

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.101.10,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 27.06.2018 г. № 3

О присуждении Поймановой Елене Юрьевне, гражданке Украины, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Полиоксовольфрамат-анионы в водно-органических растворах и их соли» по специальности 02.00.01 – неорганическая химия принята к защите 26.04.2018 г., протокол № 2, диссертационным советом Д 212.101.10, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства образования и науки РФ, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, приказ о создании диссертационного совета № 352/нк от 19.06.2014 г.

Соискатель Пойманова Елена Юрьевна, 1988 года рождения, в 2010 году окончила Донецкий национальный университет по специальности «Химия»; в 2014 году окончила очную аспирантуру на кафедре неорганической химии Донецкого национального университета; с 2017 по 2018 год – соискатель кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет»; на момент защиты диссертации работает старшим преподавателем на кафедре неорганической химии государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет».

Диссертация 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» Министерства образования и науки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Панюшкин Виктор Терентьевич, профессор кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» Министерства образования и науки РФ.

Официальные оппоненты:

Усачева Татьяна Рудольфовна, доктор химических наук, заведующая кафедрой общей химической технологии, доцент федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново,

Нетребя Евгений Евгеньевич, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и физической химии Таврической академии (СП) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», г. Симферополь,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», в своем положительном заключении, подписанном доктором химических наук, заведующим кафедрой общей и неорганической химии, профессором Т.Г. Лупейко, указала, что по актуальности, научной новизне, практической значимости диссертационная работа соответствует критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации, а ее автор

Пойманова Елена Юрьевна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Соискатель имеет 29 опубликованных работ, все по теме диссертации. Из них 13 работ в рецензируемых научных изданиях и 16 тезисов докладов на украинских, российских и международных конференциях. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Е.Ю. Пойманова, А.О. Медведь, С.В. Радио, В.Н. Баумер, Г.М. Арзуманян, Н.В. Дорошкевич, Е.В. Хомутова, Е.Е. Белоусова, Г.М. Розанцев, В.Т. Панюшкин Декавольфрамат никеля, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_5(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$: синтез из водно-диметилсульфоксидного раствора, определение кристаллической структуры, ИК- и КР-спектроскопический анализ, микроморфология поверхности // Журнал структурной химии. -2018. – Т. 59, № 1. – С. 149-157.
2. O. Yu. Poimanova, S. V. Radio, A. O. Medvid, O. A. Kretova, K. Ye. Bilousova, V. N. Baumer, G. M. Arzumanian, N. V. Doroshkevich, V. T. Panyushkin Hexakis(dimethylsulfoxide-O)-cobalt(II) hexatungstate, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{OS})_6][\text{W}_6\text{O}_{19}]$: synthesis from aqueous-dimethylsulfoxide solution, crystal structure determination, FT-IR and Raman spectroscopy analysis, and surface micromorphology // Journal of Coordination Chemistry. -2018. - Vol. 71, № 3. - P. 444–456.
3. O. Yu. Poimanova, S. V. Radio, K. Ye. Bilousova, V. N. Baumer, G. M. Rozantsev Equilibria in the acidified aqueous-dimethylformamide solutions of tungstate-anion. Synthesis, crystal structure and characterization of novel decatungstate $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ // Journal of Coordination Chemistry. -2015. - Vol. 68, № 1. - P. 1–17.
4. O. Yu. Poimanova, S. V. Radio, K. Ye. Bilousova, D.V. Khaustov, V. N. Baumer, G. M. Rozantsev Phase formation in the system $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{ON} - \text{H}_2\text{O}$. Synthesis, crystal structure and characterization of novel Cobalt (II) decatungstate $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ // Journal of Coordination Chemistry. - 2015. - Vol. 68, № 23. - P. 4170–4183.

На диссертацию и автореферат поступили 10 отзывов. Все отзывы положительные, в них отмечена актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы, однако имеются некоторые замечания.

В отзыве доктора химических наук, профессора, заведующей кафедрой химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет имени Н.Н. Бурденко» Минздрава России, **Н.И. Пономаревой** имеются 2 замечания: 1. Представленные исследования антибактериальных свойств растворов содержащих декавольфрамат-анион (с.13) не дают аргументированного обоснования того, что именно полиоксвольфрамат-анион оказывает выраженное действие в отношении грамположительной микрофлоры – *S. aureus* и дрожжеподобных грибов, а не другие компоненты раствора, например, диметилформамид. 2. Исходя из представленных диаграмм распределения ИПВА (с.8-9) зона доминирования индивидуальных полиоксо-анионов лежит в области кислотности раствора $Z > 1,6$. Непонятно, почему автор выбрал именно эту кислотность для проведения синтеза солей, несмотря на возможное получение смеси вместо индивидуальных солей.

В отзыве кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории синтеза комплексных соединений Института неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения РАН **В.С. Коренева** имеются 3 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.

В отзыве доктора химических наук, ведущего научного сотрудника ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН **Н.И. Сорокиной** и кандидата химических наук, и.о. научного сотрудника ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН **В.А. Постникова** имеются 2 замечания: 1. Не представлены ростовые характеристики и морфологические качества выращенных кристаллов. 2. Неясно стабильны ли полученные кристаллы по отношению к длительному хранению в условиях атмосферы и воздействию солнечного света.

В отзыве доктора химических наук, старшего научного сотрудника, профессора кафедры неорганической и органической химии ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет» **Е.Г. Хайкиной** отмечены следующие замечания: в частности, отсутствие в автореферате хотя бы очень краткой характеристики используемых реагентов и условий получения препаратов в монокристаллическом состоянии (в то время, как определение кристаллического строения ряда синтезированных новых соединений на мой взгляд, одним из наиболее интересных и значимых результатов работы).

В отзыве доктора химических наук, профессора кафедры Материалов и новых технологий Университета «Дубна» **П.П. Гладышев** имеются 2 замечания: 1. Для изучения комплексообразования изополивольфрамат-анионов в водно-органических растворах используется рН-потенциометрическое титрование с последующим моделированием в программе CLINP 2.1. Каким образом учтен тот факт, что введение органического растворителя влияет на кислотно-основные свойства веществ

в исследуемых системах? 2. При анализе формул новых декавольфраматов не указывается координационное число катиона металла.

В отзыве кандидата физико-математических наук, научного сотрудника Научно-экспериментального отдела нейтронных исследований конденсированных сред Лаборатории Нейтронной физики им И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований **А.С. Дорошкевича** имеются следующие замечания: 1. непонятно каким образом выбирались интервалы кислотности при изучении поведения ИПВА в растворе. 2. не доказано, что ИК-спектры изополивольфраматов являются характеристичными и могут быть использованы для идентификации.

В отзыве кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории фотохимии Научно-исследовательского института физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» **А.А. Колодиной** и доктора химических наук, проректора по научной и исследовательской деятельности ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» **А.В. Метелицы** отмечен незначительный недостаток работы в том, что не было предпринято попытки теоретического моделирования соответствующих спектров поглощения в исследуемых комплексах ИПВА.

В отзывах кандидата химических наук, ассистента кафедры химии природных соединений ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» **Е.Г. Завьяловой**, доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля науки РФ и РБ, главного научного сотрудника лаборатории оксидных систем ФГБУН Байкальский институт природоиспользования СО РАН **Ж.Г. Базаровой**, профессора кафедры информатики Иркутского национального исследовательского технического университета, доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля науки РФ **В.К. Воронова** замечания отсутствуют.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается международным и всероссийским признанием их вклада в развитие неорганической химии, что подтверждается большим числом

публикаций в ведущих научных изданиях и высоким индексом цитирования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании проведенных соискателем исследований: **подобраны** условия изучения комплексообразования изополивольфрамат-анионов в растворах состава $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Solvent}$ (Solvent=ДМФА, ДМСО, АН) ($t=25,0^\circ\text{C}$); **рассчитаны** термодинамические характеристики реакций образования ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ при разных составах растворителя; **установлено** различное влияние природы растворителя, которое заключается в неспецифических и специфических взаимодействиях между молекулами растворителя и ИПВА, **объяснен** стабилизирующий эффект органического растворителя на образование декавольфрамат-аниона; **разработаны** условия получения и роста монокристаллических декавольфраматов, по которым **синтезированы** и структурно **охарактеризованы** кристаллические декавольфраматы $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_5(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$, $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ и $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$; **установлено**, что состав катионной подрешетки, наличие координации катиона к аниону через терминальные атомы кислорода либо отсутствие ковалентных связей между катионом и анионом, а также наличие или отсутствие сольватной оболочки практически не оказывает влияния на значения длин связей $\text{W}-\text{O}$ и величины валентных углов $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ в анионе $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что: **проведено** системное изучение комплексообразования в водно-органических растворах изополивольфрамат-анионов. **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, которые могут быть использованы в качестве справочных величин. **Показана** возможность образования декавольфрамат-аниона $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ при низком содержании органического растворителя из мета- и протонированных гепта- и паравольфрамат-анионов, а при высоком ($\varphi(\text{Solvent}) \geq 40\%$) – из

двух последних. **Разработаны** методики синтеза изополивольфраматов из водно-органических растворов, по которым синтезированы новые кристаллические декавольфраматы бария, кобальта (II) и никеля (II). **Определены** интервалы термической устойчивости декавольфрамат-аниона в составе солей.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждаются тем, что **определены** оптимальные условия существования ИПВА, позволяющие упростить условия синтеза полиоксвольфраматов. Обнаруженные микробиологические свойства декавольфрамат-анионов **открывают перспективы** для их использования при создании антибактериальных и противогрибковых композиций. Полученные в диссертации результаты **используются** при чтении лекций и при выполнении лабораторных работ по дисциплине «Координационная химия» в ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет» и по дисциплине «Химия» в ГОУ ВПО «Донецкий национальный медицинский университет имени М.Горького».

Оценка достоверности результатов исследования выявила следующее:

для экспериментальных работ **показана** воспроизводимость результатов исследования с применением достаточно широкого спектра физико-химических методов исследования; **установлено** качественное соответствие экспериментальных данных автора с данными, представленными в независимых источниках, использовано сравнение авторских и имеющихся литературных данных по рассматриваемой тематике.

Личный вклад соискателя состоит в анализе и систематизации литературных источников, выполнении основных экспериментальных работ, проведении моделирования комплексообразования ИПВА в водно-органических растворах, обработке и анализе полученных результатов, формулировании предварительных выводов. Постановка задач, выбор направления исследований, обсуждения, обобщения, окончательный анализ и выводы по полученным результатам исследований проводились совместно с

научным руководителем, а публикации подготовлены совместно с соавторами.

На заседании 27.06.2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Поймановой Елене Юрьевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 9 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящего в состав совета, проголосовали: за 16, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета
27.06.2018



В.И. Заболоцкий

С.А. Шкирская