

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук Шамшурина Максима Владимировича
на тему: «Синтез и характеристика октаэдрических кластерных галогенидов ниобия
и тантала»
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Шамшурина М.В. посвящена синтезу и систематическому исследованию свойств октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала. Образование октаэдрических кластеров характерно для переходных металлов начала и середины периода, наиболее хорошо изучены и находят широкое применение кластерные галогениды молибдена и вольфрама с ядром $\{M_6X_8\}$. Ниобий и тантал также способны образовывать кластеры вида $[\{M_6X_{12}\}L_6]$, в которых присутствует связь металл-металл и металлы находятся в невысоких положительных степенях окисления. Химия октаэдрических кластеров металлов начала периода изучена сравнительно меньше. При этом такие кластерные соединения представляют определённый практический интерес. Так, фотолиз водных растворов аквакомплекса тантала с ядром $\{Ta_6Br_{12}\}$ приводит к выделению водорода под действием красного света, что перспективно для разработки систем фотокаталитической генерации водорода. Иодидные кластеры тантала могут быть использованы как рентгеноконтрастные средства в КТ. Таким образом, детальное исследование химии октаэдрических кластеров ниобия и тантала представляется актуальной задачей.

В ходе выполнения исследования Шамшуриным М.В. разработаны методики синтеза новых кластерных соединений ниобия и тантала, изучены свойства серий цианидных, галогенидных и фторидных комплексов $[\{M_6X_{12}\}L_6]^n$ ($M = Nb, Ta; X = Cl, Br, I; L = Cl, CN, F$ и др.). Обнаружена реакция метилирования цианидных лигандов в составе кластеров, приводящая к образованию координированных изоцианидов $CNMe$. Продемонстрировано, что лиганды сильного поля (CN^- , $CNMe$) стабилизируют 16-электронное состояние ядра кластера $\{M_6X_{12}\}^{2+}$, а лиганды слабого поля (Cl^-) – окисленное 14-электронное состояние $\{M_6X_{12}\}^{4+}$. Установлена зависимость склонности кластерных ядер к окислению от природы металлоцентра $Nb > Ta$ и от природы мостиковых галогенидов. Показана фотокаталитическая активность иодидного кластера тантала в реакции образования водорода из воды. Автору удалось стабилизировать иодидный кластер

тантала в водном растворе в присутствии полистиролсульфоната, что перспективно с точки зрения возможного применения кластера как рентгеноконтрастного реагента.

Диссертантом выполнен большой объем экспериментальной работы. Изложенные в автореферате результаты достоверны, не вызывают сомнений и полностью представлены в четырех публикациях по теме диссертации в международных и российских изданиях. По результатам работы представлены доклады на двух конференциях.

При прочтении реферата возник следующий вопрос: в составе кластеров тантала и ниобия изоцианид CNMe проявляет себя как сигма-донорный лиганд, что предполагает его электрофильную активацию. Насколько устойчивы такие комплексы по отношению к нейтральным и анионным нуклеофилам, не наблюдалось ли реакции присоединения нуклеофила по тройной связи изоцианида?

Работа по актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и практической значимости соответствует требованиям пп. 9-14 «положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в редакции Постановления Правительства РФ № 101 от 26.01.2023 и предшествующих), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Соискатель Шамшурин Максим Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Д.х.н., доцент,
профессор, Институт химии СПбГУ,
кафедра физической органической химии

Бокач Надежда Арсеньевна

подпись

10.03.2023

Контактные данные:

тел.: 7(905)20185254, e-mail: n.bokach@spbu.ru

Специальность, по которой защищена диссертация:

02.00.08 – химия элементоорганических соединений



Адрес места работы:

198504, РФ г. Санкт-Петербург, Университетский просп., д. 26,
Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии
Тел.: (812)3241270 (доб. 6013); e-mail: n.bokach@spbu.ru



10.03.2023

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