



САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
SAMARA UNIVERSITY

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева»

ул. Московское шоссе, д. 34, г. Самара, 443086
Тел.: +7 (846) 335-18-26, факс: +7 (846) 335-18-36
Сайт: www.ssau.ru, e-mail: ssau@ssau.ru
ОКПО 02068410, ОГРН 1026301168310,
ИНН 6316000632, КПП 631601001

26 АВГ 2022

№ 104-4269

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор –
проректор по научно-
исследовательской работе,
д.т.н., доцент

А.Б. Прокофьев

«26» августа 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Саянкиной Ксении Анатольевны «Кристаллогидраты комплексных фторидов циркония(IV): синтез, строение и структурные превращения при термодеструкции», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Саянкиной К.А. посвящена синтезу комплексных фторидоцирконатов с различными катионами, а также изучению их строения, ряда физико-химических свойств и поведения при нагревании. Для впервые полученных автором и ряда ранее известных фторидоцирконатов проведено рентгеноструктурное исследование, что позволило осуществить подробный кристаллохимический анализ структур упомянутых соединений и установить закономерности, сопровождающие фазовые превращения, включая дегидратацию и дальнейшую термодеструкцию, полиморфные переходы. Использование различных по природе внешнесферных катионов позволило автору проследить их влияние на особенности реализующихся структур. Заявленные автором цель и

задачи были достигнуты и соответствуют выводам, результаты изложены полно и последовательно.

Актуальность темы

Выбранная автором диссертационной работы тема является актуальной в связи с постоянным требованием промышленности новых неорганических материалов для различных практических целей, и тем, что изучаемые фторидоцирконаты могут выступать в качестве таких материалов или прекурсоров для их получения. В связи с этим, для получения новых соединений с заданными свойствами, важнейшей задачей становится выявление закономерностей между составом, реализуемой структурой и свойствами. Для решения этой задачи необходим комплексный физико-химический анализ множества соединений.

Комплексные фториды циркония уже давно активно используются как основа для конструирования материалов с очень широким диапазоном практически важных свойств, при этом новые области применения этих соединений продолжают появляться и по настоящее время. Фторидоцирконаты демонстрируют существенное разнообразие своей структурной химии, определяющееся целым рядом факторов, включая природу внешнесферных катионов, наличие молекул воды и пр. В связи с этим, изучение закономерностей фазообразования таких соединений является важной задачей для возможного конструирования материалов с заданными свойствами.

Несмотря на то, что к настоящему времени накоплена обширная кристаллоструктурная информация о комплексных фторидах циркония(IV), сведения о структуре (как и о свойствах) маловодных фторидоцирконатах со смешанными внешнесферными катионами (включая органические) весьма немногочисленны. Учитывая тот факт, что такие соединения представляют самостоятельный интерес, а также являются прекурсорами при получении безводных фторидоцирконатов, можно с уверенностью утверждать, что тема работы Саянкиной К.А. является актуальной.

Научная новизна

В рамках выполнения диссертационной работы автором впервые осуществлен синтез 9 комплексных фторидов циркония и определена кристаллическая структура 20 соединений этого класса (включая и полученные

впервые) методом РСА монокристаллов или на основе данных порошковой рентгеновской дифракции, причем для ряда соединений обнаружены полиморфные превращения, вызываемые изменением температуры, и установлены структуры полиморфных модификаций. Для трех соединений ($\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{InZrF}_8\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) обнаружена реализация ранее неизвестных для фторидоцирконатов структурных мотивов.

Саянкиной К.А. выполнено тщательное исследование процессов термодеструкции синтезированных гидратов с использованием методов дифференциального термического и термогравиметрического анализов, дифференциальной сканирующей калориметрии. Результаты исследования структур промежуточных и конечных продуктов дегидратации позволили автору предложить концепцию, описывающую особенности структурных превращений таких гидратов при нагревании, а также установить закономерности, связывающие термическую стабильность и природу внешнесферных катионов. Кроме того, автором установлено влияние природы внешнесферных катионов на степень полимеризации структурных единиц.

Анализ кристаллических структур синтезированных гидратов позволил автору определить роль молекул воды и выявить случаи, в которых они оказывают существенное влияние на стабилизацию структуры.

Отдельно следует упомянуть впервые обнаруженный автором в структуре $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6\cdot (\text{H}_2\text{O}\cdot \text{HF})$ факт существования в кристаллическом состоянии связанного водородной связью аддукта $\text{H}_2\text{O}\cdot \text{HF}$.

Исследование синтезированных соединений методом ЯМР позволило автору определить виды ионной и молекулярной подвижности в широком интервале температур, а также предложить обоснованные механизмы ее появления.

Практическая и теоретическая ценность

Работа представляет комплексное исследование кристаллогидратов комплексных фторидов циркония. Полученные в ходе проведенного диссертационного исследования данные о кристаллической структуре, ИК-спектроскопических характеристиках и термическом поведении 20 соединений могут быть использованы для их надежной идентификации. Существенно, что сведения о структуре соединений уже включены в международные банки

структурных данных ICSD и CCDC. Полученные данные о закономерностях фазообразования могут быть использованы при направленном синтезе новых фторидоцирконатов.

Достоверность результатов и выводов

Достоверность полученных в диссертации результатов не вызывает сомнений, так как работа выполнена с использованием современного аналитического оборудования и взаимодополняющих методов исследования. Результаты являются воспроизводимыми и не противоречат известным в литературе сведениям. Выводы сформулированы на основании полученных данных, не противоречат им и полностью соответствуют цели исследования.

Содержание

Структурно диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и благодарностей. Часть экспериментального материала вынесена в приложение. Объем диссертации составляет 230 страниц, включая 36 таблиц, 112 рисунков и впечатляющие 274 источника литературы.

Во введении сформулированы актуальность и цель работы, информация о достоверности результатов, положений, выносимых на защиту, личном вкладе автора, практической значимости и научной новизне, публикациях по теме диссертационной работы.

Первая глава работы посвящена литературному обзору, включающему в себя общие особенности кристаллохимии фторидоцирконатов и более подробный анализ кристаллических структур отдельных представителей этого класса. Отдельно рассмотрены практически важные свойства фторидоцирконатов.

Глава II посвящена описанию использованных методик синтеза и реактивов, методов исследования.

Самая содержательная глава III содержит подробное описание кристаллических структур полученных соединений, обсуждение данных об их поведении при нагревании, результаты анализа структурных изменений, особенностей ионной и молекулярной подвижности, а также роли молекул воды в кристаллических структурах полученных автором соединений.

В конце диссертации представлено заключение, обобщающее результаты исследования.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Основное содержание диссертации очень хорошо отражено в публикациях автора (опубликовано 14 статей в высокорейтинговых отечественных и международных профильных журналах).

Замечания

1. Раздел диссертации “Синтез координационных фторидов циркония(IV) и характеристика исходных веществ” изложен излишне лаконично. Автору следовало бы более подробно описать использованные методики синтеза и условия кристаллизации, указать выход продуктов.

2. Предложенная автором модель структуры $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со статистическим замещением атома Cs атомом кислорода молекулы воды нуждается в дополнительной аргументации.

3. Разделение роли молекул воды на два типа (компенсация координационной емкости и стабилизация кристаллической структуры) является, на наш взгляд, достаточно условным.

4. В работе встречаются не вполне удачные выражения и опечатки, например, “ендо” на рис. 3.48.

Указанные замечания носят дискуссионный характер и не снижают общую высокую оценку диссертационной работы. Полученные Саянкиной К.А. результаты могут быть использованы специалистами в области физической химии, неорганической химии, кристаллохимии и химии твердого тела академических институтов: ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН и др., а также на профильных кафедрах университетов.

Заключение

Диссертация Саянкиной Ксении Анатольевны «Кристаллогидраты комплексных фторидов циркония(IV): синтез, строение и структурные превращения при термодеструкции» соответствует паспорту специальности Физическая химия в части экспериментального определения и расчета параметров

строения молекул и пространственной структуры веществ, а также экспериментального определения термодинамических свойств веществ, расчета термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучения термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов. По своей актуальности, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности научных положений и выводов и достоверности результатов диссертационная работа Саянкиной Ксении Анатольевны полностью соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук (пп. 9–11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции)), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Саянкиной К.А. обсуждена, отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании кафедры неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» 26 августа 2022 года, протокол № 1.

Заведующий кафедрой
неорганической химии
д.х.н. (специальность
02.00.01 – Неорганическая химия),
доцент
Email: pushkin@samsu.ru
Телефон: +7 (846) 334-54-45

Пушкин Денис Валериевич

26 августа 2022 г.

Контактная информация:

443086, ПФО, Самарская область, г. Самара, Московское шоссе, д. 34
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»
Тел.: + 7 (846) 335-18-26
E-mail: ssau@ssau.ru
<https://ssau.ru>