

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Поймановой Елены Юрьевны

«Полиоксвольфрамат-анионы в водно-органических растворах

и их соли»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа посвящена исследованию равновесий изополивольфрамат-анионов (ИПВА) в растворах. Изополивольфрамат-анионы на протяжении многих лет являются предметом научного интереса исследователей и успешно используются в промышленных процессах в качестве селективных катализаторов. Это, в свою очередь, вызывает необходимость в установление состава, свойств, термодинамических характеристик, условий образования комплексов с целью управления накоплением конкретных форм частиц в различных средах. Введение органического соразтворителя к водным растворам, как дополнительного средства целенаправленного воздействия на образование определенных форм ИПВА, значительно расширяет возможности синтеза солей с изополианионами, образование и последующее выделение которых из чисто водных растворов оказывается невозможным. Ранее систематических исследований в этой области проведено не было. В связи с этим, диссертационная работа Поймановой Е.Ю., **целью** которой является определение термодинамических характеристик образования ИПВА в водно-диметилформамидных (водно-ДМФА), водно-диметилсульфоксидных (водно-ДМСО), водно-ацетонитрильных (водно-АН) растворах, установление условий для целенаправленного синтеза солей с необходимым анионом, синтез и характеристика строения солей с органическим и неорганическими катионами, представляется **актуальной**.

Для достижения этой цели в работе Поймановой Е.Ю. поставлены и решены следующие взаимосвязанные **задачи**: исследовать комплексообразование в системах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Solvent}$ (Solvent=ДМФА, ДМСО, АН), определить влияние растворителя на условия образования ИПВА и сравнить результаты с данными, полученными для водных систем; создать химические модели, описывающие комплексообразование в растворах, рассчитать стандартные термодинамические характеристики ($\lg K^0$, ΔG^0) реакций образования ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ в водно-органических растворах; на основе результатов моделирования разработать методики синтеза и синтезировать кристаллические соли с ИПВА и катионами $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$, Ba^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} из водно-органических растворов; идентифицировать состав, изучить строение и термическую устойчивость выделенных кристаллических солей.

Решение поставленных задач имеет **научное и практическое значение** для разработки новых и корректировки известных методик синтеза полиоксвольфраматов. Синтезированные в работе декавольфраматы могут быть перспективны в качестве селективных катализаторов реакций окисления органических соединений.

Результаты рентгеноструктурных исследований трех новых соединений ($\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ (CCDC 1018995), $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ (CCDC 1035468), $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_5(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ (CCDC 1548831)) депонированы в Международном банке структурных данных Cambridge Crystallographic Data Centre в виде CIF-файлов и могут быть использованы как справочный материал.

Обнаруженные ингибирующие свойства $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ в отношении грамположительной микрофлоры – *S. aureus* и дрожжеподобных грибов *S. albicans* – могут обусловить применение $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ при создании антибактериальных и противогрибковых композиций.

Кроме того, полученные результаты используются в преподавании дисциплин «Координационная химия» в ГОУ ВПО «Донецкий национальный

университет» и «Химия» в ГОУ ВПО «Донецкий национальный медицинский университет им. М.Горького».

Содержание диссертации Поймановой Е.Ю. изложено на 192 страницах. Диссертация состоит из введения, списка обозначений и сокращений, 4 глав, выводов, списка литературных источников, включающего 191 наименование и 7 приложений, содержит 23 таблицы и 108 рисунков.

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, описаны научная новизна и практическая значимость результатов, приведены положения, выносимые на защиту и данные о вкладе автора, описаны объем и структура диссертации.

В первой главе представлен критический обзор литературы по теме диссертационной работы. Показано, что литературные данные о состоянии ионов вольфрама (+6) в водно-органических растворах и термодинамических характеристиках ИПВА являются ограниченными, а немногочисленные данные о свойствах солей и подходах к их получению имеют несистематический, а зачастую противоречивый характер.

Вторая глава содержит описание использованных в работе методик эксперимента и характеристику методов исследования, используемого оборудования и специализированного программного обеспечения для математической обработки полученных автором экспериментальных результатов.

Третья глава посвящена изучению комплексообразования в водно-органических растворах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Solvent}$ (Solvent=ДМФА, ДМСО, АН) и содержит детальную информацию о состоянии ИПВА в зависимости от кислотности раствора, состава и природы соразтворителя. В главе приведены результаты рН-потенциометрического титрования, предложены модели химических равновесий, приведены диаграммы долевого распределения ИПВА и схемы их образования в различных средах, рассчитаны логарифмы концентрационных и

термодинамических констант равновесия для реакций образования изополивольфрамат-анионов, определены энергии Гиббса (ΔG^0) реакций образования ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ .

В четвертой главе представлены разработанные Поймановой Е.Ю. методики синтеза изополивольфраматов из водно-органических растворов с органическим ($[(C_4H_9)_4N]^+$) и неорганическими катионами (Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), показаны результаты их идентификации, исследования их строения и свойств, приведены кристаллографические данные.

Научная новизна результатов заключается в том, что впервые проведено системное изучение равновесий изополивольфрамат-анионов в водно-органических растворах. В результате предложены модели равновесий, которые описывают состояние ионов в растворах $Na_2WO_4 - HCl - NaCl - H_2O - Solvent$ ($Solvent = DMFA, DMSO, AH$) в зависимости от кислотности раствора, природы и состава растворителя, рассчитаны концентрационные, термодинамические константы равновесий и энергии Гиббса реакций образования ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ . Показано, что образование декавольфрамат-аниона $W_{10}O_{32}^{4-}$ при низком содержании органического растворителя возможно из мета- и протонированных гепта-, и паравольфрамат Б-анионов, а при высоком ($\varphi(Solvent) \geq 40\%$) – только из двух последних. Установлено, что при выдерживании водно-DMFA и водно-DMSO растворов во времени доля декавольфрамат-анионов возрастает в результате их образования из метавольфрамат-анионов $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$. Разработаны методики синтеза изополивольфраматов из водно-органических растворов, по которым синтезированы новые кристаллические декавольфраматы бария, кобальта и никеля. Определены интервалы термической устойчивости декавольфрамат-аниона в составе солей. Показано, что полная десольватация декавольфраматов бария и кобальта ведет к разрушению декавольфрамат-аниона с образованием MWO_4 и WO_3 ($M=Ba, Co$).

Степень достоверности полученных результатов обеспечена

использованием комплекса взаимодополняющих инструментальных и расчетных методов, а именно:

- рН-потенциометрическое титрование, электронная спектроскопия в УФ и видимой области, ИК-спектроскопия, термический и рентгеноспектральный микроанализ, сканирующей микроскопия, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ;

- применением компьютерного моделирования эксперимента, использованием специализированных программ для обработки экспериментальных данных, -статистической обработкой результатов эксперимента и их интерпретацией на основе современных теоретических представлений.

Личный вклад соискателя состоял в поиске и анализе научной литературы по теме диссертации, постановке задач исследования, методов их решения, подготовке и проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов.

Полученные диссертантом результаты прошли хорошую апробацию на международных, всесоюзных, региональных, республиканских и внутривузовских симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 13 статей в специализированных научных изданиях, и 16 тезисов докладов.

Поскольку смысл работы заключается прежде всего в системном изучении влияния водно-органических растворителей на равновесия изополивольфрамат-анионов, то необходимо отметить, что к настоящему времени сформировался ряд подходов к описанию влияния растворителей на термодинамические характеристики комплексообразования. Основу некоторых подходов представляют корреляции между физико-химическими свойствами растворителя и термодинамическими параметрами комплексообразования [Турьян Я.И. Влияние растворителей на константу нестойкости комплексного иона // Докл. АН. СССР. 1955(102).№ 2.с.295; Mayer U. A semiempirical model for the description of solvent effect on chemical

reaction //Pure and Appl. Chem. 1979(51).p.1697]. Универсальными на данный момент представляются подходы, основанные на двойственной роли растворителя как среды и как участника процесса [Растворитель как средство управления химическим процессом/ Ю.Я.Фиалков.-Л.:Химия. 1990.240с]. В работе Поймановой Е.Ю. применяется, подход, основанный на понимании растворителя только как среды, о чем свидетельствуют приводимые в работе корреляции экспериментальных и расчетных констант образования ИПВА на основе уравнения Камлета-Тафта. В связи с этим возникают следующие вопросы и замечания:

1. На чем основан выбор соразтворителей (ДМФА, ДМСО и АН), использующихся в работе? Все они относятся к «...апротонным протоактивным растворителям с высокими основными свойствами» (стр.93 диссертации) и их однотипное влияние на исследуемые процессы предсказуемо. Однако, на стр. 111 диссертации автор указывает, что природа растворителя различна: «Разная природа растворителей проявляется не только в неспецифических взаимодействиях между молекулами растворителя и ИПВА, но и в специфических взаимодействиях». К сожалению, из диссертации не понятно, в чем проявляются указанные взаимодействия.
2. Как учитывалось изменение параметров растворителя, приведенных в литературе (ссылка [169] диссертации) и использующихся для расчетов по уравнению Камлета-Тафта для подкисленных водно-органических растворов?
3. Как учитывалось влияние процессов автопротолиза растворителей в кислых средах в математической модели химических равновесий и в расчете констант реакций образования ИПВА?
4. В тексте диссертации приводятся фразы «рассчитаны концентрационные и термодинамические константы и энергии Гиббса реакций». В подобных формулировках для соблюдения правильности терминологии необходимо уточнять, что под концентрационными и

термодинамическими константами подразумеваются константы равновесия (т.е. константы устойчивости).

Несмотря на сделанные замечания, работа производит весьма благоприятное впечатление. Выводы, приведенные в работе, базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументированно обоснованы. Наиболее существенными результатами работы являются:

- получение надежных значений концентрационных, термодинамических констант равновесий и стандартных энергий Гиббса реакций образования ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ при разных значениях рН в водно-диметилформамидных, водно-диметилсульфоксидных, и водно-ацетонитрильных растворителях переменного состава,

- разработка методик синтеза монокристалльных декавольфраматов с органическим ($[(C_4H_9)_4N]^+$) и неорганическими (Co^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+}) катионами а также последующей характеристике кристаллических декавольфраматов $[Ni(C_2H_6SO)_5(H_2O)]_2[W_{10}O_{32}]$, $[Co(C_3H_7NO)_5]_2[W_{10}O_{32}]$ и $[Ba(H_2O)_2(C_3H_7NO)_3]_2[W_{10}O_{32}] \cdot (C_3H_7NO)_2$.

Результаты диссертационного исследования соответствуют паспорту специальности 02.00.01-Неорганическая химия для областей исследования:

-Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.

-Химическая связь и строение неорганических соединений.

-Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений.

-Реакции координированных лигандов.

Содержание автореферата и списка опубликованных работ адекватно содержанию диссертации.

Считаю, что работа представляет собой законченное научное исследование. По своей актуальности, новизне и практической значимости, личному вкладу автора диссертационная работа полностью отвечает требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного

постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор Пойманова Елена Юрьевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01– неорганическая химия.

Официальный оппонент
доктор химических наук,
доцент,
заведующая кафедрой
общей химической технологии
ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный химико-технологический
университет»
(02.00.01 – неорганическая химия,
02.00.04 – физическая химия)

Усачева Татьяна Рудольфовна

07.06.2018

Почтовый адрес:
153000, Россия,
г. Иваново, пр. Шереметевский, 7;
тел.: +7(4932)328241 (телефон ректората)
e-mail: oxt@isuct.ru

