

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА
БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК,
МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ КУЗНЕЦОВОЙ АННЫ
АНДРЕЕВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 19 октября 2022 года № 18

О присуждении Кузнецовой Анне Андреевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Новые аспекты химии полиоксометаллатов, содержащих рутений: синтез, характеристика и реакционная способность» в виде рукописи по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 22.06.2022 г. (протокол заседания № 10) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Кузнецова Анна Андреевна, 23 декабря 1997 года рождения, в 2020 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с августа 2020 г. по настоящее время Кузнецова Анна Андреевна обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН, работает младшим научным сотрудником в Лаборатории синтеза координационных соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории синтеза координационных соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук Абрамов Павел Александрович, ведущий научный сотрудник Лаборатории синтеза координационных соединений ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Вацадзе Сергей Зурабович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва, Лаборатория супрамолекулярной химии, заведующий лабораторией;

Кинжалов Михаил Андреевич, кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Кафедра физической органической химии, доцент

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва в своем положительном отзыве, подписанном директором института чл.-к. РАН Буряком Алексеем Константиновичем, доктором химических наук, профессором, составленным кандидатом химических наук Енакиевой Юлией Юрьевной, указала, что диссертационная работа А.А. Кузнецовой на тему «Новые аспекты химии полиоксометаллатов, содержащих рутений: синтез, характеристика и реакционная способность», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, 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.).

Соискатель имеет 31 опубликованную работу, в том числе 13 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 статьи. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science, Scopus, 9 работ опубликовано в материалах всероссийских и международных конференций. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 51 стр. (3.2 печ. л.), личный вклад автора – 1.8 печ. л. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. A.A. Mukhacheva (Kuznetsova), A.A. Shmakova, V.V. Volchek, T.E. Romanova, E. Benassi, A.L. Gushchin, V.V. Yanshole, D.G. Sheven, N.B. Kompankov, P.A. Abramov, M.N. Sokolov Reactions of $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ with pseudotrilocular $\{\text{XW}_9\text{O}_{33}\}^{9-}$ ($\text{X} = \text{As}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{III}}$) anions // Dalton Transactions. – 2019. – Vol. 48. – N 42. – P. 15989-15999.
2. A.A. Mukhacheva (Kuznetsova), V.V. Volcheck, D.G. Sheven, V.V. Yanshole, N.B. Kompankov, M. Haouas, P.A. Abramov, M.N. Sokolov Coordination capacity of Keggin anions as polytopic ligands: case study of $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$ // Dalton Transactions. – 2021. – Vol. 50. – N 20. – P. 7078-7084.
3. A.A. Mukhacheva (Kuznetsova), V.Yu. Komarov, V.V. Kokovkin, A.S. Novikov, P.A. Abramov, M.N. Sokolov Unusual π - π interactions directed by the $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_2\}^{6-}$ hybrid anion // CrystEngComm. – 2021. – Vol. 23. – N 23. – P. 4125-4135.

4. A.A. Mukhacheva (Kuznetsova), A.L. Gushchin, V.V. Yanshole, P.A. Abramov, M.N. Sokolov Easy Ligand Activation in the Coordination Sphere of Ru inside the $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ Backbone // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – N 8. – P. 1859.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **четыре** отзыва. Все отзывы положительные, один – с замечаниями. Отзывы поступили от: **д.х.н. Вашурина Артура Сергеевича**, заведующего Кафедрой неорганической химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», **д.х.н. Приходченко Петра Валерьевича**, заведующего Лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, **д.х.н. Постникова Павла Сергеевича**, доцента Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», **к.х.н. Гржегоржевского Кирилла Валентиновича**, заведующего Лабораторией функционального дизайна нанокластерных полиоксометаллатов, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург. *Замечания к автореферату* носят уточняющий характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов. Вопросы связаны с воспроизводимостью синтезов и с детализацией экспериментов по циклической вольтамперометрии. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Кузнецовой Анны Андреевны **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью данных экспертов в области неорганической химии, в частности, координационной химии, что подтверждается наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций по данной тематике в профильных журналах, в том числе международного уровня.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методики синтеза 18 новых рутенийсодержащих полиоксометаллатов (ПОМ) различного строения с использованием трех подходов: 1) координация рутения без изменения структурного типа ПОМ; 2) перегруппировка стартового полиоксоаниона в присутствии рутения; 3) ассоциация простых строительных блоков в растворе в сложные структуры.

определены кристаллические структуры ряда полученных соединений методом рентгеноструктурного анализа;

предложены способы модификации лигандов в координационном окружении рутения без разрушения или изменения строения полиоксоанионного остова;

интерпретированы результаты анализов сложных смесей полиоксометаллатов как в водных, так и в органических средах на основе комбинированных методов – ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС;

исследованы электрохимические свойства новых полиоксометаллатов, содержащих рутений, *установлена* окислительно-восстановительная активность большинства представителей данной группы соединений.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получены фундаментальные данные о методах синтеза, составе, строении, поведении в растворах, электрохимических свойствах рутенийсодержащих полиоксометаллатов;

выявлены зависимости строения целевых продуктов от исходных соединений, способа синтеза, а также потенциала центрального атома гетерополианиона окисляться или сохранять степень окисления в условиях реакции;

продемонстрирована возможность дизайна структур путем изменения катионного состава рутенийсодержащих полиоксовольфраматов, в результате чего можно достичь или избежать наличия π - π взаимодействий в кристаллической упаковке;

изучена возможность координации различного количества металлоорганических фрагментов к полиоксометаллатам;

выявлены закономерности возникновения π - π взаимодействий в структуре, что может быть интересно для направленного получения новых материалов с другими ароматическими группами;

установлены особенности реакционной способности рутенийсодержащих полиоксометаллатов в зависимости от растворителя.

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

найжены пути синтеза новых типов рутенийсодержащих полиоксометаллатов, представляющих интерес для окислительно-восстановительного катализа и электрокаталитических приложений;

проведена оптимизация ряда методик синтеза, заключающаяся в сокращении продолжительности реакции и увеличении выхода целевого продукта;

продемонстрирована электрокаталитическая активность некоторых соединений в процессах окисления/восстановления воды, окислении метанола.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий теоретический и экспериментальный уровень проведенного исследования, на что указывают воспроизводимость и согласованность экспериментальных данных, полученных набором различных современных физико-химических методов. Результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых журналах высокого уровня, что говорит о признании результатов мировым научным сообществом. Кроме того, представленные результаты исследования удостоены высокой оценки на российских и международных конференциях и отмечены дипломами.

Личный вклад соискателя заключается в постановке целей и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, осуществлении разработки методов синтеза рутенийсодержащих полиоксометаллатов, получении монокристаллов, пригодных для РСА, и проведении подготовки проб для аналитических процедур. Запись ИК-спектров соединений и термогравиметрический

анализ были проведены непосредственно соискателем. Интерпретация результатов ТГА, ЭДРС, ИСП-АЭС, элементного СНН-анализа, ЯМР, РФА, масс-спектрометрии проводилась соискателем. Обсуждение других экспериментальных данных и подготовка статей проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ.

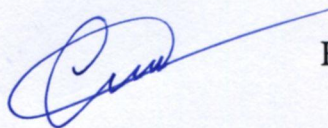
В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: получение diazotного комплекса не является доказательством пути образования метилтетразолатного комплекса; в отсутствие контрольного эксперимента по окислению метанола без рутенийсодержащего ПОМ нельзя однозначно сделать вывод о его электрокаталитических свойствах.

Соискатель Кузнецова А.А. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и согласилась, что утверждение о механизме образования тетразолатного комплекса сформулировано некорректно и взаимосвязь с получением diazotного комплекса не подразумевалась. Подробное изучение электрокаталитических свойств рутенийсодержащего ПОМ будет являться задачей будущих исследований.

На заседании 19 октября 2022 г., протокол № 18, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное синтезу полиоксометаллатов, содержащих рутений, их характеристики и изучению поведения в растворах, являющееся важной научной задачей и вносящее существенный вклад в фундаментальные знания в области координационной химии, результаты которого могут быть использованы для направленного получения новых материалов для окислительно-восстановительного катализа и электрокатализа, присудить Кузнецовой Анне Андреевне ученую степень кандидата химических наук.

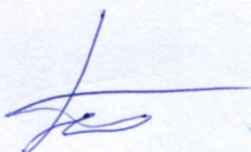
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 27 (двадцати семи) человек, из них 7 (семь) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 27 (двадцать семь), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

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



Коренев Сергей Васильевич

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н., доцент
19 октября 2022 г.



Потапов Андрей Сергеевич

