

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 ШАМШУРИНА МАКСИМА ВЛАДИМИРОВИЧА НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 29 марта 2023 года № 6

О присуждении Шамшурину Максиму Владимировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и характеристика октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала» в виде рукописи по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 25.01.2023 г. (протокол заседания № 1) 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 Шамшурин Максим Владимирович, 1 марта 1992 года рождения, в 2018 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.04.04 «Фундаментальная и прикладная химия» (магистратура). В период подготовки диссертации с октября 2018 г. по сентябрь 2022 г. Шамшурин Максим Владимирович обучался в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с октября 2018 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

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

Официальные оппоненты:

Приходченко Петр Валерьевич, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва, заведующий лабораторией пероксидных соединений.

Новиков Александр Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Кафедры физической органической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург.

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва в своем положительном отзыве, подписанном проректором Федяниным Андреем Анатольевичем, доктором физико-математических наук, профессором, подготовленным членом-корреспондентом РАН Шевельковым Андреем Владимировичем,

доктором химических наук, заведующим Кафедрой неорганической химии Химического факультета МГУ, указала, что диссертационная работа М.В. Шамшурина на тему «Синтез и характеристика октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, является законченным фундаментальным научным трудом, который по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор, Шамшурин Максим Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании Кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ (протокол № 12 от 27 февраля 2023 г.).

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, в том числе 6 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 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 31 стр. (1,9 печ. л.), личный вклад автора – 1,4 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

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. – 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 $[K(\text{дифензо-24-краун-8})(CH_3COCH_3)]_2(Ph_4P)_2[Ta_6I_{12}(NCS)_6]$ // Журнал структурной химии. – 2020. – Т. 61. С. 768–775.
3. Шамшурин М.В., Абрамов П.А., Михайлов М.А., Соколов М.Н. Получение и кристаллическая структура кластерного бромидного комплекса тантала $[Li(\text{диглим})_2]_2[Ta_6Br_{18}]$ // Журнал структурной химии. – 2022. – Т. 63. С. 42–47.
4. Shamshurin M.V., Martynova S.A., Sokolov M.N., Benassi E. Niobium and tantalum octahedral Halides: Vibrational properties and Intra-Cluster interactions // Polyhedron. – 2022. – V. 226. – 116107.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **восемь** отзывов. Все отзывы положительные, все содержат замечания. Отзывы поступили от: **к.х.н. Горбачук Елены Валерьевны**, младшего научного сотрудника Лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»; **к.х.н. Солдатовой Натальи Сергеевны**, доцента Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и **д.х.н. Постникова Павла Сергеевича**, профессора Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»; **к.х.н. Кинжалова Михаила Андреевича**, доцента Кафедры физической органической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»; **к.х.н. Гржегоржевского Кирилла Валентиновича**, заведующего Лабораторией функционального дизайна нанокластерных полиоксометаллатов ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; **к.х.н. Дружкова Николая Олеговича**, старшего научного сотрудника ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук; **д.х.н. доцента Бокач Надежды Арсеньевны**, профессора Кафедры физической органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»; **д.х.н. Грачевой Елены Валерьевны**, профессора Кафедры общей и неорганической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»; **к.х.н. Ахмадеева Булата Салаватовича**, младшего научного сотрудника Лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». *Замечания и вопросы к автореферату* носят уточняющий и рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов: насколько устойчивыми изоцианидные кластеры по отношению к нейтральным и анионным нуклеофилам, не наблюдалось ли реакции присоединения нуклеофила по тройной связи; почему для проведения реакций по фотокаталитическому выделению водорода был выбран метанол в качестве жертвенного донора, а не широко используемые изопропанол и триэтаноламин; проводилась ли оценка влияния метанола на стабильность кластера $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; с чем связано отсутствие сверхтонкой структуры сигналов в приведенных спектрах ЭПР; чем обусловлен выбор источника света с широким спектром излучения в экспериментах по фотолизу; в автореферате отсутствуют выходы продуктов реакций. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Шамшурина Максима Владимировича **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 официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью данных экспертов в области неорганической химии, координационной и кластерной химии, подтверждается наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций по данной тематике в профильных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны синтетические методики и изучены полные серии цианидных, галогенидных и фторидных комплексов $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}\text{L}_6]^{n-}$, $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{L} = \text{Cl}, \text{CN}, \text{F}$). Развита координационная химия кластерных иодидов ниобия и тантала;

обнаружены реакции метилирования цианидных комплексов $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}(\text{NC})_6]^{4-}$ с образованием ранее неизвестных изонитрильных комплексов $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}(\text{MeNC})_6]^{2+}$;

продемонстрирована 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 $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$;

показано, что фторид-ион может стабилизировать 15-электронное состояние $\{M_6X_{12}\}^{3+}$ в виде парамагнитных фторидных комплексов $[\{Ta_6X_{12}\}F_6]^{3-}$ ($X = Cl, Br$); на примере цианидных комплексов **установлены** закономерности в склонности кластерных ядер $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ к окислению: $Nb < Ta$, причем для кластеров ниобия $Cl < Br$; для кластеров тантала $Cl > Br > I$.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

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;

предложен вычислительный подход к моделированию геометрии и колебательных спектров галогенидных кластеров ниобия и тантала на основе расчетов методом теории функционала плотности (DFT B3LYP / Def2-TZVP);

проведен анализ спектральных данных с привлечением квантово-химических расчетов методом DFT, который позволил пересмотреть традиционное отнесение наблюдаемых полос поглощения в ИК и КР-спектрах кластерных галогенидов ниобия и тантала.

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

показана возможность фотокаталитического получения водорода из воды в присутствии кластера $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$;

продемонстрировано, что стабильность растворов $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ значительно повышается в присутствии полистиролсульфоната натрия, из которых можно выделить субмикронные частицы $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]@PSS$, обладающие рентгеноконтрастными свойствами, сравнимыми с коммерческим препаратом Йогексол®.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный уровень работы. Воспроизводимость полученных результатов и согласованность данных различных физико-химических методов исследования подтверждают достоверность результатов. Публикации в рецензируемых международных и российских журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в синтезе кластерных соединений, осуществлении подбора условий для выращивания монокристаллов, а также пробоподготовке образцов для записи масс-спектров, спектров ЭПР, элементного анализа. Квантово-химические расчеты выполнены соискателем. Соискатель принимал непосредственное участие в планировании экспериментов, постановке задач, обработке и обобщении данных физико-химических методов исследования, сопоставлении их с литературными данными, формулировке выводов. Совместно с научным руководителем и соавторами проводилась подготовка к публикации статей и тезисов докладов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в докладе не раскрыто, что подразумевается под понятием «практичный вычислительный протокол»; не приведено сравнения фотокаталитической активности с литературными данными.

Соискатель Шамшурин М.В. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что в процессе выбора подходов к квантово-химическому моделированию

галогенидных кластеров ниобия и тантала было протестировано 18 различных функционалов, результаты расчетов сравнивались с рентгеноструктурными данными и на этой основе был выбран оптимальный функционал с точки зрения производительности расчетов и их точности; в литературе имеется лишь небольшой объем данных по фотокаталитической активности кластерных комплексов, они получены в различных условиях, поэтому их прямое сравнение не представляется возможным.

На заседании 29 марта 2023 г., протокол № 6, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное синтезу и характеристике октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала, являющееся важной научной задачей и вносящее существенный вклад в фундаментальные знания в области кластерной химии, результаты которого могут быть использованы для направленного получения новых соединений с фотокаталитическими свойствами и рентгеноконтрастных препаратов для биомедицинского применения, присудить Шамшурину Максиму Владимировичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 (двадцати трех) человек, из них 7 (семь) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 18 (восемнадцать), против – 3 (три), недействительных бюллетеней – 2 (два).

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



Федин Владимир Петрович

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



Потапов Андрей Сергеевич

29 марта 2023 г.

