

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Федеральный исследовательский
центр Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

академик В.И. Бухтияров

«25» сентября 2019 г.

О Т З Ы В

ведущей организации на диссертацию

**АБРАМОВА Павла Александровича на тему:
«ПОЛИЯДЕРНЫЕ ОКСОКОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ 5 и 6 ГРУПП:
СИНТЕЗ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И НОВЫЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ В РАСТВОРАХ»,**

представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности

02.00.01 – неорганическая химия

Полиядерные оксокомплексы переходных металлов, или полиоксометаллаты (ПОМ), благодаря уникальному набору свойств, таких как неорганическая металлоксидоподобная структура, термодинамическая устойчивость к окислению, достаточно высокая термическая стабильность и устойчивость к гидролизу в широком диапазоне pH, привлекают внимание исследователей из разных областей, включая неорганическую и физическую химию, катализ, материаловедение, медицину и др. Разнообразие структур и составов делает возможным варьирование в широких пределах растворимости ПОМ, их окислительно-восстановительных, кислотно-основных, магнитных и других свойств. Если координационная химия и свойства полиоксовольфраматов, молибдатов и ванадатов уже достаточно хорошо изучены, полиядерные оксокомплексы ниобия и тантала пока остаются малоизученными. Работа П.А. Абрамова посвящена развитию синтетической химии полиоксо ниобатов и танталатов, а именно: разработке методов синтеза новых ПОМ, содержащих ниобий и тантал, а также методов введения в ПОМ гетероатомов благородных металлов (Ru, Rh, Ir, Pt, Au), изучению реакционной способности и физико-химических свойств новых соединений. Такие соединения могут представлять большой интерес для создания новых катализаторов и других функциональных материалов.

Перечисленные выше обстоятельства определяют высокую степень *актуальности* фундаментального цикла экспериментальных исследований в области химии полиядерных оксокомплексов ниобия и тантала, начатого П.А. Абрамовым около 8 лет назад в Институте неорганической химии СО РАН и ныне обобщенного в его докторской диссертации, представленной к защите.

Диссертационная работа Абрамова П.А. изложена на 346 страницах и включает введение, восемь глав (описание экспериментальной методологии и основных результатов), заключение, выводы и список цитируемой литературы из 593 наименований. Диссертация включает 27 таблиц и 129 рисунков.

Во *введении* обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна проведенных исследований и обозначена их практическая и теоретическая значимость.

В *главе 1* представлена экспериментальная часть работы, включая физические и физико-химические методы исследования, примененные для установления строения и состава новых ПОМ и изучения их реакционной способности и других свойств, а также методики синтеза полиядерных оксокомплексов ниобия и тантала и их комбинаций с другими элементами.

Глава 2 посвящена получению, особенностям строения и структурным трансформациям гексаниобатов и гексатанталатов.

В *главе 3* обсуждается координация металлоорганических фрагментов к ПОМ 5 группы и использование координированных фрагментов в качестве маркеров для изучения поведения ПОМ в растворах.

Глава 4 посвящена разработке метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС и его применению для изучения состояния ПОМ в растворах.

Глава 5 описывает методы введения благородных металлов в структуру ПОМ 5 и 6 групп.

В *главе 6* обсуждаются смешанные ПОМ на основе металлов 5 и 6 групп.

Глава 7 посвящена исследованию супрамолекулярных взаимодействий между кластерами металлов 5 и 6 групп, ПОМ 6 группы и молекулами γ -циклодекстрина.

И наконец, *глава 8* описывает особенности реакций координации и перегруппировок ПОМ в неводных средах.

К наиболее интересным и важным в теоретическом и практическом отношении результатам, которые были получены в диссертационной работе Абрамовым П.А. и

которые несомненно являются серьезным вкладом в развитие неорганической химии, можно отнести следующие:

1. Предложен новый метод для анализа сложных смесей ПОМ и исследования динамики превращения ПОМ в водных средах, основанный на комбинации методов ВЭЖХ и ИСП-АЭС.
2. Реализована координация катионных металлоорганических фрагментов $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ и $\{Cr^*M\}^{2+}$ ($M = Rh, Ir$) к гексаниобатам и гексатантатам. Обнаружена обратимая димеризация гексаметаллатов, индуцированная координацией металлоорганических фрагментов.
3. Впервые охарактеризованы полиниобаты платины(IV), найдены условия включения фрагментов $\{Ru(NO)\}^{3+}$ и $\{Rh_4O_2\}^{8+}$ в структуру ПОМ и осуществлена координация золота к ПОМ. Продемонстрирована электрокаталитическую активность комплексов $Cs_2K_{10}[Nb_6O_{19}\{Pt(OH)_2\}]_2 \cdot 13H_2O$ и $Na_{12}[(Rh_4(\mu_3-O)_2(H_2O)_2)(H_2W_9O_{33})_2] \cdot 38H_2O$ в процессе окисления воды.
4. Впервые установлено спонтанное образование иерархически организованных наноразмерных супрамолекулярных комплексов типа гость-хозяин на основе ПОМ 6 группы, кластеров 5 и 6 групп и молекул γ -циклодекстрина.

Сформулированные в диссертации заключения и предложенные автором модели вполне обоснованы и базируются на представительном ряде изученных объектов, а также разнообразии экспериментальных подходов. Действительно, в диссертации описано более семи десятков новых полиядерных соединений, отличающихся химическим составом и структурными характеристиками. Их строение установлено с применением широкого набора современных методов исследования (РСА, РФА, элементный анализ (СНН, EDS, ICP-AES), термогравиметрический анализ, ИКС, КР, электронная спектроскопия, ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se , ^{125}Te , ^{51}V , ^{183}W , 1H DOSY ЯМР, масс-спектрометрия с ионизацией распылением в электрическом поле, капиллярный электрофорез и др.). Парамагнитные комплексы изучались методом ЭПР. Для исследования электрохимических свойств новых соединений применен метод циклической вольтамперометрии.

Высококвалифицированное применение экспериментальной техники для решения поставленных в диссертации задач, большой объем полученной информации, а также критический анализ собственных экспериментальных данных и литературных сведений обеспечивает высокую степень достоверности главных результатов диссертационного исследова-

дования и основанных на них общих выводов. Подавляющее большинство полученных автором соединений не было описано в научной и патентной литературе, и поэтому представленные в диссертации данные несомненно являются *новыми* и *оригинальными*.

Таким образом, положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, сформулированные выводы и практическая значимость не подлежат сомнению.

Материалы работы представлены достаточно подробно и наглядно; представление данных в виде разнообразных таблиц и рисунков способствует хорошему восприятию полученных результатов. Заключение, представленные в конце каждой главы, а также в конце диссертации, обоснованы и логичны. В целом материал диссертации изложен хорошим языком. Личный вклад автора не вызывает сомнений. Автореферат исчерпывающе передает содержание диссертационной работы.

Рассматриваемая работа, однако, не свободна от некоторых недостатков, которые перечислены ниже.

1. В диссертации отсутствует отдельная глава, посвященная обзору имеющихся литературных данных по теме исследования. Краткий обзор состояния дел в соответствующей области знаний дан во Введении (стр.10-14), что делает его несколько перегруженным. Раздел Научная новизна во Введении занимает 3 стр. Была бы уместна более краткая формулировка основных элементов новизны.
2. В разделе 1.3 Методики синтеза описано получение 76 соединений. В целом описания подробные, однако не везде указаны выходы (соединения 2, 19, 22, 23, 36, 61, 62). Для некоторых соединений выходы очень низкие (5 – 2%, 11 – 13%, 12 – 4%, 44 – 10%, 41 – 15%), что позволяет предположить, что условия для синтеза указанных соединений не были оптимизированы.
3. В разделе 6.4. Синтез смешанных анионов типа Кеггина $[XW_{11}NbO_{40}]^{n-}$ (X = P, Ge, V) нет ссылки на альтернативный метод синтеза аниона $[PW_{11}NbO_{40}]^{4-}$, опубликованный Maksimchuk et al. *ACS Catal.*, 2018, 8, 9722.
4. При исследовании состояния ПОМ в растворах полезная информация (в том числе, о протонировании полианионов) могла бы быть получена с применением метода ЯМР на ядрах ^{17}O и ^{93}Nb . Опыт таких исследований имеется в ИК СО РАН (Maksimchuk et al. *ACS Catal.*, 2018, 8, 9722; *ACS Catal.*, 2019, 9, 6262).
5. В диссертации часто употребляется термин «реакции (процессы) самосборки». Желателен был бы комментарий о том, что это за тип реакций и чем он отличается от классических типов реакций, например, замещения, (поли)конденсации и др.

6. В ряде случаев отсутствие химических уравнений затрудняет понимание описанных химических превращений.
7. В целом диссертация написана хорошим языком, хотя есть ряд неудачных выражений (например, на стр. 10: «Благодаря исключительному структурному разнообразию и богатой гамме физико-химических свойств, таких как редокс- и фотоактивность, молекулярный магнетизм, гомо- и гетерогенный катализ, медицина и т.д...», «профессора М. Найман (США) относительно недавно были разработаны подходы...»).
8. Диссертация достаточно хорошо отредактирована, однако встречаются орфографические ошибки (груп, металов и др.), опечатки, повторения (стр. 31: «Выход 77% на основе Nb. Выход 77% в расчёте на ниобий») и проч. На стр. 133 создается впечатление, что в начале последнего абзаца что-то пропущено: «ПОМ. Так, комплексы 2:1...». То же самое на стр. 31: «Координация $\{Cr^*Rh\}^{2+}$ к $[(OH)TeNb_5O_{18}]^{6-}$ в соотношении (19)». На стр. 26, верхняя строка, не указаны катионы (или заряд полианиона): $[HMn(Nb_6O_{19})_2] \cdot 18.5H_2O$.
9. Список сокращений принято давать в алфавитном порядке. Некоторые аббревиатуры не расшифрованы (например, ГЦК).

Приведенные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации и не снижают высокой оценки проведенного исследования в целом. Диссертационная работа Абрамова П.А. представляет собой законченное и результативное научное исследование, выполненное в актуальной области исследований на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Диссертантом решена важная научно-техническая проблема, имеющая существенное значение для области неорганической химии: развиты новые синтетические подходы в химии гексаниобатов и гексатанталатов и предложены методы синтеза новых комплексов полиоксометаллатов с благородными металлами, в том числе, обладающих каталитической активностью.

Материал диссертации Абрамова П.А. можно использовать как фундаментальную основу для практической разработки новых катализаторов и других функциональных материалов. Полученные результаты и основные выводы могут быть востребованы в академических институтах (ИНХ СО РАН, ИК СО РАН, ИОНХ РАН, ИМХ РАН, ИОХ РАН), а также в высших учебных заведениях (химфак МГУ, РХТУ, университеты Новосибирска, Нижнего Новгорода, Казани, Санкт-Петербурга, Ростова и др.).

Автореферат диссертации и публикации адекватно отражают основное содержание работы. Материал диссертации опубликован в 32 статьях в профильных изданиях из спи-

ска ВАК (26 – в англоязычных журналах и 6 – в Российских, подавляющее большинство – журналы I и II квантили), а также в тезисах докладов на международных и Российских научных конференциях (всего 21 доклад). Высокий уровень публикаций подтверждает *актуальность, новизну, достоверность и востребованность* полученных результатов.

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»).

Диссертация 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.

Диссертант заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв был заслушан и утвержден на общеинститутском семинаре ИК СО РАН 24 мая 2019 г. (протокол № 6).

Отзыв составил:

В.н.с. группы гетерогенных катализаторов селективного жидкофазного окисления,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
д.х.н. Холдеева Оксана Анатольевна



630090 г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5,

Тел. +7 (383) 3269433

Е-mail: khold@catalysis.ru

20 сентября 2019 г.