

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО  
ДИССЕРТАЦИИ САВИНОЙ ЮЛИИ ВЛАДИМИРОВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ  
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 13 марта 2024 года № 4

О присуждении Савиной Юлии Владимировне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Квадратно-пирамидальные халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама: синтез, реакционная способность и физико-химические свойства» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 13.12.2023 г. (протокол заседания № 29) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Савина Юлия Владимировна, 27 декабря 1996 года рождения, в 2020 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с октября 2020 г. по настоящее время Савина Юлия Владимировна обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с апреля 2023 г. по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в Лаборатории биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – кандидат химических наук Иванов Антон Андреевич, старший научный сотрудник Лаборатории биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

**Мусина Эльвира Ильгизовна**, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Лаборатории фосфорорганических лигандов, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань;  
**Николаевский Станислав Александрович**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, Федеральное

государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва дали **положительные** отзывы на диссертацию.

*Ведущая организация* Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург в своем **положительном** отзыве, подписанном ректором к.и.н., доцентом Кокшаровым Виктором Анатольевичем, подготовленным кандидатом химических наук, заведующим Лабораторией функционального дизайна нанокластерных полиоксометаллатов Гржегоржевским Кириллом Валентиновичем, указала, что диссертационная работа Ю.В. Савиной на тему «Квадратно-пирамидальные халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама: синтез, реакционная способность и физико-химические свойства», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9–11, 13 и 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Савина Юлия Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв рассмотрен 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.

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, в том числе 8 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 статьи. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 51 стр. (3,2 печ. л.), личный вклад автора – 2,8 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

*Работы по теме диссертации:*

1. Savina I.V., Ivanov A.A., Evtushok D.V., Gayfulin Y.M., Komarovskikh A.Y., Syrokvashin M.M., Ivanova M. N., Asanov I.P., Eltsov I.V., Kuratieva N.V., Mironov Y.V., Shestopalov M.A. Unusual Square Pyramidal Chalcogenide Mo<sub>5</sub> Cluster with Bridging Pyrazolate-Ligands // Int. J. Mol. Sci. – 2023. – V. 24. – №. 4. – 3440 (20 стр.).

2. Savina I.V., Ivanov A.A., Eltsov I.V., Yanshole V.V., Kuratieva N.V., Komarovskikh A.Y., Syrokvashin M.M., Shestopalov M.A. Chemical Diversity of Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub> Clusters with Pyrazole: Synthesis, Redox and UV-vis-NIR Absorption Properties // Int. J. Mol. Sci. – 2023. – V. 24. – №. 18. – 13879 (21 стр.).

3. Савина Ю.В., Иванов А.А., Шестопалов М.А. Бромирование пиразольных и пиразолатных лигандов в  $[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{pz})_4(\text{pzH})_5]\text{Br}_2$  // Журн. структ. химии – 2023. – Т. 64. – №. 12. – 122349 (10 стр.).

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **пять** отзывов. Все отзывы положительные, все содержат замечания. Отзывы поступили от:

1. **Бойцовой Ольги Владимировны**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Отзыв содержит замечания: «1) Из текста автореферата невозможно оценить требования к среде, в которой следует проводить реакции кластерного комплекса молибдена с бромом. В частности, не обозначены параметры, по которым были выбраны ДМФА и хлористый метилен. 2) Интересным было бы знание о диапазоне рН среды, в которой устойчивы пятиядерные сульфидные и селенидные кластеры вновь открытого семейства комплексов вольфрама и молибдена. 3) Любопытно, что в автореферате обозначено термином «спектроэлектрохимические эксперименты».

2. **Давыдовой Анны Сергеевны**, кандидата химических наук, научного сотрудника Лаборатории химии РНК, Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, г. Новосибирск. Отзыв содержит вопрос: «Автор описывает замещение апикального пиразольного лиганда на бромид-анион при взаимодействии кластерных комплексов с бромистоводородной кислотой, возможно ли провести обратную реакцию при взаимодействии с избытком пиразола? И проводились ли эксперименты по замещению бромидного лиганда?»

3. **Козлова Дениса Владимировича**, доктора химических наук, профессора РАН, заведующего отделом нетрадиционных каталитических процессов, Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск. Отзыв содержит замечание: «В результатах работы, на мой взгляд, немного не хватает практической составляющей. В частности, на основании изученных свойств, была ли проанализирована возможная эффективность синтезированных соединений в случае их использования в качестве рентгеноконтрастного агента, по сравнению с используемыми на практике? В каком практически важном каталитическом процессе можно было бы использовать синтезированные соединения?»

4. **Голомолзиной Ирины Владимировны**, кандидата химических наук, научного сотрудника Лаборатории многоспиновых координационных соединений, Институт «Международный томографический центр» СО РАН. Отзыв содержит замечания: «1) После прочтения автореферата остается открытым вопрос о критериях выбора лигандов. Почему использовали именно пиразол? Предпринимались ли попытки синтеза с другими гетероциклическими соединениями? 2) Магнетохимическое исследование выявило, что значение эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{эфф}}$ ) для селенидного комплекса составляет 1,78(2)  $\mu_{\text{B}}$ , а в случае сульфидного – 2,19(3)  $\mu_{\text{B}}$  при теоретическом значении  $\sim 1,8 \mu_{\text{B}}$ . С чем связано завышение значения  $\mu_{\text{эфф}}$  для сульфидного кластерного комплекса? 3) Автор утверждает, что при бромировании кластерного комплекса  $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в

зависимости от растворителя ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или ДМФА) выделяются разные продукты реакции. Какова роль растворителя в данном процессе? Предпринимались ли попытки проведения реакции в других растворителях? Возможно ли использование кластерного комплекса  $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-}4\text{-Br-pz})_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}_2$  в качестве промежуточного при бромировании в ДМФА с целью получения  $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-}4\text{-Br-pz})_4\}(4\text{-Br-pzH})_4\text{Br}]\text{Br}$ ? 4) На стр. 19 в тексте обсуждения ЦВА не указаны ссылки на конкретные кривые ЦВА рисунка 17; на рис. 19 отсутствуют подписи (а, б, в), что усложняет восприятие информации».

5. **Ахмадеева Булата Салаватовича**, кандидата химических наук, научного сотрудника Лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделения ФИЦ КазНЦ РАН. Отзыв содержит замечания: «1) Чем обусловлен выбор пиразола и его производных для синтеза кластеров? 2) XPS спектры кластеров до и после окисления могли бы существенно усилить работу. 3) Было бы интересно узнать, где могут быть востребованы свойства полученных кластеров».

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Савиной Юлии Владимировны **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор *ведущей организации* обосновывается ее лидирующей позицией в области исследования нанокластерных полиоксометаллатов переходных металлов и их каталитических свойств. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н., доцента Мусиной Эльвиры Ильгизовны* обусловлен ее высокой квалификацией в химии координационных соединений переходных металлов с различными органическими лигандами и исследованию их фотофизических свойств. Выбор в качестве *официального оппонента к.х.н. Николаевского Станислава Александровича* обосновывается его высокой квалификацией в области синтеза и исследования комплексных соединений переходных металлов с органическими N- и P-донорными лигандами.

**Диссертационный совет отмечает**, что на основании выполненных соискателем исследований:

**показано**, что в реакции пятиядерных кластерных комплексов с бромистоводородной кислотой происходит селективное замещение апикального пиразольного лиганда на бромид-ион;

**показано**, что продукты взаимодействия пятиядерных кластерных комплексов с бромом зависят от условий проведения реакции: при проведении реакции в хлористом метиле происходит селективное бромирование мостиковых пиразолатных лигандов, в то время как при проведении реакции в диметилформамиде происходит селективное бромирование как мостиковых пиразолатных, так и терминальных пиразольных лигандов, с одновременным замещением аксиального пиразольного лиганда на бромид-ион;

*изучены* магнитные свойства 15-электронных кластерных комплексов молибдена  $[\{Mo_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]Br$  ( $Q = S, Se$ );

*изучены* окислительно-восстановительные свойства пятиядерных комплексов: для всех соединений показано наличие двух последовательных обратимых одноэлектронных восстановлений;

*показано*, что для пятиядерных кластерных комплексов характерно поглощение в ближней ИК области (до  $\sim 1500$  нм), причем диапазон и интенсивность поглощения можно варьировать, изменяя как состав кластерного комплекса, так и его зарядовое состояние.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

*открыто* семейство пятиядерных сульфидных и селенидных кластерных комплексов молибдена  $[\{Mo_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]Br_n$  ( $Q = S, Se; n = 1, 2$ ) и вольфрама  $[\{W_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]Cl_2$  ( $Q = S, Se$ );

*получены* фундаментальные данные о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, электронном строении, электрохимических свойствах, и реакционной способности полученных соединений;

результаты рентгеноструктурного исследования новых соединений *размещены* в Кембриджской базе структурных данных (CSD).

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики** подтверждается тем, что:

*разработаны* методы синтеза новых пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, сделавшие эти соединения доступными для получения функциональных материалов;

*выявлены закономерности* изменения поглощения кластерных комплексов в УФ, видимой и ближней ИК областях в зависимости от их зарядового состояния и лигандного окружения, что позволяет прогнозировать свойства материалов на основе таких комплексов.

**Оценка достоверности результатов исследования** выявила высокий экспериментальный и теоретический уровень работы, что подтверждено воспроизводимостью полученных результатов и согласованностью данных различных физико-химических методов исследования. Публикации в рецензируемых международных журналах и обсуждение полученных результатов на российских и международных научных конференциях свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

**Личный вклад соискателя** заключается в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении экспериментальной части работы и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: только лишь состав рентгеноаморфного осадка, образующегося при взаимодействии



галогенидов молибдена и вольфрама с селеном не может являться подтверждением октаэдрического строения этих продуктов реакций.

Соискатель Савина Ю.В. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснила, что в предыдущих работах было показано, что рентгеноаморфные соединения состава  $\text{NaMo}_6\text{Se}_8\text{Br}_4$  и  $\text{NaW}_6\text{Se}_{10}\text{Cl}_2$  при взаимодействии с трифенилфосфином образуют только октаэдрические кластерные комплексы, что косвенно подтверждает строение этих соединений.

На заседании 13 марта 2024 г., протокол № 4, диссертационный совет оценил исследование, посвященное синтезу и изучению реакционной способности и физико-химических свойств новых пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, как вносящее существенный вклад в развитие координационной и кластерной химии, результаты которого могут быть использованы для получения соединений и материалов с заданными электрохимическими или оптическими свойствами, и принял решение присудить Савиной Юлии Владимировне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 (двадцати одного) человека, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 21 (двадцать один), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета  
д.х.н., чл.-к. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

13 марта 2024 г.

