

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Кузнецовой Анны Андреевны

**«НОВЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ
РУТЕНИЙ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ»**,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Многолетний интерес исследователей к химии полиоксометаллатов (далее по тексту ПОМ) обусловлен их необычными свойствами, такими как катализ редокс- или кислотно-основных превращений; среди представителей ПОМ найдены молекулярные магнетики, биологически активные молекулы. Ключевым свойством этого вида полиядерных кластеров является способность к обратимым многоэлектронным редокс-процессам. Вместе с тем, наряду с широким развитием химии ПОМ, их представители, содержащие благородные металлы, почти неизвестны. Действительно, введение в матрицу ПОМ гетерометалла может привести к проявлению новых каталитических, редокс-свойств, изменению стабильности и структуры в твердом теле или в растворе. Отдельный фундаментальный интерес с очевидным прикладным направлением связан с изучением процессов самоорганизации и самосборки сложных гетерополиатомных структур из простейших строительных блоков. Поэтому представленная работа, посвященная синтезу неизвестных ранее рутенийсодержащих полиоксометаллатов (так называемых «гибридных ПОМ»), может считаться **актуальной**.

Диссертационная работа Кузнецовой А.А. изложена на 141 странице, содержит 72 рисунка и 2 таблицы. Работа содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список цитируемой литературы (102 наименования) и приложений. Названия всех основных разделов, в которых приводятся литературные данные и обсуждаются результаты собственных исследований соискателя, в полной мере соответствуют своему содержанию.

В литературном обзоре (Глава 1) автор обсуждает основы химии полиоксовольфраматов, полиоксомолибдатов, полиоксотанталатов, полиоксонииобатов и полиоксованадатов. Особое внимание уделено рассмотрению кластеров, содержащих рутений, что непосредственно связано с темой данной работы.

На основании тщательного анализа литературы **цель настоящей диссертационной работы** сформулирована как «синтез, характеристика и изучение реакционной способности комплексов ПОМ, содержащих рутений». Для достижения поставленной цели соискателем были сформулированы

нижеизложенные **задачи**, успешное решение которых должно было позволить ему завершить запланированные исследования:

- разработка методов синтеза полиоксометаллатов различного строения, содержащих рутений в структуре;
- подробная характеристика полученных соединений различными физико-химическими методами (РСА, РФА, ЯМР- и ИК-спектроскопия, ТГА, элементный анализ);
- исследование поведения комплексов в растворе с помощью методов ВЭЖХ-ИСП-АЭС, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии;
- изучение реакционной способности полученных комплексов ПОМ, в том числе трансформации лигандов в координационном окружении рутения;
- изучение электрохимических свойств методом циклической вольтамперометрии.

По мнению оппонента, все основные результаты были получены соискателем в рамках данного цикла исследований. Отмечаю, что содержательная часть диссертационной работы **полностью соответствует** заявленной **цели исследования** и сформулированным **задачам**, по каждой из которых соискателю удалось достичь научно- и практически значимых результатов.

Уровень **научной новизны** и **практической значимости** диссертации Кузнецовой А.А. можно оценить как высокий. Действительно, автором впервые показано, что строение продукта реакции полиоксометаллатов на основе мышьяка и сурьмы с источником атома рутения зависит от природы центрального иона. Впервые установлено, что в случае полиоксоаниобата с ионом ванадия возможно образование комплексов с тремя и даже четырьмя катионными фрагментами бензолрутения. Показана возможность функционализации лиганда в координационной сфере рутения. Методом ЦВА установлена редокс-активность для большинства из впервые синтезированных соединений, что открывает путь к области исследований этих продуктов в процессах окисления и восстановления воды. Важным достижением можно считать найденную автором работы возможность модификации координационной сферы атома рутения, не затрагивающей полиоксоанионный остов.

При проведении научных исследований в рамках данной работы соискателем были задействованы современные методы и методологические подходы. В работе применен широкий спектр физико-химических методов анализа, включая дифракционные исследования (рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ), элементный анализ, ТГА, ИСП-АЭС, ЭДРС, ЯМР-, ИК- и КР-спектроскопию, ВЭЖХ-ИСП-АЭС, ВЭЖХ-ЭСИ-МС, циклическую

вольтампериметрию. Высококвалифицированное применение перечисленных методов и подходов обеспечило соискателю получение исчерпывающего набора доказательств строения и определенных свойств полученных объектов, не оставляя никаких сомнений в достоверности полученных экспериментальных данных.

Диссертация написана хорошим языком, легко читается и воспринимается. Важным достижением автора считаю найденную реакцию увеличения количества аренрутениевых групп, протекающую на силикагеле, и получение диазотного комплекса.

После внимательного ознакомления с текстом диссертационной работы и автореферата появился ряд уточняющих вопросов, на которые хотелось бы выяснить мнение соискателя либо получить дополнительные пояснения:

- *раздел теоретическая и практическая значимость* – оппонент отмечает, что предполагаемые направления применения полученных соединений описаны недостаточно чётко;
- *обзор литературы, стр. 19-20* – автор пишет о каталитической активности хирального комплекса, однако, ничего не говорит об энантиоселективности;
- *эксперимент, стр. 61* – автор пишет о гидротермальных условиях – было бы интересно понять, в какой посуде проводились эти эксперименты;
- *обсуждение результатов, раздел 3.1.1.* – как автор объясняет различия в реакционной способности ПОМ на основе мышьяка и сурьмы в аналогичных с виду превращениях?
- *обсуждение результатов, получение диазотных комплексов* – каким образом предполагается превращение лиганда N_3 в N_2 ? Что при этом выделяется? Какова роль растворителя?
- *редакторские:* в формулировке второй задачи упущено слово «спектроскопия» после «ИК-»; «электрокаталитическая»; Рис. 2 – почему заряды на анионах разные? Рис. 54 – наверное, стоило указать «Фрагменты 1H ЯМР....»

Высказанные замечания и вопросы не снижают общую высокую оценку представленного научного исследования.

Считаю, в ходе выполнения исследований соискатель получил обширный экспериментальный материал, который по своей **новизне, объёму** и научному **качеству** является **достаточным** для формирования результатов и выводов, которые возможно представить в виде кандидатской диссертационной работы. Основные результаты, полученные соискателем, опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus), а также прошли апробацию в виде докладов на 9

профильных российских и международных конференциях. Стоит отметить, что представленная диссертационная работа является **логически завершенным** самостоятельным научным исследованием и полностью соответствует заявленной научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

В рецензируемой научно-квалификационной работе на основании выполненных автором исследований содержится решение важной научной задачи получения гетерометаллических полиоксометаллатов, имеющей значение для химии неорганических кластеров и развития каталитических превращений на их основе.

Диссертационная работа «Новые аспекты химии полиоксометаллатов, содержащих рутений: синтез, характеристика и реакционная способность» по актуальности темы, новизне, объему, научному и практическому значению полученных результатов, обоснованности сделанных выводов и уровню исполнения **соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук**, в том числе 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 сентября 2013г. № 842 в действующей редакции). При этом **автор** работы, Кузнецова Анна Андреевна, **заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук** по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Вацадзе Сергей Зурабович, профессор РАН

доктор химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия
заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№2)

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

Телефон: +7 (499) 137-2944

Электронный адрес: vatsadze@ioc.ac.ru

Дата «19» сентября 2022 г.

Подпись Вацадзе С.З. заверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН

к.х.н.



И.К. Коршевец