

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук **Шамшурина Максима Владимировича** «Синтез и характеристика октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Комиссия диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя – доктора химических наук **Миронова Юрия Владимировича**, членов комиссии – доктора химических наук, профессора РАН **Брылева Константина Александровича** и доктора химических наук, профессора РАН **Соколова Максима Наильевича**, в соответствии с п. 31 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093 (в ред. от 07.06.2021 г.), на основании ознакомления с диссертацией на соискание ученой степени кандидата химических наук **Шамшурина Максима Владимировича** и состоявшегося обсуждения приняла следующее заключение:

1. Соискатель ученой степени кандидата химических наук соответствует требованиям п.п. 2-4 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.02.2013 г. № 842 в ред. от 20.03.2021 г.), необходимым для допуска его диссертации к защите.

2. Диссертация на тему «Синтез и характеристика октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала» в полной мере соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), к защите по которой представлена работа.

3. Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 4 статьях, опубликованных Шамшуриным Максимом Владимировичем в российских и международных журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и индексируемых в международных информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также в тезисах 2 докладов на российских и зарубежных научных конференциях. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.

4. Оригинальность текста диссертации составляет 86 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, но без ссылок на соавторов, не выявлено. Текст диссертации, представленной в диссертационный совет, идентичен тексту диссертации, размещенной на официальном сайте ИНХ СО РАН.

5. В диссертации приведены методики синтеза 19 новых соединений, развита координационная химия кластерных иодидов тантала. Впервые синтезированы и изучены полные серии цианидных и галогенидных комплексов $[\{M_6X_{12}\}L_6]^{n-}$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl^-, Br^-, I^-$; $L = Cl^-, CN^-, F^-$). Обнаружены реакции алкилирования цианидных лигандов в комплексах $[\{M_6X_{12}\}(CN)_6]^{4-}$ с образованием ранее неизвестных изонитрильных комплексов $[\{M_6X_{12}\}(RNC)_6]^{2+}$ ($R = Me, Et$). Установлена склонность лигандов сильного поля ($L = CN^-, RNC$) стабилизировать 16-электронное состояние $\{M_6X_{12}\}^{2+}$, а лигандов слабого поля (Cl^-) – окисленное 14-электронное состояние $\{M_6X_{12}\}^{4+}$. Фторид-ион занимает промежуточное

положение и 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 установлена относительная склонность кластерных ядер $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ к окислению в зависимости от M и X : $Nb < Ta$, причем для кластеров ниобия зависимость от X имеет вид $Cl^- < Br^-$, а для кластеров тантала – $Cl^- > Br^- > I^-$.

Получены фундаментальные данные о методах синтеза кластерных соединений, их строении и кристаллических структурах, стабильности и окислительно-восстановительных свойствах. Показана принципиальная возможность проведения реакций модификации внешнего лигандного окружения (замещение, алкилирование) с сохранением и/или сопутствующим окислением кластерного ядра. Обнаружено, что иодидный кластер тантала $\{Ta_6I_{12}\}(H_2O)_6\}^{2+}$ является хорошим рентгеноконтрастным реагентом, сравнимым с коммерческим препаратом «Йогексол», 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 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.

Комиссия рекомендует:

1. Принять к защите на диссертационном совете 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук **Шамшурина Максима Владимировича** «Синтез и характеристика октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала».

2. Утвердить официальными оппонентами:

– **Приходченко Петра Валерьевича**, доктора химических наук, заведующего Лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», г. Москва;

– **Новикова Александра Сергеевича**, кандидата химических наук, научного сотрудника Кафедры физической органической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

3. Утвердить в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова**».

д.х.н. Миронов Юрий Владимирович

д.х.н., профессор РАН Брылев Константин Александрович

д.х.н., профессор РАН Соколов Максим Наильевич

Подпись _____
заверю _____
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
10 10 2022г.

Миронова Ю.В., Брылева К.А., Соколов М.И.
Герасимова А.

