

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.1.145.01**  
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук  
(Министерство науки и высшего образования Российской Федерации)  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 15 сентября 2022 г., № 12

о присуждении Саянкиной Ксении Анатольевне, гражданке РФ, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация Саянкиной К.А. «Кристаллогидраты комплексных фторидов циркония(IV): синтез, строение и структурные превращения при термодеструкции» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) принята к защите 7 июля 2022 г. (протокол № 8 ) диссертационным советом Д 24.1.145.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации), 690022 г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, приказ № 561/нк от 03 июня 2021 г.

Соискатель, Саянкина Ксения Анатольевна, 16.02.1985 года рождения, гражданка России, в 2007 г. окончила Дальневосточный государственный университет (ДВГУ) по специальности «Химия».

В период с 1 ноября 2007 г. по 1 ноября 2010 г. Саянкина Ксения Анатольевна обучалась в очной аспирантуре по специальности 1.4.4. Физическая химия Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН).

Соискатель работает младшим научным сотрудником в лаборатории рентгеноструктурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), ведомственная принадлежность – Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в лаборатории рентгеноструктурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации).

Научный руководитель: к.х.н., доцент Герасименко Андрей Владимирович, заведующий лабораторией рентгеноструктурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

**ОППОНЕНТЫ:**

1. Солодовников Сергей Федорович, гражданин РФ, д.х.н. (1.4.1. Неорганическая химия), профессор кафедры неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский

национальный исследовательский государственный университет» и ведущий научный сотрудник лаборатории кристаллохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева, Сибирское отделение Российской академии наук (ИНХ СО РАН).

2. Илюхин Андрей Борисович, гражданин РФ, д.х.н. (1.4.1. Неорганическая химия), ведущий научный сотрудник лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева», в своем положительном отзыве, подписанном заведующим кафедрой неорганической химии, д.х.н., доцентом Пушкиным Денисом Валериевичем (протокол № 1 от 26 августа 2022 г.) и утвержденном первым проректором по научно-исследовательской работе Самарского университета д.т.н. Прокофьевым Андреем Брониславовичем, указала, что «...диссертационная работа Саянкиной К.А. является актуальной в связи с постоянным требованием промышленности новых неорганических материалов для различных практических целей, а изучаемые фторидоцирконаты могут выступать в качестве таких материалов или прекурсоров для их получения. Научная новизна работы заключается в синтезе 9 новых комплексных фторидов циркония и определении кристаллической структуры 20 соединений этого класса, в обнаружении ранее неизвестных для фторидоцирконатов структурных мотивов 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  $\text{NH}_4\text{InZrF}_8\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Также автором впервые обнаружен 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  $\text{H}_2\text{O}\cdot \text{HF}$ . Полученные данные о закономерностях фазообразования могут быть использованы при направленном синтезе новых фторидоцирконатов...».

Соискатель имеет 26 публикаций, из них 22 по теме диссертации (14 статей опубликовано в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, и 8 тезисов докладов научных конференций).

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Gerasimenko A.V., Davidovich R.L., Logvinova V.B., Gaivoronskaya K.A., Voit E.I., Merkulov E.B. Synthesis and study of tetramethylammonium hexafluoridozirconate and hexafluoridohafnate solvated by  $\text{H}_2\text{O}\cdot \text{HF}$  adducts and  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6$  // J. Fluor. Chem. 2013. V. 149. P. 42–52.
2. Gayvoronskaya K.A., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Kavun V.Ya. Synthesis and investigation of a new coordination compound: ammonium octafluoridoindate-zirconateheptahydrate  $\text{NH}_4\text{InZrF}_8\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  // J. Fluor. Chem. 2015. V. 180. Is. 4. P. 144–151.
3. Gerasimenko A.V., Gaivoronskaya K.A., Slobodyuk A.B., Didenko N.A. Magnesium Hexafluoridozirconates  $\text{MgZrF}_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgZrF}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{MgZrF}_6$ : Structures, Phase



Transitions, and Internal Mobility of Water Molecules // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. Is. 22. P. 1785–1792.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов. Отзывы поступили от:

1. д.х.н., профессора **Иванова А.В.** – главного научного сотрудника и заведующего лабораторией химии флотационных дитиореагентов и минеральной поверхности, ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО РАН;
2. д.х.н. **Луценко И.А.** – ведущего научного сотрудника лаборатории химии координационных полиядерных соединений, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН);
3. д.х.н., профессора **Уварова Н.Ф.** – заведующего лабораторией неравновесных твердофазных систем, ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского Отделения Российской Академии Наук (ИХТТМ СО РАН);
4. к.ф.-м.н., доцента **Васильева А.Д.** – ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН;
5. к.х.н., доцента **Свистуновой И.В.** – доцента Департамента химии и материалов Института наукоемких технологий и передовых материалов, ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет».

Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность и научная новизна работы, обоснованность и достоверность защищаемых положений. В отзыве д.х.н., профессора **Иванова А.В.** отмечено, что «Наиболее важные результаты работы связаны с а) синтезом целого ряда кристаллогидратов фторидных комплексов циркония(IV); б) установлением закономерностей влияния внешнесферных катионов на структурную организацию и термическую устойчивость полученных соединений; в) выявлением характера структурных превращений исследуемых веществ в процессах термической дегидратации». В отзыве д.х.н. **Луценко И.А.** отмечено, «...Автором проделана большая работа по синтезу и сравнительному анализу кристаллических структур полученных фторидоцирконатов, исследованию структурных трансформаций, сопровождающих термическую дегидратацию, замену одного внешнесферного катиона на другой катион, отличный по заряду или размеру, и полиморфные фазовые переходы в исследованных соединениях». В отзыве д.х.н., профессора **Уварова Н.Ф.** указано, что «Полученные результаты расширяют знания о кристаллохимии комплексных фторидов циркония(IV), а установленная взаимосвязь состава со структурой и свойствами в рядах таких соединений может служить основой для дизайна новых кристаллических структур фторидоцирконатов с заданными физико-химическими свойствами». В отзыве к.ф.-м.н., доцента **Васильева А.Д.** отмечено, что «Термический анализ, калориметрия, элементный анализ, спектральные и дифракционные методы, применявшиеся в работе, составляют впечатляющий набор инструментов исследования, выполненного на высоком уровне с хорошими количественными показателями».

В отзывах на автореферат имеются замечания и вопросы:

В отзыве д.х.н., проф. Иванова А.В.: 1. «Согласно правилам ИЮПАК, в формулах координационных соединений внутреннюю сферу комплексообразователя следует заключить в скобки»; 2. «Исследуемые соединения определяются автором как фторокомплексы и фторидокомплексы. Первый вариант соответствует правилам национальной номенклатуры; возможно, также использование оборота «фторидные комплексы» (но не фторидокомплексы)»; 3. «Использование определения «сольватированные молекулы воды» по отношению к молекулам воды представляется не корректным»; 4. «Обсуждение термической деструкции комплексов сложно воспринимается в отсутствие соответствующих термограмм»; 5. «В работе отмечено использование методов ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ) и MAS ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектроскопии. Однако, к сожалению, в автореферате соответствующие спектры ЯМР не приводятся и не обсуждаются»; 6. «В списке работ используются два различных сокращения названия Журнала неорганической химии: ЖНХ [1] и Журн. неорган. химии [3]». В отзыве д.х.н. Луценко И.А.: 1. «При написании формул соединений зачастую непонятно, в каких случаях молекулы воды являются сольватными, а в каких они входят в состав внутренней координационной сферы.»; 2. «Также непонятно, как выделены вещества в монокристаллическом виде для РСА. Некоторые соединения охарактеризованы только в виде порошка»; 3. «...не приведено ни одного графика термодеструкции (ДТА-ТГА), а также не приводятся расчетные и экспериментальные значения масс для уходящих молекул воды»; 4. «В тексте автореферата встречаются опечатки». В отзыве д.х.н., проф. Уварова Н.Ф.: 1. «Насколько точно определено содержание гидратной воды различного типа в исследуемых соединениях. Очевидно, что содержание воды будет зависеть не только от температуры, но и от влажности окружающей среды. Не ясно, как контролировался состав соединений»; 2. «В тексте на стр. 18 сказано об изотропных реориентациях «либо Zr-нолиэдров..., либо отдельных ионов  $\text{F}^-$  в них». Не ясно, что подразумевается под реориентацией отдельного иона?»; 3. «На рис. 11(а) и (б) обозначения соединений XVII и XVIII должны быть заменены на XVIII и XIX соответственно». В отзыве к.х.н. Свистуновой И.В.: «...возникает вопрос - насколько общими являются выявленные закономерности и возможно ли их применение к другим фторидоцирконатам?».

Выбор оппонентов и ведущей организации обоснован их специализацией, близкой к теме диссертационной работы. Предложенные оппоненты обладают высокой квалификацией в области неорганической химии и кристаллохимии, имеют публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях, соответствующих тематике диссертации, обладают достаточной квалификацией, позволяющей оценить новизну представленных на защиту результатов, их научную и практическую значимость, обоснованность и достоверность сделанных выводов.

Ведущая организация является Российским образовательным и исследовательским центром в сфере аэрокосмических технологий, один из ведущих российских университетов, в том числе в области неорганической химии и кристаллохимии. На базе кафедры неорганической химии по инициативе и под руководством д.х.н., проф. В.Н. Сережкина была создана и работает одна из старейших школ по математической и теоретической кристаллографии мирового



уровня; разработан уникальный (не имеет аналогов ни в России, ни за рубежом) комплекс структурно-топологических программ TOPOS, с помощью которого можно прогнозировать строение и свойства кристаллических материалов. Отзыв ведущей организации одобрен на заседании кафедры неорганической химии «Самарского национального исследовательского университета им. академика С.П. Королева» в присутствии признанных авторитетных специалистов по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- впервые синтезировано 9 комплексных фторидов циркония и определена кристаллическая структура 20 соединений этого класса. На основе монокристаллических и порошковых рентгенодифракционных данных впервые определено строение синтезированных фторидоцирконатов, в трех структурах ( $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{InZrF}_8\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) установлены новые структурные мотивы;
- результаты исследований процесса термодеструкции синтезированных гидратов и данные о строении промежуточных и конечных продуктов дегидратации позволили описать особенности структурных превращений таких гидратов при нагревании и установить закономерности, связывающие термическую стабильность и природу внешнесферных катионов;
- установлено, что замена части катионов  $\text{Mg}^{2+}$  на два катиона  $\text{NH}_4^+$  или  $\text{Cs}^+$  в  $\text{MgZrF}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  приводит к уменьшению степени полимеризации структур от каркасной структуры  $\text{MgZrF}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  к слоистой  $((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_{1.73}(\text{H}_2\text{O})_{0.27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11.73}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ );
- установлено, что в структурах исследованных кристаллогидратов молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  выступают в роли компенсаторов координационной ёмкости двухвалентных катионов, катиона лития и  $\text{In(III)}$ ; выявлены случаи, в которых молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  оказывают существенное влияние на стабилизацию структуры.
- впервые в структуре  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrF}_6\cdot (\text{H}_2\text{O}\cdot \text{HF})$  доказано существование аддукта  $\text{H}_2\text{O}\cdot \text{HF}$  в твердом теле, связанного сильной водородной связью;
- на основании исследований синтезированных соединений методом ЯМР определены виды ионной и молекулярной подвижности во фторидной подрешетке: а) реориентации Zr-полиэдров в цепях и/или кольцевая диффузия ионов  $\text{F}^-$ , б) внутримолекулярный обмен между атомами F в разных структурных позициях в Zr-полиэдре, в) реориентации фторидных фрагментов и диффузия ионов  $\text{F}^-$ , г) «жесткая решетка». Для молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и катионов  $\text{NH}_4^+$  в комплексах характерны реориентационные движения, а в  $\text{NH}_4\text{InZrF}_8\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – трансляционная диффузия ионов аммония и молекул воды.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что полученные в ходе выполнения работы результаты исследований расширяют знания о кристаллохимии комплексных фторидов циркония(IV), а установленная взаимосвязь состава со структурой и свойствами в рядах таких соединений может служить основой для синтеза новых кристаллических структур фторидоцирконатов с заданными физико-химическими свойствами.

Практическая значимость результатов исследования состоит в том, что полученные в ходе проведенного исследования данные о кристаллической структуре, ИК-спектроскопических характеристиках и термическом поведении 20 соединений могут быть использованы для определения сферы их практического применения и надежной идентификации. Полученные данные о закономерностях фазообразования могут быть использованы при направленном синтезе новых фторидоцирконатов.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением взаимодополняющих физико-химических методов исследования на современном аналитическом оборудовании: рентгеноструктурного анализа, порошковой рентгеновской дифракции, рентгенофазового анализа, дифференциального термического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК- спектроскопии, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{133}\text{Cs}$  спектроскопии и элементного анализа; воспроизводимостью экспериментальных данных.

Личный вклад автора. Соискатель принимала непосредственное участие в синтезе образцов, обработке основной части рентгенографических экспериментов, расшифровке кристаллических структур, анализе литературных данных, проведении кристаллохимического анализа, обсуждении полученных результатов и подготовке научных публикаций по теме диссертации. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

В ходе защиты диссертации были высказаны пожелания и заданы вопросы, на которые соискатель Саянкина К.А. дала исчерпывающие ответы.

На заседании 15 сентября 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Саянкиной Ксении Анатольевне учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) за решение в научно-квалификационной работе актуальных в фундаментальном значении задач в области структурной химии комплексных фторидов циркония(IV), а установленная взаимосвязь состава со структурой и свойствами в рядах таких соединений может служить основой для конструирования материалов с заданными физико-химическими свойствами.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 20 докторов наук, в том числе 12 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, 8 докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» присуждение учёной степени - 21, «против» - нет, «недействительных бюллетеней» - нет.

Заместитель председателя  
диссертационного совета Д 24.1.145.01  
член-корреспондент РАН

Гнеденков Сергей Васильевич

Ученый секретарь диссертационного совета  
к.х.н.

Бровкина Ольга Владимировна

16 сентября 2022 года