

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы МУРАВЬЕВОЙ Виктории Константиновны, выполненной по теме « 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.

Октаэдрические гетерометаллические кластерные соединения пока недостаточно изучены. Вместе с тем они обладают потенциально полезными свойствами, такими, как фотолюминесценция, катализ, магнетизм. Замещение одних атомов металла в ядре и или координированных лигандов на другие без изменения геометрии кластерного комплекса позволяет существенно расширить круг доступных соединений. Жесткая структура, высокая стабильность и предсказуемые химические свойства октаэдрических комплексов делают их перспективными строительными блоками для дизайна функциональных материалов различных типов. Поэтому, получение, изучение строения и свойств гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов с ядрами  $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8\}$  ( $x = 1-3$ ) является актуальной задачей. Важно отметить, что систематическое изучение влияния замещения атомов металла в ядре на свойства октаэдрических кластерных комплексов ранее не проводилось.

Автором установлено, что реакция  $\text{ReSe}_2$  и  $\text{MoSe}_2$  в расплаве  $\text{KCN}$  приводит к образованию фазы, содержащей три анионных кластерных ядра  $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$ ,  $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$  и  $\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{Se}_8\}$ . Основываясь на различии окислительно-восстановительных свойств анионов и растворимости их солей, удалось выделить и структурно охарактеризовать соответствующие тетрабутиламмониевые соли. По данным РСА, EXAFs и квантово-химических расчетов длины связей Mo–Mo в металлоостове увеличиваются с уменьшением числа кластерных скелетных электронов (КСЭ), а Re–Re уменьшаются, что сопровождается значительным искажением металлоостава. Показано, что увеличение числа атомов молибдена в анионах  $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$  ( $x = 1-3$ ,  $n = 4-6$ ) приводит к уменьшению электрохимических потенциалов, а уменьшение числа КСЭ вызывает батохромное смещение полос поглощения в видимой области. Получены изоструктурные соединения  $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), обратимое окисление которых не сопровождается разрушением кластерного ядра. Успешное замещение цианогруппы кластерных анионов на пиридиновые и фосфиновые лиганды в сольвоотермальных условиях открывает возможности получения и развития химии новых комплексов с гетерометаллическими ядрами.

Научная новизна работы не вызывает сомнения: автором впервые получены и охарактеризованы 23 новых кластерных гетерометаллических соединения, строение 19 из которых установлено методом РСА. В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи, направленной на разработку методов синтеза, изучение структурных особенностей новых октаэдрических гетерометаллических кластерных комплексов, имеющих перспективы для практического применения. Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов диссертационной работы обеспечена использованием современных физико-химических методов исследования, а также публикацией результатов работы в высокорейтинговых международных рецензируемых изданиях.

Принципиальных замечаний к работе нет. Замечание относительно оформления автореферата: в подписи к рис. 9 (стр. 17) не указано, какие именно ЭСП относятся к водному и ацетонитрильному растворам.

Основные результаты диссертационной работы представлены в 4 научных статьях, из них 3 – в международных журналах, и 1 – в российском издании, входящих в международную базу научного цитирования Web of Science. Опубликовано 7 тезисов докладов на международных и Российских конференциях.

Исходя из представленных в автореферате сведений, диссертационная работа В.К. МУРАВЬЕВОЙ является научной квалификационной работой, которая отвечает всем требованиям пп. 9-14 (раздел II) «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.), предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой кандидата наук, а ее автор, МУРАВЬЕВА Виктории Константиновна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Головнев Николай Николаевич, доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры физической и неорганической химии  
Института цветных металлов и материаловедения  
ФГБОУ ВПО Сибирского федерального университета  
660041, г. Красноярск, пр. Свободный 79

Н.Н. Головнев

