

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу **Галиева Руслана Ринатовича** на тему «*Синтез, структура и свойства новых селеноидидов ванадия*», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия

Халькогалогениды переходных металлов представляют собой класс координационных соединений, отличающихся разнообразием составов и кристаллических структур. Благодаря разнообразию способов координации атомов галогенов и халькогенов известны халькогалогениды металлов с разным строением: молекулярные моноядерные комплексы, кластерные соединения, а также полиядерные комплексы с фрагментами разной нуклеарности. Разнообразие структур халькогалогенидов металлов 5 группы ниобия и тантала позволяет ожидать существование таких соединений и для ванадия, однако халькогалогениды ванадия представляют собой ограниченную группу соединений. По этой причине поиск условий образования халькогалогенидов ванадия, их синтез и изучение их кристаллических структур является **актуальной задачей**. Способность ванадия образовывать халькогениды и галогениды с разной степенью окисления, в том числе смешанновалентные соединения, вызывает интерес к искомым соединениям с точки зрения изучения их магнитных и электрохимических свойств.

Научная новизна диссертационной работы заключается в получении сведений о синтезе и строении серии новых селеноидидов ванадия, и их физико-химических свойствах. Так, в работе показано, что в условиях ампульного синтеза из простых веществ, в присутствии источника кислорода, может быть получена серия соединений, строение которых объединяет присутствие O-центрированного фрагмента $V_4OSe_8I_6$. В довольно узком промежутке температур найдены условия получения молекулярных и цепочечных комплексов, а также соединений с более сложным строением – они включают одновременно молекулярный комплекс $V_4OSe_8I_6$ и цепи VSe_4 . Таким образом, получено семейство новых соединений на основе полиядерного фрагмента $V_4OSe_8I_6$. Для нескольких представителей этого семейства разработаны методики синтеза с хорошим выходом, что позволило изучить некоторые свойства. Для молекулярного соединения $V_4OSe_8I_6 \cdot I_2$ и цепочечного $V_4OSe_8I_5$ были изучены температурные зависимости магнитной восприимчивости и кривые потери массы при нагревании; интересной особенностью работы можно назвать превращение молекулярного комплекса $V_4OSe_8I_6 \cdot I_2$ в цепочечный $V_4OSe_8I_5$ при нагревании, что было показано методом порошковой дифракции.

Поскольку в состав основного молекулярного комплекса $V_4OSe_8I_6$ входит кислород, по ходу рассмотрения отметим определенную неточность в названии диссертационной работы. В этой связи следовало указать на изучение новых «оксоселенойодидов ванадия».

Диссертация Галиева Р.Р. изложена на 138 страницах (включая Приложение) и состоит из введения, обзора литературных источников, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов. Завершают диссертационную работу список литературы, содержащий 137 источников, и приложение с основными кристаллографическими данными и другими экспериментальными и расчетными данными для 7 новых соединений.

Во *введении* раскрыта актуальность выбранной тематики, поставлена цель и обозначены задачи диссертационного исследования, отражена методология и методы исследования, а также сформулирована научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В *главе 1*, представляющей собой исчерпывающий обзор галогенидов и халькогенидов ванадия, а также известных халькогалогенидов металлов 4 и 5 групп, собраны и обобщены данные об их синтезе и строении, а также дана информация об изученных физико-химических свойствах этих соединений. В заключении главы сформулированы основные подходы к синтезу халькогалогенидов металлов 4 и 5 групп, общие черты их строения, и подчеркивается слабая изученность халькогалогенидов ванадия, который автор собирается восполнить своей работой.

Экспериментальная часть (глава 2) диссертации содержит перечень использованных методов исследования и соответствующего оборудования, список использованных реактивов и подробное описание синтеза ключевых соединений, и описание условий получения всех новых соединений.

Обсуждение результатов (глава 3) состоит из трёх разделов, где автор обсуждает полученные экспериментальные данные. Первый раздел содержит подробное описание поиска условий получения и обсуждение методик синтеза соединений на основе O-центрированного фрагмента $V_4OSe_8I_6$. В ряде случаев автору удалось оптимизировать условия синтеза, что позволило выделить желаемые продукты реакций с хорошими выходами. Появление чистых продуктов синтеза позволило автору изучать их физико-химические свойства. Во втором разделе обсуждается кристаллическое строение полученных селенойодидов ванадия. Подробно обсуждено строение O-центрированного фрагмента $V_4OSe_8I_6$ в структурах полученных соединений, кристаллические упаковки и нековалентные взаимодействия в структурах. Приводятся структурные аналогии с известными соединениями титана, ниобия и тантала. Третий раздел содержит обсуждение

магнитных, термических свойств полученных соединений, результаты рентгенофотоэлектронной и колебательной спектроскопии. Каждый раздел завершается небольшим заключением, обобщающим полученные результаты.

В заключении диссертационной работы сформулированы основные **выводы**, которые в **полной мере соответствуют** проведенному исследованию и адекватно описывают полученные результаты.

Содержание диссертации отражено в 3 публикациях в профильных международных журналах хорошего уровня (Inorg. Chem. 2021, Symmetry 2023, Inorg. Chim. Acta 2023), что служит убедительным подтверждением высокого качества работы. Почти все результаты диссертационного исследования отражены в тезисах конференций всероссийского и международного уровня. Автореферат диссертации полно и адекватно отражает её основное содержание. **Достоверность** результатов не подлежит сомнению: все они получены с использованием современных физических и физико-химических методов исследования.

Среди наиболее значимых полученных результатов можно назвать следующие:

- Впервые для химии ванадия найдены условия образования и получено семейство соединений на основе O-центрированного комплекса $V_4OSe_8I_6$, с несколькими типами строения (молекулярные соединения с комплексом $[V_4OSe_8I_6]$ и цепочечное $V_4OSe_8I_5$);
- впервые получены также два новых цепочечных структурных мотива: VSe_4 в составе соединения $[VSe_4]_4V_4OSe_8I_6 \cdot 2I_2$ и цепь $V_3Se_{12}I_2$ в составе соединения $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 0.25I_2$;
- изучены магнитные свойства некоторых соединений, возможность их парамагнетизма поддержана DFT-расчетами.

В целом, диссертационная работа выглядит исследованием, начинающим цикл изучения подобных соединений ванадия, т.к. селеноиодиды ванадия в ней представлены впервые. В отличие от сходных O-центрированных комплексов других металлов 5 группы (теллуриодиды ниобия и тантала $M_4OTe_9I_4$, $M=Nb$ или Ta), которые были синтезированы разными авторами, данная работа имеет потенциал для развития.

Принципиальных недостатков, затрагивающих существование диссертации, оппонент не выявил, однако к работе имеется ряд вопросов:

1. *Представление порошковых дифрактограмм.* В работе приведены порошковые дифрактограммы в знак подтверждения кристаллического строения массы вещества. Описание структур содержит упоминание сложных нековалентных взаимодействий,

- которые, как и сами О-центрированные комплексы, могут быть чувствительны к изменению температуры. Предпринимал ли автор попытки уточнить параметры элементарных ячеек по порошковым дифрактограммам?
2. Синтезы соединений с разным строением проводили при температурах из довольно узкого диапазона, 220-300°C. С какой точностью указаны температуры синтеза в методиках диссертации? И в каких пределах их можно менять, всё ещё получая заявленные фазы?
 3. Рисунок 37(2) содержит график непонятного содержания. Необходимо объяснить, что он означает.
 4. В работе автор приводит результаты DFT-расчётов энтальпий образования комплексов и некоторых бинарных соединений ванадия, сделанные с помощью программного пакета Quantum ESPRESSO, однако не уточняется точность и детали данного расчёта. Какую погрешность имеют полученные значения энтальпий и насколько они принципиальные при оценке энергетики реакции перехода молекулярного соединения в цепочечное?
 5. На рисунке 62 показывается сравнение КР-спектров нескольких соединений с расшифровкой полос на них, но не поясняется, как производилось соотнесение полос и не приводятся ссылки на какие-либо литературные данные. Как проводился анализ КР-спектров?
 6. При описании межмолекулярных взаимодействий в ряде структур, автор приводит расчет поверхности Хиршфельда, описывающей контакты с ближайшими частицами в кристаллической структуре. Необходимо пояснение, как этот чисто геометрический расчет связан с энергией соответствующих взаимодействий?
 7. Выделяли ли промежуточные продукты разложения, о которых вы рассуждаете при анализе кривых ТГА?
 8. Корректно ли говорить об антиферромагнитном взаимодействии в ядре V4O если мы не наблюдаем магнитного упорядочения с соответствующей температурой Нееля?

Высказанные замечания не снижают качества диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация Р.Р. Галиева является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора в достаточной мере отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований по химии ванадия в части синтеза в ампулах. Результаты работы могут быть востребованы в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова.

Проведенное исследование соответствует формуле специальности 1.4.1. – Неорганическая химия и направлениям исследований по пунктам 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 3. Химическая связь и строение неорганических соединений; 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

Диссертационная работа Галиева Руслана Ринатовича «СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ СЕЛЕНОИОДИДОВ ВАНАДИЯ» по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.

Официальный оппонент – доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия, 02.00.04 – физическая химия), профессор Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Кирик Сергей Дмитриевич



дата 31.05.2024

Почтовый адрес: 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, ФГАОУ ВО Сибирский
Федеральный университет

e-mail: kiriksd@yandex.ru

"Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку"



ФГАОУ ВО СФУ
Подпись С.Д. Кирик заверяю
Начальник общего отдела Кирик Сергей
"03" _____ 2024 г.