

## 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

Полиоксометаллаты (ПОМ) отличаются необычайным разнообразием структурных типов и свойств. За последние годы для ПОМ было обнаружено множество необычных и многообещающих свойств. Каталитическая активность, противоопухолевая и противовирусная активность, молекулярный магнетизм – все это определяет к полиоксометаллатам как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Помимо этого, химия ПОМ служит базой для развития многих фундаментально важных концепций, в частности, представлений о самосборке полиядерных соединений, в т.ч. наноразмерных, обладающих сложной структурой, что является одним из направлений развития современной химии и материаловедения. Одним из общих свойств многих полиоксометаллатов является способность выступать в роли полидентатных лигандов, координируя гетероатомы, в роли которых могут выступать практически все элементы периодической системы -s, p-, d-и f-элементы. Среди них можно выделить группу комплексов с благородными металлами, которые привлекают особенный интерес исследователей в первую очередь благодаря их каталитической активности: сочетание «ПОМ–благородный металл» зачастую демонстрирует синергетический эффект, делая их высокоэффективными катализаторами широкого спектра реакций.

Очевидно, что большинство практических приложений полиоксометаллатов основано на свойствах этих соединений в растворах, где структуры этих соединений характеризуются весьма высокой лабильностью. Так, высокая плотность заряда может приводить к протонированию ПОМ и их ассоциации в растворе с последующей

перестройкой остова ПОМ. Именно поэтому изучение строения полиоксометаллатных комплексов только в твердом теле без соответствующей идентификации структуры в растворе в значительной степени снижает релевантность получаемых структурных данных.

Исходя из этого, работа Абрамова П.А., цели которой заключались в разработке методов синтеза новых полиоксометаллатов для металлов 5-ой (ниобия и тантала) и 6-ой групп (молибдена и вольфрама), в изучении координации гетероатомов (Ru, Rh, Ir, Pt, Au) к ПОМ, их реакционной способности и физико-химических свойств, а также в анализе поведения ПОМ в растворах, является **перспективным и актуальным** исследованием, способствующим разработке подходов к дизайну материалов с заданными свойствами.

Рецензируемая диссертация состоит из введения, экспериментальной части, обсуждения результатов (7 глав), заключения (перспектив развития), выводов и списка литературы. Работа изложена на 256 страницах, содержит 35 таблиц и 114 рисунков. Список литературы включает 593 источника.

Во введении автором очень удачно обоснована актуальность работы (52 источника литературы). Данный раздел можно, также рассматривать, и как мини-обзор, который в свою очередь, иллюстрирует степень разработанности темы. Также во введении автор сформулировал цель работы, научную новизну, описал методологию работы, сформулировал теоретическую и практическую значимость, привел положения, выносимые на защиту, данные об апробации результатов, информация про публикации по теме диссертации, указал свой вклад в работу и описал структуру и объем диссертации.

В *экспериментальной части* приведены данные о методах синтеза полиоксокомплексов на основе ниобия, тантала, вольфрама, данные о физико-химических методах исследования свойств полученных соединений и их поведения в растворах.

В следующих частях диссертации проводится обобщение, анализ и **обсуждение результатов** по синтезу и свойствам полученных комплексов.

Изучение результатов, представленных в данной работе, позволяет заключить, что

автор продемонстрировал высокую квалификацию в области неорганической, координационной, а также физической химии, глубокое понимание текущего состояния исследований по выбранной теме и умелое применение современных экспериментальных и теоретических методов исследования.

В результате проведенных автором исследований Павлом Александровичем Абрамовым:

- изучена трансформация гексаниобатов в водных растворах при высоких температурах, получены данные о строении и поведении в растворе полученных комплексов;
- получены данные по синтезу гибридных полиоксониобатов и полиоксотанталатов, основанные на координации металлоорганических фрагментов к полианионам; данные об их строении и поведении в растворе;
- предложены методы синтеза комплексов ПОМ с благородными металлами, данные об их строении и поведении в растворе;
- получены данные о поведении ПОМ в растворе, полученные с помощью комбинации ВЭЖХ и ИСП-АЭС; данные о протекании реакций замещения ниобия в растворах гексаниобатов;
- разработан новый метод синтеза смешанных W/Nb ПОМ, основанный на использовании оксалатных комплексов ниобия, изучено строение и поведение в растворе полученных комплексов;
- исследована реакционная способность нелакунарных полиоксоанионов типа Кеггина и Доусона по отношению к координации переходных и постпереходных металлов;
- разработаны новые приемы контроля реакций самосборки ПОМ, основанные на изменении рН среды и вариациях топологии строительных блоков, данные об использовании октаэдрических кластеров для направленной сборки супрамолекулярных систем, информация о строении и поведении в растворе полученных комплексов.

Диссертационная работа имеет логическое изложение материала и написана на удивление живым и необычно образным для российской научной школы языком.

*Достоверность* полученных результатов подтверждается применением широкого набора современных методов, включающих РСА, рентгенофазовый (РФА) и элементный анализ (CHN, EDS, ICP-AES), термогравиметрический анализ (ТГА), ИК-спектроскопию, спектроскопию ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{183}\text{W}$ ,  $^1\text{H}$  DOSY ЯМР, ЯМР в твёрдой фазе, капиллярный электрофорез (КЭ), масс-спектрометрию с ионизацией распылением в электрическом поле (ESI-MS). Электрохимические свойства изучались с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА). Для решения ряда задач применялась квантовая химия.

Основное содержание диссертационного исследования отражено в 32 статьях в отечественных и зарубежных изданиях, включающих в том числе такие высоко рейтинговые журналы, как Chem. Commun., Dalton. Trans., Inorg. Chem. J. Am. Chem. Soc. Автореферат и публикации **полностью отражают** содержание диссертации.

В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Абрамов П.А., можно ответственно заявить, что **цель** работы, сформулированная в постановочной части, автором **достигнута**, а сопутствующие ей **задачи выполнены**. Представленные в работе **научные положения, выводы и рекомендации** являются обоснованными и базируются на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе.

**Практическая значимость работы** определяется разработанным способом получения смешанных W/Nb комплексов, который может быть использован для синтеза широкого круга таких соединений; обнаруженной электрокаталитической активностью 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; большим набором структурной уникальной структурной информации, которая депонирована в базы структурных данных (CCDC и ICSD) и доступна для научной общественности.

Хотелось бы отметить, что объекты, которые диссертант исследовал в своей

работе, крайне сложны и «неприятны» для монокристалльного рентгенодифракционного исследования. И, хотя можно считать, что в целом он блестяще справился с задачей их описания в кристаллической форме, при тщательном анализе работы появилось некоторое количество вопросов и замечаний, которые, надеюсь, станут основой плодотворной дискуссии.

1) Фактически во всех структурах, изученных в работе, наблюдается разупорядочение. В качестве индикатора наличия разупорядочения автор указывает, что проводился анализ тепловых параметров. Хотелось бы отметить, что для специалиста в области кристаллохимии все-таки правильнее использовать термин «параметры атомных смещений». Более того, непонятно, в чем заключается данный анализ. Какие параметры атомных смещений он анализировал - изотропные или анизотропные? Хотелось бы понять, автор изучал форму эллипсоидов и сравнивал их размеры с соседними или использовал детальный анализ среднеквадратичных амплитуд смещений, тест Хиршфельда и т.д. ?

Отдавая себе отчет, что величины заселенностей и параметры атомных смещений коррелируют, диссертанту было бы уместно детально описать в экспериментальной части общую методику уточнения разупорядоченности. Отметить, какие ограничения использовались для позиционных параметров и параметров атомных смещений. Эти вопросы возникают в том числе потому, что в большинстве структур для частично заселенных позиций величины заселённости имеют на удивление «круглые» значения, что никогда не наблюдается при реальном уточнении величин, но характерно при подборе (подгонке) параметров. Можно было бы сказать, что данные частные особенности не заслуживают внимания, но, учитывая какое место в работе занимает обсуждение этих частных случаев, хотелось бы иметь в своем распоряжении ответы на указанные вопросы.

2) В частности, в продолжение замечания 1, можно отметить структуру  $[\{Cr^*Rh\}_2TeNb_5O_{19}]^{3-}$ , в которой диссертант обнаружил суперпозицию Te и Nd для двух позиций с соотношением 0.1:0.9 и 0.4:0.6. Представляет интерес, изучали ли авторы,

насколько общее соотношение Te и Nd в молекуле, а также соотношение в каждой из позиций воспроизводимо в других монокристаллах?

3) Проблема разупорядочения настолько волнует автора, что он даже решил «разработать» подход для борьбы с ней «5.2.2. Блокировка разупорядочения позиций гетерометалла ( $Rh^{3+}$ ) в анионе Кеггина, вызванная вынужденной ориентацией анионов в гибридной структуре на основе ацетата родия». Это очень странная идея, поскольку «блокировка» разупорядоченности, т.е. направленный дизайн упорядоченных структур, является крайне необычной и мало востребованной в инженерии кристаллов проблемой. Если автор задумается, то он поймет, что для большинства свойств материалов (например проводимости) разупорядоченность и другие дефекты могут быть скорее плюсом, чем недостатком. Однако понятно, что интерес диссертанта скорее в получении надёжных и точных данных, но именно для этих целей выбранная им структура крайне неудачна. Анализ данных (cif и fcf в приложения к статье) показывает, что обсуждаемый в данном разделе комплекс представляет собой просто «ужасную» по качеству структуру, в которой автору удалось провести анизотропное уточнение атома родия только при помощи ограничений на соотношение параметров атомных смещений. При этом более легкие атомы были уточнены только в изотропном приближении. Более того, утверждение, что для того, чтобы получить упорядоченную структуру, необходимо, чтобы молекула образовывала прочные взаимодействия, является все-таки тривиальным.

4) Автор часто сетует, что полученные экспериментальные данные были плохого качества с высокими значениями остаточной электронной плотности и даже проблемами локализации противоионов. С другой стороны, он показывает, что в ряде случаев ситуацию улучшает использование синхротронного излучения. В этом случае возникает закономерный вопрос, если есть задача получения точных данных, то почему автор не использовал возможности синхротронного излучения (конечно, не Курчатовского института, а более современного) и не проводил исследования на длинах волн, при которых поглощение рентгеновского излучения существенно ниже?

Мне кажется, что в работе, автор излишне увлекается обсуждением «своих страданий» при уточнении структур. В качестве примера можно привести структуру, описываемую в разделе 6.6. *Модификация макроциклического аниона [P8W48O184]40- с помощью {NbO}3+ групп.* В этом разделе автор за пределами подробно объясняет, почему получение модели было сложной задачей, хотя все эти детали было уместно переносить в экспериментальную часть. А если уж их обсуждать, то используя более строгое описание: не путая кратности позиций с их заселенностью и не сообщая, что «*При уточнении структуры появляется дополнительная электронная плотность (3,5 e) в пентагональных позициях между единицами {P2W12}*». В последнем случае автор, наверное, все-таки имел в виду, что при уточнении остаточная электронная плотность остается неучтенной, а не появляется.

Еще менее понятным является описание неправильного уточнения структуры {Ta6@2CD·POM} с приведенным рисунком 117а, которое удалось исправить при выборе правильных параметров ячейки и использовании СИ. Данный правильный результат, как и, например, напрашивающийся вывод, что для успешного эксперимента необходимо иметь кристалл, дифрактометр и рентгеновское излучение, важен в случае подготовки методических рекомендаций студентам, а не в диссертации.

б) Также мне бы хотелось сделать ряд комментариев, касающихся описания супрамолекулярной структуры. Так, ни в одной из структур комплексов, включающих Cr\*М фрагмент, в реальности нет стекинг-взаимодействий. Вообще, для пентаметилциклопентаденильного кольца крайне сложно предположить наличие стекинг-взаимодействия. Гораздо более вероятным представляется наличие в этих структурах C-H...π взаимодействия.

Также хотелось бы отметить, что автор путает нецентросимметричные пространственные группы и хиральные. Так, утверждение «*кристаллическая упаковка (bруH2)(bруH)[NbO(C2O4)3]·2H2O является хиральной из-за образования хиральных цепочек, содержащих как бруH+ катионы, так и анионы, связанные через водородные*

*связи»* абсолютно неверно. Данное соединение кристаллизуется в нецентросимметричной группе  $Rca2_1$ , которая, из-за наличия плоскостей скользящего отражения, относится к рацемическим.

**Вышеперечисленные замечания не касаются основной сути работы, не влияют на содержание выводов, сделанных на основании полученных соискателем данных, не ставят под сомнение новизну и практическую значимость полученных результатов.**

Изложенный материал и полученные результаты диссертационного исследования соответствуют формуле специальности 02.00.01 – неорганическая химия и областям исследования (п. 1 Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; п. 5 Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы; п. 7. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные).

В целом диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой решен ряд важных задач неорганической химии. В частности, **диссертантом разработаны новые синтетические подходы в химии полиоксометаллатов 5 и 6 групп, а для полученных соединений детально изучено строение в конденсированных фазах.** Важно, что диссертантом предложены и апробированы аналитические методы, ранее не применявшиеся для изучения строения полиоксометаллатов в растворе. Данную диссертационную работу можно классифицировать как научное достижение в области неорганической химии с высоким практическим потенциалом.

Считаю, что диссертационная работа **Абрамова П.А. «Полиядерные оксокомплексы металлов 5 и 6 групп: синтез, реакционная способность и новые методы исследования в растворах»**, по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне, достоверности результатов и практической значимости



полностью соответствует всем требованиям, установленным пунктами 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650, а ее автор, Абрамов Павел Александрович, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

**Официальный оппонент:**

доктор химических наук,  
профессор кафедры физической химии  
Химического факультета МГУ, профессор РАН

Лысенко Константин Александрович



Подпись Лысенко К.А. удостоверяю:

и.о. декана Химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова,  
член-корреспондент РАН, профессор  
Калмыков Степан Николаевич



Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация,

г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
Химический факультет

Телефон: +7-495-939-5434

Адрес электронной почты: kostya@ineos.ac.ru

«\_\_26\_\_» сентября 2019 г.