


«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»



А.А. Федянин
А.А. Федянин

«6» *марта* 2023 г.

Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу **Шамшурина Максима Владимировича** на тему
«СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ
ГАЛОГЕНИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА», представленную на соискание ученой
степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Диссертационная работа Шамшурина М.В. выполнена в области синтеза и реакционной способности октаэдрических кластеров ниобия и тантала с галогенид-анионами в качестве внутрисферных лигандов. Эта работа относится к актуальному направлению химии кластеров переходных металлов, поскольку, в отличие, например, от кластеров молибдена и вольфрама, производные ниобия и тантала исследованы гораздо хуже, тем не менее, известно, что они проявляют как интересные фундаментальные, так и прикладные свойства. К первым относится легкость перехода между кластерами с концентрацией скелетных электронов (КСЭ) и лабильность внешних лигандов, позволяющая осуществлять направленный синтез при заданном числе КСЭ, а также с одновременным окислением (восстановлением) кластерного ядра. Ко вторым – возможность создания фотокаталитических материалов, в том числе, для выделения молекулярного водорода из воды, а также различных материалов биомедицинского назначения, где помимо прочего используется чрезвычайно низкая токсичность соединений ниобия и тантала.

В результате выполнения исследования Шамшуриным М.В. получено значимое количество нового материала. К нему относится синтез 18 новых соединений, основанных на галогенидных октаэдрических кластерах ниобия и

тантала, установление их кристаллического строения; им разработаны новые процессы целенаправленного синтеза новых кластерных производных в результате лигандного обмена, а также исследованы реакции замещения в связанных лигандах без затрагивания кластерного ядра. Помимо новизны следует отметить и достоверность полученных данных, которая обеспечена применением совокупности современных методов исследования, включающих элементный, энергодисперсионный и рентгеноструктурный анализы, масс-спектрометрию, спектроскопию ИК и КР и УФ, а также циклическую вольтамперометрию. В необходимых случаях дополнительно привлекались просвечивающая электронная микроскопия, ЭПР-спектроскопия и квантовомеханические расчеты в рамках теории функционала плотности.

Диссертация построена по классическому типу, она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы. Дополнительно представлены список сокращений и приложение, в котором собраны данные циклической вольтамперометрии, рентгеноструктурного анализа и квантовомеханических расчетов. Диссертация изложена на 129 страницах, включая 12 страниц приложения, и иллюстрирована 59 рисунками и 30 таблицами, включая 16 рисунков и 14 таблиц приложения. Список цитированной литературы включает 140 наименований.

Во введении обсуждена актуальность темы, степень ее проработанности на момент начала работы над диссертацией, поставлена цель исследования и сформулированы решаемые задачи, а также отмечены новизна, практическая и теоретическая значимость результатов и приведены необходимые формальные сведения.

Первая глава представляет собой литературный обзор. Он полностью посвящен октаэдрическим кластерам ниобия и тантала и рассмотрен с точки зрения изменения числа КСЭ и его влияния на свойства. Значительное место в литературном обзоре уделено синтетическим подходам к получению и модифицированию октаэдрических кластеров. Обращается внимание на принципиальное различие в строении ниобий-иодидных октаэдрических кластеров от всех прочих галогенидных октаэдрических кластеров ниобия и тантала.

Во второй главе автор излагает методики экспериментальной работы, от используемых приборов и реактивов до результатов синтетических и исследовательских экспериментов. Отдельно приводится методика квантовохимических расчетов частот колебаний.

Обсуждению результатов посвящена четвертая глава. Не имеет смысла перечислять все полученные Шамшуриным М.В. результаты – они достаточно хорошо представлены в автореферате, однако следует обратить внимание на наиболее важные и существенные достижения диссертанта. В первую очередь, обращает внимание разработанная методика перевода полимерного кластерного иодида Ta_6I_{14} в растворимое состояние с последующим получением комплексов, содержащих дискретные октаэдрические кластеры тантала в форме катиона $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$. Автор убедительно показал, что добавление полимерного аниона PSS обеспечивает устойчивость кластера в водном растворе, где он может использоваться как рентгеноконтрастное вещество, и продемонстрировал фотокаталитическую активность кластера в реакции выделения молекулярного водорода, особенно эффективную в присутствии метанола. Также следует отметить получение устойчивых на воздухе комплексов разного состава, например, с цианидными апикальными лигандами или с катионом щелочного металла, заключенным в объемный органический лиганд. Нельзя не отметить получение и исследование соединений с кластерами ниобия и тантала, содержащими фтор в апикальных позициях в кластере, что является большой редкостью в химии кластеров переходных металлов 4–6 групп.

В разделах «Заключение» и «Выводы» суммированы основные достижения работы, в частности, показан переход от направленной модификации лигандного окружения кластерного ядра $[M_6X_{12}]$ к практически значимым свойствам, в первую очередь, рентгеноконтрастным для применения в медицинской диагностике и фотокаталитическим для использования при разложении воды с образованием молекулярного водорода.

По диссертационной работе Шамшурина М.В. имеются следующие замечания:

1. Несмотря на то, что литературный обзор очень информативен, его небольшим недостатком видится ограничение круга рассматриваемых объектов октаэдрическими галогенидными кластерами ниобия и тантала. Как следствие, из рассмотрения выпали треугольные галогенидные кластеры ниобия, на примере которых можно было усилить тезис о существенных различиях в химии галогенидных кластеров ниобия и тантала. К сожалению, сходства и различия этих кластеров совершенно не обсуждается в разделах «Обсуждение результатов» и «Заключение».
2. С исторической точки зрения утверждение о том, что « Nb_6I_{11} впервые получен группой профессора фон Шнеринга в 1962 г.» ошибочно. В то время фон Шнеринг не был профессором и работал в группе профессора Шефера, под руководством которого и был открыт Nb_6I_{11} . Кстати, фамилия Шефера в ссылке 72 записана неверно – Schäufer, должно быть Schäfer.
3. Запись реакции между октаэдрическим кластерным катионом и хлористым тиоилом на странице 68 бессмысленна, поскольку в реакцию вступает кластер, содержащий любой галоген (X), а на выходе в продуктах присутствует только хлор.
4. Название лиганда NCS^- роданидным (3.11) неуместно, поскольку в обсуждаемом соединении он связывается с атомом металла через азот, таким образом являясь изотиоцианатным лигандом.
5. Вызывает удивление и недоумение набор данных, представленных в таблице 12 и рисунке П15. В них приведены расстояния Nb–Nb и Ta–Ta в кластерах и сравниваются экспериментально установленные (в том числе в ранней литературе) и рассчитанные в настоящей работе данные. Видно, что все расстояния металл–металл в кластере чуть превышают 4 Å, однако в литературе для этих соединений опубликованы совсем другие результаты. Так, в работе Зимона, фон Шнеринга и Шефера (DOI:10.1002/zaac.19683610503) расстояния Nb–Nb в $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ варьируется в пределах 2.90–2.92 Å. Схожие расстояния приводятся автором в таблицах основного текста и приложения, посвященных геометрии кластеров исследованных им соединений. Поскольку автор

практически не обсуждает результаты упомянутых таблиц и рисунков, понять их смысл (что означают расстояния между атомами металла выше 4 Å) и убедиться в их достоверности невозможно.

6. В целом, привлечение квантовохимических расчетов к выполнению настоящего исследования видится искусственным. По их результатам автор предлагает некую новую интерпретацию колебательных спектров, ценность которой не видится значительной, а к основным экспериментальным выводам не добавляет совершенно ничего. Единственный существенный вывод из проведенных расчетов заключается в хорошем согласии расчетных и экспериментальных длин связей и частот колебаний для катиона $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, что подчеркивает оптимальность выбранного функционала.
7. Сложно понять, почему в разделах «Заключение» и «Выводы» не нашли отражения впервые полученные автором «инкапсулированные» комплексы с катионами щелочных металлов, описанные в разделах 2.20 и 2.21.

Тем не менее, учитывая совокупность полученных и обсужденных новых и актуальных результатов, можно сделать вывод о том, что диссертационная работа Шамшурина М.В. представляет собой законченное квалификационное исследование. В ней решена задача развития химии октаэдрических галогенидных кластеров ниобия и тантала с целью создания фундамента для разработки фотокаталитических и биомедицинских материалов на их основе. Диссертация, несомненно, соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия по крайней мере, в частях 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» и 7 – «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов». Автореферат полно отражает содержание диссертации. По результатам исследования опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и сделаны 2 доклада на конференциях.

Таким образом, представленная диссертация соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к квалификационным работам подобного рода, а ее автор Шамшурин Максим Владимирович заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Отзыв подготовил:



Шевельков Андрей Владимирович

16.02.2023

Доктор химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия, член-корреспондент РАН, заслуженный профессор МГУ, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы д.1 стр. 3

Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии

Телефон: +7-495-939-20-74

Электронная почта: shev@inorg.chem.msu.ru

Научный доклад М.В. Шамшурина заслушан и обсужден на заседании научного коллоквиума лаборатории направленного неорганического синтеза 23.11.2022. Отзыв обсужден на заседании кафедры неорганической химии химического факультета МГУ « 27 » февраля 2023 года, протокол № 12

Ученый секретарь кафедры
неорганической химии, к.х.н



М.Н. Маркелова

Зам. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе,
д.х.н.



М.Э. Зверева