

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Шамшурина Максима Владимировича

«Синтез и характеристика октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки)

Октаэдрические кластеры переходных металлов 3-6 группы - обширный класс неорганических соединений. В основе большинства этих кластеров лежат высокосимметричные кластерные ядра $\{M_6X_8\}$ и $\{M_6X_{12}\}$, состоящие из металлического октаэдра и мостиковых атомов галогена. Октаэдрические галогенидные кластеры 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. Привлекательна возможность использования иодидных кластеров тантала, сочетающих в одном кластерном ядре 18 тяжелых атомов, в качестве рентгеноконтрастных средств для компьютерной томографии. Нелинейные оптические свойства кластеров могут найти применение в разработке сенсоров и ограничителей оптической мощности. При таком обилии прикладных перспектив, химия кластерных галогенидов ниобия и тантала, несомненно, заслуживает детального и систематического изучения. Следовательно, данная диссертационная работа весьма актуальна, она призвана внести вклад в развитие химии кластеров ниобия и тантала. Целью диссертационной работы является систематическое изучение октаэдрических галогенидных кластеров ниобия и тантала, получение новых соединений на их основе и изучение их физико-химических свойств, а также возможности прикладного применения. Сформулированные в диссертации задачи понятны и логичны: разработка и оптимизация методов получения октаэдрических галогенидных кластерных комплексов ниобия и тантала; изучение реакционной способности полученных соединений в реакциях лигандного обмена, характеристика полученных соединений; теоретическое описание электронного строения октаэдрических галогенидных кластерных комплексов ниобия и тантала. Научная новизна диссертационной работы выражается в том, что разработаны методики синтеза 16 новых соединений; развита координационная химия кластерных иодидов тантала; впервые

синтезированы и изучены серии полные серии цианидных, галогенидных и фторидных комплексов $[\{M_6X_{12}\}L_6]^{n-}$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br, I$; $L = Cl, CN, F$); обнаружены реакции алкилирования цианидных комплексов с образованием ранее неизвестных изонитрильных комплексов $[\{M_6X_{12}\}(RNC)_6]^{2+}$ ($R = Me, Et$); обнаружена склонность лигандов сильного поля (CN^- , RNC) стабилизировать 16-электронное состояние $\{M_6X_{12}\}^{2+}$, а лигандов слабого поля (Cl^-) – окисленное 14-электронное состояние $\{M_6X_{12}\}^{4+}$; на примере цианидных комплексов установлена относительная склонность кластерных ядер $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ к окислению: $Nb < Ta$, причем для кластеров ниобия $Cl < Br$, для кластеров тантала – $Cl > Br > I$.

I. Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы высоки - получены фундаментальные данные о методах синтеза кластерных соединений, их строении и кристаллических структурах, стабильности, и окислительно-восстановительных свойствах. Методы диссертационного исследования - современные и актуальные. В диссертационной работе использовался широкий набор физико-химических методов анализа и компьютерного моделирования. Результаты работы опубликованы в 4 статьях, из них 2 – в рецензируемом российском и 2 - в международных рецензируемых журналах. Все статьи входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные ВАК РФ. 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. Диссертация изложена на 143 страницах, включая 57 рисунков и 16 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы (155 источников) и приложения. Введение и литературный обзор написаны детально и тщательно. Экспериментальная часть строго и лаконично описывает технические детали исследований. Обсуждение результатов адекватно и убедительно. Заключение подводит закономерный итог исследований. Выводы согласуются с полученными результатами

исследований. Список литературы содержит актуальные ссылки на работы по теме диссертации. В целом, работа написана в хорошем стиле, материал изложен ясно и чётко, логично структурирован. Достоверность полученных результатов также не вызывает сомнений. Работа представляет собой профессиональное научное исследование и убедительно демонстрирует высокую теоретическую подготовку и высокий уровень соискателя как химика–экспериментатора.

При отсутствии принципиальных возражений к содержательной части диссертационной работы, у оппонента, при ознакомлении с диссертацией, возникли следующие вопросы, комментарии и замечания:

- Стр. 63, рис. 26: проводилось ли умножение представленных теоретических спектров на какие-либо скалирующие факторы?
- Таблицы 14-16 можно было бы перенести в приложения.
- Имеются ли в полученных кристаллических структурах какие-то интересные с точки зрения супрамолекулярной химии нековалентные взаимодействия?
- Каковы дальнейшие перспективы продолжения научных исследований по данной тематике?
- Желательным было бы сделать все схемы в едином стиле.
- Рукопись содержит опечатки.

Данные замечания по диссертационной работе носят частный характер и не снижают ее ценности и благоприятного впечатления от ознакомления с ней. Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком уровне с использованием современных методов исследований. Содержание автореферата соответствует и отражает основные положения и выводы диссертации.

Представленная диссертация полностью соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», введенного в действие постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и является научно-

квалификационной работой, вносящий заметный вклад в химию кластерных галогенидов ниобия и тантала.

На основании вышеизложенного считаю, что автор диссертации Шамшурин Максим Владимирович достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Новиков Александр Сергеевич,
кандидат химических наук (02.00.01 - неорганическая химия),
старший научный сотрудник Института химии Санкт-Петербургского государственного университета
email: a.s.novikov@spbu.ru
тел: +7 981 958 02 47
адрес: 198504, г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, д. 26, Институт химии СПбГУ

«25» октября 2022 г.

Личную подпись
А.С.Новиков
заверяю
И.О. начальника отдела *И.И. Константинова*
25.10.2022

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>