

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной и
исследовательской деятельности
Южного федерального университета
доктор химических наук, доцент

А.В. Метелица

« 6 » июня 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Южный федеральный университет» о
диссертационной работе Поймановой Елены Юрьевны на тему:
«Полиоксовольфрамат-анионы в водно-органических растворах и их соли»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Актуальность избранной темы

Изополивольфраматы (ИПВ) являются перспективными многофункциональными объектами научных исследований, т.к. они уже находят или в скором времени могут найти широкое применение в различных отраслях науки, техники и медицины, в частности, в качестве электродных, ионообменных, люминесцентных материалов, катализаторов в тонком органическом синтезе, ингибиторов ВИЧ, препаратов для лечения онкологических заболеваний и др. Так, установлено, что в семействе полиоксометаллатов декавольфраматы обладают наибольшей фотохимической активностью, а катализаторы на основе изополивольфраматов характеризуются повышенной эффективностью по сравнению с известными традиционными аналогами, с их помощью часто удается достичь наивысшей селективности, а также успешно разрешать экологические проблемы. Таким образом, диссертационное исследование

Поймановой Е. Ю. является, без сомнения, актуальным, так как поиск и оптимизация условий образования новых солей такого типа со всей очевидностью требует пристального внимания и изучения.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

При выполнении научного исследования по теме диссертации автором получен и систематизирован большой объем экспериментальных данных, позволивший разработать комплексные химико-технологические решения, обеспечившие получение новых, ранее не описанных декаполивольфраматов. Впервые проведено системное изучение комплексообразования в водно-органических растворах изополивольфрамат-анионов. Предложены модели, которые описывают состояние ионов в растворах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Solvent}$ (Solvent=ДМФА, ДМСО, АН), 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^+ и предложены схемы превращений ИПВА в растворах в зависимости от кислотности раствора, природы и состава растворителя. Показано, что образование декавольфрамат-аниона $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ при низком содержании органического растворителя возможно из мета- и протонированных гепта-, и паравольфрамат Б-анионов, а при высоком ($\varphi(\text{Solvent}) \geq 40\%$) – 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 $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$. 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).

Значимость для науки и производства (практики) полученных автором диссертации результатов

Диссертационное исследование Поймановой Е. Ю. является весомым вкладом в имеющиеся научные представления о природе химических равновесий в подкисленных водно-органических растворах изополивольфрамат-анионов, а разработанные химико-технологические решения могут стать основой для создания методик целенаправленного синтеза солей с необходимым анионом. Полученные в диссертации результаты позволяют дополнить и расширить имеющиеся данные о синтезе и свойствах индивидуальных ИПВ и могут быть использованы в базах данных («Термические константы веществ» или Standard Reference Data, NIST), справочниках, монографиях, курсах лекций по неорганической и координационной химии, химии твердого тела, кристаллохимии. 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. Обнаруженные микробиологические свойства $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ – ингибирующее действие в отношении грамположительной микрофлоры – *S. aureus* и дрожжеподобных грибов *C. albicans* – могут обусловить их применение при создании антибактериальных и противогрибковых композиций.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений

Использованные в работе методы исследования современны, корректно выбраны, обеспечивают комплексный подход к изучению ИПВ-содержащих систем на основе водно-органических растворителей, что не оставляет сомнений в обоснованности основных результатов и выводов, представленных в диссертации. Их достоверность подтверждается также сопоставлением с аналогичными результатами других авторов.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания по оформлению. Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Работа изложена на 192 страницах, содержит 23 таблицы и 108 рисунков, имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и заключения, а также списка литературы, включающего 191 наименование, и приложений.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи, научная новизна, практическая значимость.

Литературный обзор занимает не более 20% от общего объема диссертации, в нем приводится информация о строении и способах получения ИПВ-анионов, дан критический анализ состояния современных исследований ионов вольфрама (+6) в водных и водно-органических растворах, рассмотрены свойства гекса- и декавольфраматов и имеющийся опыт их практического использования.

Отдельный раздел посвящен детальному описанию инструментальных методов исследования, методик расчета термодинамических констант и способов синтеза изополивольфраматов.

Основное содержание диссертации составляет описание и анализ экспериментальных данных, полученных автором настоящего исследования. В соответствии с поставленными задачами здесь всесторонне обсуждается комплексообразование в системах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Solvent}$ (Solvent = ДМФА, ДМСО, CH_3CN), для которых созданы химические модели и рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($\lg K^0$, ΔG^0) реакций образования ИПВ-анионов из WO_4^{2-} и H^+ в водно-органических растворах; на основе результатов моделирования разработаны методики синтеза и успешно синтезированы новые, ранее не описанные кристаллические декавольфраматы с катионами $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$, Ba^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} , исследована их структура и свойства.

Как и почти в любой объемной работе, в представленной диссертации можно найти небольшие недостатки типа несущественных опечаток, неудачных выражений и т.д., число которых невелико. В целом работа тщательно оформлена, написана хорошим языком.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

По тексту автореферата и диссертации имеется несколько вопросов, замечаний и предложений уточняющего или рекомендательного характера:

1. В работе описаны масштабные, скрупулезные исследования, выполненные автором, получен большой объем экспериментальных данных, что, несомненно, является достоинством представленной диссертации. Однако это обстоятельство порождает и недостаток, заключающийся в том, что некоторые факты приводятся без обсуждения возможных причин, без должной степени обобщения. Например:

- а) из рис.4,а автореферата следует, что при высоких значениях рН в водной среде доминируют анионы $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$, но в водно-органических средах (автореферат, рис.2-4) стабилизируются менее крупные декавольфрамат-анионы (в системах с ДМСО и ДМФА) или даже гексавольфрамат-анионы (в ацетонитрильной системе) - вероятно, это связано с снижением диэлектрической проницаемости растворителя? возможно, имеются и другие возможные причины?
- б) как видно из рис. 2-4 автореферата, диаграммы распределения ионов в системах с ДМСО и ДМФА в целом демонстрируют большое сходство между собой, но они сильно отличаются от ацетонитрильной системы – чем это может быть связано?
- в) на стр.15 автореферата констатируется, что «образованию кристаллов декавольфрамата кобальта (+2) предшествует образование промежуточного гетерополианиона со структурой Кеггина», при этом из контекста понятно, что для аналогичного соединения с никелем этого не наблюдается – вероятно, причина кроется в различных координационных

предпочтениях Co^{2+} и Ni^{2+} и повышенной склонностью катиона кобальта к тетраэдрической координации, что и реализуется в структуре Кеггина?

Таким образом, в выводах диссертации и автореферта желательно не только констатировать обнаруженные факты, но и уделять максимальное внимание их возможному истолкованию.

2. В выводе 3 говорится о том, что «разная природа растворителей проявляется не только в неспецифических взаимодействиях между молекулами растворителя и ИПВА, но и в специфических взаимодействиях» - в чем природа первых и в особенности вторых?

3. На рис. 3.13 диссертации приводятся логарифмы термодинамических констант реакций образования $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$ при разных составах растворителя, все они имеют экстремальный характер и проходят через минимум в точке $\sim 0,2$ моль/кг. Есть ли этому объяснение?

Подтверждения опубликованных основных результатов диссертации в научной печати

По материалам диссертации опубликовано 29 работ, в том числе 13 научных статей, из которых 8 опубликованы в изданиях из перечня ВАК. Материалы диссертации в период с 2012 по 2017 гг. регулярно докладывались на всероссийских и всеукраинских конференциях и симпозиумах, что подтверждено 16 тезисами докладов.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней

Диссертация Поймановой Елены Юрьевны «Полиоксовольфрамат-анионы в водно-органических растворах и их соли» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, соответствующую выбранной специальности 02.00.01 – Неорганическая химия и требованиям ВАК, в которой найдены новые химико-технологические решения, позволившие создать основу для создания методик целенаправленного синтеза солей с необходимым анионом. Работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного

Постановлением Правительства РФ от 30.01.2002 г. № 74 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 20.06.2011 г. № 475), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Пойманова Елена Юрьевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Отзыв подготовлен доктором химических наук (02.00.01 – Неорганическая химия), профессором, зав.кафедрой общей и неорганической химии химического факультета Южного федерального университета Лупейко Тимофеем Григорьевичем и доктором химических наук (02.00.01 – Неорганическая химия), профессором кафедры общей и неорганической химии ЮФУ Лисневской Инной Викторовной (344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, тел. 8(863)2975151, chimfak@sfedu.ru).

Отзыв обсужден и утвержден на заседании кафедры общей и неорганической химии химического факультета Южного федерального университета, протокол № 3 от «4» мая 2018 года.

Заведующий кафедрой

общей и неорганической химии ЮФУ

д.х.н., профессор

Тимофей Григорьевич Лупейко

