

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института Физической Химии
и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

А.К. Буряк



“25” августа 2022 г.

Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу **Кузнецовой Анны Андреевны** «**Новые аспекты химии полиоксометаллатов, содержащих рутений: синтез, характеристика и реакционная способность**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Поиск подходов к получению гибридных полиоксометаллатов (ПОМ), содержащих благородные металлы в своей структуре, изучение механизмов их образования, а также исследование поведения в растворах и физико-химических свойств, являются важными задачами современной неорганической химии с целью создания на основе данных соединений новых высокоэффективных катализаторов различных реакций и наноразмерных материалов заданного состава и строения с прогнозируемыми характеристиками.

Диссертационная работа Кузнецовой Анны Андреевны посвящена развитию фундаментальных представлений о процессах образования и структурных особенностях комплексов полиоксометаллатов различного строения, содержащих рутений, а также характеристике полученных соединений с привлечением различных физико-химических методов и изучению их реакционной способности и электрохимических свойств.

Несмотря на очевидную необходимость и большой потенциал исследования комплексов ПОМ с благородными металлами, в частности с рутением, для возможности их дальнейшего применения в катализе различных окислительно-восстановительных реакций, сведения о синтезе и исследовании таких систем ограничены. Таким образом, диссертационная работа Кузнецовой А.А. безусловно актуальна.

Научная новизна данного исследования характеризуется следующими основными моментами: автором разработаны методики получения и впервые синтезированы 18 новых рутенийсодержащих полиоксометаллатов, а также исследованы их электрохимические свойства. В результате проведенных экспериментов автором впервые показана возможность

направленного получения комплекса $[\{(C_6H_6)Ru\}_5VNb_{12}O_{40}]^{5-}$ из смеси комплексов, содержащих три и четыре металлоорганических лигандов $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$, за счет перераспределения рутенийсодержащих фрагментов в процессе колоночной хроматографии. Автором впервые получен комплекс состава $[\{(C_6H_6)Ru\}_2WO_{28}(OH)_2]^{6-}$, перекристаллизация которого при разных pH приводит к образованию солей с различным соотношением катионов Na^+/H^+ . Кроме того, выявлены оптимальные условия для формирования данных комплексов и на примере комплекса $Na_6[\{(C_6H_6)Ru\}_2WO_{28}(OH)_2] \cdot 16H_2O$ продемонстрирована его каталитическая активность в процессе окисления метанола. Автором также исследованы процессы функционализации лиганда координационной сферы рутения в ПОМ различного состава.

Структура диссертационной работы является общепринятой и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложений. Работа изложена на 141 странице печатного текста, содержит 72 рисунка и 2 таблицы.

Во введении автором обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи проведенного исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая ценность работы, а также методология и методы исследования. Также приведены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, достоверность полученных результатов и выводов, связь темы диссертации с плановыми исследованиями, сведения о публикациях и апробации работы на конференциях различного уровня.

Глава «Обзор литературы» охватывает материал по восьмидесяти источникам, содержащим сведения о рутенийсодержащих полиоксокомплексах металлов 5 и 6 групп, и состоит из четырех взаимодополняющих частей: полиоксовольфраматы; полиоксомолибдаты; полиоксотанталаты, полиоксониобаты и полиоксованадаты и смешанно-металлические полиоксоанионы. Все части обзора литературы хорошо увязаны с собственными научными изысканиями диссертанта. В первой части обзора подробно представлены подходы к получению моно-, би- и три-рутений-замещенных полиоксовольфраматов различного строения как наиболее широкого ряда известных структур, описаны их структурные особенности и результаты исследований физико-химических характеристик комплексов. Кроме того, приведены данные об эффективном использовании данных соединений в различных каталитических реакциях. Особое внимание в данной части литературного обзора уделено работам, посвященным химии рутенийсодержащих полиоксовольфраматов с металлоорганическими фрагментами, представляющими интерес не только с точки зрения применения в катализе, но в качестве активных биологических систем. В следующей части обзора собрана информация о менее

распространенных рутенийсодержащих полиоксомолибдатах и их каталитических свойствах. Анализируя литературные данные, для некоторых комплексов автор приводит результаты сравнения зависимости каталитической активности соединений от природы лиганда, координированного рутением, природы металла в ядре полиоксоаниона и растворителя. Особенностью получения редких комплексов полиоксоперибатов и танталатов с рутением является образование структур типа Линдквиста, информация о которых представлена в предпоследней главе литературного обзора наряду с данными физико-химических методов их исследования. В последней части литературного обзора рассмотрены немногочисленные полиоксованадаты, содержащие рутений, интересной характеристикой которых является способность атомов ванадия менять степень окисления, что представляет интерес со стороны изучения их окислительно-восстановительных свойств. Кроме того, в заключении литературного обзора представлена информация о подходах к получению рутенийсодержащих смешанно-металлических полиоксоанионах, их структуре, электрохимических и каталитических свойствах.

Следует отметить глубину проработки Кузнецовой А.А. имеющейся в настоящее время используемой литературы, которая может быть опубликована автором в виде самостоятельного обзора по данному классу соединений. Обзор написан хорошим языком, материал логично систематизирован, сложные формулы аккуратно исполнены, приведены наглядные рисунки и схемы. Таким образом, проведенный автором анализ литературы в полной мере охватывает всю имеющуюся к настоящему моменту информацию о методах получения рутенийсодержащих полиоксометаллатах и перспективах их практического применения и дополнительно подтверждает актуальность тематики диссертационной работы.

В главе «Экспериментальная часть» приведены данные об используемых реагентах и растворителях, способах синтеза используемых комплексов рутения и исходных полиоксометаллатов. Для подтверждения полученных результатов автором использовались современные физико-химические методы анализа, такие как рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, ЯМР, ИК и КР-спектроскопии, масс-спектрометрия, термогравиметрический и элементный анализ и др.

Глава «Обсуждение результатов» изложена на 39 страницах и состоит из 3 разделов.

Первый раздел посвящен исследованию ПОМ, образующихся в процессе перегруппировки известных полиоксоанионных предшественников (анионов Турне $[XW_9O_{33}]^{9-}$ ($X = As(III), Sb(III)$) при взаимодействии их с комплексами рутения. Автором впервые получены два монозамещенных лакунарных производных с различным составом катионов $(Me_2NH_2)_{10}[SbW_{17}Ru(NO)]O_{59} \cdot 11H_2O$ и $Cs_6KNa_3[SbW_{17}Ru(NO)]O_{59} \cdot 12H_2O$ и

определены структурные изомеры данных комплексов. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии совместно с атомно-эмиссионной спектроскопией успешно использован автором для более подробного изучения процессов формирования данных комплексов в растворе и характеристики промежуточных продуктов реакции. Кроме того, несомненным успехом работы автора является оптимизация условий выделения комплексов в индивидуальном виде путем кристаллизации их в присутствии других катионов. Данный подход позволил автору значительно увеличить выход и чистоту целевых соединений, а также избежать дополнительных стадий очистки. Для изучения электрохимических свойств и стабильности полученных комплексов в органических растворителях автором были получены соответствующие тетрабутиламмонийные соли ПОМ и на примере комплекса (2) показана эффективность хроматографического разделения образующейся изомерной смеси продуктов.

На примере полиоксоаниона $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{CO}_3)_2]^{13-}$ автором изучена возможность получения ПОМ, содержащих в своем составе металлоорганические фрагменты $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$. Необычным и интересным фактом является несимметричное строение продукта реакции - комплекса (6), который содержит четыре металлоорганических фрагмента, три из которых координируются к треугольным граням аниона, а четвертая связывается с прямоугольной гранью.

Несомненным украшением работы является обнаружение воспроизводимого процесса превращения смеси комплексов с 3 и 4 металлоорганическими фрагментами в продукт, содержащий 5 координированных металлосгрупп, при проведении хроматографической очистки реакционной смеси. Автором предложен возможный механизм перестройки структуры исходных комплексов в конечный ПОМ, строение которого подтверждалась данными ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Второй раздел главы посвящен оптимизации условий получения кристаллов рутенийсодержащего оксокомплекса с координированными металлоорганическими фрагментами (9), изучению его в растворах методом ЯМР-спектроскопии. Автором установлена зависимость состава получаемых продуктов от pH среды и проведена их характеристика методом рентгеноструктурного анализа и определены особенности кристаллической структуры каждой соли. Кроме того, аналитический состав комплексов установлен автором при анализе данных атомно-эмиссионной спектроскопии. Дополнительно проведены исследования электрохимических свойств комплекса (9) в растворе и в составе пастового электрода. Автором установлено увеличение интенсивности тока при добавлении метанола, что может быть использовано для аналитического обнаружения данного спирта в водных растворах.

На заключительной стадии выполнения диссертационного исследования Кузнецовой А.А. исследована возможность замены лиганда в координационной сфере рутения в ПОМ с сохранением полиоксоанионного остова на примере полученного по литературным методикам комплекса $(Bu_4N)_4[PW_{11}O_{39}\{Ru(NO)\}]$. Автором показано, что нитрозильный лиганд в составе комплекса может быть заменен на молекулу ацетонитрила при облучении светом ртутной лампы раствора соединения в данном растворителе, что подтверждается полученными данными различных физико-химических методов. Дальнейшая функционализация полученного комплекса с заменой молекулы ацетонитрила на азид-анион подробно изучалась автором с использованием данных масс-спектрометрии высокого разрешения и циклической вольтамперометрии, предложена схема образования метилтетразола в ацетонитриле и комплекса с координированной молекулой N_2 в условиях эксперимента. В завершении автором получена поликислота состава $H_4[PW_{11}O_{39}\{Ru(NO)\}] \cdot 5H_2O$ и исследованы ее электрохимические свойства.

Выводы полно и четко характеризуют основные достижения диссертационного исследования.

Список литературы содержит 102 наименований и оформлен согласно правилам.

Выполнено сложное, логически обоснованное исследование, в ходе проведения которого диссертант показал себя высокопрофессиональным химиком, способным ставить и решать сложные научные задачи.

Имеется несколько вопросов и комментариев, возникших при ознакомлении с работой:

- В литературном обзоре приводятся примеры эффективности использования рутенийсодержащих полиоксокомплексов металлов 5 и 6 групп во многих каталитических реакциях. При этом, в работе приведены данные исследования только одной каталитической реакции – электроокисления метанола. Тем не менее, из текста диссертации неясно насколько используемый комплекс перспективнее других, более доступных аналогов в данной реакции? Сколько циклов без потери эффективности выдерживает данная система? Исследовалась ли данная реакция на других спиртах? Планируется ли проведение дополнительных исследований каталитической и биологической активности синтезируемых соединений?

- В дополнение к предыдущему вопросу: насколько перспективно синтезировать данные соединения, учитывая сложность их получения, выделения в индивидуальном виде и зачастую низкие выходы продуктов реакции (меньше 10%) для использования их в катализе?

- В разделе «Получение ПОМ с металлоорганическими фрагментами» (стр. 80) координация рутенийсодержащих фрагментов $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ продемонстрирована только на

одном примере. Проводилось ли изучение данной реакции на других комплексах ПОМ? Имеют ли продукты реакций в таком случае аналогичное строение или какое-то другое? Как влияет природа металла в оксоанионе на строение образующихся соединений?

- Чем обусловлен выбор именно диоксида селена при подборе условий для увеличения выхода продукта реакции при получении рутенийсодержащих ПОМ путем самосборки из простых веществ? Кроме того, некорректной представляется фраза «Случайным образом нами было выяснено» в начале предложения в данной главе. Всё же, какая-то логика использования именно этого соединения должна была присутствовать при проведении эксперимента.

Следует отметить минимальное количество опечаток и неудачных выражений в тексте диссертации. Так, например,

- Отсутствует единообразие в обозначении выходов продуктов реакций – где-то даны проценты, где-то масса полученного вещества или смеси веществ, где-то всё вместе (стр. 61-69).

- Некорректной представляется фраза «Через несколько часов выпал осадок» (стр. 61). Несколько – это сколько?

- Некорректной представляется фраза «Чистота продукта была подтверждена с помощью масс-спектрометрии» (стр. 62). Степень ионизации веществ при проведении масс-спектрометрических экспериментов может существенно различаться, что исключает возможность использования данного метода для установления чистоты продукта реакции.

- Стилистически некорректной представляется фраза «Восемь пар эквивалентных атомов вольфрама и 1 неэквивалентный вольфрам порождаются за счет наличия в структуре плоскости симметрии» (стр. 77). Корректнее было бы написать – Восемь пар сигналов атомов вольфрама обусловлены наличием плоскости симметрии.

Замечания носят частный характер и не влияют на общее прекрасное впечатление о работе.

Полученные при выполнении работы основные результаты прошли широкую апробацию как в научной печати (опубликовано 4 статьей в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий), так и в материалах российских и международных конференций (9 тезисов докладов). Автореферат диссертации полностью отражает содержание проведенного исследования.

Полученные результаты можно рекомендовать для использования в научных центрах, работающих в области неорганической химии: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), Российский химико-технологический Университет им. Д.И.

Менделеева (г. Москва), Казанский Государственный университет, Санкт-Петербургский Государственный Университет (г. Санкт-Петербург), Новосибирский Государственный Университет (г. Новосибирск), Государственный химико-технологический Университет (г. Иваново), Российский Университет Дружбы народов (г. Москва), Ростовский Государственный Университет (г. Ростов-на-Дону) и др.

Резюмируя вышеизложенное, следует заключить, что диссертационная работа Кузнецовой А.А. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи по получению новых рутенийсодержащих полиоксометаллатов различного строения и исследованию их строения, структуры, поведения в растворах и электрохимических свойств. Полученные данные имеют важное значение для развития неорганической химии. Работа выполнена на высоком уровне, по актуальности поставленной задачи, новизне и достоверности полученных результатов полностью соответствует всем 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), а автор работы – Кузнецова Анна Андреевна – заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв ведущей организации на диссертацию Кузнецовой Анны Андреевны «Новые аспекты химии полиоксометаллатов, содержащих рутений: синтез, характеристика и реакционная способность» обсужден и утвержден на заседании секции «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» Ученого Совета ИФХЭ РАН (протокол № 140 от 23 августа 2022 г.).

Кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),
Ведущий научный сотрудник
Лаборатории новых физико-химических проблем
ФГБУН Институт Физической Химии и
Электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
25.08.2022

Юлия Юрьевна Енакиева

119071, Москва, Ленинский проспект 31,
Тел. +74959554874
E-mail: yulia.enakieva@gmail.com

Подпись руки Енакиевой Ю.Ю. удостоверяю,
Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.

Н.А. Гладких