

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Муравьевой 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 степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия

Класс октаэдрических кластеров переходных металлов занимает важное место в неорганической химии и демонстрирует разнообразие кристаллических структур, электронного строения, и свойств таких соединений. Интерес к таким соединениям вызван, прежде всего, очевидным прогрессом последних лет в применении кластерных соединений в новых функциональных материалах, таких как жидкие кристаллы, рентгеноконтрастные метки, катализаторы, полимеры. Устойчивость и неизменность кластерных ядер в подавляющем числе примеров позволяют рассматривать кластеры как «строительные блоки» в новых функциональных материалах. Особенности структуры и электронного строения таких кластеров и их взаимосвязь с проявляемыми свойствами представляют большой фундаментальный интерес для химии кластеров, а также создают возможность их практического применения, например, в гомогенных и гетерогенных каталитических системах. Именно поэтому работа Муравьевой Виктории Константиновны, посвященная получению, изучению строения и свойств гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8\}$ ($x = 1-3$), является несомненно актуальным исследованием.

В работе найдены условия образования 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 $\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{Se}_8\}$ и 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 $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ ($x = 1 - 3$).

Одновременное использование набора методов: рентгеноструктурного анализа, квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности и рентгеновской спектроскопии поглощения позволило показать, что с уменьшением числа скелетных электронов происходит сильное искажение металлоостова, в то время как средние расстояния М–М в металлоостове практически не зависят от числа кластерных скелетных электронов. В работе большое внимание уделено электрохимическому поведению и спектроскопии полученных новых комплексов. Найденные реакции замещения цианогрупп на пиридиновые и фосфиновые лиганды указывают на перспективы дальнейших исследований диссертанта.

Следует отметить большое разнообразие примененных методов исследования полученных комплексов, все они адекватны поставленным в работе вопросам. Полученные автором результаты являются новыми, оригинальными и достоверными. Полученные данные о строении, локальном окружении, особенностях электронного транспорта вносят фундаментальный вклад в химию гетерометаллических кластеров. Автором, совместно с научным руководителем, корректно сформулированы цель и задачи работы. Применены правильные методики решения поставленных задач. За счет

грамотного комбинирования теоретических и экспериментальных методов, исследование получилось интересным и, без сомнения, достоверным.

Автореферат диссертации хорошо представляет содержание диссертационной работы. Вместе с тем по тексту автореферата возникают некоторые вопросы:

1. Автор работы успешно разделила исходные смеси гетерометаллических комплексов $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{4+}$, $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4+}$ и $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4+}$ и выделила их в виде индивидуальных соединений. Из автореферата осталось неясным, регистрировали ли спектры ЯМР исходных смесей? Возможно, продукт высокотемпературной реакции и последующего растворения содержит другие кластерные формы, так как заявленные выходы реакций далеки от количественных.

2. Возникает вопрос, как соотносится использованная аббревиатура КСЭ, с принятыми в литературе обозначениями VEC или CVE? Возможно эти обозначения обсуждены в тексте диссертации?, В автореферате аббревиатура КСЭ появляется лишь на 13 странице и никак не прокомментирована.

Эти небольшие шероховатости нисколько не влияют на общее положительное впечатление от очень хорошей работы.

Работа получила всестороннюю международную оценку, что подтверждается количеством и качеством публикаций автора в ведущих международных изданиях, прошла апробацию на всероссийских и международных конференциях. Диссертация полностью соответствует паспорту заявленной научной специальности.

Несомненно, как по объему, так и научному уровню диссертационная работа Муравьевой Виктории Константиновны «Гетерометаллические октаэдрические кластеры с ядрами $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8\}$ ($x = 1-3$): получение, строение, свойства», соответствует требованиям, предъявляемых к кандидатским диссертациям, а ее автор Муравьева В.К. заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Зверева Ирина Алексеевна, доктор химических наук
(специальность - 02.00.01 - неорганическая химия),
профессор кафедры химической термодинамики
и кинетики, Санкт-Петербургского государственного университета.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7/9
Тел. +7-904-3305019, e-mail: irina.zvereva@spbu.ru

15.11.2019

ДОКУМ
ПОДГО
ПО ЛИ
ИНИЦ

Текст докумен
в открыто
на сайте СПб
<http://spbu.ru/sci>

Н. И. МАШТЕЛА

15.11.2019