетерометаллический кластерный комплекс, в структуре полимерного каркаса, может подвергаться обратимому окислению с изменением спектроскопических характеристик твердого образца.

#### **Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:**

Достоверность результатов обеспечивается согласованностью экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, а также согласованностью экспериментальных результатов с данными других исследований. Корректность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью. Признание результатов работы мировым научным сообществом подтверждается наличием публикаций по результатам выполненной работы в рецензируемых международных журналах.

**Личный вклад автора** в работу заключается в поиске и анализе существующих литературных данных в области интереса выполняемого исследования, планировании и проведении необходимых экспериментов, обработке их результатов. Получение всех рассматриваемых в работе гетерометаллических кластерных соединений и рост монокристаллов



соединений для РСА, запись электронных спектров поглощения, регистрация порошковых дифрактограмм и их анализ, моделирование экспериментальных спектров EXAFS и интерпретация спектроскопических данных были выполнены диссертантом. Расшифровка и уточнение данных РСА проводились при участии соискателя. Постановка целей и задач исследования проводилась совместно с руководителями. Анализ, интерпретация экспериментальных результатов и подготовка материалов к публикации осуществлялись совместно с соавторами работ и руководителями.

Диссертационный совет Д 003.051.01. на заседании 27 ноября 2019 г., протокол № 19 пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой проведено сравнительное исследование строения и свойств гетерометаллических кластерных комплексов с ядрами  $\{Re_{6-x}Mo_xSe_8\}$   $x = 1-3$ . В диссертационной работе соискателя содержится решение научной задачи, направленной на разработку методов синтеза, изучение структурных особенностей новых октаэдрических гетерометаллических кластерных комплексов, имеющих перспективы для практического применения. Принято решение присудить Муравьевой Виктории Константиновне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 25 (двадцати пяти) человек, из них 7 (семь) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 24 (двадцать четыре), против присуждения ученой степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета  
чл.-к. РАН, д.х.н.

В.П. Федин

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.ф.-м.н.

В.А. Надолинный

27 ноября 2019 г.

