

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
« 14 » 09 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семинара отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Шамшурина Максима Владимировича на тему «Синтез и характеристика октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в лаборатории синтеза комплексных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с октября 2018 г. по настоящее время Шамшурин Максим Владимирович работает младшим научным сотрудником в лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН. В 2018 г. окончил магистратуру факультета естественных наук в ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности «Фундаментальная и прикладная химия». В 2022 г. завершил обучение в аспирантуре и освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» и успешно прошел государственную итоговую аттестацию в ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» (ИНХ СО РАН).

Диплом об окончании аспирантуры выдан 27 июня 2022 г. в ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» (ИНХ СО РАН).

Научный руководитель – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНХ СО РАН Михайлов Максим Александрович.

На семинаре отдела присутствовали: 45 сотрудников отдела, в том числе 9 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. Булавченко А.И., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н., профессор Корнев С.В., д.х.н., профессор Миронов И.В., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н. д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.), 5 докторов наук (д.х.н. Бушуев М.Б., д.х.н. Гушин А.Л., д.х.н., профессор Конченко С.Н., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 20 кандидатов наук (к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Виноградова К.А., к.х.н. Давыдова М.П., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Иванова М.Н., к.х.н. Корнев В.С., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Леднева А.Ю., к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Лысова А.А., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Михайлов М.А., к.х.н. Мартынова С.А., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Поповецкий П.С., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Савков Б.Ю., к.х.н. Чеплакова А.М., к.х.н. Шапаренко Н.О.).

Слушали: доклад соискателя Шамшурина Максима Владимировича по диссертационной работе «Синтез и характеристика октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала».

Рецензент – д.х.н., проф., г.н.с. лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Конченко Сергей Николаевич (ИНХ СО РАН).

Вопросы задавали: д.х.н. **Федин В.П.** (Выводы окончательные? С чем вы сравниваете свои данные? На основании чего определяете силовую константу? В работе 1965 года как определяли значения? Ваши данные более достоверные по сравнению с ранними публикациями по ИК-спектрам? К слайду 12. Повторите, пожалуйста, рассуждения о прочности связывания лигандов. Это колебания CN связи? Вы говорили про ВЗМО-НСМО, как использовать результаты и что можно предсказывать? Как вы видите перспективу дальнейших исследований? Цитотоксичность образцов изучена? Сначала токсичность изучают или рентгеноконтрастность?); д.х.н. **Брылев К.А.** (К слайду 12. При метилировании происходит укорочение связей М-М, М-Х для ниобия и удлинение М-М и М-Х для тантала. Почему так происходит?); д.х.н. **Артемьев А.В.** (На слайде 12 полоса при 1600 см^{-1} к чему относится?); д.х.н. **Корнев С.В.** (Какой размер частиц на 18ом слайде? 2 микрона к чему относится? Какое количество кластера в частице? Все ли они одинаковые? Есть разное отнесение полос в таблице соотношений частот. Зависит ли это от образца? Вопрос к выводам. Иодид тантала – это полимер? Как принято обозначать полимер?); д.х.н. **Гущин А.Л.** (Как образуется комплекс с координированной молекулой азота, известен ли механизм?); д.х.н. **Булавченко А.И.** (Третий вывод относится к 18 слайду? Где у вас показаны наночастицы? Какие размеры типичные?); аспирант **Евтушок Д.В.** (Что означают картинки на 2ом слайде?); д.х.н. **Миронов И.В.** (Можно ли сравнить спектры поглощения с теоретически рассчитанными? Как соотносятся результаты? 0.02 эВ – это такая точность в квантово-химических расчетах ИК-спектров?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Синтез и характеристика октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Шамшурина М.В. 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 2016 по 2022 г.г.

Диссертационная работа выполнялась 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», базовый проект «Разработка методов синтеза координационных соединений. Определение структурообразующих факторов. Теоретическое и экспериментальное исследование электронного строения и физико-химических свойств» (№121031700313-8). Также работа проводилась в рамках проектов РФФ №19-73-10027 (руководитель П.А. Абрамов), а также при поддержке грантов РФФИ №20-03-90010 (руководитель М.Н. Соколов) и №20-03-00410 (руководитель М.Н. Соколов).

Личный вклад автора. Все эксперименты по получению кластеров; их очистке, кристаллизации, оптимизации препаративных методик полученных соединений выполнены лично аспирантом. Рентгеноструктурный анализ выполнен в ИНХ СО РАН к.х.н. Сухих Т.С. д.х.н. Абрамовым П.А. и д.х.н. Адониным С.А. Масс-спектры сняты д.х.н. Шевнем Д.Б. (ИНХ СО РАН). Измерение циклических вольтамперограмм проведено д.х.н. Гуциным А.Л. в ИНХ СО РАН. Результаты квантово-химических расчетов получены при содействии проф. PhD Э. Бенасси. Запись ИК-спектров производилась к.х.н. Мартыновой С.А. Интерпретация результатов ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного CHN анализа, квантово-

химических расчетов проводилась автором как самостоятельно, так и в контакте с профильными специалистами. Обсуждение результатов и подготовка публикаций проводилась совместно с научными руководителями.

Актуальность темы исследования. Октаэдрические галогенидные кластеры ниобия и тантала рассматриваются как привлекательные объекты для создания функциональных материалов как в виде дискретных компонентов, так и в виде координационных полимеров. Окислительно-восстановительные свойства октаэдрических кластеров можно использовать в сенсорных устройствах и каталитических системах. К примеру, фотолиз водных растворов аква комплекса $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ приводит к выделению водорода даже под действием красного света, что может быть использовано для разработки систем фотокаталитической генерации водорода из воды. Крайне привлекательна возможность использования иодидных кластеров тантала, сочетающих в одном кластерном ядре 18 тяжелых атомов, в качестве рентгеноконтрастных средств для компьютерной томографии. На основе октаэдрических кластеров можно синтезировать дендримеры; можно строить также дендримеры из самих кластеров. Дендримеры смогли бы свести к минимуму цитотоксичность при использовании кластеров *in vivo*, а также использованы для адресной доставки биологически активных соединений. Нелинейные оптические свойства кластеров могут найти применение в разработке сенсоров и ограничителей оптической мощности. Тем не менее, несмотря на более чем вековую историю и полувековой опыт достаточно активных исследований, разработки перспективных в плане практического использования направлений до сих пор тормозятся неравномерной разработанностью химии октаэдрических галогенидных кластеров ранних переходных металлов. В частности, кластеры ниобия и тантала остаются менее изученными, чем кластеры переходных металлов 6 группы – молибдена и вольфрама.

Научная новизна. Разработаны методики синтеза 19 новых соединений. Развита координационная химия кластерных иодидов тантала. Впервые синтезированы и изучены серии полные серии цианидных, галогенидных и фторидных комплексов $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}\text{L}_6]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{L} = \text{Cl}, \text{CN}, \text{F}$). Обнаружены реакции алкилирования цианидных комплексов с образованием ранее неизвестных изонитрильных комплексов $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}(\text{RNC})_6]^{2+}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$). Обнаружена склонность лигандов сильного поля (CN^- , RNC) стабилизировать 16-электронное состояние $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{2+}$, а лигандов слабого поля (Cl^-) – окисленное 14-электронное состояние $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$. Фторид-ион занимает промежуточное положение и может стабилизировать 15-электронное состояние $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{3+}$ в виде парамагнитных фторидных комплексов $[\{\text{Ta}_6\text{X}_{12}\}\text{F}_6]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). На примере цианидных комплексов установлена относительная склонность кластерных ядер $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{2+}$ к окислению: $\text{Nb} < \text{Ta}$, причем для кластеров ниобия $\text{Cl} < \text{Br}$; для кластеров тантала – $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$.

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе получены фундаментальные данные о методах синтеза кластерных соединений, их строении и кристаллических структурах, стабильности, и окислительно-восстановительных свойствах. Показана принципиальная возможность проведения различных реакций модификации лигандного окружения (замещение, алкилирование) с сохранением и/или сопутствующим окислением кластерного ядра. Обнаружено, что иодидный кластер тантала $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ является хорошим рентгеноконтрастным реагентом, сравнимым с коммерческим препаратом йогексолом, а также является фотокатализатором восстановления воды. Проведен подробный анализ как полученных в данной работе, так и опубликованных экспериментальных данных с привлечением квантово-химических расчетов методом DFT с целью получения системной картины связывания в кластерах и их спектральных свойств, что заставило пересмотреть традиционное отнесение наблюдаемых полос поглощения в ИК и КР-спектрах. В данной работе

апробирован надежный и экономичный вычислительный подход на основе DFT с использованием популярных функционалов в качестве основы для дальнейших исследований.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методология исследования базируется на синтетическом подходе, совмещенным с квантово-химическими расчетами, и включает в себя разработку и оптимизацию синтетических методик новых кластерных галогенидов, содержащих ядра $\{M_6X_{12}\}^n$ ($M=Nb, Ta$; $X = Cl, Br, I$; $n = 2, 3, 4$), получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, очистку и подготовку полученных соединений для анализа состава, строения и физико-химических свойств.

В работе использовался широкий набор физико-химических методов анализа. Установление молекулярного строения галогенидных кластеров ниобия и тантала проводилось с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов. Анализ состава проводился методами элементного СНN-анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасная спектроскопия (ИК). Растворы кластеров исследовались с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения с распылением в электрическом поле (МС) и УФ-спектроскопии. Изучение электрохимических свойств кластеров проводилось методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворах. Размер и морфология наночастиц исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Парамагнитные кластеры изучены с помощью спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Рентеноконтрастные свойства изучены с помощью компьютерной томографии. Электронная структура и спектральные характеристики исследуемых кластеров получены с помощью квантово-химических расчетов в теории функционала плотности (ТФП).

На защиту выносятся:

- методы синтеза новых кластерных галогенидов ниобия и тантала;
- методы модификации терминальных лигандов, не затрагивающие кластерное ядро;
- данные о кристаллических структурах полученных соединений;
- результаты исследования состава, строения и свойств кластеров набором физико-химических методов;
- данные о каталитической активности кластерного иодида тантала;
- данные о рентеноконтрастных свойствах кластерного иодида тантала;
- результаты изучения электрохимического поведения кластерных галогенидов ниобия и тантала;
- результаты квантово-химических расчетов кластерных галогенидов ниобия и тантала.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность полученных в ходе работы результатов обеспечивается высоким теоретическим и экспериментальным уровнем выполнения исследования, на что указывают воспроизводимость и согласованность экспериментальных данных, полученных набором различных физико-химических методов. Результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах высокого уровня, что говорит о признании результатов мировым научным сообществом.

Результаты могут быть использованы для получения новых кластерных галогенидов ниобия и тантала, а также новых координационных полимеров на их основе, и для применения в фотокатализе.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует пункту 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», пункту 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», пункту 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений.

Неорганические наноструктурированные материалы», пункту 6 «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные», пункту 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Полнота опубликования результатов

Результаты работы опубликованы в виде 4 статей в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 2 из которых входят в первый квартиль по данным Web of Knowledge. По теме работы в материалах российских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 2 докладов.

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Maxim V. Shamshurin, Maxim A. Mikhaylov, Taisia Sukhikh, Enrico Benassi, Alexandra R. Tarkova, Alexey A. Prokhorikhin, Evgeniy I. Kretov, Michael A. Shestopalov, Pavel A. Abramov, Maxim N. Sokolov. Octahedral $\{Ta_6I_{12}\}$ Clusters// *Inorganic Chemistry*. – 2019. – v. 58(14). – p. 9028-9035.
2. Шамшурин М.В., Сухих Т.С., Михайлов М.А., Шевень Д.Г., Соколов М.Н. Координация тиоцианата к кластеру $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$. Получение и кристаллическая структура $[K(\text{дибензо-24-краун-8})(CH_3COCH_3)]_2(Ph_4P)_2[Ta_6I_{12}(NCS)_6]$ // *ЖСХ*. - 2020. - т.61. - №5. с.768.
3. Шамшурин М.В., Абрамов П.А., Михайлов М.А., Соколов М.Н. Получение и кристаллическая структура кластерного бромидного комплекса тантала $[Li(\text{диглим})_2]_2[Ta_6Br_{18}]$ // *ЖСХ*. – 2022. - т.63. - №1. - с. 42.
4. Maxim V. Shamshurin, Svetlana A. Martynova, Maxim N. Sokolov, Enrico Benassi. Niobium and tantalum octahedral Halides: Vibrational properties and Intra-Cluster interactions // *Polyhedron*, – v. 226, – 2022, – p. 116107.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Шамшурин М. В. Синтез и характеристика октаэдрических иодидных кластеров тантала. //Конкурс-конференция молодых учёных, посвященная 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана. 24-25 декабря 2018 г. – ИНХ СО РАН, г. Новосибирск.
2. Шамшурин М. В. Синтез новых октаэдрических кластеров ниобия и тантала//XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. 16-19 мая 2022 г. – НИУ-ТПУ, г. Томск.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации М.В. Шамшурина. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Ценность научных работ соискателя заключается в получении фундаментальных знаний о строении и кристаллических структурах новых кластерных галогенидов ниобия и тантала и их физико-химических свойствах. Кроме того, ценность обусловлена тем, что фундаментальные знания об электронном строении и спектральных характеристиках были уточнены и пересмотрены. Впервые установлен оптимальный и эффективный расчетный метод для кластерных галогенидов ниобия и тантала на основании систематического исследования применимости всех существующих уровней теории в методе ТФП.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Шамшурин М.В. является сложившимся исследователем и квалифицированным работником, способным успешно проводить сложные и разносторонние исследования, имеет отличные практические навыки, хорошо ориентируется в научной

литературе, способен к критическому анализу и оценке современных научных достижений. Максим Владимирович самостоятельно решает поставленные научные задачи по разработке новых методов синтеза кластерных галогенидов ниобия и тантала и исследованию их свойств. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Шамшуриным М.В., не вызывают сомнения. Диссертация удовлетворяет 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. Михайлов М. А., рецензент д.х.н., профессор Конченко С. Н., д.х.н., профессор РАН Соколов М. Н., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В. П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Шамшурина Максима Владимировича выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Работа посвящена получению октаэдрических галогенидных кластерных комплексов ниобия и тантала, ранее не известных, изучению их строения, уникальных свойств с дальнейшей перспективой их применения в катализе и медицине, в актуальных областях прикладной химии (каталитическое получение водорода из воды, рентгеноконтрастные препараты). Работа состоит из синтетической части и квантово-химических расчетов. Полученные результаты, цели работы и выводы согласуются. Соискатель самостоятельно выполнил всю экспериментальную часть, что требовало использование обширных практических навыков (в том числе касающихся осуществления высокотемпературных синтезов, подготовки образцов с точно заданным составом для осуществления различных физико-химических методов анализа, требующих высокую степень чистоты исследуемой фазы). Соискатель также занимался обработкой данных квантово-химических расчётов, что требовало соответствующей теоретической подготовки. Содержание диссертации хорошо изложено, материал изобилует далеко идущими перспективными направлениями будущих исследований.

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

В качестве замечания высказано пожелание скорректировать выводы и доклад.


ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «Синтез и характеристика октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала» ШАМШУРИНА МАКСИМА ВЛАДИМИРОВИЧА рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 45 человек. Результаты голосования «за» – 45 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 270 от 9 сентября 2022 г.

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


Владимир Петрович Федин

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


Евгения Васильевна Макотченко