

## ОТЗЫВ

на диссертационную работу **Савиной Юлии Владимировны** на тему “*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.

Завораживающая химия металлокластерных соединений давно привлекает исследователей как с точки зрения организационной структуры, так и выдающихся свойств, связанных с наличием в молекуле большого количества определенным образом связанных тяжелых атомов. Эти свойства лежат в основе применения металлокластеров в качестве катализаторов, рентгеноконтрастных агентов, прекурсоров оптических материалов и т.д. Умение управлять свойствами кластеров посредством изменения количества и природы связанных атомов, модификации внутреннего и внешнего лигандного окружения, расширяет возможности создания соединений, обладающих заданными свойствами. С этой точки зрения, исследование, посвященное разработке методов синтеза нового класса пентаядерных кластеров молибдена и вольфрама и изучению их свойств и реакционной способности является **актуальным**.

**Научная новизна** диссертационной работы состоит в получении сведений о синтезе и особенностях строения, физико-химических свойствах и реакционной способности нового типа соединений – пентаядерных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама, содержащих пиразолатные и пиразольные лиганды. Так, автором было предложено два отличающихся подхода, позволяющих получать селенидные и сульфидные кластеры молибдена и вольфрама из соответствующих галогенидов  $M_6X_{12}$  ( $M=Mo, W, X = Cl, Br$ ) с умеренными и хорошими выходами. Для селенидных кластеров синтез включает две стадии последовательного замещения внутренних лигандов на селенидные, а внешних – на пиразольные и пиразолатные; тогда как для сульфидных кластеров – одностадийный синтез полного замещения галогенидных лигандов на пиразолатные и пиразольные в расплаве пиразола. Продемонстрирована возможность модификации лигандного окружения комплексов как путем замещения апикального пиразольного лиганда на галогенидный, так и за счет химической модификации мостиковых пиразолатных и терминальных пиразольных лигандов. Определены параметры магнитной восприимчивости и значения g-тензора для парамагнитных комплексов  $[Mo_5Q_5(\mu-pz)_4](pzH)_5]^+$  ( $Q = S, Se, pz$  – пиразолат,  $pzH$  – пиразол). Количественно оценено влияние

природы металла и заместителя в органических лигандах на окислительно-восстановительный потенциал синтезированных пентаядерных комплексов.

Диссертация Савиной Ю.В. изложена на 153 страницах (включая приложение) и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов. Завершают диссертационную работу список литературы, который содержит 146 источников, и приложение с основными кристаллографическими данными 9 соединений и кривыми ТГ и ДТГ и ИК-спектрами некоторых соединений.

Во *введении* раскрыта актуальность выбранной тематики, поставлена цель и обозначены задачи диссертационного исследования, отражена методология и методы исследования, а также сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В *главе 1*, представляющей собой исчерпывающий литературный обзор, собраны и обобщены данные о синтезе и химических и физико-химических свойствах кластерных халькогенидных три-, тетра и гексаядерных комплексов, а также галогенидных пентаядерных комплексов молибдена и вольфрама. В заключении к литобзору сформулированы основные тенденции развития химии полиядерных кластеров и отдельно обоснован выбор объектов исследования данной диссертационной работы – халькогенидных пентаядерных кластеров молибдена и вольфрама. Хочется отметить, что автор с большим уважением и гордостью относится к работам, выполненным в родном Институте, являющемся мировым лидером по исследованиям химии кластеров рения, молибдена, вольфрама.

*Экспериментальная часть* диссертации включает перечень оборудования и реактивов, а также подробное описание методик синтеза ключевых и всех новых соединений.

*Обсуждение результатов* состоит из трех подглав, где автором обсуждаются полученные экспериментальные данные. Первая подглава посвящена разработке методов синтеза и характеристики пентаядерных селенидных и сульфидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама. В некоторых случаях автору удалось оптимизировать условия синтеза, позволяющие выделять желаемые продукты реакции с хорошими и умеренными выходами. Во второй подглаве обсуждается реакционная способность полученных новых пентаядерных кластеров, в частности электрофильное замещение в мостиковых и терминальных пиразольных и/или пиразолатных лигандах, а также реакция замещения апикального пиразольного лиганда. Магнитные, окислительно-восстановительные и фотофизические свойства комплексов, как основа для практического применения,

рассмотрены в заключительной части обсуждения результатов. Каждый подраздел завершается небольшим заключением, обобщающим полученные результаты.

В заключении диссертационной работы сформулированы основные **выводы**, которые в **полной мере соответствуют** проведенному исследованию и адекватно описывают полученные результаты.

Содержание диссертации полностью отражено в 3 публикациях в профильных международных и российских журналах высокого уровня (Int. J. Mol. Sci, 2023; Ж.Стр.Х., 2023), что служит убедительным подтверждением высокого качества работы. Материалы диссертации были многократно апробированы на конференциях международного и всероссийского уровня. Автореферат диссертации полно и адекватно отражает ее основное содержание. **Достоверность** результатов не подлежит сомнению: все они получены с использованием современных физических и физико-химических методов исследования.

Принципиальных недостатков, затрагивающих существо диссертации, у оппонента не возникло, однако к работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1) Чем обоснован выбор пиразола как поддерживающего кластерное ядро лиганда? Были ли попытки использовать другие гетероциклические соединения с таким же взаимным расположением донорных центров, но не дающие –ат-форму, или, наоборот, способные образовывать анионную форму, но с другим расположением донорных центров, либо имеющие другой размер цикла, ароматичность (не просто замещенные пиразолы или триазолы, о которых вскользь упоминается в заключении к первой подглаве, а в частности пиразолины, 1Н-имидазол и т.д.).

2) В описании спектров ЯМР  $^1\text{H}$  комплексов и приведенном спектре на рис.28 не приведены сигналы NH-протонов пиразольных лигандов. В каком диапазоне сняты спектры? В диссертации не обсуждаются спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$ , хотя их данные приведены в экспериментальной части. Вывод по соотношению сигналов в спектрах ЯМР  $^{77}\text{Se}$  по интенсивности, некорректен, поскольку нельзя сравнивать интенсивность сигналов ядер с разным типом координации.

3) Несколько неудачной кажется структура изложения синтетической части работы, где последовательно обсуждается каждое из синтезированных соединений. Объединение синтеза кластеров молибдена и вольфрама по типу внутренних халькогенидных лигандов только подчеркнуло бы универсальность предложенных подходов. Неудавшиеся

эксперименты также стоило упомянуть по ходу обсуждения, а не в заключении к данной подглаве.

4) Известно, что хлор вступает в реакции электрофильного замещения заметно активнее, чем бром. Чем объясняется полное отсутствие продуктов хлорирования при взаимодействии  $[\{Mo_5Se_5(pz)_4\}(pzH)_5]Br_2$ ? Какое количество хлора вводилось в реакцию?

5) Автор предлагает два пути, по которым образуются кластеры с бром-замещенными пиразолат- и пиразольными лигандами: либо замещение апикального лиганда происходит до бромирования терминальных лигандов, либо сначала происходит бромирование терминальных лигандов, а затем замещение апикального лиганда. Проводились ли попытки бромирования комплекса с бром-апикальным лигандом и бромированными пиразолатными лигандами. Поскольку реакция ускоряется в присутствии ДМФА, не связано ли это с наличием следов диметиламина в растворителе?

6) Отсутствие нумерации соединений сильно осложняет восприятие диссертации, особенно когда речь идет о разных формах и одинаковых составах.

7) Автору не удалось избежать неудачных выражений и опечаток. Неоднократно встречающееся «нахождение метода» (лучше было бы открытие метода или разработка метода), «электрофильное бромирование»; описание ЯМР спектров не всегда корректно (дублет дублетов с одинаковыми или близкими константами часто выглядит как триплет, однако им не является), отсутствие расшифровки M (первый абзац, стр.6), Cr, Mo, W следует отнести к элементам 16 группы (стр.12) подпись к рис.31 (б и в). В указании нуклеарности кластеров стоит использовать общепринятые приставки: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д.

Приведенные замечания и возникшие у оппонента вопросы не затрагивают основных положений и итогов представленной диссертации, которая в целом производит хорошее впечатление как по актуальности решаемых проблем, так и по уровню применяемых подходов, и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных.

На основании вышеизложенного можно заключить, что представленная диссертационная работа «Квадратно-пирамидальные халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама: синтез, реакционная способность и физико-химические свойства» представляет собой научно-квалификационную работу, которая вносит существенный вклад в развитие современной неорганической химии. По уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных

положений и выводов она полностью соответствует требованиям п. 9-11,13,14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 "О порядке присуждения ученых степеней", предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, ее результаты соответствует пунктам 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, а ее автор, Савина Юлия Владимировна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент

Мусина Эльвира Ильгизовна

Ведущий научный сотрудник

лаборатории фосфорорганических лигандов

Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова-

обособленного структурного подразделения

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр

«Казанский научный центр Российской академии наук»

доктор химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), доцент,

420088, Казань, ул.Академика Арбузова, 8,

Тел. +7(843)273-48-93,

e-mail: [elli@iopc.ru](mailto:elli@iopc.ru)

21.02.2024

