

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

Абрамова Павла Александровича

**«ПОЛИЯДЕРНЫЕ ОКСОКОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ 5 и 6 ГРУПП: СИНТЕЗ,
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В
РАСТВОРАХ»,**

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Диссертация Абрамова П.А. посвящена синтезу и исследованию строения, химических и физико-химических свойств полиоксометаллатных комплексов металлов. Химия этого класса соединений интенсивно развивается уже достаточно давно и вышла на новый уровень благодаря исследованиям последних лет. Бурное развитие в данной области химии вызвано не только богатым структурным разнообразием и широкими возможностями для химического дизайна этого класса соединений, но и целой палитрой возможного практического приложения благодаря уникальным физико-химическим свойствам полиоксометаллатов (редокс- и фотоактивность, разнообразные магнитные свойства), перспективой применения в гомогенном и гетерогенный катализе и медицине. Следует подчеркнуть, что важнейшим этапом развития химии полиоксометаллатов призвана стать представленная диссертационная работа. Несмотря на многочисленные успешные по исследованию оксокомплексов молибдена, вольфрама и ванадия, аналогичная химия, построенная на основе ниобия и тантала, до недавнего времени оставалась малоизученной. И это несмотря на привлекательность полиниобатов с практической точки зрения, благодаря их способности участвовать в процессах переноса электрона при фотовозбуждении. Политанталаты, за счёт известной чрезвычайной устойчивости тантала в кислородном окружении к восстановлению, являются многообещающими платформами для координации лабильных металлоорганических фрагментов, в первую очередь на основе каталитически активных благородных металлов.

В связи с этим считаю, что разработка методов синтеза и химической модификации, изучение строения и поведения в растворе, равно как и исследование возможности использования вышеуказанных соединений в качестве каталитических систем является **актуальной** задачей не только неорганической, но и координационной, элементоорганической, аналитической и органической химии.

Главной **целью** диссертационной работы стала разработка методов синтеза новых полиоксометаллатов металлов 5-ой (ниобия и тантала) и 6-ой групп (молибдена и вольфра-

ма), изучение координации гетероатомов (Ru, Rh, Ir, Pt, Au) к ПОМ, их реакционной способности и физико-химических свойств, а также анализ поведения ПОМ в растворах. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: демонстрация специфики поведения гексаниобатов и гексатанталатов в качестве лигандов, выявление структурных перестроек гексаниобатов в процессе термолиза в присутствии гетероэлементов, разработка методов синтеза комплексов ПОМ 5 и 6 групп с благородными металлами, применение сепарационных методов разделения и идентификации полиоксоанионов в водных растворах в широком интервале pH; изучение процессов самосборки смешанных ПОМ и их трансформации с помощью этих методов, установление строения полученных комплексов с помощью рентгеноструктурного анализа, изучение реакционной способности и поведения в растворах полученных комплексов с помощью ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и капиллярного электрофореза.

Диссертация изложена на 346 страницах машинописного текста и состоит из введения, восьми глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 593 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов. Работа включает 27 таблиц и 129 рисунков.

Во **введении** формулируется актуальность исследования, цель и конкретные задачи диссертации, научная новизна, методология работы, теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту. Проведена оценка личного вклада соискателя.

В **первой главе** (Экспериментальная часть) описаны характеристики исходных реагентов, применяемые в работе приборы и методы физико-химического анализа, приведены методики выполненных экспериментов, а также характеристики всех новых синтезированных соединений.

Научная новизна рассматриваемой диссертации раскрывается в выводах, полученных в главах с второй по восьмую. В результате проделанной работы:

- Разработаны оригинальные синтетические подходы к получению полиоксометаллатных анионов - гексаниобатов и гексатанталатов. Продемонстрирована возможность структурной трансформации гексаниобатного аниона и введения в состав полианиона гетероэлементов. В случае теллура удастся ввести только один атом гетероэлемента. Предложен новый элементоорганический реагент для введения кремния в состав ПОМ. Удалось продемонстрировать термические перестройки гексаниобата в присутствии ванадия в гидротермальных условиях, которые в зависимости от катионного состава реакционной смеси могут протекать различными путями.

- Установлены условия образования гибридных комплексов ПОМ 5 группы с металлоорганическими фрагментами $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ и $\{Cr^*M\}^{2+}$ ($M = Rh, Ir$). Изучено поведение синтезированных соединений в растворе, для чего впервые были применены такие методы как 1H DOSY ЯМР и капиллярный электрофорез. Изучение поведения гибридных комплексов со стехиометрией 1:1 привело к открытию димеризации гексаметаллатных фрагментов, которая не наблюдается для свободных гексаметаллатов. Обнаружена специфическая растворимость гибридных комплексов в метаноле.

- Удалось разработать, апробировать и успешно применить комбинированный метод на основе высокоэффективной жидкостной хроматографии и атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой для анализа сложных смесей ПОМ как в кислых, так и в щелочных средах. Возможности данного метода продемонстрированы на примере реакции замещения атомов ниобия на атомы вольфрама при взаимодействии гексаниобата калия и вольфрамовой кислоты. В аналогичной системе, но при использовании теллуропентаниобата было обнаружено замещение атома теллура на атом вольфрама, что является первым примером реакций замещения одного элемента на другой в структуре шестиядерного аниона типа Линдквиста. Используя вышеуказанный метод, удалось показать образование такого класса соединений как фосфониобомолибдаты.

- Удалось найти условия для координации Pt^{IV} к гексаниобат-аниону и охарактеризовать два новых полиниобата платины, которые стали первыми надежно доказанными комплексами платиновых металлов и ПОМ на основе ниобия. Синтезирована и охарактеризована целая серия комплексов родия и рутения. Обнаружен удобный подход для получения полиоксометаллатного производного золота(III) исходя из его металлоорганического соединения. Показано, что гексаниобатные комплексы родия и платины, содержащие координированные на благородных металлах аква- или гидроксо-группы, проявляют электрокаталитическую активность в процессе окисления воды.

- Методами ESI-MS, капиллярного электрофореза, ЭСП и ЯМР показано, что системы $WO_4^{2-}/VO_3^-/SeO_3^{2-}$ в кислых водных растворах демонстрируют самосборку трилакунарных фрагментов с высоким содержанием ванадия. Предложен новый метод синтеза смешанных Nb/W комплексов, основанный на использовании оксалатного комплекса ниобия в качестве удобного источника атомов ниобия. С использованием последнего был разработан альтернативный способ синтеза ниобийзамещённых фосфо(германо, боро)вольфрамов типа Кеггина, получены смешанные Nb/W полиоксометаллаты на основе As^{3+} и Sb^{3+} . Изучены процессы включения Nb в анионный макроциклический кавитанд $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ и рассмотрено поведение смешанных Nb/W комплексов в растворе. Были выделены и охарактеризованы оксалатные комплексы ниобия с органическими азотсо-

держателями катионами. Для соединения с катионом виологена обнаружено явление фотохромизма, обусловленное переносом электрона от фотовозбужденного аниона на катион.

- Обнаружено спонтанное образование наноразмерных комплексов на основе ПОМ 6 группы, кластеров 5 и 6 групп и молекул γ -циклодекстрина, управляемое pH реакционной среды. Получена уникальная трёхкомпонентная супрамолекулярная система $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}/\gamma$ -циклодекстрин/ $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$. Исследовано формирование супрамолекулярных комплексов типа гость-хозяин в системе октаэдрический кластер / γ -циклодекстрин, что позволило открыть серию соединений такого типа на основе октаэдрических галогенидных и халькогенидных кластеров ниобия, тантала, молибдена, вольфрама и рения.

- Изучены координационные способности классических анионов типа Кеггина и Дюсона по отношению к ряду переходных и постпереходных металлов в неводных средах. Для катионов Pb^{2+} и Bi^{3+} показано образование как островных структур, так и координационных полимеров. Обнаружена прямая координация катиона свинца к аниону $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$.

Научная и практическая значимость диссертационной работы представляются весьма оригинальными и сомнений не вызывают. Они заключаются в разработанных методиках синтеза новых соединений, содержащих полиоксометаллатные анионы различного состава, установленных для них структурных, спектральных и электрохимических характеристиках, каталитических свойствах в ряде химических процессов. Впервые показана применимость сепарационных методик для разделения и анализа полиоксиметаллатов в растворах. Создана уникальная трехкомпонентная супрамолекулярная структура с участием циклодекстрина.

Достоверность полученных в работе результатов определяется данными исчерпывающего набора физико-химических методов исследования, которые были использованы автором при выполнении работы.

Основные результаты диссертации опубликованы соискателем в высокорейтинговых научных журналах (32 статьи), представлены на конференциях высокого уровня (21 тезисов докладов) и хорошо известны научной общественности.

Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают основное содержание работы.

Основные результаты исследований получены и обобщены лично автором.

Выполненное исследование Абрамова П.А. является работой, которая внесла существенный вклад в развитие современных представлений о химии полиоксометаллатов, что позволяет классифицировать данную диссертационную работу как **крупное научное достижение** в области неорганической химии.

Существенных претензий к работе нет, однако есть ряд замечаний, вопросов и предложений, которые носят исключительно рекомендательный характер и не снижают общее хорошее впечатление от исследования:

1) Построение диссертации без отдельно выделенного литературного обзора имеет право на существование, более того имеет ряд преимуществ перед классической компоновкой в том случае, когда работы автора находятся в «струе» актуального направления. Однако для оппонента очень важно вычлнить материал, полученный диссертантом из общего объема, что не всегда просто. Постоянная сверка литературных ссылок, особенно требующая перелистывания 200 страниц, существенно осложняет процесс восприятия диссертации. Наличие ссылок на собственные работы в начале главы значительно упростило бы данный процесс. Данное замечание становится особенно актуально в главе V, где у автора произошел сбой в нумерации ссылок и «свои» работы стали «чужими».

2) Попытки получить соединение **3** (Глава II) путем обработки гидрогексаниобата раствором щелочи не увенчались успехом и сводились к образованию карбоната натрия, очевидно за счет поглощения углекислого газа из окружающей среды. В связи с этим возникает вопрос. Не проводились ли попытки провести данную реакцию без контакта с атмосферой?

3) Координационное число иона калия, включенного в полость в кристаллической структуре **9** описано как равное 8, в то время как из рисунка 11 следует, что $KЧ=6$.

4) Координация рутениевого фрагмента к гексатанталату справедливо должна вызывать возникновение диполя, определяющего транс-присоединение второй металлоорганической группы. В тоже время считать, что этот диполь способствует формированию оксо-связанных димерных ПОМ было бы неправильно, поскольку в таком случае следовало бы ожидать преобладание цис-транс-конфигурации полианиона **13**, наличие которого автором не исключается, но и не постулируется.

5) Специфическая высокая растворимость гибридных солей в метаноле была объяснена с позиции избирательного метоксилирования и высокой диэлектрической проницаемости метанола по отношению к остальным его гомологам. Однако вторая причина кажется сомнительной, поскольку исходные соли высаживаются из водных растворов этанолом. Очевидно, что водно-спиртовая смесь, образующаяся при этом, обладает никак не меньшей диэлектрической проницаемостью, чем чистый метанол. А значит данный фактор не имеет решающего значения.

6) Автор говорит о том, что замещение ниобия на вольфрам в теллурупентаниобате протекает с большим выходом и распределением форм, отличным от реакции чистого гек-

саниобата. Следует подчеркнуть, что данные наблюдения связаны, по всей видимости с более быстрым установлением равновесия, которое не достигается в реакции с чистым полианионом. На равновесную форму конечных изомерных полианионов не должен оказывать влияние состав исходного реагента.

7) Я уверен, что автор диссертации знает о том, что g -фактор в спектрах ЭПР величина безразмерная, поэтому его измерение в магнетонах бора (стр. 160), видимо, является результатом пропавшей части текста.

8) Рассматривая механизм возникновения фотохромизма в оксалатных комплексах автор приводит схему включающую перенос электрона от оксалата на ниобий с восстановлением последнего до ниобия(IV). Затем протекает восстановление катиона виологена и возврат ниобия(V). Я считаю, что первая стадия в этом процессе совершенно необязательна. Спектр ЭПР отвечающий образованию Nb(IV) в системе обнаружен не был, а перенос электрона может проходить с обобществленной молекулярной орбитали, что не противоречит всем остальным наблюдаемым экспериментальным данным.

9) Диссертация оформлена аккуратно и содержит незначительное количество опечаток. В то же время есть несколько незначительных замечаний:

- следует избегать жаргонных формулировок, например, «советский оксид тантала» или «интерпретабельные спектры»;

- знаки «равно» в написании химических уравнений (см. стр. 93, 94) следует заменить на знаки равновесия;

- неудачное выражение «синглетный сигнал ЭПР» (стр. 210) может быть прочитан, как сигнал от синглетной частицы, которые, однако, сигналов в спектре ЭПР не демонстрируют.

Замечания к работе принципиального характера не имеют и не влияют на общую положительную оценку.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по областям исследования: 1) Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 2) Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 3) Химическая связь и строение неорганических соединений; 4) Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях; 5) Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неоргани-

ческие наноструктурированные материалы; 7) Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

Можно заключить, что диссертация **Абрамова П.А. «ПОЛИЯДЕРНЫЕ ОКСОКОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ 5 и 6 ГРУПП: СИНТЕЗ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В РАСТВОРАХ»** удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в “Положении о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденном Правительством Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а ее автор, **Абрамов Павел Александрович** заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности **02.00.01 – неорганическая химия**.

Официальный оппонент,
Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений),
профессор РАН,
Пискунов Александр Владимирович

603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
Тел.: 8 (831) 462-76-82; E-mail: pial@iomc.ras.ru

Пискунов А.В.



«24» сентября 2019 г.

Подпись А.В. Пискунова заверяю:

Ученый секретарь ИМХ РАН,
кандидат химических наук



К.Г. Шальнова