

### Отзыв официального оппонента

о диссертационной работе Савиной Юлии Владимировны «**Квадратно-пирамидальные халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама: синтез, реакционная способность и физико-химические свойства**», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия

Диссертационная работа Савиной Юлии Владимировны посвящена синтезу пятиядерных кластерных комплексов  $\{M_5Q_5\}$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ), детальному исследованию их структурных характеристик, некоторых аспектов реакционной способности, а также физико-химических свойств. Хорошо известно, что синтез, исследование особенностей пространственной и электронной структуры халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама является одним из классических направлений современной неорганической химии. В последние два десятилетия высокий интерес, проявляемый научным сообществом, к соединениям такого типа во многом обусловлен наличием у кластерных комплексов практически полезных окислительно-восстановительных, каталитических, фотофизических свойств и биологической активности. По этой причине создание новых типов кластерных систем является для химиков-синтетиков фундаментально значимой задачей. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

**Научная новизна** этой работы заключается в обнаружении нового класса кластерных соединений - пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, а также в получении результатов систематического исследования условий синтеза, особенностей строения и реакционных способности таких соединений.

#### **Теоретическая и практическая значимость.**

Результаты диссертационного исследования Ю.В. Савиной вносят важный вклад в развитие химии кластеров и химии координационных соединений. Разработанные в ходе диссертационного исследования подходы к синтезу ранее неизвестных пятиядерных кластеров молибдена и вольфрама представляют как фундаментальный, так и практический интерес, поскольку в систематическом ряду полученных и детально охарактеризованных соединений выявлена тенденция к изменению характеристик поглощения кластерных комплексов в УФ, видимой и ближней ИК областях в зависимости от их зарядового состояния и лигандного окружения. Полученные знания могут послужить основой для дальнейшего исследования данного класса соединений и разработки прототипов функциональных материалов на их основе.

#### **Объём и структура диссертации.**

Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 6 таблиц и 79 рисунков, список литературы включает 146 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур, дополнительные спектральные и термодимические данные помещены в Приложение.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, даёт информацию о степени разработанности этой темы, обозначает цель и задачи диссертационной работы, формулирует научную новизну, а также теоретическую, практическую значимость работы, структурирует методологию и методы исследования, а также выносимые на защиту положения, приводит информацию о своём личном вкладе в работу, степени достоверности и апробации

результатов проведённого исследования, а также о структуре диссертации и источниках финансирования.

В **литературном обзоре** обобщён и систематизирован представительный набор данных по халькогенидным кластерным комплексам различных структурных типов –  $\{M_3Q_7\}$ ,  $\{M_4Q_4\}$ ,  $\{M_6Q_8\}$ . Последний раздел посвящён пятиядерным галогенидным кластерным комплексам  $\{M_5X_8\}$  как наиболее близким соединениям к объектам диссертационного исследования Ю.В. Савиной. Обзор затрагивает структурные аспекты, химические и физические свойства указанных классов соединений, однако основной акцент сделан на рассмотрении особенностей синтеза кластерных соединений.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приводится вся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе, а также общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении синтетической части работы и технике эксперимента. Методики проведения всех экспериментов по синтезу кластерных комплексов описаны достаточно подробно. Возможность их воспроизведения по этим методикам не вызывает сомнений. Большинство соединений надёжно охарактеризовано комплексом физических методов исследования (элементный анализ, ЯМР на ядрах  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{77}Se$ ,  $^{15}N$ , масс-спектрометрия, ИК спектроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ и др.).

В главе **результаты и их обсуждение** проанализированы и грамотно систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых исследований. Эта глава состоит из трёх разделов, каждый из которых делится на несколько подразделов. Первый раздел (3.1) посвящён получению и характеристике пятиядерных кластерных комплексов  $\{M_5Q_5\}$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ). Во втором разделе (3.2) проводится анализ результатов исследования реакционной способности кластерных комплексов  $\{M_5Q_5\}$ . В третьем разделе (3.3) систематизированы результаты исследования физико-химических свойств пятиядерных кластеров  $\{M_5Q_5\}$  методами статической магнитной восприимчивости и ЭПР, циклической вольтамперометрии, электронной спектроскопии поглощения. Обсуждение результатов проведено на очень высоком научном уровне с привлечением данных квантово-химических расчётов. Отдельно стоит отметить высокое качество и информативность графического материала, приведённого в автореферате и диссертационной работе.

**Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы** Ю.В. Савиной не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза кластерных соединений, изучению химических и физических свойств новых соединений с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **замечания, комментарии и вопросы**:

1. Незначительным методологическим недостатком диссертационной работы является использование однотипных названий её подразделов. Например, 2 подраздела называются «Сравнительный анализ кристаллических структур» и целых 4 подраздела

работы называются «Заключение». С одной стороны, такая стандартизация свидетельствует о системном подходе диссертанта к написанию работы, с другой стороны – затрудняет навигацию по разделам диссертации.

2. На с. 51 диссертационной работы автор указывает: «Определение строения и отнесение сигналов в спектрах ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  проводилось на основании гетероядерных  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC и  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC двумерных корреляций». Обсуждение корреляционных спектров в тексте работы отсутствует. В связи с этим создаётся ощущение, что значимая часть проделанной работы осталась за рамками текста диссертации.
3. В экспериментальной части диссертационной работы (с. 53) при описании методики синтеза исходного соединения « $\text{NaMo}_6\text{Se}_8\text{Br}_4$ » автор указывает: «Для синтеза соединения оптимизировали методику, описанную в работе». Очевидно, данное предложение должно завершаться ссылкой, но ссылка в нём отсутствует.
4. При описании методик синтеза кластерных комплексов на с. 54-56 диссертационной работы в большинстве случаев автор указывает, что исходные реагенты перемешивали, измельчали в ступке и загружали в стеклянную ампулу. Однако, в случае синтеза соединения  $[\text{Mo}_6\text{S}_2\text{Br}_6(\text{pzH})_6]\text{SO}_4/\text{SO}_3$  стадия измельчения исходных соединений в ступке отсутствует. С чем связано такое отличие?
5. Обсуждая результаты, автор указывает, что растворение монокристаллов соединения  $[\text{Mo}_5\text{Se}_5]^+$  сопровождалось его очень медленным окислением до  $[\text{Mo}_5\text{Se}_5]^{2+}$  (автореферат, с. 11; диссертация, с. 67), в то же время указанный процесс окисления быстро протекает при попытках экстракции соединения  $[\text{Mo}_5\text{Se}_5]^+$  из реакционной смеси. С чем могут быть связаны такие различия в скорости окисления? Внимательное изучение условий получения соединений  $[\text{Mo}_5\text{Se}_5]^+$  и  $[\text{Mo}_5\text{Se}_5]^{2+}$ , описанных в экспериментальной части (с. 53-54 диссертации), показывает, что для их синтеза использованы значительно отличающиеся соотношения реагентов. Каким образом подбирались эти соотношения?

Высказанные замечания не снижают качества диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

**Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней.** Диссертация Ю.В. Савиной является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора в достаточной мере отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского.

Проведённое исследование соответствует формуле специальности 1.4.1. – Неорганическая химия и направлениям исследований по пунктам 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений.

Неорганические наноструктурированные материалы; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

По материалам диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 3 статьи в журналах «International Journal of Molecular Sciences» и «Журнал структурной химии», соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа Савиной Юлии Владимировны «**Квадратно-пирамидальные халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама: синтез, реакционная способность и физико-химические свойства**» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 (в действующей редакции), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.

Официальный оппонент – старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Николаёвский Станислав Александрович

16.02.2024 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН.

Телефон: 8(495)775-65-75 (доб. 4-02); E-mail: [sanikol@igic.ras.ru](mailto:sanikol@igic.ras.ru)

