

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Диссертационная работа Кузнецовой Анны Андреевны посвящена развитию синтетических подходов для расширения числа и структурного разнообразия рутенийсодержащих полиоксометаллатов, а также изучению их реакционной способности и электрохимических свойств. Полиоксометаллаты – полиядерные оксо/гидроксо полианионы, обычно обладающие высокой симметрией и стабильные в водных растворах; полиоксометаллаты отличаются разнообразием структурных типов и свойств. В последние годы выявлено множество практико-ориентированных полезных свойств, таких как каталитическая активность, противоопухолевая и противовирусная активность, молекулярный магнетизм и других, что определяет интерес к полиоксометаллатам как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Одним из общих свойств, характерным для многих полиоксометаллатов, является способность выступать в роли полидентатных лигандов, координируя атомы d-и f-элементов – среди таких соединений группа полиоксометаллатных комплексов с металлами платиновой группы представляет особенный интерес, в первую очередь, благодаря их высокой каталитической активности. Кроме того, замечу, что полиоксометаллаты проявляют фото- и редокс-активность, молекулярный магнетизм и обладают противоопухолевыми и противовирусными свойствами; важным свойством полимолибдатов и поливольфраматов является способность к обратимому многоэлектронному восстановлению, что позволяет их рассматривать как молекулярные конденсаторы.

Исходя из этого, работа Кузнецовой А.А., цель которой заключалась в синтезе, характеристике и изучении реакционной способности полиоксометаллатных комплексов, содержащих рутений, является актуальным и перспективным исследованием, способствующим разработке подходов к созданию материалов с заданными полезными свойствами.

Объектами исследований в диссертации выступают координационные соединения – полиоксометаллаты вольфрама, ниобия, и их гетерополиметаллические соединения с рутением, предметом исследований – их синтез, свойства и превращения. На основании анализа содержания диссертационной работы, опубликованных результатов и использованной методологии исследований считаю, что работа Кузнецовой Анны Андреевны

полностью соответствует заявленной научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия химической отрасли науки.

Рецензируемая диссертационная работа имеет традиционную структуру 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, содержит 72 рисунка и 2 таблицы. Список литературы включает 102 источника. Во введении автором обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая ценность работы, изложены методология и методы исследования и 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 научных конференциях.

В первой главе обобщены и проанализированы литературные данные по строению и основным подходам к получению рутенийсодержащих полиоксометалатных комплексов металлов V и VI групп. Весь опубликованный материал систематизирован и изложен на 45 страницах; приведенные сведения обосновывают актуальность исследований автора. Экспериментальная работа, описанная в главе 2 диссертации, выполнена на хорошем современном уровне. В ней подробно представлены методики синтеза, физические характеристики и данные физико-химических методов анализа полученных соединений. Обсуждение собственных результатов представлено в третьей главе в трех подглавах, каждая из которых заканчивается небольшим заключением. Выводы проведенного исследования соответствуют полученным результатам. В целом, диссертационная работа оформлена аккуратно, материал изложен последовательно и логично, количество опечаток минимальное, оформление соответствует общепринятым требованиям.

На мой взгляд, можно отметить ряд важных результатов диссертационной работы. Так, автором выявлена способность полиоксонииобат аниона $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{CO}_3)_2]^{13-}$ фрагментироваться с потерей двух фрагментов $\{\text{Nb}(\text{CO}_3)\}$ и образованием аниона $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$. Последний, благодаря высокому отрицательному заряду, может выступать центром для координации катионных фрагментов $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$, образуя полиметаллические анионы $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ и $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{9-}$. Диссертантом также показано, что взаимодействие $[\text{XW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ ($\text{X} = \text{As}$ и Sb) с источником $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^{3+}$ приводит к образованию полиоксоанионов разного типа: в случае $\text{X} = \text{As}$ центральный пирамидальный фрагмент $\{\text{AsO}_3\}$ переходит в тетраэдрический арсенат $\{\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4\}$, в случае $\text{X} = \text{Sb}$ образуется $[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$ в которой сохраняется пирамидальный фрагмент $\{\text{SbO}_3\}$. Интересным моментом рецензируемой работы

вполне можно считать факт обнаружения диссертантом возможности трансформации нитрильных лигандов в координационной сфере рутения. Автором продемонстрировано, что полиоксометаллат анион $[PW_{11}O_{39}\{Ru(MeCN)\}]^{4-}$ является удобным предшественником для получения других производных фосфовольфрамата рутения заменой лабильных нитрильных лигандов.

Отмечу, что перспективное практическое значение может иметь выявленная способность полиоксовольфрамата натрия $Na_6[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{30}(OH)_2]$ катализировать процесс электроокисления метанола, что потенциально может использоваться в создании сенсора для обнаружения метанола в водных растворах.

Вместе с тем при рассмотрении работы возник ряд вопросов и замечаний:

1. Отсутствие в тексте диссертации и автореферата уравнений осуществленных химических процессов и/или синтетических схем сильнейшим образом затрудняет чтение.

2. По мнению рецензента, не корректно называть анионы комплексами. Указанное замечание относится к соединениям **7**, **15–17** для которых указан состав только анионной части.

3. Выход целевых продуктов не превышает 35 %; есть ли у диссертанта предположения о том, как можно повысить препаративный выход обсуждаемых соединений?

4. Пробовал ли диссертант проводить синтез соединения **8** взаимодействием вещества **6** и $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$? Исходя из предложенного автором механизма такой эксперимент выглядит логичным. На основании каких данных предположена структура на рисунке 47в?

5. На каком основании были выбраны температура и время реакции в условиях гидротермального синтеза? Описанные синтезы проводились по одному разу или проверялись на воспроизводимость?

6. Стр 87. Раздел «3.1.8. Электрохимические исследования комплексов, содержащих металлоорганические группы $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ ». Автор пишет «В водном растворе кристаллов комплекса **6** не было обнаружено электрохимической активности». Далее «В связи с этим $Na_5[\{(C_6H_6)Ru\}_5VNb_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$ был исследован циклической вольтамперометрией в составе пастового электрода» – формула отвечает соединению **8**, в то время как в подписи к рисунку 62 опять фигурирует соединение **6**. Какой все-таки комплекс исследован ЦВА, почему выбран именно этот комплекс, и что препятствовало изучению других соединений, заявленных в названии раздела?

7. Стр 96. В заключении к разделу 3.2. автор пишет «...π–π-взаимодействия носят вторичный характер. Структурное расположение полиоксоанионов, как правило, обусловлено катион-анионными взаимодействиями, которые вносят гораздо более сильный вклад». Каким образом автор определяет главенствующую

роль определенных взаимодействий в образовании упаковки кристаллов? Далее: «интересна возможность использования возникающих π - π взаимодействий для предорганизации органических субстратов с ароматическими группами и бензольными лигандами, что создаст более предпочтительные системы для дальнейшей координации субстратов к рутению» – на взгляд рецензента последнее утверждение противоречит высказанному автором ранее утверждению о вторичном характере π - π -взаимодействий.

8. Раздел 3.3. В описании ИК спектра соединения **14** отсутствует полоса поглощения, соответствующая CN тройной связи ацетонитрила и расположенная обычно в диапазоне 2000–2500 cm^{-1} , что требует комментария диссертанта. В соответствии с Приложением 10 в масс-спектре $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{MeCN})\}]$ отсутствует сигнал, соответствующий $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{MeCN})\}]^{5-}$. Комплексы **15–17**, для которых указана только анионная составляющая, было бы лучше выделить в чистом виде и дополнительно изучить другими физико-химическими методами анализа для установления точного элементного состава и структуры. Хотя предположенные автором тетразолатные и диазотные комплексы кажутся логичными, все-таки следовало смягчить формулировки относительно строения образующихся соединений, так как имеющихся данных явно недостаточно. В этом отношении полезную информацию для установления структуры и типа связывания могли бы дать спектры ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{15}N – проводились ли такие исследования?

9. Термин «ЯМР-исследования» в данном случае корректнее было бы заменить на «Исследование методом спектроскопии ЯМР» так как обсуждается не явление резонанса, а зарегистрированные спектры.

10. Стр 64. В методиках синтеза соединений **6–8** присутствует путаница в нумерации веществ.

Заданные вопросы и замечания носят дискуссионный характер и не снижают общего хорошего впечатления от работы. В выполненных исследованиях автором использованы современные физико-химические методы исследования структуры синтезированных соединений, их динамических характеристик и реакционной способности. Надежность полученных данных и сделанных на их основе выводов не вызывает сомнений. Результаты выполненных автором исследований опубликованы в ведущих международных химических журналах, таких как Dalton Transactions, CrystEngComm и Molecules, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus. Автореферат в достаточной мере отражает содержание диссертации.

Представленная к защите диссертация является законченным систематическим исследованием, в рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи получения рутенийсодержащих

полиоксометаллатов, важной для развития химической отрасли знаний в частности и для развития страны в целом. Анализ материала диссертации позволяет заключить, что по актуальности темы исследования, уровню решения поставленных задач, объему экспериментальных данных, новизне и достоверности полученных результатов, а также степени обоснованности научных положений и выводов диссертация Кузнецовой Анны Андреевны «Новые аспекты химии полиоксометаллатов, содержащих рутений: синтез, характеристика и реакционная способность» соответствует основным 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).

Рецензент согласен на обработку персональных данных.

Кинжалов Михаил Андреевич,

кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), доцент,

доцент Кафедры физической органической химии Института химии СПбГУ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный университет", Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034.

Контактный телефон: +7 953 174 9 174, e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

16.09.2022

Личную подпись
И.А. Кинжалов
заверяю
И.О. начальника отдела кадров
И.И. Константинова
22.09.2022

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.htm>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей