

## УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН



К.А. Брылев

2023 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук**

Диссертация Савиной Юлии Владимировны на тему «Квадратно-пирамидальные халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама: синтез, реакционная способность и физико-химические свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в Лаборатории биоактивных неорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с октября 2020 г. по настоящее время Савина Юлия Владимировна обучается в очной аспирантуре ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук», с апреля 2023 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН. В 2020 г. окончила ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Справка о сданных кандидатских экзаменах выдана ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» 08 ноября 2023 года.

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

**На семинаре отдела присутствовали:** 34 сотрудника отдела, в том числе 5 докторов наук, членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н. Артемьев А.В., д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.), 2 доктора наук (д.х.н. Гущин А.Л., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 17 кандидатов наук (к.х.н. Афонин М.Ю., к.ф.-м.н. Берёзин А.С., к.х.н. Воротников Ю.А., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Баширов Д.А., к.х.н. Евтушок Д.В., к.х.н. Иванова М.Н., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Кокина Т.Е., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Петров П.А.,

к.х.н. Пронин А.С., к.х.н. Пронина Е.В., к.б.н. Позмогова Т.И., к.х.н. Садыков Е.Х., к.х.н. Харламова В.Ю., к.х.н. Уланчиков А.А.).

**Слушали:** доклад соискателя Савиной Юлии Владимировны по диссертационной работе «Квадратно-пирамидальные халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама: синтез, реакционная способность и физико-химические свойства».

Рецензент – доктор химических наук, профессор, заведующий Лабораторией химии комплексных соединений ИНХ СО РАН Гущин Артем Леонидович.

**Вопросы задавали:** д.х.н., чл.-к. РАН. **Федин В.П.** (Какова природа переходов, наблюдаемых в ИК области? Есть ли в литературе примеры кластерных комплексов, которые поглощают в ИК области и какова их природа? Такая форма записи общепринята? Что такое рассчитанное значение количества электронов?); д.х.н., профессор РАН **Соколов М.Н.** (Какой максимальный выход продукта вам удалось получить в этих реакциях с пиразолом? Не кажется ли вам, что в этих реакциях всегда образуется смесь кластеров разной нуклеарности? Как вы можете подтвердить отсутствие шестиядерных кластеров в реакционной смеси? Вы используете в работе двухстадийный процесс, что мешает провести всё в одну стадию?); д.х.н., профессор РАН **Брылев К.А.** (Как вы описываете процесс сборки пятиядерных кластерных комплексов из шестиядерных? Наблюдаются ли побочные продукты с меньшей нуклеарностью? В каком виде отщепляется вершина октаэдрического кластерного комплекса? Что такое кластерные скелетные электроны? Сколько кластерных скелетных электронов должно быть в идеальном пятиядерном кластере?); д.х.н., профессор **Гущин А.Л.** (Что является движущей силой реакции образования пятиядерного кластерного комплекса? Какова роль пиразола в этом процессе? Можно ли получить пятиядерные кластерные комплексы с девятью селенидными лигандами?); д.х.н., доцент **Потапов А.С.** (Какое соотношение брома к кластеру было использовано в реакции бромирования или бром был взят в избытке? В обеих реакциях брали одинаковое количество брома? Зачем брать избыток брома, и что будет если взять его стехиометрию? Использование других азолов также приводит к образованию пятиядерных кластеров?); к.ф.-м.н. **Березин А.С.** (Правильно ли я понимаю, что у вас из диамагнитного кластерного комплекса получают парамагнитные соединения? В случае селена у вас два неспаренных электрона?); к.х.н. **Петров П.А.** (Во всех случаях вы интерпретируете терминальные лиганды как пиразольные, какие данные это подтверждают? Возможно они пиразолатные? Число неспаренных электронов не изменится, если вы удалите пару протонов? В ЯМР спектре не хватает одного сигнала? В данном случае наблюдается полное соответствие?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Квадратно-пирамидальные халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама: синтез, реакционная способность и физико-химические свойства» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Савиной Юлии Владимировны выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2020 по 2023 гг. в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе». Кроме того, работа была поддержана грантом Президента РФ МК-87.2022.1.3 (руководитель к.х.н. Иванов А.А.) и грантом РНФ № 19-73-20109 (руководитель д.х.н. Шестопапов М.А.).

**Личный вклад автора.** Автор диссертационной работы принимал участие 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. Диссертантом были лично выполнены синтезы всех указанных в экспериментальной части соединений. Анализ спектров ЯМР соединений проводился лично диссертантом или совместно с к.х.н. Ельцовым И.В. (НГУ) и научным руководителем. Данные электроспрей масс-спектрометрии предоставлены к.ф.-м.н. Яньшолем В.В. (МТЦ СО РАН), анализ данных проводился диссертантом самостоятельно. Обсуждение результатов и анализ данных по квантово-химическим расчетам был выполнен совместно с к.х.н. Гайфулиным Я.М. (ИНХ СО РАН). Дифракционные исследования монокристаллов, а также расшифровка полученных данных проводились при непосредственном участии диссертанта. Анализ данных РФЭС проводился совместно с к.ф.-м.н. Асановым И.П. (ИНХ СО РАН) и к.х.н. Ивановой М.Н. (ИНХ СО РАН). Запись кривых ЦВА и анализ полученных данных проводили совместно с научным руководителем. Эксперименты по измерению магнитной восприимчивости кластерных комплексов были выполнены к.ф.-м.н. Сыроквашиным М.М. (ИНХ СО РАН). Спектры ЭПР соединений были записаны к.ф.-м.н. Комаровских А.Ю. (ИНХ СО РАН). Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

**Актуальность темы исследования.** Халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама известны с 60-х гг. прошлого века. К настоящему времени этот класс насчитывает большое количество соединений различной нуклеарности, состава и строения. Развитие химии данных соединений позволило перейти от первоначально полученных полимеров к растворимым соединениям. Наиболее многочисленными и изученными среди них являются кластерные комплексы, содержащие кластерные ядра  $\{M_3Q_7\}$ ,  $\{M_3Q_4\}$ , и  $\{M_6Q_8\}$  ( $Q = O, S, Se, Te$ ), однако также описаны в литературе и соединения на основе  $\{Mo_2Q_4\}$ ,  $\{Mo_4Q_4\}$ ,  $\{Mo_9Q_{11}\}$ ,  $\{Mo_{12}Q_{14}\}$ , и  $\{Mo_{15}Q_{17}\}$ .

В последние несколько десятилетий кластерные комплексы рассматриваются как компоненты для создания функциональных материалов с заданными свойствами. Так, например, высокая концентрация тяжёлых элементов в кластерном ядре придает таким соединениям высокую рентгеновскую контрастность, что совместно с водорастворимостью и стабильностью в водной среде позволяет рассматривать их в качестве рентгеноконтрастных агентов. С другой стороны, способность к окислительно-восстановительным превращениям, а также каталитическая активность в различных реакциях стимулирует разработку катализаторов на основе кластерных комплексов.

Как известно, на свойства кластерных комплексов влияет как металлокластер (его состав и геометрия), так и лигандное окружение: внутренние халькогенидные лиганды и внешние лиганды различной природы (органической или неорганической). Таким образом, металлокластерные комплексы обладают значительным преимуществом, например, над моноядерными комплексами, поскольку предоставляют больше путей для модификации состава и строения, что открывает возможности получения соединений с заданными свойствами.

Следовательно, получение новых типов кластерных комплексов, изучение их химических превращений, физико-химических свойств и нахождение закономерностей «строение – свойства» являются актуальными направлениями исследований. Систематическое исследование кластерных соединений позволит в дальнейшем разработать

новые функциональные материалы для таких областей как биология и медицина, катализ и др.

**Научная новизна.** В результате выполнения диссертационной работы впервые был открыт и охарактеризован новый тип кластерных соединений – пятиядерные халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама  $[\{M_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^{n+}$  ( $M = \text{Mo}, Q = \text{S}, \text{Se}, n = 1, 2; M = \text{W}, Q = \text{S}, \text{Se}, n = 2$ ). Предложены методы синтеза, позволяющие получать кластерные комплексы в индивидуальном виде. Для селенидных кластерных комплексов разработан метод синтеза, включающий две стадии: 1) замещение внутренних галогенидных лигандов в  $M_6X_{12}$  ( $M = \text{Mo}, X = \text{Br}; M = \text{W}, X = \text{Cl}$ ) на халькогенидные с образованием аморфных комплексов неизвестного строения; 2) вовлечение полученных соединений в реакцию с расплавом пиразола. Для сульфидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама разработан одностадийный метод синтеза, в котором расплав пиразола выступает как в роли источника лигандов, так и в роли реакционной среды, что позволяет проводить одновременное замещение как внутренних, так и терминальных лигандов, без использования дополнительных растворителей. При подробном изучении системы  $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}/\text{Na}_2\text{S}/\text{S}/\text{pzH}$ , используемой для синтеза пятиядерных кластерных комплексов молибдена, обнаружено образование октаэдрических халькогалогенидных кластерных комплексов  $[\{Mo_6S_2Br_6\}(\text{pzH})_6]^{2+}$ . Показано, что в системе  $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}/\text{Na}_2\text{S}/\text{Se}/\text{pzH}$  происходит образование смеси смешаннохалькогенидных кластерных комплексов  $[\{Mo_5S_{5-x}Se_x(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^{2+}$ , где  $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ . На примере сульфидного кластера молибдена продемонстрирована модификация лигандного окружения: i) селективное бромирование по четвертому положению как мостиковых пиразолатных, так и терминальных пиразольных лигандов; ii) селективное замещение апикального пиразольного лиганда на галогенид-анионы, даже в случае присутствия в системе других молекул, которые могут потенциально выступать в роли лигандов. Изучены окислительно-восстановительные свойства всех полученных пятиядерных кластерных комплексов и их производных. Продемонстрировано, что кластерные комплексы  $[\{M_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^{2+}$  способны претерпевать два последовательных одноэлектронных восстановления с образованием форм  $[\{M_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^+$  и  $[\{M_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^0$ , при этом значения потенциалов переходов в большей степени зависят от атома металла, чем от атома халькогена в кластерном ядре. Показано, что для пятиядерных комплексов характерно поглощение в ближней ИК области, при этом диапазон и интенсивность поглощения зависят как от состава кластерного комплекса, так и от его зарядового состояния. Таким образом, показано, что можно как целенаправленно получать соединения с желаемыми оптическими свойствами, так и «переключать» поглощение, изменяя зарядовое состояние кластерного комплекса.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В работе получены фундаментальные данные о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, электронном строении, электрохимических свойствах, и реакционной способности новых пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама. Полученные соединения содержат металлокластер  $M_5$ , ранее известный только для галогенидных комплексов молибдена и вольфрама. Впервые продемонстрировано электрофильное замещение в бидентатно координированном пиразолатном лиганде. Изучены окислительно-восстановительные свойства соединений, в том числе при модификации лигандов. Показана возможность изменения поглощения кластерных комплексов в УФ, видимой и ближней ИК областях в зависимости от их зарядового состояния и лигандного окружения. Полученные знания послужат основой для дальнейшего исследования данного класса соединений и

разработки функциональных материалов на их основе. Данные по кристаллическим структурам новых соединений, полученных в рамках настоящего исследования, депонированы в банках структурных данных и являются общедоступными.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методология исследования включает в себя разработку методов синтеза, получение и выделение новых пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, получение их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа и приготовление образцов для аналитических процедур, а также изучение физико-химических свойств полученных соединений. Для достоверной характеристики полученных соединений использовались физико-химические методы анализа: ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, электронная спектроскопия диффузного отражения, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{77}\text{Se}$ , термогравиметрический анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, электроспрей масс-спектрометрия. Магнитные свойства соединений изучались с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса и магнетохимических измерений. Для изучения электронного строения соединений использовались квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности. Окислительно-восстановительные свойства изучали с помощью циклической вольтамперометрии.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- методы получения пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама  $[\{M_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^{n+}$  ( $M = \text{Mo}$ ,  $Q = \text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $n = 1, 2$ ;  $M = \text{W}$ ,  $Q = \text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $n = 2$ );
- методы модификации лигандного окружения пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена: замещение апикального лиганда, бромирование мостиковых пиразолатных лигандов, одновременное бромирование мостиковых пиразолатных лигандов и терминальных пиразольных лигандов;
- результаты характеристики всех полученных соединений набором физико-химических методов анализа, в том числе результаты исследования кристаллических структур полученных соединений и результаты изучения соединений методом ЯМР-спектроскопии;
- результаты изучения окислительно-восстановительных свойств полученных соединений;
- результаты изучения магнитных свойств парамагнитных кластерных комплексов;
- результаты изучения поглощения кластерных комплексов в УФ, видимой и ближней ИК областях.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, а также согласованности экспериментальных данных, полученных различными методами. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых международных журналах и представлены на международных и российских конференциях, что говорит о значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

**Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия.** Диссертационная работа соответствует направлениям исследований 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» научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

#### **Полнота опубликования результатов**

По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи в международных и российских журналах, которые входят в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. В материалах международных и российских конференций опубликованы тезисы 5 докладов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях в рецензируемых изданиях:

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, Vol. 24, No. 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, Vol. 24, No. 18, 13879 (21 стр.)
3. Савина Ю.В., Иванов А.А., Шестопалов М.А., Бромирование пиразольных и пиразолатных лигандов в [Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub> // Журн. структур. химии, 2023, т. 64, №12, 122349 (10 стр.)

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Савина Ю.В., *Взаимодействие октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов молибдена с азотистыми гетероциклами* // Материалы 57-й Международной научной студенческой конференции «МНСК-2019», 14-19 апреля 2019 г., г. Новосибирск, с. 127.
2. Савина Ю.В., *Новые пятиядерные кластерные комплексы молибдена* // Программа и сборник тезисов докладов V Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» **ICFM-2019**, 30 сентября - 4 октября 2019 г., г. Новосибирск, с. 69.
3. Савина Ю.В., *Квадратно-пирамидальные халькогенидные кластерные комплексы молибдена: синтез, строение и свойства* // Материалы XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», секция «Химия», 10 – 27 ноября 2020 г., г. Москва, Россия, с. 661.
4. Савина Ю.В., *Синтез и свойства пятиядерных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама* // Программа и сборник тезисов докладов VI Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» **ICFM-2022**, 27 – 30 сентября 2022 г., г. Новосибирск, с. 96.
5. Савина Ю.В., Иванов А.А., Шестопалов М.А., *Халькогалогенидные и халькогенидные кластеры молибдена с пиразолом* // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022», 4 – 7 октября 2022 г., Нижний Новгород, с. 115

**Ценность научных работ соискателя ученой степени** заключается в том, что в них представлены результаты комплексного исследования, посвящённого получению нового семейства кластерных комплексов - пятиядерных халькогенидных комплексов молибдена и

вольфрама, их характеристики, а также изучению реакционной способности и физико-химических свойств.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Савиной Юлии Владимировны. Опубликованные работы полностью отражают содержание диссертационной работы.

#### **Решение о рекомендации работы к защите**

Автор диссертации Савина Юлия Владимировна является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе в области диссертационной работы и владеет навыками экспериментальной работы. Савина Юлия Владимировна способна самостоятельно формулировать задачи исследования и находить пути их решения, обладает высокой самостоятельностью, работоспособностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Савиной Юлией Владимировной, не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

**В обсуждении работы выступили:** научный руководитель к.х.н. Иванов А.А., рецензент д.х.н. Гушин А.Л., д.х.н. Шестопалов М.А., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Савиной Юлии Владимировны является завершенным исследованием, выполненным на высоком современном экспериментальном уровне. Работа посвящена получению новых пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, изучению их реакционной способности и физико-химических свойств, а также влияния состава полученных соединений на эти свойства.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.


**ПОСТАНОВИЛИ:** диссертация **«Квадратно-пирамидальные халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама: синтез, реакционная способность и физико-химические свойства» САВИНОЙ ЮЛИИ ВЛАДИМИРОВНЫ** рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 34 сотрудника. Результаты голосования «за» – 34 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 296 от 10 ноября 2023 г.

Председатель семинара  
зав. отделом химии координационных, кластерных  
и супрамолекулярных соединений  
чл.-к. РАН, д.х.н., профессор

 Владимир Петрович Федин

Секретарь семинара  
с.н.с. Лаборатории химии комплексных  
соединений  
к.х.н.

 Евгения Васильевна Макотченко