

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Шамшурина Максима Владимировича «Синтез и характеристика октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Шамшурина Максима Владимировича посвящена синтезу и изучению реакционной способности октаэдрических галогенидных кластеров ниобия и тантала. Актуальность выбранного направления исследования обусловлена потенциальными практически полезными свойствами выбранных объектов. Так, октаэдрические галогенидные кластеры ниобия и тантала могут рассматриваться как перспективные катализаторы фотокаталитической генерации водорода из воды, в качестве хемосенсоров и, в случае иодидных производных, в качестве рентгеноконтрастных средств для компьютерной томографии. В тоже время химические свойства галогенидных кластерных производных ниобия и тантала исследованы существенно меньше, чем у родственных кластеров молибдена и вольфрама.

В ходе диссертационного исследования Максимом Владимировичем синтезировано 16 новых соединений кластерных соединений ниобия и тантала, строение которых установлено комплексом физико-химических методов анализа и в том числе методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. В работе Шамшурина М. В. впервые получены сольватные производные кластера тантала $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{L})_6]^{2+}$, содержащие координированные молекулы воды и диметилформамида в терминальных позициях кластерного ядра. Интересным разделом работы является получение кластерных соединений ниобия и тантала, содержащих изоцианидные лиганды, по реакции метилирования С-координированного цианид аниона в кластерах – на основе полученных данных ИК-спектроскопии сделан вывод об электрофильной активации координированного изоцианида, что может быть использовано для дальнейшей модификации реакциями с нуклеофилами. Также важно отметить синтез и исследование редких в химии кластеров переходных элементов фтор содержащих кластеров ниобия и тантала. Необходимо отметить и перспективные практические приложения результатов диссертационной работы – в работе предложены полистиролсульфонатные производные кластера тантала $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в качестве рентгеноконтрастного реагента и показано, что их эффективность сравнима с коммерчески доступным рентгеноконтрастным иодсодержащим препаратом «Йогексол». Еще одним практически важным результатом диссертационной работы является выявленная Максимом Владимировичем фотокаталитическая активность $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в реакции фотовосстановления воды до молекулярного водорода.

Результаты работы опубликованы в международных научных журналах и апробированы автором в ходе выступлений с докладами на общенаучных и международных научных конференциях. Автореферат написан хорошим научным языком и обладает внутренним единством. При прочтении автореферата возникло несколько вопросов:

1. Чем обусловлен выбор источника света с широким спектром излучения в экспериментах по фотолизу? Возможно ли проведение фотолиза в условиях активации видимым светом? В эксперименте по фотолизу реакция остановлена при выделении 6,5 моль водорода на 1 моль кластера – чем это обусловлено?

Исследовалось ли какое предельное количество водорода может быть получено с использованием $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ в пересчете на 1 моль катализатора?

2. Чем обусловлен выбор $[Nb_6Cl_{12}(CN)_6]^{4-}$ и $[Ta_6I_{12}(CN)_6]^{4-}$ для алкилирования из серии полученных цианидных кластеров? Имеются ли данные по устойчивости синтезированных изоцианидных комплексов к действию воды? На основании каких данных синтезированные изоцианидные комплексы отнесены к стабильным соединениям (вывод №3) и какие самопроизвольные химические превращения для них предполагались?

3. Возможен ли синтез изотиоционатного кластера $[Ta_6I_{12}(NCS)_6]^{4-}$ взаимодействием аквакомплекса $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ с тиоцианатом калия по аналогии с синтезом цианидных комплексов? Предпринимались ли попытки получения парного изотиоционатного комплекса для кластера ниобия?

4. Можно ли на основании полученных данных и литературных примеров сформулировать закономерности обмена лигандов L в терминальных позициях в кластерах $[Nb_6X_{12}(L)_6]^{n+/-}$ и $[Ta_6X_{12}(L)_6]^{n+/-}$, а также обозначить условия, в которых такой лигандный обмен возможен?

Приведенные вопросы носят сугубо уточняющий характер и не снижают хорошего впечатления от работы. Анализ материала диссертации, представленного в автореферате, позволяет заключить, что по актуальности темы исследования, уровню решения поставленных задач, объему экспериментальных данных, новизне и достоверности полученных результатов, а также степени обоснованности научных положений и выводов диссертация «Синтез и характеристика октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала» соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9–11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), соискатель Шамшурин Максим Владимирович заслуживает присуждение ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Кинжалов Михаил Андреевич,
кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), доцент,
доцент Кафедры физической органической химии Института химии СПбГУ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный университет", Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034.
Контактный телефон: +7 953 174 9 174, e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru
20.03.2023

Личную подпись
М. А. Кинжалов
заверяю
И.О. начальника отдела *А.И. Константинова*
И.И. Константинова

20.03.2023



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