



УТВЕРЖДАЮ

Ректор

УрФУ им. Б.Н. Ельцина

доц. Кокшаров В.А.

«13» Февраля 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Савиной Юлии Владимировны
«Квадратно-пирамидальные халькогенидные кластерные комплексы
молибдена и вольфрама: синтез, реакционная способность и физико-
химические свойства»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности

1.4.1. Неорганическая химия

Актуальность темы диссертационной работы Савиной Ю.В. обусловлена как фундаментальным аспектом исследования пятиядерных халькогенидных комплексов металлов (молибдена и вольфрама), ранее не описанных в литературе, так и важным прикладным аспектом использования полученных результатов по синтезу и постмодификации кластерных соединений для дизайна новых функциональных материалов.

Благодаря наличию металлического кластерного ядра и стабильности в водном окружении, халькогенидные комплексы молибдена и вольфрама могут выступать в качестве рентгеноконтрастных соединений. Кроме того, наличие обратимых окислительно-восстановительных свойств делает возможным использование указанных комплексных соединений при создании каталитических материалов. В этом контексте особую актуальность приобретают освещенные в работе аспекты влияния лигандного окружения на состав пятиядерных комплексов и показанные возможности селективной ступенчатой модификации пиразольных лигандов. Нельзя не отметить выполненную Савиной Ю.В. работу по оптимизации синтетических методик получения пятиядерных комплексов $\{M_5Q_5\}$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$), что имеет большое значение для внедрения результатов диссертации в лабораторную практику и в реальные технологические процессы.

Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы напрямую связана с выбранным объектом исследования – пятиядерными халькогенидными комплексами молибдена и вольфрама, которые ранее не

были описаны в литературе, а также с оригинальными синтетическими методиками и стратегиями постмодификации полученных комплексных соединений, разработанных диссертантом Савиной Ю.В.

В ходе выполнения диссертационной работы Савиной Ю.В. проведен синтез и оптимизированы методики получения комплексов с общей формулой: $[\{M_5Q_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5]^{n+}$ ($M = Mo, Q = S, Se, n = 1, 2; M = W, Q = S, Se, n = 2$). Выделенные продукты были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (РСА, масс-спектрометрия с электро-спрей ионизацией (ESI-MS), ЯМР-спектроскопия и др.), что позволило установить кристаллическую структуру синтезированных соединений и установить взаимосвязь между зарядом кластерного ядра, природой атома металла и халькогена и особенностями строения пятиядерных комплексов. Отдельно стоит отметить выполненный квантово-механический расчет молекулярных орбиталей, отражающих особенности строения НСМО-НСМО+1 уровней, что является ключевым для предсказания роли пятиядерных комплексов молибдена и вольфрама в реакциях фотоиндуцированного переноса заряда и других каталитических приложениях.

Кроме синтетических аспектов, Савиной Ю.В. уделено большое внимание вопросу обмена лигандов в пятиядерных комплексах. Было установлено, что наибольшей лабильностью обладает апикальный пиразольный лиганд, который может быть замещен на бромид в мягких условиях. Развитием этой тематики является обнаруженная Савиной Ю.В. возможность селективного ступенчатого бромирования по С-4 положению пиразолатных (pz) и пиразольных (pzH) лигандов. Диссертантом не только проведен анализ полученных продуктов модификации с использованием ЯМР и ESI-MS спектроскопии, но и установлены условия для последовательного бромирования терминальных pzH-лигандов, которое происходит после бромирования мостиковых pz-лигандов. Предложенный Савиной Ю.В. механизм влияния природы растворителя, через протонирования процесса депротонирования пиразольных лигандов, на реакционную способность лигандного окружения выглядит логичным и обоснованным.

В дополнение к синтетической части работы Савиной Ю.В. выполнен анализ магнитных, парамагнитных и окислительно-восстановительных характеристик пятиядерных комплексов как в исходном состоянии, так и после модификации лигандного окружения. Проведен систематический анализ полученных данных, что позволило установить корреляции между структурой комплексных соединений и наблюдаемыми свойствами. Последнее является

критически важным для направленного дизайна материалов с использованием пятиядерных кластеров металлов молибдена и вольфрама.

Все вышесказанное **подтверждает практическую значимость** данного диссертационного исследования.

Заключение о **надёжности и достоверности** основных результатов и выводов диссертационного исследования Савиной Ю.В. может быть сделано с учетом использования автором современных методов исследования (спектроскопия ядерно-магнитного и электронного-парамагнитного резонанса, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия электронного поглощения, циклическая вольтамперометрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и др.) и актуальных квантово-химических моделей для расчета теоретических параметров, а также стоит отметить глубокий всесторонний анализ полученных данных с целью установления связи «структура-свойства» и соответствие сделанных выводов и заключения современным представлениям по тематике исследования.

Диссертация состоит из введения, перечня используемых сокращений, трех глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 146 наименований и приложения. Работа изложена на 148 страницах и содержит 79 рисунков и 6 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературы. В данном разделе подробно описаны типы и способы синтеза как полимерных соединений с кластерным ядром $\{M_3Q_7\}$, $\{M_4Q_4\}$ и $\{M_6Q_8\}$, так и молекулярных кластерных соединений на их основе. Рассмотрены известные на данный момент пятиядерные кластерные комплексы молибдена и вольфрама, описано их строение, методы синтеза и окислительно-восстановительные свойства.

Во второй приведён перечень применяемых в работе оборудования и реактивов. Описаны методы получения и характеристики пятиядерных кластерных комплексов.

Глава «Результаты и обсуждение» содержит три раздела. В первом разделе приведены методологические основы синтеза и анализ структурных характеристик полученных пятиядерных комплексов молибдена и вольфрама. Во втором, приведены данные по реакционной способности полученных пятиядерных кластеров по отношению к бромированию и замещению терминальных и мостиковых лигандов. Обсуждена взаимосвязь структуры

кластеров и региоселективности проведенных реакций модификации. Третий раздел посвящен изучению магнитных, электрохимических и фотофизических характеристик полученных кластерных соединений.

В заключении содержатся основные выводы и обобщения по работе.

Автореферат диссертации соответствует содержанию работы и выполнен со всеми требованиями, предъявляемыми ВАК.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 8 печатных работах: 3 статьи в международных рецензируемых журналах из баз Web of Science и Scopus и 5 тезисов доклада на конференциях различного уровня.

Рекомендации по использованию результатов и выводов

Результаты работы могут быть использованы в профильных учебных заведениях и научно-исследовательских организациях, занимающихся разработкой и изучением физико-химических характеристик халькогенидных полиядерных комплексов металлов и материалов на их основе, в частности, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Полученные автором научные результаты могут быть использованы в рамках научно-исследовательского и образовательного процесса в Новосибирском государственном университете.

Замечания по диссертационной работе:

Несмотря на безусловно положительную характеристику диссертационной работы, в ходе ее обсуждения был сформулирован ряд вопросов и замечаний.

1. Насколько наличие в молекуле пиразола неэквивалентных по электронному строению атомов азота (т.е. подающего в ароматическую систему 2 или 1 электрон) критически важно для координации к металлу в пятиядерных комплексах? Возможно ли использовать другие диазолы, в частности, не имеющие кислого протона, в качестве мостиковых лигандов?
2. рис.58. В чем причина удвоения сигналов при замене апикального лиганда в ходе взаимодействия с уксусной кислотой – образование смеси исходного комплекса и замещенного? К сожалению, после прочтения комментариев к рисунку не удалось понять в случае с уксусной кислотой происходит ее координация вместо апикального пиразольного лиганда или она облегчает перенос бромидов из внешней сферы во внутреннюю с последующей его координацией вместо pzH ?

3. рис.76. Как видно из данных циклической вольтамперометрии, замещение в апикальном положении pzH на Br⁻ приводит к симбатному понижению энергии ВЗМО и НСМО состояний комплекса, а бромирование пиразолатных терминальных лигандов напротив повышает энергию указанных уровней. При этом, в $[Mo_5S_5(Br-pz)Br^a]^+$ оба эффекта нивелируют друг друга. В чем причина и возможный механизм такого влияния лигандного окружения на электронную структуру комплекса? Почему бромирование терминальных пиразольных лигандов практически не меняет положение НСМО и ВЗМО состояний? Как эти данные соотносятся с рассчитанными формой и энергиями граничных молекулярных орбиталей на рис.32?
4. рис.79. На рисунке отсутствуют подписи (а,б,в), чтобы сопоставить описание рисунка и наблюдаемых графиков. Также не удалось понять из рисунка какой спектр соответствует окисленной или восстановленной форме. Просьба прокомментировать этот рисунок подробнее.

Заключение

Диссертация Савиной Юлии Владимировны на тему «Квадратно-пирамидальные халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама: синтез, реакционная способность и физико-химические свойства» является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно-обоснованные результаты по созданию синтетических подходов и стратегий постмодификации лигандного окружения пятиядерных халькогенидных комплексов молибдена и вольфрама, а также результаты комплексного физико-химического исследования свойств полученных соединений. Совокупность представленных в диссертационной работе результатов можно квалифицировать как решение задачи, имеющей важное значения в области химии неорганических координационных соединений.

Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертация Савиной Ю.В. «Квадратно-пирамидальные халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама: синтез,

реакционная способность и физико-химические свойства» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, а её автор Савина Юлия Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на семинаре лаборатории функционального дизайна нанокластерных полиоксометаллатов НИИ Физики и прикладной математики Института Естественных Наук и Математики, УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Отзыв подготовили:

к.х.н., заведующий лабораторией
функционального дизайна
нанокластерных полиоксометаллатов
НИИ ФПМ, Институт Естественных
Наук и Математики, ФГАОУ ВО
УрФУ им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина.

Гргегоржевский Кирилл
Валентинович

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ).

Адрес: 620002, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.
тел.: +7 (343) 251-79-27
e-mail: kirillvalentinovich@urfu.ru

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УрФУ
МОРОЗОВА В.А.

Гргегоржевского К.В.

