

## УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН  К.А. Брылев

« 29 » 03 2024 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### **семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук**

Диссертация Галиева Руслана Ринатовича на тему «Синтез, структура и свойства новых селеноиодидов ванадия» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с августа 2020 г. по настоящее время Галиев Руслан Ринатович обучается в очной аспирантуре ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук», с апреля 2022 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН. В 2020 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Справка о сданных кандидатских экзаменах выдана ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» 15 марта 2024 года.

Научный руководитель – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН Артемкина Софья Борисовна.

**На семинаре отдела присутствовали:** 52 сотрудника отдела, в том числе 7 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Шубин Ю.В., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.), 3 доктора наук (д.х.н. Гуцин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 31 кандидат наук (к.х.н. Артемкина С.Б., к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Бардин В.А., к.х.н. Гайфулин Я.М., к.х.н. Воробьева С.Н., к.х.н. Воротников Ю.А., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Евтушок Д.В., к.х.н. Васильченко Д.Б., к.х.н. Давыдова М.П., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н.

Иванова М.Н., к.х.н. Кальный Д.Б., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Коновалов Д.И., к.х.н. Коренев В.С., к.х.н. Коваленко К.А., к.х.н. Лаппи Т.И, к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Лысова А.А., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Поповецкий П.С., к.х.н. Пронин А.С., к.х.н. Руднева Ю.В., к.х.н. Савков Б.Ю., к.х.н. Самсоненко Д.Г., к.х.н. Уланчиков А.А.).

**Слушали:** доклад соискателя Галиева Руслана Ринатовича по диссертационной работе «Синтез, структура и свойства новых селеноидидов ванадия».

Рецензент – доктор химических наук, профессор, заведующий Лабораторией химии комплексных соединений ИНХ СО РАН Гушин Артем Леонидович.

**Вопросы задавали:** д.х.н., чл.-к. РАН. **Федин В.П.** (Как вы дозировали воду в синтезах?); к.х.н. **Руднева Ю. В.** (Как вы выбирали температуру синтеза? Как выбиралось время синтеза и какое вы считаете оптимальным?); д.х.н., проф. **Коренев С. В.** (Как вы выбирали стехиометрию исходных реагентов? Почему был использован недостаток селена?); д.х.н. **Шестопалов М. А.** (С какими ещё халькогалогенидами работали? Для расчётов Вы использовали программный пакет quantum ESPRESSO, что это? Это часть пакета AMS?); д.х.н., проф. **Лавренова Л. Г.** (Что означает фраза «слабое магнитное состояние» в выводах?); д.х.н., профессор РАН **Соколов М.Н.** (Пробовали ли вы в растворах замещать лиганды в вашем комплексе? Растворимы ли ваши соединения? Сравнили ли вы значения энтальпии, полученные при расчёте с литературными? Были ли большие различия?); д.х.н., доцент **Шубин Ю. В.** (Похоже ли дифрактограммы изображённые на слайде 16? Выполнялась ли обработка дифрактограмм и подгонка? Почему отличаются положения рефлексов?); д.х.н., доцент **Потапов А.С.** (В вашем случае реакции протекают при постоянном объёме, а вы рассчитали энтальпии образования, которые характеризуют тепловой эффект реакции при постоянном давлении, не было ли более правильно рассчитывать другие потенциалы? Как происходил расчёт с использованием quantum ESPRESSO?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Синтез, структура и свойства новых селеноидидов ванадия» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Галиева Руслана Ринатовича выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2020 по 2024 гг. в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе». Кроме того, работа была поддержана грантом РНФ № 21-13-00274 (руководитель к.х.н. Артемкина С. Б.).

**Личный вклад автора.** При участии автора были поставлены цели и задачи исследования и проведён анализ имеющихся литературных данных по теме. Непосредственно автором были проведены работы по поиску и получению новых халькогалогенидов ванадия, оптимизированы методики синтеза и очистки веществ, подготовлены образцы для исследования рядом физических методов, включая порошковую дифрактометрию, монокристалльный РСА и другие. Автором проведена первичная характеристика веществ с использованием порошковой рентгеновской дифрактометрии и анализ полученных результатов, а также проведены работы по квантово-химическому расчёту энергий образования веществ. При участии автора выполнена расшифровка некоторых структур на основе данных РСА и обсуждались результаты

магнитометрических исследований, а также данных, полученных в результате других исследований. Автор принимал активное участие в подготовке тезисов и презентаций к конференциям, написании статей по теме работы. Квантово-химический расчёт для фрагмента  $[V_4OSe_8I_6]$  был выполнен к.х.н. Гайфулиным Я.М. Квантово-химические расчёты с применением программного пакета CP2K и BAND2022 были выполнены к.х.н. Хисамовым Р. М. и д.ф.-м.н. Козловой С. Г. соответственно. Магнитометрические исследования проводил к.ф.-м.н. Лавров А. Н., измерения проводимости с таблетки выполнил к.т.н. Кузнецов В. А., запись и деконволюцию РФЭС-спектров проводил к.ф.-м.н. Асанов И. П. Решение структур и уточнение на основе данных монокристалльного РСА сделал к.х.н. Комаров В. Ю. Запись и обработку ЭПР-спектров проводил д.ф.-м.н. Надолинный В. А.

**Актуальность темы исследования.** Халькогалогенидами переходных металлов (далее ХГПМ) называют соединения типа M-Q-Hal (M = ПМ, Q = S, Se, Te, Hal = F, Cl, Br, I), в которых с атомом металла одновременно образуют связь атомы халькогена и галогена. ХГПМ представляют собой класс координационных соединений ряда переходных металлов и разных сочетаний халькоген-галоген. Свойство атомов халькогенов и галогенов координироваться различными способами и, в том числе выступать в качестве мостиковых лигандов, приводит к значительному разнообразию способов образования полиядерных фрагментов в структурах и к образованию координационных массивов с размерностями от 0D до 3D. Богатая структурная химия ХГПМ позволяет ожидать разнообразие свойств таких соединений и, как следствие, вызывает интерес к их изучению. При этом ХГПМ характеризуются большой неоднородностью по количеству полученных соединений в зависимости от ПМ. В своей работе мы делали упор на малоизученные халькогалогениды V. Свойство ванадия к образованию соединений в различных степенях окисления, в том числе смешанновалентных соединений, делает халькогалогениды ванадия интересными с точки зрения изучения свойств: условий синтеза, строения, электрофизических и магнитных свойств.

**Научная новизна.** В ходе выполнения диссертационной работы было получено 7 новых селеноиодидов ванадия различной размерности. Среди них было 3 соединения молекулярного строения состава  $[V_4OSe_8I_6] \cdot X_n$  (X =  $I_2$ , 3,5-диметилпиразол, n = 1 или 2), два соединения цепочечного строения –  $[V_4OSe_8I_5]_\infty$  и  $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$  и два соединения «гибридного» строения, содержащие в своём составе как молекулярный комплекс, так и цепочку –  $[VSe_4]_x[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$  (x = 4, 3.2). Все соединения были охарактеризованы с помощью монокристалльного РСА и ряда других физико-химических методов. Для соединений  $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$  и  $[V_4OSe_8I_5]_\infty$  были изучены магнитные свойства. Для соединения  $[V_4OSe_8I_5]_\infty$  были исследованы электрофизические свойства. Стабильность соединений оценена из данных ТГА и квантово-химических расчётов. Впервые в составе соединения был обнаружен цепочечный фрагмент  $\{VSe_4\}$ , который является новым в химии ванадия, хоть и давно известен для Nb и Ta. В системе V-O-Se-I получены молекулярное и цепочечное соединения на основе комплекса  $[V_4OSe_8I_6]$  и найдены условия перехода молекулярного соединения в цепочечное.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Получены фундаментальные данные об условиях образования оксоселеноиодидов ванадия. Установлены кристаллические структуры для полученных соединений. Впервые показано, что в интервале температур 220-300°C образуются селеноиодиды ванадия на основе O-центрированного четырехъядерного фрагмента  $V_4O$ . Среди них соединения как с молекулярной, так и цепочечной структурами. С помощью DFT-расчетов показана термодинамическая стабильность полученных комплексов. Впервые показано образование бесконечной цепи  $[VSe_4]_\infty$  в составе сложного соединения. Изучены магнитные свойства некоторых представителей O-центрированных селеноиодидов

ванадия; путём измерения электрического сопротивления для одного соединения определена величина полупроводниковой щели.

Полученные данные о целой серии оксоселеноидов ванадия, а также информация об условиях их синтеза, позволяет допускать существование других, ещё не открытых, халькогалогенидов ванадия, для которых оптимальная температура образования располагается в более низкой температурной области. Полученные данные по магнитным и электрофизическим свойствам соединений позволяют рассматривать их как интересные для дальнейшего изучения в рамках получения новых магнитных материалов.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методология исследования включает поиск условий образования новых халькогалогенидов ванадия, их синтез и характеризацию. Для поиска условий образования применялся метод ДТА, который позволял определять интервал температур, при котором возможно образование новых химических соединений в системах V-Q-Hal. В качестве основного синтетического метода был выбран ампульный синтез, который хорошо себя зарекомендовал в более ранних работах по ХГПМ и позволял использовать повышенные температуры и различные газовые среды. Это стало ключевым подходом в данной работе и позволило получать новые соединения с высокими выходами и чистотой. Для подтверждения химической чистоты и однофазности полученных соединений применялся метод рентгеновской порошковой дифрактометрии в сочетании с энерго-дисперсионным анализом и другими методами анализа.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- Методики синтеза новых халькогалогенидов ванадия;
- Структурные данные и модели структур новых халькогалогенидов ванадия;
- Результаты характеризации всех полученных соединений рядом физико-химических методов, включая порошковые дифрактограммы, ИК-, КР-, РФЭС-, ЭПР-спектры, термограммы и результаты их обработки;
- Результаты исследований магнитных и электрофизических свойств полученных соединений.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов друг с другом, а также с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их публикация в рецензируемых международных журналах.

**Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия.** Диссертационная работа соответствует 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. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

#### **Полнота опубликования результатов**

По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи в международных и российских журналах, которые входят в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. В материалах международных и российских конференций опубликованы тезисы 7 докладов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях в рецензируемых изданиях:

1. Artemkina S. B., Galiev R. R., Poltarak P. A., Komarov V. Y., Gayfulin Y. M., Lavrov A. N., Fedorov V. E. Vanadium O-Centered Seleniodide Complex: Synthesis and Structure of  $V_4O(Se_2)_4I_6 \cdot I_2$  // Inorg. Chem. ACS Publications, 2021. Vol. 60, № 23. P. 17627–17634.
2. Komarov V., Galiev R., Artemkina S. 2d, or Not 2d: An Almost Perfect Mock of Symmetry // Symmetry (Basel). Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023. Vol. 15, № 2. P. 508.
3. Galiev R.R., Komarov V. Y., Khisamov R. M., Ledneva A. Yu., Artemkina S. B., Fedorov V. E. Characterization of the O-centered vanadium seleniodides  $V_4OSe_8I_6 \cdot X$  ( $X = I_2, 3,5$ -dimethylpyrazole) // Inorganica Chim. Acta. Elsevier, 2023. Vol. 548. P. 121366.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Галиев Р.Р. Синтез и структура новых селеноидов ванадия с тетраядерным комплексом  $\{V_4(\mu_4-O)(\mu_2-Se_2)_4(\mu_2-I)_2I_4\}$  // Международная студенческая конференция 2020 (МНСК 2020). 10-17 апреля 2020 г. – Новосибирск, 2020. С. 58.
2. Галиев Р. Р. Синтез и структура новых селеноидов ванадия с тетраядерным комплексом  $\{V_4(\mu_4-O)(\mu_2-Se_2)_4(\mu_2-I)_2I_4\}$  // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020». 10-27 ноября 2020 г. – Москва, 2020. С. 633
3. Галиев Р. Р. Координационные соединения на основе нового тетраядерного ванадиевого фрагмента  $\{V_4OSe_8I_6\}$ : синтез, структура и свойства // Международная студенческая конференция 2021 (МНСК 2021). 12-23 апреля 2021 г. – Новосибирск, 2021. С. 54.
4. Галиев Р. Р. COORDINATION COMPOUNDS BASED ON NEW TETRANUCLEAR VANADIUM FRAGMENT  $\{V_4OSe_8I_6\}$ : SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists Mendeleev 2021. 6-10 сентября 2021 г. – Санкт-Петербург, 2021, С. 211.
5. Галиев Р. Р. Синтез, структура и свойства новых тетраядерных селеноидов ванадия с ядром  $\{V_4OSe_8I_6\}$  // VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022. 27 – 30 сентября 2022 г. – Новосибирск, 2022. С. 47.
6. Галиев Р. Р. Синтез, структура и свойства новых тетраядерных селеноидов ванадия с ядром  $\{V_4OSe_8I_6\}$  // IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022». 4-7 октября 2022 г. – Нижний Новгород, 2022. С. 129.
7. Галиев Р. Р. Синтез и оценка термодинамических параметров для соединений в системе V-O-Se-I // XV Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» ТИМ-2023. 3 – 7 июля 2023 г. – Новосибирск, 2023, С. 77.

**Ценность научных работ соискателя ученой степени** заключается в том, что в них представлены результаты комплексного исследования, посвящённого получению новых селеноидов ванадия, большая часть из которых содержала аналогичный тетраядерный O-центрированный комплекс, а также изучению физико-химических свойств этих соединений.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Галиева Руслана Ринатовича. Опубликованные работы полностью отражают содержание диссертационной работы.

**Решение о рекомендации работы к защите**

Автор диссертации Галиев Руслан Ринатович является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе в области диссертационной работы и владеет навыками экспериментальной работы. Галиев Руслан Ринатович способен самостоятельно формулировать задачи исследования и находить пути их решения, обладает высокой самостоятельностью, работоспособностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Галиевым Русланом Ринатовичем, не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

**В обсуждении работы выступили:** научный руководитель к.х.н. Артемкина С.Б., рецензент д.х.н. Гуцин А.Л., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н. Шубин Ю.В., к.х.н. Руднева Ю.В., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Галиева Руслана Ринатовича является важным исследованием, выполненным на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. В ходе работы разработаны методики синтеза новых соединений в системе V-(O)-Se-I, изучено их строение и физико-химические свойства. Соискатель самостоятельно выполнил всю синтетическую часть работы, проводил исследования методом порошковой рентгеновской дифрактометрии и квантово-химические расчёты энтальпий образования соединений, самостоятельно подготовил все образцы для исследований другими методами и занимался интерпретацией и обработкой результатов, полученных широким набором физико-химических методов. Диссертация содержит достаточный объём материала и посвящена получению новых селеноидов ванадия, изучению их структур и исследованию их свойств, включая магнитные и электрофизические свойства.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

**ПОСТАНОВИЛИ:** диссертация «**Синтез, структура и свойства новых селеноидов ванадия**» ГАЛИЕВА РУСЛАНА РИНАТОВИЧА рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 52 человека. Результаты голосования «за» – 52 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 302 от 22 марта 2024 г.

Председатель семинара

зав. отделом химии координационных, кластерных  
и супрамолекулярных соединений  
чл.-к. РАН, д.х.н., профессор

Владимир Петрович Федин

Секретарь семинара

с.н.с. Лаборатории химии комплексных  
соединений  
к.х.н.

Евгения Васильевна Макотченко