

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии имени А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, МИНОБРНАУКИ России
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Абрамова Павла Александровича**
НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 16 октября 2019 года № 18

О присуждении *Абрамову Павлу Александровичу*, гражданину Российской Федерации учёной степени доктора химических наук.

Диссертация *«Полиядерные оксокомплексы металлов 5 и 6 групп: синтез, реакционная способность и новые методы исследования в растворах»* в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 17 апреля 2019 г., протокол № 10 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012г. № 105/нк).

Соискатель Абрамов Павел Александрович, 1985 года рождения, на момент защиты диссертации является старшим научным сотрудником лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН. В 2010 г. защитил кандидатскую диссертацию «Новые подходы к синтезу халькогенидных комплексов металлов 6-9 групп» по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) в диссертационном совете Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории синтеза комплексных соединений в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

- *Приходченко Пётр Валерьевич*, гражданин России, доктор химических наук, заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва;
 - *Пискунов Александр Владимирович*, гражданин России, доктор химических наук, профессор РАН, заместитель директора ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород;
 - *Лысенко Константин Александрович*, гражданин России, доктор химических наук, профессор РАН, профессор кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова», г. Москва;
- дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», г. Новосибирск, в своём **положительном заключении**, утверждённом директором, академиком РАН Бухтияровым Валерием Ивановичем и подписанном д.х.н. ведущим научным сотрудником группы гетерогенных катали-

заторов селективного жидкофазного окисления Холдеевой Оксаной Анатольевной, указала, что: «...диссертация Абрамова Павла Александровича 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 в современной неорганической химии и материаловедении. 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»). Диссертант заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия».

Доклад П.А. Абрамова по теме диссертации заслушан на общеинститутском семинаре ИК СО РАН 24 мая 2019г., протокол заседания № 6 от 24 мая 2019г.

По теме диссертации соискатель имеет 32 работы, опубликованные в рецензируемых научных журналах, из них 6 – в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 26 – в зарубежных рецензируемых журналах; все публикации входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных работ составляет 212 стр. (13,3 печ. л.), 21 работа опубликована в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов; публикаций в электронных научных изданиях – нет.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Moussawi M.A., Leclerc-Laronze N., Floquet S., Abramov P.A., Sokolov M.N., Cordier S., Ponchel A., Monflier E., Bricout H., Landy D., Cadot E. Polyoxometalate, Cationic Cluster, and γ -Cyclodextrin: From Primary Interactions to Supramolecular Hybrid Materials // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139, No 36. – P. 12793-12803.

2. Abramov P.A., Sokolov M.N., Floquet S., Haouas M., Taulelle F., Cadot E., Peryshkina E.V., Virovets A.V., Vicent C., Kompankov N.B., Fedin V.P. Coordination-Induced Condensation of $[Ta_6O_{19}]^{8-}$: Synthesis and Structure of $\{[(C_6H_6)Ru]_2Ta_6O_{19}\}^{4+}$ and $\{[(C_6H_6)RuTa_6O_{18}]_2(\mu-O)\}^{10-}$ // Inorg. Chem. – 2014. – V. 53, No 24. – P. 12791-12798.

3. Abramov P.A., Sokolov M.N., Virovets A.V., Floquet S., Haouas M., Taulelle F., Cadot E., Vicent C., Fedin V.P. Grafting $\{Cp^*Rh\}^{2+}$ on the Surface of Nb and Ta Lindqvist-Type POM // Dalton Trans. – 2015. – V. 44, No 5. – P. 2234-2239.

4. Abramov P.A., Vicent C., Kompankov N.B., Gushchin A.L., Sokolov M.N. Platinum Polyoxoniobates // Chem. Commun. – 2015. – V. 51, No 19. – P. 4021-4023.

5. Abramov P.A., Zemerova T.P., Moroz N.K., Kompankov N.B., Zhdanov A.A., Tsygankova A.R., Vicent C., Sokolov M.N. Synthesis and Characterization of $[(OH)TeNb_5O_{18}]^{6-}$ in Water Solution, Comparison with $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ // Inorg. Chem. – 2016. – V. 55, No 4. – P. 1381-1389.

6. Abramov P.A., Davletgildeeva A.T., Moroz N.K., Kompankov N.B., Santiago-Schübel B., Sokolov M. N. Cation-Dependent Self-Assembly of Vanadium Polyoxoniobates // Inorg. Chem. – 2016. – V. 55, No 24. – P. 12807-12814.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 6 отзывов. Все отзывы положительные, 1 – с замечаниями, 1 – с пожеланием, 4 – без замечаний. Отзывы поступили от: *д.х.н., доцента Мустафиной А. Р.*, заведующей лабораторией физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН» (г. Казань); *д.х.н. Перекалина Д.С.*, заведующего лабораторией 133 ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (г. Москва); *д.х.н., профессора Сидорова А.А.*, г.н.с. лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (г. Москва); *д.х.н., доцента Сулова Д.С.*, профессора кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», директора НИИ Нефте- и углехимического синтеза ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» (г. Иркутск); *д.х.н., профессора РАН Вацадзе С.З.*, профессора кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва); *д.х.н. Плюснина В.Ф.*, заведующего лабораторией фотохимии ФГБУН Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН (г. Новосибирск).

Замечания к автореферату имеют уточняющий и рекомендательный характер. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа П.А. Абрамова **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к докторским диссертациям, а её автор, П.А. Абрамов, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и ведущей организации в области синтеза и исследования физико-химических свойств неорганических и координационных соединений и материалов на их основе. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- *развиты* новые синтетические подходы в химии гексаниобатов и гексатанталатов; *предложены* методы синтеза новых комплексов полиоксометаллатов с благородными металлами; *найден* примеры спонтанного образования иерархически организованных наноразмерных комплексов на основе ПОМ;
- *установлена* способность гексаниобата $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ к структурным трансформациям в присутствии теллуриатов, силикатов и ванадатов;
- *реализована* координация катионных металлоорганических фрагментов $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ и $\{\text{Cr}^*\text{M}\}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) к гексаниобатам и гексатанталатам. Продемонстрирована способность додеканиобатных гетерополианионов со структурой типа Кеггина выступать в качестве лигандов. Впервые в химии ПОМ для наблюдения за поведением комплексов в растворе использованы ^1H DOSY ЯМР и капиллярный электрофорез. Обнаружена и

исследована обратимая димеризация гексаметаллатов, индуцированная координацией металлоорганических фрагментов;

– *применён* метод анализа сложных смесей ПОМ как в кислых, так и в щелочных средах на основе комбинации двух методов – ВЭЖХ и ИСП-АЭС. Проанализировано поведение в водных растворах смешанных ПОМ 5 и 6 групп и комплексов ПОМ с благородными металлами. Установлена последовательность замещения атомов ниобия на атомы вольфрама при взаимодействии гексаниобата и теллурупентаниобата с вольфрамовой кислотой. Доказано существование фосфор-центрированных ниобомолибдатов;

– *впервые* охарактеризованы полиниобаты платины(IV). Найдены условия включения $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^{3+}$ и $\{\text{Rh}_4\text{O}_2\}^{8+}$ в структуру ПОМ. Впервые осуществлена координация золота к ПОМ в виде аниона $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{цис-Au}(\text{CH}_3)_2)_2]^{5-}$. Показано, что комплексы $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_{12}[(\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ проявляют электрокаталитическую активность в процессе окисления воды;

– *установлена* сложная динамика образования и эволюции смешанных ПОМ, которая приводит к трилакунарным фрагментам $[\text{SeW}_{9-x}\text{V}_x\text{O}_{33}]^{n-}$ с высоким содержанием ванадия ($x > 5$) в системе $\text{WO}_4^{2-} / \text{VO}_3^{2-} / \text{SeO}_3^{2-}$;

– оксалатный комплекс $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *предложен* в качестве удобного источника ниобия для синтеза смешанных ПОМ. Исследованы его реакции с лакунарными ПОМ. Разработаны методы синтеза ниобийзамещённых анионов типа Кеггина $[\text{XW}_{11}\text{NbO}_{40}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{Ge}, \text{V}$);

– *получены* уникальные примеры спонтанного образования иерархически организованных наноразмерных супрамолекулярных комплексов на основе ПОМ 6 группы, кластеров 5 и 6 групп и молекул γ -циклодекстрина. Исследование формирования супрамолекулярных комплексов типа гость-хозяин в системе октаэдрический кластер / γ -циклодекстрин позволило открыть новый класс соединений такого типа для октаэдрических кластеров;

– *изучены* координационные способности классических анионов типа Кеггина и Доусона по отношению к ряду переходных и постпереходных металлов: а) в случае ионов Pb^{2+} и Bi^{3+} , показано образование как координационных полимеров, так и островных структур; б) различие в заряде аниона обуславливает заметное различие в координации Bi^{3+} к $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ и $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$; в) продемонстрирована прямая координация Pb^{2+} к аниону $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$; г) ионы 3d-металлов (Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) более склонны к взаимодействию с растворителями, чем с ПОМ, что приводит к образованию двойных комплексных солей с $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– *получена* новая фундаментальная информация о методах синтеза, реакционной способности, кристаллической структуре, электрохимических свойствах, а также о поведении в растворе ПОМ 5 и 6 групп на примере около сотни новых комплексов;

– *разработан* способ получения ПОМ со смешанными ниобатными и вольфраматными аддендами, который может быть распространён на широкий круг таких соединений;

– *показана* применимость сепарационных методов (КЭ, ВЭЖХ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС) для изучения поведения ПОМ в растворах;

– *создана* уникальная трёхкомпонентная супрамолекулярная система на основе межмолекулярного распознавания на уровне индивидуальных компонентов различной природы: кластерный комплекс – ПОМ – циклодекстрин.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

– *разработаны* подходы к созданию новых типов комплексов ниобия и тантала, которые представляют интерес для основного (разрушение боевых отравляющих веществ, реакция Кнёвенагеля, гидролиз биомассы и т.д.) и окислительного (окисление органических субстратов пероксидом водорода) катализа, фотокаталитических приложений, создания тонких плёнок оксидов;

– *найденны* методы синтеза новых типов замещённых гетерополивольфрамов, представляющих интерес для электроники (создание конденсаторов, ячеек памяти), фото- и электрокаталитических приложений;

– *продемонстрирована* 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.

– *показано* специфическое молекулярное распознавание в комплексах кластерный комплекс – ПОМ – циклодекстрин, представляющее большой интерес для биомедицинских приложений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

– *в работе использовались* современные физико-химические методы установления состава, строения и физико-химических свойств координационных соединений на основе полиоксометаллатов, включая такие методы, как рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, элементный анализ (CHN, EDS, ICP-AES), ЯМР-спектроскопия (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{51}V , ^{77}Se , ^{125}Te , ^{183}W , ^1H DOSY ЯМР, ЯМР в твёрдой фазе), масс-спектрометрия с ионизацией распылением в электрическом поле (ESI-MS), ИК- и КР-спектроскопия. Электрохимические свойства изучались с помощью циклической вольтамперометрии. Полученные различными методами данные согласуются между собой, формируя непротиворечивую картину строения и свойств изучаемого класса координационных соединений;

– *воспроизводимые результаты получены* на большом количестве образцов и не противоречат общепринятым закономерностям строения и реакционной способности координационных соединений;

– *проведена* апробация работы на научных конференциях различного уровня, включая специализированные международные; результаты работы перед публикацией успешно прошли рецензирование в тематических научных журналах.

Личный вклад соискателя состоит в том, что: цель и задачи работы, а также пути их решения определялись автором; в некоторых случаях с учётом советов профессора РАН М.Н. Соколова (ИНХ СО РАН) и профессора Э. Кадо (Университет Версаля, Франция). Автору принадлежит решающая роль в разработке экспериментальных подходов, интерпретации, обобщении результатов и написании статей. Значительная часть экспериментов по синтезу ПОМ, а также практически все исследования методом РСА проведены лично автором или под его непосредственным руководством. Подготовка,

написание и публикация большинства статей по теме диссертации выполнялось автором при участии соавторов.

Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании *16 октября 2019 г., протокол №18*, пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой получена новая фундаментальная информация о методах синтеза, реакционной способности, кристаллической структуре, электрохимических свойствах, а также о поведении в растворе ПОМ 5 и 6 групп на примере около сотни новых комплексов. Данное исследование можно квалифицировать как научное достижение, имеющее существенное значение для разработки новых материалов и вносящее вклад в современную неорганическую химию; принято решение присудить *Абрамову Павлу Александровичу* ученую степень доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 28 (двадцати восьми) человек, из них 7 (семь) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 27 (двадцать семь), против присуждения учёной степени – 1 (один), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Зам.председателя диссертационного совета
д.х.н., профессор

Коренев Сергей Васильевич

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н.

Надолинный Владимир Акимович

16.10.2019 г.

