

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Муравьёвой Виктории Константиновны «Гетерометаллические октаэдрические кластеры с ядрами $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8\}$ ($x=1-3$): получение, строение, свойства», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

В диссертационной работе В.К. Муравьёвой впервые предпринято систематическое исследование влияния замены металла в ядре октаэдрических кластерных комплексов на их свойства. Актуальность работы обусловлена возможным применением этих соединений в качестве строительных блоков при получении функциональных материалов, обладающих перспективными фотофизическими и каталитическими свойствами.

В.К. Муравьёвой разработаны методы синтеза и оптимизированы условия получения и выделения в индивидуальном состоянии кластеров с общей формулой $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($x=1-3$, $n=4-6$). Впервые показано, что цианидные лиганды в кластерах могут быть замещены на производные пиридина и фосфина с образованием нейтральных комплексов. В ходе выполнения работы синтезированы 23 новых соединения, охарактеризованные методами элементного анализа, ЯМР и ИК-спектроскопии, циклической вольтамперометрии, электронной спектроскопии поглощения и масс-спектрометрии. Структуры 19 соединений впервые установлены методом РСА монокристаллов. Показано определяющее влияние числа кластерных скелетных электронов на спектральные свойства кластеров.

На основе кластера $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ синтезированы и структурно охарактеризованы соединения $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), имеющие каркасную структуру. В.К. Муравьёвой обнаружен интересный феномен сохранения этой каркасной полимерной структуры в ходе процессов окисления (отжиг до 100 °С на воздухе) и последующего восстановления в атмосфере аммиака и гидразина.

Автореферат диссертации чётко структурирован, написан хорошим языком и легко читается. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Результаты работы опубликованы в 4 статьях в журналах, индексируемых в Web of Science/Scopus и представлены на 7 российских и международных конференциях.

По тексту автореферата можно задать следующие вопросы:

- 1) Чем обусловлен выбор молибдена в качестве элемента-заместителя? В чём его преимущество по сравнению с другими d-элементами, например вольфрамом?
- 2) Почему ЯМР спектры на ядрах ^{77}Se снимали в дейтерированных растворителях (рис. 5, стр. 13 автореферата)?
- 3) Автор отмечает (стр. 15 автореферата), что при искажении металлоостова происходит удлинение связей Mo-Mo и укорочение связей Re-Re. В чём, по мнению автора, заключается причина такого явления?
- 4) Что представляет из себя продукт восстановления отожженной каркасной полимерной структуры $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{I}$ после выдержки в парах гидразина? Был ли структурно охарактеризован продукт, восстановленный в парах гидразина?

Оценивая диссертационную работу В.К. Муравьевой в целом, следует отметить, что она является законченным исследованием, позволившим существенно расширить круг структурно охарактеризованных индивидуальных молекулярных октаэдрических гетерометаллических кластерных комплексов и открывает дальнейшие перспективы развития данного научного направления. Представленная диссертационная работа соответствует специальности 02.00.01 – неорганическая химия, по объему проведенных исследований, их научной новизне и практической значимости безусловно удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении учёных степеней»), а её автор Виктория Константиновна Муравьева несомненно заслуживает присуждения ей искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв составил:



Тимошкин Алексей Юрьевич, кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), доцент, профессор с возложением исполнения обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет»

199034 г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9,

Тел. +7 (812) 428-4071

E-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

17 октября 2019 г.

Личную подпись заверяю

А. Ю. Тимошкин

18.10.2019



Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

ДОКУМЕНТ
ПОДГОТОВЛЕН
ПО ЛИЧНОЙ
ИНИЦИАТИВЕ