

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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 В.К. посвящена разработке оптимальных методик синтеза и последующего выделения гетерометаллических кластеров в виде индивидуальных соединений. Актуальность данной темы связана прежде всего с уникальными спектральными характеристиками гексаядерных кластеров 4(5)d-металлов, в частности рения и молибдена. В частности, качестве базовых гомо-аналогов новых гетерометаллических кластеров выбраны гексаядерные халькогенидные гексацианидные кластеры рения и молибдена. Уникальные спектральные характеристики гексарениевых и гексамолибденовых кластеров делает их перспективными строительными блоками функциональных наноматериалов и супрамолекулярных систем биомедицинского назначения. На сегодняшний день уже созданы перспективные супрамолекулярные системы и наночастицы, функционирующие как контрастные или терапевтические агенты, включающие в свой состав гексаядерные кластеры рения и молибдена. В основе как терапевтического, так и контрастного эффектов кластеров лежат их уникальные спектральные характеристики. Известно, что последние определяются прежде всего природой металлов их ядра, поэтому переход от гомометаллических к гетерометаллическим кластерам является мощным инструментом настройки их спектральных характеристик. Однако, и другие свойства, например, лабильность апикальных лигандов, редокс свойства гетерометаллических кластеров должны отличаться от гомометаллических аналогов и зависеть от соотношения рения и молибдена. Соответственно, еще одной целью данной работы является оценка структуры, спектральных и редокс свойств гетерометаллических кластеров, а также их реакционной способности.

Автором проведен достаточно детальный анализ литературных данных по синтезу три-, тетра- и гекса-ядерных гетерометаллических комплексов. Показано, что сольвотермальный синтетический подход вполне применим для получения гетерометаллических кластеров с нуклеарностью не выше четырех, но не приводит к успешному синтезу гексаядерных гетерометаллических структур. Более успешным должен быть высокотемпературный синтетический подход. Однако, до начала работы автора, широкое использование высокотемпературного синтеза для получения гетерометаллических кластеров

тормозилось из-за отсутствия надежных методов разделения различных изомеров с разным соотношением металлов. Соответственно, отсутствие чистых изомеров не давало возможности проследить как варьирование природы и соотношения металлов в кластерном ядре влияет на свойства кластеров.

Поэтому, поставленные автором цели чрезвычайно актуальны, имеют практическую и фундаментальную значимость. Для реализации поставленной цели автором решен ряд задач. В частности, разработаны высокотемпературные методики синтеза гетерометаллических кластеров в восстановленной форме. Состав кластеров установлен по данным энергодисперсионного анализа (EDS), рентгено-структурного анализа, в том числе анализа заселенностей позиций металло-остова кластеров. Дробная стехиометрия в некоторых случаях сама по себе указывает на смесь изомеров, что подтверждается методом масс-спектрометрии. Восстановленная форма ионов металлов (вероятно это Mo^{2+}) полученных анионных кластеров с зарядами «-5» и «-6» является предпосылкой их легкого окисления в водных аэрируемых растворах. Именно окисление, несомненно зависящее от мольного соотношения рений:молибден, является причиной выделения некоторых изомеров в виде индивидуальных соединений. В процессе окисления заряд кластерного ядра повышается до «-4», для понижения растворимости и соответственно лучшего выделения автор использует трет-бутил-аммонийные противоионы.

Однако, в индивидуальных по составу кластерах ионы рения и молибдена могут различным образом располагаться друг относительно друга. Предпочтительные взаимные расположения были экспериментально выявлены по данным ЯМР спектроскопии на ядрах селена 77. В свою очередь, определение изомерного состава стало предпосылкой более корректных квантово-химических расчетов, которые, в частности, выявили снятие вырождения с молекулярных орбиталей ВЗМО и ВЗМО-1 при уменьшении величины КСЭ вследствие окисления ионов металлов кластерного ядра. На основании этого можно предполагать: (1) искажение металлического остова за счет удлинения одних и укорочения других связей металл-металл; (2) изменения спектральных характеристик комплексов; (3) изменения редокс характеристик комплексов. Далее, автор экспериментально с использованием метода рентгеновской спектроскопии поглощения детализирует причины искажения металло-остова за счет удлинения связей Mo-Mo и укорочения связей Re-Re. Детальный и грамотный анализ спектров поглощения позволил выявить влияние заряда кластерного аниона, а значит степени окисления ионов металлов в ядре на спектры поглощения кластеров, что на качественном уровне вполне согласуется с результатами квантово-химических расчетов.

Автором также показано, что гетерометаллические кластеры являются более перспективными строительными блоками супрамолекулярных систем нежели их гомометаллические структурные аналоги. В частности, вполне ожидаемо цианидные группы кластеров координируют ионы металлов и катионные металлокомплексы, что было продемонстрировано на примере аминоккомплексов кадмия. Особый интерес представляет выявленные автором условия обратимого окисления кластера с соответствующим изменением спектров поглощения и цвета твердого образца за счет отжига на воздухе. Последующая обработка окисленного образца парами аммиака или гидразина приводит к восстановлению его цвета и спектральных характеристик за счет химического восстановления металло-остова. Данный результат показывает, что изменение редокс свойств гетерометаллических кластеров по сравнению с их гомо-металлическими аналогами может стать основой для создания так называемых интеллектуальных материалов. Выявленная автором легкость обмена цианидных апикальных лигандов гетерометаллических кластеров, вероятно, также связана с их редокс-активностью. Разумеется, такая реакционная способность открывает большие перспективы в варьировании природы апикальных лигандов, а значит растворимости, заряда и спектральных характеристик гетерометаллических кластеров.

Работа построена традиционно: литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов. Написана в целом грамотно и логично, хотя логических связей в повествовании не хватает. Например, третья глава начинается с описания строения полученных гетерометаллических кластеров, а обсуждение синтетических подходов происходит позже в подразделе, описывающем их выделение в виде индивидуальных соединений. Автор не обосновывает выбор ионов металлов для создания гетерометаллического ядра, хотя не раз в тексте диссертации отмечает, что состав металло-остова кластера определяет его спектральные характеристики. Читателю бы очень помогло сопоставление спектральных особенностей гексамолибденовых и гексарениевых структурных аналогов для понимания значимости данной работы.

Кроме отмеченных достоинств работа имеет ряд небольших недостатков:

- (1) с ошибкой приведена формула расчета КСЭ, на стр 16, 26, 27, 43, 100, 101 встречаются стилистически неправильные предложения, неудачные корреляции длин связей с КСЭ на стр. 65;
- (2) на рис.38 сопоставление спектров поглощения кластеров с различным зарядом корректнее было бы провести в одинаковом смешанном растворителе вода-ДМФА;

(3) на рис.44 приведены результаты спектрофотометрического титрования кластера раствором иода, однако с наблюдающиеся спектральные изменения должны вносить свой вклад и ионы I_3^- ;

(4) Приведенные на рис.55 ЦВА для кластеров Re_3Mo_3 и Re_4Mo_2 сняты только в отрицательной области потенциалов, то есть демонстрируют восстановление кластеров, приводящее к увеличению их отрицательного заряда. При этом, на стр.101 отрицательные потенциалы восстановления обсуждаются как потенциалы окисления. Единственный потенциал окисления снят только для Re_5Mo . Следует заметить, что потенциал его окисления выше, чем приведенный для Re_6 в таблице, что, кстати, согласуется с отмеченной автором большей стабильностью гетерометаллических кластеров к окислению по сравнению с аналогом Re_6 . Положительным потенциалам окисления соответствует переход от заряда «-4» к «-3», в то время как в таблице 17 все наоборот. По сути, восстановление кластеров так и осталось без обсуждения. Авторы при обсуждении ЦВА используют новые термины. В частности, нет такого термина «квазинеобратимый», говорят «квазиобратимый». При этом, основанием для квазиобратимости являются величины потенциалов, а не токов восстановления и реокисления.

Отмеченные недостатки незначительны, не умаляют достоинств данной работы. В заключении представлены основные выводы и практические рекомендации по дальнейшему использованию результатов диссертационного исследования. **Выводы** диссертации соответствуют поставленной цели и заявленным задачам работы, являются **логичными, достоверными и обоснованными**. Они базируются на собственных экспериментальных данных диссертанта, имеют большую **фундаментальную и практическую значимость**, не имеют прямых аналогов в литературе. Автореферат диссертации адекватно отражает ее содержания. Результаты работы опубликованы в четырех статьях: одна в российском, три в международных высокорейтинговых журналах.

В работе содержится **решение актуальных фундаментальных задач, имеющих существенное значение в области неорганической химии и химии функциональных материалов**.

Тематика проведенных исследований соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия согласно пункту 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и пункту 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений.».

По актуальности темы, научной новизне, практической значимости научно-квалификационная работа Муравьевой Виктории Константиновны «Гетерометаллические октаэдрические кластеры с ядрами $\{Re_{6-x}Mo_xSe_8\}$ ($x=1-3$): получение, строение, свойства» соответствует критериям пп.9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. соответствует требованиям, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение ряда задач, вносящих существенный вклад в неорганическую химию. Работа заслуживает самой высокой оценки, а ее автор Муравьева Виктория Константиновна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Мустафина Асия Рафаэлевна, доктор химических наук, доцент,

гнс лаб. «Физико-химия супрамолекулярных систем»,

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

420088, Казань, ул. Арбузова, 8, Тел.: 8432734573, E-mail : asiyamust@mail.ru

Подпись	<i>Мустафиной А.Р.</i>
ЗАВЕРЯЮ	
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА ПРОТОКОЛА И ДЕЛОПРОИЗВОДСТВА	<i>Маханов</i>
« 11 »	11 20 19 г.