

## ОТЗЫВ

о диссертации Богачева Никиты Александровича на тему «Состав, структура и условия формирования кристаллосольватов в системах соль  $d$ -элемента — бинарный кислороддонорный растворитель», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия.

Интерес к изучению растворенного состояния веществ сложился как научное направление в 60-е годы XIX столетия. Первые систематические исследования были проведены академиком Бекетовым, а в работах Менделеева заложены основные принципы, предусматривающие влияние на свойства растворов их составляющих: растворенного вещества и растворителя. В XX столетии в нашей стране сложились несколько научных школ этого направления. В Санкт-Петербургском университете на кафедрах физической химии и неорганической химии традиционно работы по растворной тематике проводились с учетом последних достижений в области физики и химии и с использованием современных методов исследований. Только при таком подходе при изучении свойств растворов можно получить сведения полезные для научных обобщений и для возможного использования в химической технологии.

Богачев Н.А. выполнил сложнейшее исследование. Им экспериментально изучены равновесия раствор — твердая фаза в системах  $MX_2-S_1-S_2$ , где  $M = Cu, Ni, Cd$ ;  $X = Cl, Br, I, \frac{1}{2} SO_4$ ;  $S_1, S_2 = DMSO, DMA, DMF, DX, вода$ .

По моему мнению, безусловно **актуальной** является рассматриваемая работа. В ней экспериментальное исследование условий растворения раствор — твердая фаза, сочетается с корреляцией между свойствами компонентов системы и условиями формирования кристаллизующихся сольватов. **Впервые** установлены условия образования, состав и структура 13 кристаллосольватов. Найдены условия положительных и отрицательных отклонений растворимости в тройной системе от аддитивных величин.

При анализе свойств растворов даже для простых бинарных систем важно связывать взаимодействие, например, электролитов с растворителями,

их структурными особенностями. Богачевым Н.А. получены **надежные** экспериментальные данные, что может служить основой для создания теоретических моделей многокомпонентных растворов. Измерена растворимость солей *d*-элементов в DMSO, DMA, DMF, 1,4-диоксане и в воде, были приготовлены двух- и трехкомпонентные насыщенные растворы при 25 °С. Концентрацию насыщенных растворов определяли методом комплексонометрического титрования, содержание растворителя в сольватах методом С, Н, N — элементного анализа, для идентификации состава сольвата использован метод ИК-спектроскопии (инфракрасный фурье-спектрометр JR Affinity-1 в области среднего ИК-диапазона). Для определения состава и структуры кристаллических твердых фаз применяли метод рентгеноструктурного анализа на дифрактометрах Xcalibur и Supernova. Идентичность соединений при разных соотношениях растворителей обнаружена методом рентгенофазового анализа (Bruker «DS Discover»). Приведенный перечень современного оборудования позволяет однозначно считать полученные экспериментальные данные **достоверными**. Это следует подчеркнуть особо, так как должна быть уверенность в последующей интерпретации полученных результатов.

В целом анализ материала представленной диссертации позволяет отметить, что автором работы выполнен большой объем трудоемких исследований, прежде всего, такой набор двух- и трехкомпонентных систем в итоге позволяет сделать обобщения полезные для понимания химии растворов, прогнозирования их поведения. Получение смешаннолигандных сольватов (трехкомпонентные системы) позволяет варьировать каталитические свойства комплексов. Эти сведения важны также для развития координационной химии и химии элементоорганических соединений.

Просматривается логически обоснованный подход к методологии изучения сложных объектов, что позволило автору в последующем построить обоснованные выводы, без ошибочных спекуляций. Текст диссертации легко читается как единое целое от литературного обзора до выводов, нет общих рассуждений ни о чем. При обсуждении результатов активно использованы сведения о поведении растворов, относящиеся к пониманию выявленных за-



кономерностей для изученных сложных систем. Судя по приведенным литературным данным, интерес к поведению рассматриваемых сложных систем имеет мировое значение.

Получив возможность познакомиться с рассматриваемой работой, что позволило существенно пополнить собственные знания о растворах, хотелось бы заметить следующее:

— несмотря на то, что для ряда полученных соединений описана структура, а также определены условия формирования, в тексте диссертации не удалось найти объяснения почему в тройных системах, где происходит кристаллизация сольватов нескольких разных составов, образуются соединения именно такого строения как приведено. Такой вопрос возникает в разделах, посвященных изучению тройных систем, содержащих иодид кадмия и смеси амидов и диметилсульфоксида. Для этих систем было показано, что состав сольватов подобен для бинарных и тройных систем, рассмотрены возможные состав и структура комплексов, кристаллизующихся в тройных системах, но не указано, что является причиной образования только одного из возможных изомеров;

— там, где автор дает описания структуры сольватов, в части описания не ковалентных контактов в сольватной сфере, автор использует для оценки межатомных расстояний ван-дер-ваальсовы радиусы атомов, без обоснования использования именно этих радиусов, а не, например, атомных;

— несмотря на обширное исследование разнообразных по релевантным свойствам объектов, в работе предпринято исследование не всех возможных комбинаций используемых солевых компонентов и растворителей. Некоторые системы, например, содержащие в качестве бинарного растворителя смеси амидов, исследованы только для галогенидов кадмия, в то время как системы, содержащие смесь диметилсульфоксида и диметилацетамида, исследованы для всех выбранных солевых компонентов. Правда объем исследований и без того очень большой.

— при обсуждении форм диаграмм растворимости, автор указывает на возможное существование четырех типов диаграмм равновесия раствор — твердая фаза, замечая, что один из этих типов не наблюдается экспериментально.

Означает ли это, что такой тип диаграмм невозможен вследствие законов природы, или для изученных объектов таких диаграмм нет. Если верно второе, то неясным остается, почему автор не включил в работу исследование тройных систем, имеющих такой тип диаграмм равновесия, так как исследование таких объектов увеличило бы степень охвата модельных объектов, что позволило бы дать более глубокие выводы о связи свойств компонентов тройных систем и растворимостью;

— остается неясным, почему особенность системы хлорид кадмия - диметилсульфоксид – 1,4-диоксан, заключающаяся в изменении структурного типа сольватов вследствие разрушения собственной структуры диметилсульфоксида как растворителя не проявляется для аналогичной по свойствам системы с диметилацетамидом вместо диметилсульфоксида.

Считаю, что приведенные пожелания никак не умоляют достоинства сложнейшей работы, трудоемкой и обширной по набору объектов. Изучение двух- и трехкомпонентных систем не только дополняет справочные данные, но, прежде всего они полезны для понимания природы растворенного состояния. Особенно важной стороной работы является сочетание в ней характеристики объектов и структурных особенностей получаемых растворов, состав сольватов. Это позволяет надеяться, что будут широко использованы результаты работы, особенно для теоретического осмысления и более глубокого понимания химии растворов. Полученные данные без сомнения будут использованы в учебных курсах неорганической химии и физической химии растворов электролитов для бакалавров, магистров и аспирантов, а так же для работающих над докторскими диссертациями в области химии и физики растворов.

Автореферат и публикации по теме отражают содержание диссертации. Текст диссертации написан доступно для понимания рассматриваемой темы, читается легко, практически нет ошибок (замечено на трех страницах).

Актуальность выполненного исследования, научная новизна, достоверность полученных результатов, а так же возможность использования сложных сольватных комплексов в качестве катализаторов в химико-технологических



процессах позволяют считать работу Богачева Н.А. полезной, прежде всего, для понимания взаимодействий в двух- и трехкомпонентных системах.

Рассматриваемая диссертация «Состав, структура и условия формирования кристаллосольватов в системах соль d-элемента — бинарный кислороддодonorный растворитель» привносит новые сведения об образовании сольватов сложного строения в таких системах, а так же о межмолекулярных взаимодействиях, о механизмах сложных химических процессов в растворах.

Представленная работа удовлетворяет требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. в последней редакции. 2017 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

По объему выполненного исследования, надежности представленных данных, грамотного научного осмысления экспериментальных данных Богачев Никита Александрович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

03 мая 2018 года

Официальный оппонент

Новоселов Николай Петрович,

директор института прикладной химии и экологии, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, специальность 02.00.04 - физическая химия.

191186, Санкт – Петербург, ул. Большая Морская, 18

Тел / факс 8(812)315-06-65;

chemistry@sutd.ru, organika@sutd.ru

