

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Абрамова Павла Александровича на тему: «Полиядерные оксокомплексы металлов 5 и 6 групп: синтез, реакционная способность и новые методы исследования в растворах», представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности:

02.00.01 – неорганическая химия

Полиоксометаллаты (ПОМ) -важный класс неорганических соединений, которые несмотря на формально несложный состав, преимущественно образованный атомами металла и оксолигандами, обладают весьма богатым структурным многообразием и целым набором полезных свойств. Именно важные физико-химические свойства полиоксометаллатов возродили интерес исследователей в последние десятилетия к этому классу соединений, в том числе, к соединениям металлов 5 и 6 групп. Тем не менее, сложность изучения данных объектов связана с их высокой лабильностью в растворах и подверженностью структурным перестройкам в зависимости даже от незначительных изменений pH, состава растворителя или катионного фона. Кроме того, низкая растворимость полиоксометаллатов в большинстве органических растворителей затрудняет выделение и разделение различных полиоксометаллатных фаз, в особенности в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа (РСА). Этим обусловлены ограниченность сведений о химии полиоксометаллатов 5 и 6 групп и актуальность их систематического исследования в том числе, сепарационными методами, основанными на разделении компонентов по заряду, размеру, плотности и т.д.

В связи с вышесказанным, не вызывает сомнения **актуальность** диссертационной работы Абрамова П.А., которая посвящена разработке методов синтеза новых полиоксометаллатов для металлов 5 (ниобия и тантала) и 6 групп (молибдена и вольфрама), изучению их состава и строения в растворе и твердом виде, а также исследованию их реакционной способности, в том числе, возможности координации гетероатомов (Ru, Rh, Ir, Pt, Au) к ПОМ.

Диссертационная работа Абрамова П.А. представляет собой масштабное комплексное исследование и изложена на 346 страницах, включая 129 рисунков и 27 таблиц. Работа состоит из введения, экспериментальной части (глава I), 7 глав, в которых

приведены основные результаты и их обсуждение (главы II-VIII), небольшого раздела, посвященного перспективам развития исследований, главы с заключениями и выводами и списка цитируемой литературы (593 наименования).

В введении автором обсуждается актуальность темы диссертационной работы, кратко, но в полной мере приводятся основные известные подходы к синтезу ПОМ 5 и 6 группы, а также перечисляются научные школы и группы, которые занимались или занимаются в настоящее время химией полиоксометаллатов. В данной главе также сформулированы цель и задачи диссертационной работы, охарактеризованы ее теоретическая и практическая значимость и личный вклад автора, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Глава I (экспериментальная часть) посвящена описанию используемого в исследовании оборудования и параметров его работы, а также детальному описанию методик синтеза всех полученных в ходе диссертационной работы соединений. Практически каждая из представленных методик содержит результаты химического анализа и основные спектральные характеристики синтезированных веществ.

Глава II посвящена обсуждению методов получения и особенностей строения гексаниобатов и гексатанталатов и их превращениях и начинается с общих замечаний о синтезе гексаметаллатов. Далее в главе обсуждаются возможные превращения гексаниобата, включая его взаимодействие с теллуровой кислотой и высокотемпературные структурные перестройки в реакциях с соединениями кремния и ванадия.

В главе III обсуждаются результаты исследования координации металлоорганических фрагментов к полиоксониобатам и полиоксотанталатам. В частности обсуждаются условия образования и строение гибридных комплексов 5 группы с такими металлоорганическими фрагментами как $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$, $\{Cr^*Rh\}^{2+}$ и $\{Cr^*Ir\}^{2+}$. Автором предложено использовать металлоорганические фрагменты в качестве маркеров для изучения поведения ПОМ в растворе и приведены примеры таких исследований.

В главе IV автор описывает метод, который заключается в комбинированном использовании высокоэффективной жидкостной хроматографии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ВЭЖХ-ИСП-АЭС). Как уже отмечалось выше, одной из главных проблем в изучении химии ПОМ является высокая лабильность комплексов в растворе, что приводит к образованию целого набора продуктов, которые трудно разделить и идентифицировать из-за близости их химических свойств и отсутствия соответствующих спектральных характеристик. Автор показывает, что ВЭЖХ-ИСП-АЭС является удобным и эффективным инструментом для разделения и характеристики отдельных компонентов полиоксометаллатных систем.

Глава V посвящена исследованию комплексов благородных металлов с ПОМ 5 и 6 группы, в которых ПОМ выступают в роли полидентатных лигандов в координационной сфере благородного металла. Приводятся результаты исследования координации гексаниобата к Pt(IV), а также впечатляющие результаты по синтезу и строению полиоксометаллатных комплексов, содержащих родий и рутений. Одним из наиболее впечатляющих результатов, представленных в данной главе, являются синтез и строение комплекса золота(III), содержащего анион $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{Au}(\text{CH}_3)_2)_2]^{5-}$.

В главе VI автором обсуждаются возможности получения и исследования строения и реакционной способности сложных систем на основе смешанных ПОМ металлов 5 и 6 групп. В частности, предложено использовать оксалатный комплекс ниобия в качестве источника ниобия вместо ранее использовавшихся соответствующих пероксокомплексов, данный метод синтеза успешно использован для получения различных ниобий-содержащих ПОМ.

Глава VII диссертационной работы Абрамова П.А. посвящена результатам исследования взаимодействия между кластерами металлов 5 и 6 групп и молекулами гамма-циклодекстрина. Автором получены различные супрамолекулярные ансамбли на основе кластеров металлов 5 и 6 групп, в том числе, на основе селеновольфрамов и гамма-циклодекстрина, которые исследованы комплексом современных физических методов, включая РСА, ЯМР и электроспрей-масспектрометрию.

В главе VIII автор обсуждает особенности поведения ПОМ 5 и 6 групп в неводных средах, а именно, приводятся результаты исследования координационной способности классических анионов типа Кеггина и Доусона по отношению к ряду переходных и постпереходных металлов (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}). Показано, что непосредственная координация к поверхности нелакунарных полиоксоанионов наблюдается только в случае свинца(II) и висмута(III).

В заключении диссертации Абрамовым П.А. обозначены перспективы развития химии ПОМ металлов 5 и 6 групп, а также перечислены основные результаты и выводы, которые достаточно полно отражают основное содержание работы. Достоверность выводов диссертации сомнений не вызывает.

Новизна полученных результатов заключается в первую очередь в развитии синтетической химии гексаниобатов и гексатанталатов. Найдены подходы к синтезу как новых гетерополисоединений, так и гексаниобатов и гексатанталатов с координированными катионными металлоорганическими фрагментами. Впервые в химии ПОМ для наблюдения за поведением таких гибридных комплексов в растворе были

применены ^1H DOSY ЯМР и капиллярный электрофорез, а также комбинированный метод анализа на основе ВЭЖХ и ИСП-АЭС.

Впервые осуществлена координация Pt(IV) к гексаниобат-аниону, охарактеризованы два полиниобата платины. Получены новые комплексы родия и рутения с ПОМ 6 группы. Впервые осуществлена прямая координация золота к ПОМ в комплексе $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}(\mu\text{-Au}(\text{CH}_3)_2)_2]^{5-}$. Показано, что комплексы $^1\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_{12}[(\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ проявляют электрокаталитическую активность в процессе окисления воды. Разработан новый метод синтеза смешанных ПОМ на основе металлов 5 и 6 групп. Изучена способность классических анионов типа Кеггина и Доусона координировать Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} в органических растворителях. Получены уникальные примеры спонтанного образования иерархически организованных наноразмерных супрамолекулярных комплексов на основе ПОМ 6 группы и кластеров 5 и 6 групп. Впервые создана трёхкомпонентная супрамолекулярная система на основе межмолекулярного распознавания на уровне индивидуальных компонентов в системах: $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-} / \gamma\text{-CD}$ и $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} / \gamma\text{-CD}$, которая реализуется в структуре комплекса $\text{K}_2\{[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@(\gamma\text{-CD})_2\}[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 32,5\text{H}_2\text{O}$.

Практическая ценность диссертационной работы Абрамова П.А. несомненна и, в первую очередь, заключается в том, что важные фундаментальные сведения и закономерности в химии ПОМ 5 и 6 групп, найденные автором, будут использованы специалистами, работающими в этой области, а также войдут в курс неорганической химии. Полиоксометаллаты на основе ниобия и тантала могут быть использованы для создания тонких плёнок соответствующих оксидов, представляющих интерес для электроники, а смешанные ПОМ на основе ниобия и вольфрама - для создания ячеек памяти, что ранее было продемонстрировано для аналогичных соединений. Хорошие перспективы практического использования имеют фотокаталитические свойства комплексов ниобия. Абрамовым П.А. показана электрокаталитическая активность комплексов $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_{12}[(\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ в процессе окисления воды. Исследование формирования супрамолекулярных комплексов типа гость-хозяин в системе октаэдрический кластер / γ -циклодекстрин привело к открытию целого класса соединений, включающего октаэдрические галогенидные и халькогенидные кластеры ниобия, тантала, молибдена, вольфрама и рения. Изучение природы специфического молекулярного распознавания в таких комплексах представляет огромный интерес с точки зрения использования в биомедицинских приложениях. В настоящее время созданию материалов на основе такого специфического межмолекулярного распознавания уделяется огромное внимание.

По диссертационной работе Абрамова П.А. имеется ряд вопросов и замечаний.

1. Во введении автор отмечает, что использование пероксокомплексов в качестве исходных соединений при синтезе гетерометаллических полиоксониобатов имеет ряд серьезных ограничений. Однако далее не уточняется, какие именно проблемы могут возникать при использовании этого метода синтеза.
2. В экспериментальной части практически все методики подробно и детально описывают все стадии синтеза и не вызывают сомнений в их воспроизводимости. Тем не менее некоторые операции, такие как «наслоение ацетона» на «верхнюю часть раствора» (с.32) или «его поверхность» (с.35) требуют особого искусства экспериментатора, которым, без сомнения, владеет автор, но которые при этом, вероятно, не так уж легко воспроизводимы другими синтетиками. Однако указанное замечание следует воспринимать как констатацию сложности химии ПОМ и наличия профессионализма высокого уровня у соискателя.
3. На странице 64 приводится значение ХС для сигнала ЯМР ^{125}Te для ортотеллуровой кислоты (713 м.д.). Вместе с тем, более точным является значение 707 м.д., что важно, когда при высоких значениях рН теллуровая кислота переходит в биядерный теллулат-анион с химсдвигом 710 м.д., сигнал ЯМР ^{125}Te которого находится в области слабого поля по отношению к таковому для исходной теллуровой кислоты.
4. Одним из важных достижений диссертационной работы Абрамова П.А. является успешная адаптация и применение комбинированного метода высокоэффективной жидкостной хроматографии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для изучения химии ПОМ 5 и 6 групп. Вместе с тем, в диссертации остается нераскрытым вопрос о возможности разделения и идентификации родственных ионов, отличающихся лишь на единицу (или две) заряда и на один (или два) протон(а) в составе.
5. Одним из методов, которые автор использует для изучения супрамолекулярных ансамблей на основе гамма-циклодекстрина и полиоксометаллатов, является электроспрей масс-спектрометрия. Однако в тексте и рисунках диссертации (например, на с.254) и в соответствующих публикациях не приводится и не обсуждается изотопный профиль (isotopic pattern) конкретных сигналов и его соответствие расчетному. Обычно такое соответствие является одним из важных критериев достоверности при отнесении сигналов в электроспрей масс-спектрах. Непонятно также, каково разрешение в полученных спектрах, и позволяет ли оно

определить величину заряда соответствующих частиц. Более информативным методом при определении состава таких сложных анионов, как гетерометаллические полиоксометаллаты и их супрамолекулярные ансамбли с гамма-циклодекстрином, является тандемная (MS-MS) электроспрей масс-спектрометрия, когда в ловушке изолируется конкретный ион и изучается его последовательная деградация. Однако в диссертационной работе нет сведений об использовании данного метода.

6. Хотелось бы узнать мнение автора о наличии общих черт и, наоборот, основных различий в химии ПОМ металлов 5 и 6 групп и отдельных металлов. Возможно ли вообще сформулировать такие обобщения на основании огромного массива экспериментальных данных, полученных в данной диссертационной работе? Какие из направлений в химии ПОМ металлов 5 и 6 групп представляются наиболее перспективными?

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы, которые основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Основное содержание диссертации изложено в 32 статьях в международных научных журналах (в том числе в таких журналах, как JACS, Chem. Commun., Inorg. Chem. и т.д.) и 21 тезисах конференций. Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение следующих научных задач:

- демонстрация общих закономерностей и 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, капиллярного электрофореза;

имеющих существенное значение для развития химии ПОМ и в особенности химии ПОМ 5 группы.

Диссертация Абрамова Павла Александровича соответствует специальности 02.00.01 – неорганическая химия, по объему проведенных исследований, их научной новизне и практической значимости отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»).

Диссертация является научно-квалификационной работой высокого уровня, в которой на основании выполненных автором исследований изучены новые объекты, разработаны новые теоретические положения и предложены новые методы исследования, что по совокупности можно квалифицировать как новое крупное научное достижение.

Диссертант заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент

д.х.н. Приходченко Петр Валерьевич,

Зав. лаб. пероксидных соединений и материалов на их основе

ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

119991, Москва, Ленинский просп., 31

П. В. Приходченко

