

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Поймановой Елены Юрьевны «Полиоксвольфрамат-анионы в водно-органических растворах и их соли», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа Е.Ю. Поймановой посвящена одному из важных направлений химии полиоксометаллатов – изучению изополивольфраматов (ИПВ), востребованных в настоящее время в различных отраслях науки, техники и медицины. Отличительной особенностью работы является неклассический для данной химии подход с использованием водно-органических растворов. Введение органического растворителя позволяет не только стабилизировать ряд анионных форм ИПВ в растворе, но и значительно расширяет возможности получения их солей по сравнению с чисто водными растворами.

В работе проведено системное изучение комплексообразования в водно-органических растворах изополивольфрамат-анионов. На основании расчётов были предложены модели, которые описывают состояние ионов в растворах и построены диаграммы распределения анионов ИПВ. Рассчитаны концентрационные, термодинамические константы и энергии Гиббса реакций образования, а также предложены схемы превращений анионов ИПВ в растворах в зависимости от кислотности раствора, природы и состава растворителя.

Также было 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 ( $\geq 40\%$ ) – только из двух последних. При выдерживании водно-ДМФА и водно-ДМСО растворов во времени доля декавольфрамат-анионов возрастает в результате их образования из метавольфрамат-анионов  $\{W_{12}O_{38}(OH)_2\}^{6-}$ .

На основании полученных данных автором были разработаны методики синтеза изополивольфраматов из водно-органических растворов, по которым синтезированы новые кристаллические декавольфраматы бария, кобальта и никеля, и определены интервалы термической устойчивости декавольфрамат-аниона в составе этих солей.

Диссертационная работа Е.Ю. Поймановой является законченным исследованием, выполненным по актуальной тематике на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием современных расчётных и физико-химических методов исследования. Достоверность полученных результатов сомнения не вызывает, работа прошла надежную апробацию и по её материалам опубликовано 13 статей в специализированных научных изданиях и 16 тезисов докладов Всеукраинских и Всероссийских научных конференций. Выводы диссертации обоснованы.

При ознакомлении с материалами автореферата возникают следующие замечания:

1. На рисунке 7 на странице 14 приводятся ИК-спектры двух декавольфраматов, которые практически не комментируются в тексте автореферата. Без должного пояснения для читателя, незнакомого со спецификой данного типа соединений, спектры оказываются малоинформативными. Если было необходимо акцентировать внимание на характеристических полосах колебания связей вольфрам-кислород, то на рисунке стоило выделить конкретную область ( $400-1000 \text{ см}^{-1}$ , как указано в тексте) и дать соответствующие пояснения.

2. Страница 15 начинается с формулы декавольфрамата бария ( $\text{Ba}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 4\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ), который, как следует из текста, выпадает в кристаллическом виде. В следующем абзаце также упоминается кристаллический декавольфрамат бария  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ , который получается из другого раствора. Из текста остаётся неясным – есть ли принципиальная разница между этими соединениями и в чём именно она заключается.

3. На странице 18 указано, что структура декавольфрамата никеля «построена из изолированных катионных комплексов  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_5(\text{H}_2\text{O})]_2^{4+}$  и анионов  $\{\text{W}_{10}\text{O}_{32}\}^{4-}$ », но по структуре на рисунке 10 видно, что катионную часть составляют отдельные комплексы  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  и между собой они никак не связаны.

Сделанные замечания не влияют на общее положительное впечатление от работы. По объёму выполненной работы, своей актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа в полной мере отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор Елена Юрьевна Пойманова заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Кандидат химических наук,  
Старший научный сотрудник  
Лаборатории синтеза комплексных соединений  
Института неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения РАН

04.06.2018  
630090, г. Новосибирск,  
пр. Лаврентьева, 3  
тел. +7 (383) 316 5845  
e-mail: wkorenev@niic.nsc.ru

Корнев Владимир Сергеевич



Подпись *Корнев В.С.*  
Заведующий  
учёный секретарь ИИХ СО РАН  
15 июня 2018 г.