



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,
ГСП-1, 119991
Телефон: 8-495-939-10-00
Факс: 8-495-939-01-26

24.08.2024 № 333-24/013-03
На № _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»


_____ А.А. Федянин

« ____ » _____ 2024 г.

Отзыв ведущей организации

о диссертационной работе **ГАЛИЕВА Руслана Ринатовича** на тему
«СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ СЕЛЕНОИОДИДОВ ВАНАДИЯ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Диссертационная работа Галиева Р.Р. – это фундаментальное исследование по неорганической химии в результате которого открыты и охарактеризованы новые классические неорганические соединения, относящиеся к семейству халькогалогенидов переходных металлов. Несмотря на широкую известность таких производных многих переходных металлов именно исследованные Галиевым Р.Р. селеноидиды ванадия не были ранее описаны, что представляло собой необъяснимый пробел в химии переходных металлов. Актуальность работы, таким образом, определяется, в первую очередь, вкладом в фундаментальную неорганическую химию, а во-вторых – соединения ванадия в степени окисления +4, которая установлена для большинства новых соединений в данной работе, представляют интерес с точки зрения создания низкоразмерных магнетиков со спином $\frac{1}{2}$.

Новизна исследования определяется, главным образом, синтезом семи новых соединений. Кроме того, к новизне относятся разработка новых подходов к синтезу халькогалогенидов металлов и установление их свойств, включая реакционную способность. Достоверность полученных новых результатов не вызывает сомнений,

поскольку она основана на самосогласованности данных, полученных различными экспериментальными и расчетными методами, а также подтверждается публикацией результатов исследования в международных журналах, включая один высокорейтинговый.

Диссертация построена по классическому типу, она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 138 страницах, включая 23 страницы приложения, и иллюстрирована 70 рисунками и 8 таблицами; кроме того, 37 рисунков и таблиц вынесены в приложение. В списке цитированной литературы, содержащей 137 наименований, упоминаются как классические обзоры и монографии, так и современные статьи, посвященные химии галогенидов, халькогенидов и халькогалогенидов переходных металлов.

Во введении обоснована актуальность темы и степень ее проработанности на момент начала работы над диссертацией. Автором четко поставлена цель исследования и сформулированы задачи, решаемые для ее достижения. Понятно изложена новизна исследования, в первую очередь связанная с синтезом и установлением свойств семи новых селенойодидов ванадия. Отмечена теоретическая и практическая значимость результатов, а также приведены необходимые формальные сведения, включая информацию о публикациях по результатам исследования и об апробации результатов.

Первая глава представляет собой литературный обзор, состоящий из нескольких частей. В первой кратко обсуждается химия ванадия в целом, а подробнее – химия оксидов, халькогенидов и галогенидов ванадия. Во второй части обзора приводятся подробные сведения о халькогалогенидах металлов 5-й группы с описанием их кристаллических и молекулярных структур и методов синтеза. По мере необходимости проводится сравнение с халькогалогенидами металлов 4-й группы. Литературный обзор отличается детальностью изложения и хорошей структурированностью. Так, все халькогалогениды рассматриваются по мере увеличения связанности атомов переходного металла, переходя от молекулярных и цепочечных соединений к кластерам из 3, 4 и 6 атомов металла.

Во второй главе приведены с достаточными подробностями методики экспериментальной работы, включая марки реактивов, методы анализа и тип оборудования, методики расчетов. Во втором разделе второй главы дается детальное изложение методик синтеза всех новых соединений.

Третья глава посвящена изложению и обсуждению полученных результатов. В ней описаны синтетические подходы, кристаллические структуры новых соединений и некоторые свойства, включая характеристические спектральные данные, магнитные и электрофизические характеристики некоторых соединений. Следует также отметить, что синтезу и исследованию селеноидов ванадия предшествовала большая работа по идентификации наиболее перспективной системы V-Q-X (Q – халькоген, X – галоген), и в результате анализа данных ДТА для многочисленных реакций убедительно показано, что только в системе V-Se-I ожидается получение новых соединений, а основным синтетическим методом следует избрать ампульный синтез. Действительно, в результате проведенной синтетической работы с варьированием как прекурсоров и их соотношения, так и температуры и времени эксперимента автору удалось идентифицировать и охарактеризовать 7 новых селеноидов, в том числе оксо-селеноидов ванадия. Исходя из особенностей кристаллической структуры 3 новых соединения могут быть отнесены к молекулярным, два – к цепочечным и еще два сочетают в себе молекулярные и цепочечные фрагменты, что автором определено как гибридные структуры.

Интересным и важным результатом для фундаментальной неорганической химии является получение и описание соединений, в основе которых лежит кластер V_4O , представляющий собой тетраэдр из атомов ванадия, центрированный атомом кислорода. Удивительно, но это первое описание такого кластера, хотя аналогичные производные тяжелых аналогов ванадия – ниобия и тантала – давно известны, равно как и производные титана – соседа ванадия по первому переходному ряду. В синтезированных новых соединениях кластер V_4O входит в молекулярный комплекс $[V_4O(Se_2)_4I_6]$, для которого расчеты в рамках метода DFT показали отсутствие ковалентного взаимодействия между атомами ванадия, несмотря на относительно короткие расстояния V-V порядка 2.9 Å, и локализацию спиновой плотности на этих атомах, что позволяет представить их как V^{4+} . Любопытно, что в двух новых

соединениях молекулярный комплекс $[V_4O(Se_2)_4I_6]$ сосуществует с цепочкой VSe_4 , представляющей собой структурный аналог известного минерала патронита VS_4 , при этом собственно соединение VSe_4 не существует.

Кроме того, в третьей главе автор описывает и обсуждает результаты разнообразных экспериментов, направленных на установление реакционной способности новых соединений, определения степени окисления ванадия в них методами РФЭС и магнетохимии, а единственное цепочечное соединение дополнительно охарактеризована электрофизическими измерениями. Наконец, особенности химической связи в новых соединениях изучены с применением квантовомеханических расчетов, включая визуализацию электронной плотности в прямом пространстве (метод функции электронной локализации, ELF).

Диссертация завершается разделом «Основные результаты и выводы», в котором подводится итог проделанной работе, после чего следуют список цитируемой литературы и приложения.

В результате совокупности проведенных исследований и обсуждения результатов автором показана интересная химия селенойодидов ванадия, представляющая собой ранее не исследованную часть химии халькогалогенидов переходных металлов.

Очевидно, что диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия в разделах: 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. Неорганические наноструктурированные материалы».

Тем не менее, по диссертационной работе Галиева Р.Р. имеются замечания, большая часть которых носит дискуссионный характер:

1. В работе часто и вполне оправданно сравниваются межмолекулярные расстояния с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов взаимодействующих элементов. Однако без объяснения причин

используется лишь одна шкала ван-дер-ваальсовых радиусов, предложенная Бонди. Эта шкала чаще используется при анализе взаимодействий в органических и металлоорганических соединениях. Напротив, в неорганической химии в последнее время применяется шкала Альвареса (см. DOI: 10.1039/c3dt50599e). Применение подхода Альвареса, например, к анализу соединения **4** позволит найти контакты Se...Se, соответствующие сумме ван-дер-ваальсовых радиусов, и может несколько изменить картину межмолекулярных взаимодействий. Интересно было бы узнать, почему в своей работе автор выбрал шкалу Бонди для анализа и как могут измениться сделанные на основе анализа выводы, если применить шкалу Альвареса.

2. Утверждение на странице 68 о том, что «Согласно схеме электронных уровней, электроны располагаются по отдельности на 4 ВЗМО» неточно. Рисунок П24 показывает, что высшая заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО) одна, она содержит один неспаренный электрон и расположена очень близко по энергии к трем лежащими ниже орбиталям, на каждой из которых размещен неспаренный электрон. Таким образом, в сумме имеется 4 неспаренных электрона, но они заселяют четыре орбитали, находящиеся на трех близлежащих энергетических уровнях.
3. Автором установлено, что соединение **7** имеет необычную структуру, частью которой служат фрагменты Se-Se-I. Автор приписывает таким фрагментам заряд -2 , в результате чего атомам ванадия для обеспечения электронейтральности следует приписать средний заряд $+4.67$, подразумевая наличие в каждой тройке атомов ванадия двух катионов V^{5+} и одного V^{4+} . Такой подход вызывает сомнение, поскольку исходя из аналогий с низшими галогенидами теллура (см. DOI: 10.1002/zaac.19764220103) фрагменту Se-Se-I уместно приписать меньший отрицательный заряд, а именно -1 , что будет указывать, на средний заряд атомов ванадия, равный $+4.33$. К сожалению, в отсутствие результатов РФЭС и магнетохимии сделать однозначный вывод нельзя. Кроме того, само присутствие ванадия в степени окисления выше $+4$ в селеноиодиде вызывает сомнение и заслуживает дополнительного обсуждения ввиду

- ожидаемой сильной окислительной способности $V(+5)$ по отношению к селенид- и иодид-анионам. Хорошо известно, что максимальная степень окисления ванадия в селенидах +4, а в иодидах и вовсе +3.
4. В разделе 3.3.1 автор приводит результаты квантовохимических расчетов, из которых следует, что разложение соединения **1** на VI_3 , VSe_2 , VO_2 и Se невыгодно, поскольку стандартная энтальпия такого процесса составляет +284 кДж/моль. Однако расчет относится к температуре 0 К, тогда как при повышенной температуре следует также учитывать энтропийный фактор, который будет очень существенным, поскольку при разложении 1 моль исходного соединения образуется $10\frac{1}{3}$ моль продуктов. Учитывая противоположные по знаку вклады энтальпийного и энтропийного факторов в стандартную энергию Гиббса реакции, можно предположить, что последняя величина быстро достигнет положительной области, следовательно, достоверность интерпретации результатов расчетов без учета энтропийного фактора может быть невелика.
 5. При обсуждении результатов РФЭС автор отмечает, что в результате деконволюции зарегистрированных пиков наряду с интенсивными сигналами от $V(+4)$ обнаруживаются сигналы низкой интенсивности, часть которых на основании анализа величин энергии связи автор относит к ванадию(+5), а часть – к ванадию(+1/+2), что объясняется возможным окислением или восстановлением ванадия(+4) в ходе спектральных измерений. Однако логику автора сложно понять, поскольку из экспериментальной части невозможно узнать, как готовили образцы для исследования. Поскольку РФЭС – это поверхностный метод, важно знать, происходило ли травление поверхности пучком Ar^+ перед записью спектров и записывались ли спектры до и после травления. В таком случае окисленная форма могла бы соответствовать частично окисленной до записи спектров поверхности, а восстановленная быть следствием травления.

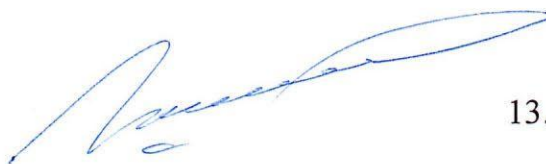
Приведенные замечания не носят принципиального характера, следовательно, не ставят под сомнения основные результаты и выводы. Диссертационная работа Галиева Р.Р. является законченным квалификационным исследованием. В ней решена

фундаментальная задача неорганической химии – развитие представлений о халькогалогенидах переходных металлов. Автореферат полно отражает содержание диссертации. По результатам исследования опубликованы 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и сделаны 7 докладов на конференциях.

Таким образом, представленная диссертация соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к квалификационным работам подобного рода, а ее автор Галиев Руслан Ринатович заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Отзыв подготовил:

Шевельков Андрей Владимирович



13.05.2024

Доктор химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия, член-корреспондент РАН, заслуженный профессор МГУ, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

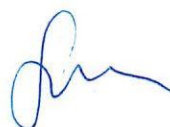
Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы д.1 стр. 3

Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии

Телефон: +7-495-939-20-74, электронная почта: shev@inorg.chem.msu.ru

Научный доклад Галиева Р.Р. заслушан и обсужден на онлайн-заседании научного коллоквиума лаборатории направленного неорганического синтеза кафедры неорганической химии 25.04.2024. Отзыв о диссертации Галиева Р.Р. утвержден на заседании кафедры неорганической химии химического факультета МГУ 13.05.2024 года, протокол № 15

Ученый секретарь кафедры
неорганической химии, к.х.н



М.Н. Маркелова

Зам. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе,
д.х.н.



М.Э. Зверева