

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе
Поймановой Елены Юрьевны

«Полиоксовольфрамат-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 Поймановой Е.Ю. выполнена на кафедре неорганической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет» и кафедре общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», и относится к важному направлению современной неорганической химии – исследование и изучение строения, областей существования и получения изополивольфрамат-анионов в различных средах. Следует отметить, что различными научными школами (японские и американские школы полиоксометаллатов), было установлено, что полиоксовольфраматы, и в том числе и изополисоединения вольфрама, являются не только эффективными катализаторами, но и способны проявлять противоопухолевую и анти-ВИЧ активность, из-за чего они могут быть использованы в качестве компонентов лекарственных средств. В современной научной литературе присутствует информация об условиях существования индивидуальных и смешанных соединений вольфрама, однако информация о термодинамических характеристиках изополианионов и условиях проведения целенаправленного синтеза солей с изополивольфрамат-анионами ограничена и противоречива. Поэтому рассмотренные в диссертационной работе вопросы изучения равновесия образования изополивольфрамат-анионов в водно-органических растворах, синтеза, структурные исследования и изучение свойств новых изополивольфраматов и их противомикробного действия является несомненно актуальным как с теоретической, так и с практической точки зрения. При этом следует учитывать, что при создании новых композиций, особенно медицинского назначения, выдвигаются высокие требования к воспроизводимости синтезов, стехиометричности получаемых составов, и их чистоте, которые можно достигнуть только при наличии систематических исследований, которые позволяют разработать надежные методики получения таких соединений. Таким образом, актуальность диссертационной работы Поймановой Е.Ю., цель которой изучение равновесий и расчет термодинамических характеристик комплексообразования в подкисленных водно-органических растворах изополивольфрамат-анионов, как основы для создания методик целенаправленного синтеза солей с необходимым анионом; синтез и

характеристика строения и свойств солей этих анионов с органическим и неорганическими катионами, сомнений не вызывает.

О важности и актуальности диссертационной работы свидетельствует также и то, что она является частью фундаментальных исследований грантовых проектов Министерства образования и науки Украины: «Изополи- и гетерополисоединения d- и f-элементов и модифицированный биоактивный кальция гидроксиапатит для медицины» (№ 0110U003465) и «Полиоксометаллаты элементов V и VI групп в растворах, твердой фазе и медицинских композициях с гидроксиапатитом» (№ 0113U001530).

Диссертация скомпонована традиционно и состоит из введения и четырех глав, включая литературный обзор. В конце каждой главы и работы в целом содержатся обстоятельные выводы. Диссертационная работа изложена на 222 страницах печатного текста, содержит 108 рисунков, 23 таблицы и приложение на 30 страницах. Цитирован 191 литературный источник, что свидетельствует о хорошем знакомстве диссертанта с научной периодикой по теме исследования. В частности, в литературном обзоре (глава 1) подробно рассмотрены материалы о состоянии полиоксвольфрамат-анионов в водных и водно-органических растворах, анализируются структурные особенности построения данных ионов в зависимости от кислотности среды, ионной силы растворов, количественных соотношений, природы растворителя и также приводятся некоторые термодинамические характеристики ИПВА, способы синтеза и обсуждается возможность практического использования солей, содержащих гекса- и декавольфрамат-анионы.

Проведенный автором анализ литературных источников о состоянии проблематики построения ионов в водно-органических растворах и термодинамических характеристиках ИПВА, показал ограниченность имеющихся данных. Показана малочисленность информации о свойствах таких солей и подходах к их получению. А также немногочисленность и несистематичность, а зачастую противоречивость о строении ИПВА, особенно при высоких значениях кислотности растворов. Такой критический анализ публикаций позволил автору наметить пути реализации поставленных задач.

Вторая глава диссертации представляет собой экспериментальную часть работы и содержит методики расчета кинетических и термодинамических параметров, методики синтезов и анализа ИПВА и на их основе солей бария, кобальта(II) и никеля(II), и использованные в работе методы инструментального анализа, материалы и оборудование.

В третьей главе диссертации рассмотрены эксперименты по изучению процессов комплексообразования в системах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Solvent}$ (Solvent = ДМФА, ДМСО, АН), в зависимости от природы растворителя,

их составов, ионной силы растворов. При выполнении исследований использован комплекс физико-химических методов: для изучения равновесия в растворе – рН-потенциометрическое титрование с количественной обработкой полученных результатов методом математического моделирования (метод quasi-Newton, программа CLINP 2.1, метод Pitzer). В результате математической обработки результатов эксперимента получены термодинамические характеристики равновесий образования изополивольфрамат-анионов в водно-органических растворах. С использованием физико-химических и физических методов анализа исследованы строение и свойства солей изополивольфраматов. В результате моделирования процессов подобрана химическая модель, рассчитаны логарифмы концентрационных констант ($\lg K_{\text{min}}$) реакций образования изополивольфрамат-анионов, с использованием которых построены диаграммы распределения существующих при равновесии анионов в зависимости от кислотности и составов смешанных растворителей. Полученные диаграммы распределения ИПВА свидетельствуют о том, что состав смешанного растворителя влияет как на качественный, так и на количественный состав раствора. Полученные зависимости позволили определить зоны доминирования разных ИПВА, что необходимо учитывать при синтезе соответствующих солей. Также приведены массивы кинетических и термодинамических данных. Для всех растворителей отмечен рост $\lg K^0$ с увеличением доли органического растворителя. Приводятся данные исследования антибактериальной и противомикозной активности полиоксометаллатов по отношению к грамположительной микрофлоре – *S. aureus* и дрожжеподобных грибов *C. albicans*.

В четвертой главе, анализ состояния ИПВА в исследуемых растворах позволил автору разработать методики синтеза изополивольфраматов из водно-органических растворов с органическим ($[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$) и неорганическими катионами (бария, кобальта(II) и никеля(II)), также идентифицировать их, изучить строение и свойства. Так, при осаждении изополивольфраматов тетрабутиламмония (ТБА) из водно-ДМФА растворов только при высоких значениях кислотности (1,42 – 1,60) получены индивидуальные декавольфраматы тетрабутиламмония ($[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$), а при низких значениях (1,14 – 1,29), получены смеси гепта- и декавольфраматов, что доказано идентификацией анионов на основе характеристических полос в области вольфрам-кислородных колебаний 400-1000 cm^{-1} . Термическое поведение полученных солей протекает в несколько этапов с последовательной потерей растворителя из их состава, а затем и органического катиона. Аналогичная картина наблюдается и для солей с ТБА, выделенных из водно-ДМСО растворов. Причем содержание органического растворителя не существенно влияет на состав соли при кислотности 1,60 – выделяется только декавольфрамат ТБА. Из водно-

ацетонитрильных растворов с 10 и 20% содержанием АН выделены кристаллосольваты декавольфраматов тетрабутиламмония, а из 30 и 40% – смеси гекса- Линдквиста и декавольфраматов. Следует отметить, что автором получены гексавольфраматы ТБА только из ацетонитрильных растворов. Показано, что для получения декавольфраматов кобальта(II) и бария из водно-ДМФА раствора и декавольфрамата никеля(II) из водно-ДМСО растворов при кислотности равной 1,60, необходимо предварительное концентрирование раствора. Образованию кристаллов декавольфрамата кобальта(II) предшествует образование промежуточного гетерополианиона со структурой Кеггина, а декавольфрамата бария – гептавольфрамата бария. Отмечается, что только кристаллические соли декавольфраматов являются кристаллосольватами, в то время как порошковые ИПВА кобальта и бария – гидраты. Проведены синтезы и структурно охарактеризованы кристаллические декавольфраматы $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_5(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$, $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ и $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$. Состав полученных солей подтвержден методами химического и рентгенспектрального анализов, анион идентифицировали по данным инфракрасной и романовской спектроскопии, а также электронной спектроскопией поглощения,

В целом, диссертантом получен ряд новых интересных результатов, обеспечивающих научную новизну работы:

– впервые проведено систематическое изучение комплексообразования в водно-органических растворах изополивольфрамат-анионов;

– предложены модели, которые достоверно описывают состояние ионов в системах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Solvent}$ (Solvent = ДМФА, ДМСО, АН), и построены диаграммы распределения ИПВА в интервале кислотности $Z = \nu(\text{H}^+) / \nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0,00 - 2,50$;

– рассчитаны концентрационные, термодинамические константы и энергии Гиббса реакций образования ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ ;

– предложены схемы превращений ИПВА в растворах в зависимости от кислотности раствора, природы и состава растворителя.

Также можно отметить, что работа отличается явной теоретической значимостью. Получены новые термодинамические характеристики образования изополивольфрамат-анионов, которые положены в основу определения рационального метода прогнозирования и разработки условий синтеза новых декавольфраматов из водно-органических растворов. Синтезированы новые кристаллические декавольфраматы бария, кобальта(II) и никеля(II).

Практическая значимость диссертационного исследования Поймановой Е.Ю. заключается, в первую очередь, в использовании полученных данных при чтении лекций и при выполнении лабораторно-практических занятий по

дисциплинам: «Координационная химия» (ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»), «Химия» (ГОО ВПО «Донецкий национальный медицинский университет им. М. Горького»). Предложенные автором новые методики синтезов позволяют упростить получение декавольфраматов и других изополивольфраматов из водно-органических растворов. Индивидуальные декавольфраматы могут быть использованы в качестве селективных катализаторов реакций окисления органических соединений. Данные рентгеноструктурных исследований – синтезированных солей: $(\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3)_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$, $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_5(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$, являются ценным справочным материалом. Обнаруженные микробиологические свойства декавольфрамат-аниона могут обусловить их применение при создании новых наружных антибактериальных и противомикозных композиций.

Несомненную достоверность научным результатам диссертационной работы обеспечивает широкое привлечение современных методов инструментального анализа: инфракрасной и романовской спектроскопий, рентгеноструктурного анализа, рентгенофазового анализа, электронной спектроскопии поглощения, термогравиметрического анализа.

Необходимо отметить высокую степень опубликования результатов исследования – по теме диссертации имеется 29 работ, из них 13 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и 16 тезисов докладов. В целом работа прошла солидную апробацию – ее результаты докладывались на престижных научных конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации. Диссертация и автореферат хорошо оформлены и иллюстрированы. Основные результаты работы четко сформулированы в выводах, которые адекватно отражают содержание диссертации.

По работе имеется несколько замечаний:

1. непонятно, чем аргументирован выбор катионов, использованных для осаждения изополивольфрамат-анионов из водно-органических растворов. Так предлагается в качестве органического катиона использовать тетрабутиламмонийный, а не другие тетраалкиламмонийные катионы. И, в качестве неорганических катионов, наряду с катионами бария, выбраны катионы кобальта(II) и никеля(II);

2. при описании методик синтезов соединений диссертант не уточняет некоторые условия проведения их, и они появляются как некоторое «наитие». Например, время выдерживания растворов или степень упаривания для получения декавольфраматов бария, кобальта(II), никеля(II);

3. одновременно используется два типа обозначений кислотности исследуемых систем: специфический для полиоксометаллатов – функция Z и общепринятый для всех растворов – pH , что усложняет понимание условий прохождения процессов;

4. в диссертационной работе используется два способа обозначения объемной доли органической компоненты в растворе – φ , % и v/v . Следовало бы выбрать одно обозначение;

5. непонятно, как на основании данных инфракрасной спектроскопии проводится определение структурного типа аниона или соединения;

6. не ясно, почему подраздел 3.5 «Микробиологические исследования действия растворов $Na_2WO_4 - HCl (Z=1,60) - H_2O - Solvent (Solvent = \text{ДМФА}; \text{ДМСО} (\varphi = 40\%); \text{CH}_3\text{CN} (\varphi = 20\%))$ » размещен в разделе 3 «Комплексообразование в растворах $Na_2WO_4 - HCl - NaCl - H_2O - Solvent (Solvent = \text{ДМФА}, \text{ДМСО}, \text{АН})$ ». Кроме того, в работе следовало бы уделить больше внимания проведению микробиологических исследований – в виде расширения круга патогенной микрофлоры, и более детального обсуждения результатов – возможные механизмы подавления развития микроорганизмов и грибков;

7. в диссертации приводятся обнаруженные фотохромные свойства водно-диметилформамидных растворов при кислотности выше 1,50 (с. 104), вследствие присутствия декавольфрамат-анионов, и у декавольфрамата бария (с. 163), синтезированного из водно – ДМФА раствора. Однако, объяснение почему таковые свойства отсутствуют у водно-диметилсульфоксидных и водно-ацетонитрильных растворов, содержащих декавольфрамат-анионы, не приведены;

8. название рисунка 3.1 недостаточно удачно выбрано – «Максимальная $C(WO_4^{2-})$ в растворе ДМФА- H_2O », хотя на нём не приведены никакие максимумы;

9. для исследования выбраны три органических растворителя – диметилформамид, диметилсульфоксид и ацетонитрил, хотя известно, что декавольфраматы также могут быть стабилизированы ацетоном. Почему сделан такой выбор?

Отмеченные замечания имеют технический характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Поймановой Е.Ю., которая выполнена на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне. Диссертация и ее автореферат написаны хорошим научным языком и оформлены в соответствии с правилами ВАК. Полученный автором большой экспериментальный материал не вызывает сомнения, изложен последовательно, информативно иллюстрирован и в полной мере подтверждает сделанные выводы.

Считаю, что диссертационная работа Поймановой Елены Юрьевны на тему «Полиоксвольфрамат-анионы в водно-органических растворах и их соли» соответствует как паспорту научной специальности 02.00.01 – неорганическая химия, так и требованиям п.п. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (ред. от 28.08.2017), а её автор безусловно заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Кандидат химических наук
(02.00.01 – неорганическая химия),
доцент кафедры Общей и физической
химии Таврической академии
(структурное подразделение)
федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Крымский федеральный университет
им. В.И. Вернадского»

Е. Е. Нетреба

295007, Республика Крым, г. Симферополь,
проспект Академика Вернадского, 4
+7-978-726-44-52, evgtnu@gmail.com

«13» июня 2018 г.

Подпись доцента кафедры Общей и физической химии Таврической академии (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского», кандидата химических наук Нетребы Евгения Евгеньевича заверяю: