

УТВЕРЖДАЮ

директор ИХР РАН

д.х.н. Киселев М.Г.

(«27» апреля 2018 г.)



ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук на диссертационную работу Богачева Никиты Александровича по теме «СОСТАВ, СТРУКТУРА И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ В СИСТЕМАХ СОЛЬ *d*-ЭЛЕМЕНТА – БИНАРНЫЙ КИСЛОРОДДОНОРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Богачева Никиты Александровича посвящена детальному изучению свойств кристаллосольватов, образованных из галогенидов и сульфатов меди, никеля и кадмия и бинарных растворителей. При этом в качестве растворителей выступали смеси диметилсульфоксида, N,N-диметилформамида, N,N-диметилацетамида и 1,4-диоксана с водой и друг с другом. В работе ставилась задача определения состава и структуры кристаллосольватов и выявления их связи с физико-химическими свойствами компонентов растворов.

Для решения поставленных в работе задач использованы методы изотермического насыщения и снятия пересыщения, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, элементного анализа.

Диссертация состоит из четырех глав, включающих введение, обзор литературы, экспериментальную часть и обсуждение результатов, а также содержит раздел «Основные результаты и выводы», список цитируемой литературы (102 наименования) и приложение. Работа изложена на 180 страницах текста, включая 51 страницу приложения, 31 таблицу и 39 рисунков.

Актуальность темы исследования. Актуальность работы определяется возможностью использования исследуемых кристаллосольватов в качестве сравнительно дешевых катализаторов. Эффективным способом их синтеза является синтез из растворов. Этому вопросу и посвящено представленное диссертационное исследование. Кроме того, работа представляет большой фундаментальный интерес, т.к. переход от раствора к кристаллу в структурном плане отвечает областям интересов нескольких разделов химии, таких как физическая химия растворов, координационная химия, химия элементоорганических соединений. Достоинством работы является то, что в ней изучаются тройные системы, структурных работ по которым проведено сравнительно немного. Диссертация являет собой яркий пример того, как может работать функционал структура-свойство, т.к. синтез сольватов нужного состава из многокомпонентных систем позволяет варьировать каталитические свойства комплексов.

Связь тематики диссертационной работы с планами организации, в которой она выполнялась, с планами соответствующих отраслей науки и народного хозяйства. В СПбГУ проводится широкий круг исследований, направленных на изучение физико-химических свойств многокомпонентных конденсированных систем. Он включает в себя изучение растворов, содержащих два солевых компонента и растворитель и

растворы, состоящие из бинарного растворителя и одного солевого компонента. Настоящая работа представляет вторую часть названного направления. Связь работы с планами соответствующих отраслей науки и народного хозяйства изложена в разделе «актуальность» и подтверждается, в частности, грантами, которыми были поддержаны представленные исследования.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Впервые получены изотермы растворимости для 27 тройных систем, содержащих бинарный водно-органический и смешанные органические растворители и галогениды, и сульфаты меди, никеля и кадмия при 25 °С. Впервые установлены условия образования, состав и структура 13 кристаллосольватов. Раскрыто влияние физико-химических свойств компонентов на состав, структуру и условия формирования кристаллосольватов в системах соль d-элемента – бинарный кислороднодонорный растворитель.

Значимость для науки и производства (практики) полученных автором диссертации результатов. Прикладная значимость диссертационной работы определяется возможностью применения исследованных соединений в качестве более дешевых и простых в плане синтеза катализаторов, чем аналогичные системы, включающие комплексы металлов платиновой группы. Кроме того, изученные кристаллосольваты можно использовать как основные компоненты биологически активных веществ. Полученные результаты об условиях формирования и строения сольватов, будут способствовать усовершенствованию синтеза комплексных соединений. Фундаментальная составляющая работы вытекает из проведенного анализа взаимосвязи физико-химических свойств солей d-элементов и смешанных водно-органических растворителей с процессами кристаллизации, происходящими в растворах. Выявление взаимосвязей и функциональных зависимостей между различными физико-химическими параметрами растворов и структурными свойствами образующихся

кристаллосольватом является важным вкладом в развитие теории конденсированных систем.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений. Достоверность приведенных в работе научных положений и выводов определяется использованием сочетания нескольких экспериментальных методов, что, безусловно, повышает надежность итоговых результатов. Логика изложения материала убеждает в научной квалификации автора, его глубоком проникновении в тему исследования, а, следовательно, и в достоверности сделанных в работе выводов и заключений. Косвенным подтверждением достоверности каждого научного положения является их публикация в рецензируемых журналах и то, что структурные данные, депонированы в Кембриджскую кристаллографическую базу данных.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания по оформлению. Содержание диссертационной работы полностью отвечает поставленным задачам. Материал изложен четко и логически последовательно. В первой главе обосновывается актуальность выдвигаемых задач и пути их решения, описывается научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Во второй главе отражено состояние аналогичных исследований на мировом уровне. Третья глава посвящена описанию приготовления образцов и методов исследования. В четвертой главе подробно обсуждаются полученные результаты. Завершается работа выводами, вполне обоснованными ходом всего предыдущего изложения. Обширное приложение включает диаграммы равновесия раствор – твердая фаза в тройных системах и кристаллографические параметры сольватом по данным рентгеноструктурного анализа. К положительным моментам следует причислить большой объем проведенных экспериментальных исследований и представленных данных, а также поиск и выявление автором закономерностей между полученными физико-химическими характеристиками и процессами, происходящими в растворах.

К недостаткам по содержанию работы надлежит отнести следующее.

1) В обзоре литературы не достаточно полно описаны исследования, несущие важную информацию касательно изучаемых автором объектов. В разделе «2.1.1. Классификация, свойства и структура индивидуальных растворителей» работы, описывающие структуру растворителей, приведены в недостаточном количестве. Так, описанию структуры воды в диссертации уделено лишь несколько строк, и дается лишь одна ссылка на работу Эйзенберга и Кауцмана 1975 г. Не приводится структурная информация по ДМСО, хотя такие работы существуют.

Не рассмотрены структурные исследования по бинарным растворам, например, современные работы группы Д'Анжело (Италия) по определению структуры изучаемых автором ионов в индивидуальных растворителях.

Что касается тройных систем, то обзор по ним также не полный. Автором отмечается, что «Исследования тройных систем, содержащих бинарный растворитель, известны, но довольно редки, и ограничиваются изучением систем, содержащих галогениды одно- и двухзарядных ионов металлов s-блока периодической системы элементов». К сожалению автор приводит только одну ссылку на цикл работ Ишигуро (Япония), направленных как раз на изучение различных ионов металлов, в том числе d-блока, в исследуемых автором смесях растворителей. К ним относится, в частности, работа Umebayashi Y., Matsumoto K., Watanabe M., Ishiguro S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**. 3. 5475-5481, где рассматривается структура растворов никеля и меди в смесях диметилформамида и диметилацетоамида.

Список литературы включает 102 наименования, при этом 6 из них – это ссылки на работы самого автора, что сводит обзор к 96 актуальным источникам. Было бы уместнее включить вышеназванные работы. Это способствовало бы более точному отражению современного состояния структурных исследований по выбранной теме.

2) Не достаточно полно описана экспериментальная часть. Так двум дифракционным методам исследования уделено лишь несколько строк. Не указано используемое излучение, тип детектора и монохроматора.

К недостаткам по оформлению работы следует отнести:

1) Диссертационная работа не свободна от опечаток (например, на стр. 8, 30, 37, 42, 51, 60, 81, и др.).

2) Было бы желательно использовать нумерацию для математических выражений и знаки препинания после них.

3) Встречаются, некоторые, не совсем удачные выражения, например, «качественная характеризация» (стр. 29), «слабые водородные контакты» (стр. 59), «нековалентные контакты» (стр. 94).

4) В списке литературы работы с 94 по 97 приведены без названий.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации.

Автореферат в полной мере отражает основное содержание диссертационной работы. Основные выводы и положения работы с достаточной полнотой отражены в 8 опубликованных статьях в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также доложены и обсуждены на 14 конференциях разного уровня. При описании работ, выполненных вместе с коллегами, приведены необходимые ссылки на соавторов. Тема диссертации соответствует специальности 02.00.01 – неорганическая химия, согласно паспорту специальности относится к п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и к п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают научной значимости работы.

Таким образом, диссертация Богачева Н.А. является научно-квалификационной работой, в которой 1) установлены условия образования, состав и структура 13 кристаллосольватов, 2) раскрыто влияние физико-

химических свойств компонентов на состав, структуру и условия формирования кристаллосольватов в системах соль d-элемента – бинарный кислороддонорный растворитель, 3) выявлены взаимосвязи и функциональные зависимости между различными физико-химическими параметрами растворов и структурными свойствами образующихся кристаллосольватов, что является важным вкладом в развитие теории конденсированных систем. Все это соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат Богачева Н.А. обсужден и утвержден на заседании научного семинара «Физическая химия растворов и флюидов» ИХР РАН 27 апреля 2018 г., протокол № 3.

Отзыв на диссертацию составил

Фамилия имя отчество Смирнов Павел Ростиславович

Ученая степень доктор химических наук

Ученое звание старший научный сотрудник

Должность ведущий научный сотрудник центра коллективного пользования

Место работы

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

Мобильный телефон +7-910-690-61-01

e-mail prs@isuct.ru

Почтовый адрес организации с указанием индекса
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1
Телефон (служебный) +7(4932)33-69-91
Адрес электронной почты: adm@isc-ras.ru