

## ОТЗЫВ

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

Халькогенидные кластерные комплексы переходных металлов представляют собой большое и быстро растущее семейство неорганических соединений, являющихся привлекательными объектами для исследований. Халькогенидные мостики обеспечивают сохранение кластерного ядра как в окислительно-восстановительных превращениях, так и в реакциях лигандного обмена. Благодаря этому такие кластеры играют роль «электронных резервуаров», что важно для сверхпроводимости и биокатализа. Особое значение развитие химии кластеров приобретает в области направленного конструирования из наноразмерных образований материалов с заданным строением и свойствами. Поэтому актуальность темы диссертации не вызывает сомнений.

Несмотря на активно развивающуюся химию кластеров, модификация кластерного ядра путем замещения одного или нескольких атомов металла на другой мало исследована. Сложность изучения гетерометаллических кластеров заключается в сокристаллизации продуктов реакции разного состава и, соответственно, проблеме выделения образующихся комплексов в виде индивидуальных фаз и исследование их строения и свойств. Именно этой проблеме посвящена диссертация и автору удалось успешно решить ее на примере кластеров, содержащих в ядре одновременно атомы рения и молибдена. Разработанные автором подходы для разделения продуктов высокотемпературного синтеза могут быть использованы и для других аналогичных гетерометаллических систем.

Синтезированные в данной работе соединения способны к нескольким



обратимым электрохимическим переходам в узком окне потенциала, что сопровождается изменением цвета комплекса. Это представляет собой интерес в области электрохимически активных материалов и такие соединения потенциально могут использоваться как сенсоры.

Полученные в работе комплексные соединения переходных металлов, содержащие кластерные анионы имеют полимерное строение твердой фазы и являются перспективными объектами для получения новых функциональных материалов, обладающих уникальными свойствами. Молекулы и ионы, из которых состоит полимерная твердая фаза привлекают особое внимание исследователей как «строительные блоки», модифицируя которые можно управлять как строением, так и свойствами синтезируемых материалов. Особую роль здесь играют цианометаллаты, которые обладают большой устойчивостью и способностью образовывать размерные структуры. Замена монометаллического ядра в таких ионах на кластерное позволяет расширить возможности как дизайна, так и модификации физических свойств твердых фаз новых материалов. Увеличение размера кластерного ядра может привести к образованию размерных структур с объемными полостями, что важно для создания материалов, применяемых в катализе.

Оформление работы полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Корректно изложены актуальность, цель, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту и личный вклад соискателя. Полно и ясно сформулированы основные результаты работы и выводы. Следует также отметить значительный объем списка цитируемой литературы – 213 наименований.

Литературный обзор посвящен известным на данный момент гетерометаллическим кластерным соединениям. Отдельно рассматриваются строение, методы синтеза, реакционная способность, электронное строение и химические свойства этих объектов. В результате



автор делает логичные выводы о проблеме получения индивидуальных гетерометаллических кластерных комплексов с октаэдрическим строением металлического ядра.

В экспериментальной части достаточно подробно приводятся данные о строении, спектроскопии и квантово-химические расчеты. Полученные данные грамотно интерпретируются. Нельзя не отметить присутствие в работе обсуждения деталей синтеза и выделения полученных комплексов, что, к сожалению, в диссертациях встречается далеко не всегда. Обращает на себя внимание довольно большой набор физико-химических методов исследования соединений – рентгеноструктурный, рентгенофазовый, энергодисперсионный, элементный анализы; ЭПР, ЯМР, электронная, ИК – спектроскопия, масс-спектрометрия, спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS), циклическая вольтамперометрия. Выводы о строении молекул, представляются достаточно надежными и представляют ценность для исследователей, работающих в области химии кластеров.

Среди наиболее значимых полученных результатов можно выделить следующие:

- выделены и охарактеризованы различными физико-химическими методами 23 новых гетерометаллических кластерных соединения, для большинства строение подтверждено рентгеноструктурным анализом;
- исследованы продукты высокотемпературной реакции селенидов молибдена и рения в расплаве KCN и установлено влияние температуры синтеза на состав продуктов;
- впервые разработаны методики выделения кластерных соединений, образовавшихся в высокотемпературном синтезе в виде индивидуальных фаз;
- показана возможность замещения цианогрупп кластерных анионов на другие лиганды, что дает возможность развития химии данных кластерных соединений;



- установлено, что рассматриваемые в работе кластерные анионы способны образовывать с ионами переходных металлов координационные полимеры, которые способны к обратимому окислению без разрушения полимерного каркаса.

Полученные результаты полностью соответствуют цели, поставленной автором в диссертации.

В ходе чтения диссертации возникли следующие замечания:

1. В литературном обзоре (стр. 20) в подписи к рис. 4 перепутаны обозначения типов лигандного окружения атома металла – вместо (б) должно быть (а), вместо (а) – (в), вместо (в) – (б).
2. Не для всех выделенных фаз приведено достаточно аналитических данных. Так, для восьми соединений (11, 14-20) приведены только данные рентгеноструктурного анализа и соотношение тяжелых элементов по результатам энергодисперсионного анализа. Этого недостаточно для утверждения, что выделенная фаза соответствует конкретной химической формуле, определенной из данных РСА. Необходимо подтвердить это либо данными рентгенофазового анализа, либо элементного.
3. В главе 3 (Результаты и обсуждение), на с. 70 написано: «...согласуются с результатами элементного анализа для кристаллов  $13 \cdot 3H_2O$ ». Однако в разделе 2.3 (Описание методик получения) этих результатов нет. Приведены данные только для безводного комплекса.

Отмеченные замечания не влияют на общее положительное впечатление от диссертации. Выполненное Викторией Константиновной Муравьевой исследование является заметным вкладом в химию кластерных комплексов, основные результаты опубликованы в



рецензируемых изданиях, в том числе зарубежных. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, достоверность полученных результатов и сделанных выводов не вызывают сомнений и свидетельствуют о достаточной профессиональной подготовке соискателя. Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации. По новизне, значимости для науки и объему полученных результатов, диссертационная работа «Гетерометаллические октаэдрические кластеры с ядрами  $\{Re_{6-x}Mo_xSe_8\}$  ( $x = 1-3$ ): получение, строение, свойства» является законченной научно-квалификационной работой и соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатам диссертации, а ее автор – Виктория Константиновна Муравьева, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Лаборатории многоспиновых  
координационных соединений  
ФГБУН Института  
«Международный томографический центр»  
Сибирского отделения РАН

12.11.2019

630090, г. Новосибирск,  
ул. Институтская 3а;  
Тел.: +7(383)330-81-14  
e-mail: [fokin@tomo.nsc.ru](mailto:fokin@tomo.nsc.ru)

Подпись Фокина С.В. заверяю  
Ученый секретарь Института  
«Международный томографический центр»  
СО РАН  
Кандидат химических наук

Фокин Сергей Викторович



12.11.19