

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Галиева Руслана Ринатовича

«Синтез, структура и свойства новых селеноидов ванадия»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Р.Р. Галиева посвящена синтезу, установлению структурных характеристик, электрофизических и магнитных свойств халькогалогенидов ванадия. Актуальность работы обусловлена структурным разнообразием таких соединений: от молекулярных кластеров и цепных полимеров до 2D и 3D структур, что создает возможности синтеза соединений с разнообразными электрофизическими свойствами.

Диссертация состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), основных результатов и выводов и списка литературы из 137 наименований. Работа изложена на 138 страницах, содержит список сокращений и условных обозначений, включает 70 рисунков, 8 таблиц и приложение на 23 страницах.

В обзоре литературы обсуждаются структурные характеристики оксидов, халькогенидов и галогенидов ванадия, а также кластерных и полиядерных халькогалогенидов элементов 4 и 5 групп.

Экспериментальная часть состоит из двух разделов. Первый раздел посвящен описанию используемых в работе реагентов, методов рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, ИК и КР-спектроскопии, дифференциального термического анализа, рентгенофотоэлектронной, энергодисперсионной рентгеновской и ЭПР-спектроскопии, методов исследования магнитных свойств и квантово-химических расчетов. Во втором разделе экспериментальной части приводятся методики синтеза семи новых соединений и их порошковые дифрактограммы. В качестве основного метода синтеза соединений был выбран ампульный метод.

Третья глава диссертации посвящена обсуждению результатов. Следует отметить, что Р.Р. Галиевым были опробованы синтезы в девяти системах V-Q-Hal (Q = S, Se, Te; Hal = Cl, Br, I) с использованием различных исходных веществ и температурных режимов, но только в системе V-Se-I были получены семь новых соединений. На основании анализа результатов ДТА-экспериментов по взаимодействию простых веществ (V, Se, I₂), был выбран температурный режим для проведения синтеза селеноидов ванадия. Однако оказалось, что в результате взаимодействия получается оксоселеноид ванадия [V₄OSe₈I₆]·I₂ **1**, содержащий тетраэдрический фрагмент V₄O, ранее не описанный в химии

ванадия. Источником кислорода явился хранившийся на воздухе селен. Было установлено, что опыты со специальным добавлением различных источников кислорода (H_2O , SeO_2 , V_2O_5 , $KMnO_4$, O_2 , воздух) также приводят к образованию **1**, в дальнейшей работе в качестве источника кислорода использовали воду.

В ходе оптимизации условий синтеза установлено, что основным параметром, влияющим на формирование структур различной размерности, является температура синтеза. При повышении температуры от 220 °С до 290 °С наблюдается переход от молекулярных соединений **1**, **2** к «гибридным» **5**, **6** и затем к цепочечным 1D структурам **4**, **7**. В работе детально обсуждаются структурные характеристики исследованных соединений и особенности их упаковки в кристалле. Устойчивость соединений исследована методом термогравиметрии, предложены схемы процессов разложения соединений при нагревании. Для установления электронной структуры соединений использованы методы РФЭС и ЭПР-спектроскопии. Полученные экспериментальные результаты находятся в согласии с результатами квантово-химических расчетов. Для соединений **1** и **4** проведено изменение их магнитные и электрофизических свойств.

Р.Р. Галиевым также были предприняты попытки функционализации полученных соединений. Наличие сокристаллизованных молекул иода в структуре соединения **1** позволило предположить возможность их замены на органические азотдонорные лиганды. Проведенные эксперименты показали, что в случае 3,5-диметилпиразола (dmp) действительно образуется молекулярный сокристаллизат **3**. Однако попытки заменить четыре терминальных иодидных лиганда в кластерном ядре $[VO_4Se_8I_6]$ соединений **1-3** на SCN^- , OH^- , N_3^- , NO_3^- , OAc^- не увенчались успехом.

Таким образом, в работе оптимизированы условия проведения ампульного синтеза (подобраны исходные соотношения реагентов и оптимальный температурный режим) шести новых оксоселеноиодидов и одного селеноиодида ванадия. Разработан метод очистки полученных соединений от примесей с использованием органических растворителей. Установлены структурные характеристики семи новых соединений. Достоверность полученных результатов и их научная новизна не вызывают сомнений. Основные результаты и выводы являются обоснованными. С точки зрения практической значимости интерес представляет является обнаруженный переход из парамагнитного в диамагнитное состояние при охлаждении. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в международных журналах из списка ВАК и 7 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По тексту диссертации можно задать несколько вопросов:

1. Из текста диссертации и автореферата не ясно, были ли депонированы установленные структуры в международные базы данных?
2. Сохраняется ли структура соединений **1** и **4** при низких температурах? Не сопровождается ли изменение магнитных свойств полиморфным превращением?
3. Была ли подтверждена экспериментально металлическая проводимость соединения **5**, предсказанная на основании квантово-химических расчетов?
4. Автор полагает, что заряд фрагмента Se_2I в соединении **7** должен быть таким же, как и у фрагмента Se_2 , то есть 2-. Как можно обосновать данное предположение?
5. Из текста диссертации (стр. 93) не ясно, каким образом на поверхности образцов может одновременно проходить и окисление ванадия до +5 и восстановление ванадия до +2/+1?

По тексту диссертации можно сделать следующие замечания:

1. В методе ДТА в качестве ячейки сравнения была использована пустая кварцевая ампула. Более логичным было бы использование кварцевой ампулы с эталонным соединением, не претерпевающим изменений в исследованном интервале температур.
2. Составы соединений, установленные по результатам энергодисперсионного анализа, приводятся в тексте диссертации без погрешности их определения (например, на стр. 51, 52, 62 и т.д.).
3. Квантово-химические расчеты, как правило, проводили только для одного электронного состояния соединения. Следовало бы для всех исследованных соединений провести оптимизацию геометрии для разных электронных состояний и определить их относительные энергии.
4. На стр. 87 и 88 приведены расчетные значения энергий процессов (схемы 9, 10), однако и в тексте и на схемах не указаны ни агрегатные состояния исходных веществ и продуктов реакции, ни температура, к которой относится приведенный тепловой эффект.
5. На стр. 61 автор вскользь отмечает, что при синтезе соединений с градиентным нагревом «реализуется газовый транспорт», однако детальная информация по этому вопросу в диссертации отсутствует. Анализ условий протекания химической транспортной реакции и её термодинамических характеристик был бы очень полезен для прогнозирования оптимальных условий синтеза при переходе к другим системам.
6. В работе присутствует небольшое количество опечаток и неточностей. В подписи к рис. 37 и в тексте не указано, чему отвечают левый (1) и правый (2) графики. Черно-

белые рисунки и графики в печатных вариантах диссертации и автореферата затрудняют восприятие материала.

Указанные замечания не носят принципиальный характер и не снижают высокого уровня диссертационной работы Р.Р. Галиева. В целом, диссертация Руслана Ринатовича Галиева является законченным исследованием, позволившим продвинуться в области синтеза, структурных характеристик, электронного строения и электрофизических свойств новых оксоселеноидов ванадия.

По объёму проведенных исследований и их научной новизне, актуальности и практической значимости полученных результатов, представленная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п.п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года в редакции от 20.03.2021 г., предъявляемым к научно-квалификационным работам, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор Руслан Ринатович Галиев безусловно заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Согласен на обработку персональных данных.

Кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),
профессор с возложением исполнения обязанностей
заведующего кафедрой общей и неорганической
химии Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»



Тимошкин Алексей Юрьевич

28 мая 2024 г.

199034 г. Санкт-Петербург,

Университетская наб. 7/9,

Тел. +7 (812) 428-4071

E-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru



Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей