

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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

Химия кластерных соединений, зародившаяся во второй половине минувшего столетия и бурно развивавшаяся в последние десятилетия, выросла ныне в самостоятельную отрасль неорганической химии со своей проблематикой, концептуальными и синтетическими подходами, нашедшую свою материаловедческую нишу. На сегодняшний день получены разнообразные кластерные производные как по их химическому составу, так и по типу полиэдров, образованных атомами металла, среди которых заметное место занимают высоковалентные октаэдрические комплексы с кластерным ядром  $[M_6Q_8]$ , где в качестве внутренних лигандов металлокластеров  $M_6$  ( $M$  – переходный металл) выступают атомы халькогена ( $Q$  – халькоген). Особенно активное развитие последнее семейство получило применительно к соединениям рения, обусловленное уникальностью их структурных, электронных, окислительно-восстановительных свойств, что может быть использовано для создания функциональных материалов в устройствах солнечной энергетики, защиты окружающей среды, катализа, сенсорики, медицины. Однако перечень таких фаз содержит в основном набор соединений с гомометаллическими кластерами, а примеры известных молекулярных октаэдрических гетерометаллических кластерных комплексов пока что носят эпизодический характер. Между тем именно замещение одного вида металла на другой в составе кластерного ядра открывает возможность установить влияние геометрических, электронных характеристик на конечные свойства соединений, и, тем самым, целенаправленно воздействовать на функциональные параметры кластерных материалов. С позиций синтетической химии существенно, что такие комплексы могут выступать в качестве «строительных» единиц для дизайна новых типов кластерных соединений.

Поэтому не вызывает сомнения актуальность и значимость диссертационной работы Муравьевой В.К., посвященной поиску, разработке методик синтеза и физико-химической диагностике гетерометаллических октаэдрических кластеров с ядрами  $\{Re_{6-x}Mo_xSe_8\}$  ( $x = 1-3$ ).

К безусловным достижениям автора следует отнести разработку методики синтеза соединений октаэдрических селенидных кластеров  $Re/Mo$  с ядрами  $\{Re_{6-x}Mo_xSe_8\}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) путем взаимодействия  $MoSe_2$  и  $ReSe_2$  с расплавом цианида калия. Удачным представляется уже сам выбор цианидного варианта, который для получения кластерных соединений рения предложен относительно недавно, и первоначально предполагал использование в качестве стартовых реактивов фазы, уже содержащие в своем составе искомый металлокластер. Однако успешность известного синтеза  $K_4[Re_6Se_{10}(CN)_4]$  в результате реакции  $ReSe_2$  с расплавом  $KCN$  [Mironov Y.V. et al. // Inorg. Chem., 2000, v.39, p. 1809] и преобразования в комплекс  $[Re_{6-x}Mo_xS_8(CN)_6]$  фазы с тетраэдрическим кластерным ядром  $\{Re_3MoS_4\}$  за счет взаимодействия с цианидом калия [Naumov N.G. et al. // Polyhedron, 2004, v. 23, p. 599] дают основание признать совершенно оправданным выбор автора, который, как уже отмечено, привел к достижению поставленной цели. Найдены условия получения фазы  $K_6[Re_{6-x}Mo_xSe_8(CN)_5]$  ( $x = 2.4 - 3$ ), содержащей



кластерные ядра  $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$ ,  $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$  и  $\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{Se}_8\}$ , способы разделения цианидных кластерных анионов с такими ядрами и их выделения в виде индивидуальных соединений  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]$  ( $x = 1 - 3$ ).

Еще одним несомненным достоинством работы является разносторонность физико-химической диагностики полученных фаз.

С помощью рентгеноструктурного анализа синтезированных соединений установлена их принадлежность к структурному типу октаэдрических кластерных соединений вида  $[\text{M}_6\text{Q}_8\text{L}_6]$  (L – внешний лиганд), в которых металлоостов сформирован атомами рения и молибдена, разупорядочно размещенных по позициям металла в кристаллической решетке. В качестве замечания по этому разделу автореферата следует отметить отсутствие в нем сведений о конечных значениях R-факторов приводимого решения.

Для выявления локальной геометрии гетерометаллического остова при совместной занятости в нем общих позиций атомами рения и молибдена автор осуществил квантово-химические расчеты изучаемых кластерных комплексов в рамках теории функционала плотности, дополненные экспериментальными данными EXAFS спектроскопии для фаз с металлоостовами  $\text{Re}_3\text{Mo}_3$  и  $\text{Re}_4\text{Mo}_2$ , продемонстрировавшими сильное искажение последних. Задействование  $^{77}\text{Se}$  ЯМР спектроскопии для тестирования соединений с кластерными ядрами  $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$  и  $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$  позволило автору сделать вывод о существовании первого (в условиях эксперимента) лишь в виде одного изомера и о наличии цис- и транс-изомера у второго.

С помощью метода циклической вольтамперометрии автор обнаружил в серии цианокомплексов с кластерным ядром  $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]$  наличие нескольких последовательных обратимых электрохимических переходов, сопровождающихся изменением цвета образцов, что представляет академический и материаловедческий интерес.

Как логичный заключительный аккорд рецензируемой работы, в известной мере расширяющий границы исходного замысла, но позволяющий создать целостное представление об октаэдрических халькогенциановых комплексах Re/Mo, может трактоваться раздел, посвященный тестированию их химических свойств. Автором выявлены особенности взаимодействия водного раствора  $\text{K}_5[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]$  с водно-аммиачными растворами различных солей цинка, кобальта, кадмия, охарактеризовано строение образующихся при этом фаз. Как практически новое разветвление химии октаэдрических халькогенциановых комплексов может рассматриваться направление, связанное с замещением в них цианидных лигандов. Обнаруженная автором возможность подобного замещения в кластерных комплексах  $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]$  ( $x = 2, 3$ ) на пиридиновые и фосфиновые лиганды открывает перспективу значительного расширения обсуждаемого семейства фаз.

Единственное замечание:

На взгляд рецензента, было бы целесообразно в автореферате отразить исходные посылки выбора именно указанной пары металлов.

Подводя итог изложенному, можно заключить: рецензируемая диссертационная работа представляет собой большое по объему выполненного эксперимента, целостное, законченное научное исследование, содержащее много новых данных, результаты которого имеют несомненную фундаментальную значимость и перспективу материаловедческого использования. Основное содержание работы изложено в 4 х статьях

в высокорейтинговых журналах и в 7 тезисах докладов на международных и российских конференциях.

Судя по материалу, представленному в автореферате, диссертационная работа «Гетерометаллические октаэдрические кластеры с ядрами  $\{Re_{6-x}Mo_xSe_8\}$  ( $x = 1-3$ ): получение, строение, свойства» соответствует требованиям ВАК, а ее автор, Муравьева Виктория Константиновна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Долгих Валерий Афанасьевич



Доктор химических наук специальности 02.00.01 – неорганическая химия, профессор  
Ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии  
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Ленинские горы, дом 1, строение 3, г. Москва, 119991  
Тел. +7 (495)939-35-04  
dolgikh@inorg.chem.msu.ru

