

ОТЗЫВ  
на автореферат диссертации  
Шамшурина Максима Владимировича  
«СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ  
КЛАСТЕРНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Дизайн функциональных материалов, основанный на рациональном и полном использовании свойств молекулярных соединений это одно из мощных направлений современного «умного» материаловедения, основой для которого служит понимание и использование связи «состав–структура–свойство» соединений. Одним из таких свойств, например, является способность молекулы физически принимать и отдавать электроны (окислительно-восстановительная способность) без изменения состава и строения на всех ступенях процесса. Обширным классом соединений, демонстрирующим подобное физико-химическое поведение, является класс октаэдрических галогенидных кластерных комплексов ранних переходных металлов (рений, молибден, вольфрам, ниобий, тантал) состава  $[M_6X_8]L_6$  или  $[M_6X_{12}]L_6$ . Эти соединения активно изучаются на протяжении многих лет, однако каждая новая молекула с реализацией новой комбинации «M+X+L» способна принести новые открытия, как в фундаментальной неорганической химии, так и с точки зрения реальных практических приложений.

Галогенидные кластеры ниобия и тантала состава  $[M_6X_{12}]L_6$  на сегодняшний день исследованы менее тщательно, чем производные рения, молибдена и вольфрама, поэтому работа Шамшурина М.В., демонстрирующая результаты систематического получения октаэдрических галогенидных кластеров ниобия и тантала, где  $X = Cl, Br, I$ ;  $L = Cl, F, CN, NCS$  и исследования избранных физико-химических свойств вносит вклад как в фундаментальные представления о неорганической химии этих металлов, так и в потенциальное развитие технологий «умных» материалов.

В результате проведенных в работе Шамшурина М.В. исследований были разработаны методики синтеза новых кластерных галогенидных комплексов ниобия и тантала, включая методы замещения/модификации терминальных лигандов, не затрагивающие кластерное ядро; получены данные о составе и строении новых кластерных комплексов, включая данные о кристаллических структурах; исследованы электрохимические и магнитные (для парамагнитных систем) свойства; получены данные о фотокаталитической активности и рентгеноконтрастных свойствах кластерного иодида тантала, имеющие практическое значение; проведены квантово-химические расчеты колебательных спектров кластерных галогенидов ниобия и тантала, результаты которых призывают к пересмотру традиционного отнесения экспериментально наблюдаемых полос поглощения в ИК и КР-спектрах.

Все вновь полученные соединения полностью охарактеризованы комплексом современных спектральных методов (элементный CHN анализ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасная спектроскопия (ИК), масс-спектрометрия высокого разрешения, УФ-

спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, компьютерная томография), молекулярная структура некоторых соединений в твердой фазе подтверждена методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА) и полностью подтверждает описание структуры и строения аналогичных соединений, сделанные на основании спектральных данных. В русле современных мировых тенденций, с использованием квантово-химических расчетов была оптимизирована геометрия и исследованы избранные спектральные характеристики исследуемых кластерных комплексов.

Замечания по тексту автореферата:

1. Стр. 4. Автор формулирует, что «Целью диссертационной работы является систематическое изучение октаэдрических галогенидных кластеров ниобия и тантала с определенным набором лигандов... получение новых соединений на их основе и изучение их физико-химических свойств...». Исходя из этой формулировки, удалось ли достичь поставленной цели и получить полный набор всех возможных данных для целевых объектов, всех возможных новых соединений и изучить все физико-химические свойства полученных кластерных комплексов?
2. Стр. 6. Вероятно, потеряна часть предложения «...в присутствии подходящего лиганда с образованием дискретных кластерных комплексов, и включает в себя разработку и оптимизацию синтетических методик...»
3. Стр. 6. Формулировка «Целью синтеза являлось получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа» вызывает вопросы. Обычно, цель синтеза – это получение химического соединения.
4. Стр. 14. В тексте не приведено соотношение состава и номеров соединений для соединений 4, 5, 7. Вообще, таблица, содержащая нумерацию исследуемых соединений и их состав, существенно облегчила бы чтение текста.
5. Автор постулирует, что для исследования физико-химических свойств кластерных комплексов привлекалась УФ-спектроскопия, однако эти данные и их интерпретация не упомянуты.
6. Стр. 20. Постулируется, что DFT расчеты были проведены для всей серии кластерных комплексов  $[M_6X_{12}L_6]^n$ , однако Рисунок 9 содержит данные только для гомолептических соединений  $[M_6X_{18}]^{4-}$ .

Приведенные вопросы носят технический и/или дискуссионный характер и не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы. Достоверность полученных в работе результатов не ставится под сомнение, поставленные задачи выполнены, защищаемые положения обоснованы. Результаты исследований представлены в 4 статьях в рецензируемых журналах, которые входят в перечень индексируемых изданий в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованы ВАК РФ, и в тезисах 2 докладов на профильных конференциях. Структура

и объем автореферата соответствует общепризнанным требованиям, список опубликованной литературы достоверно отражает содержание работы.

В диссертационной работе Шамшурина М.В. содержится решение научной задачи, имеющей важное значение для развития неорганической химии, как отрасли знаний. По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости, представленная работа соответствует требованиям п.п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к научно-квалификационным работам, представленным на соискание степени кандидата наук, а ее автор, Шамшурин Максим Владимирович, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Неорганическая химия.

Доктор химических наук  
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия  
профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии  
Федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский  
государственный университет»

Грачева Елена Валерьевна

«23» марта 2023 г.

Университетский пр., д. 26  
198504, г. Санкт-Петербург, Старый Петергоф  
тел: +7 (911) 280 9327  
e-mail: e.grachova@spbu.ru  
web: <https://go.spbu.ru/egrachova>



23.03.2023

