

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертацию  
**Юшиной Ирины Дмитриевны**  
«Физико-химические свойства и структурные особенности  
халькогеназоло(азино)хинолиниевых полийодидов»,  
представленной к защите на соискание учёной степени  
кандидата химических наук  
по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

### **Актуальность темы исследования**

В настоящее время полийодиды находят все большее применение в ионных жидкостях, обладающих рядом уникальных свойств, таких как высокая полярность и электропроводность, химическая и термическая устойчивость, широкое окно электрохимической стабильности. Наличие подобных особых свойств позволяет использовать их в качестве технологических жидкостей. Необходимо отметить возможность применения полийодидов во множестве критически важных современных приложениях, в числе которых антибактериальная активность, сорбция и способность к поглощению и выделению йода из различных агрегатных состояний. Физико-химические и биологические свойства полийодидов тесно связаны с реализующимися в кристаллическом состоянии межмолекулярными взаимодействиями, ключевую роль среди них играют взаимодействия с участием йода, входящего как в состав катиона для йод-замещенных соединений, так и в состав полийодид-аниона. Кроме того, интерес к полийодидам обусловлен разнообразием форм структурных организаций аниона и межмолекулярных взаимодействий с его участием, что может быть использовано в задачах по созданию кристаллов с заданными характеристиками. В этой связи диссертация И.Д. Юшиной, посвященная изучению физико-химических свойств халькогеназоло(азино)хинолиниевых полийодидов представляется актуальной.

### **Оценка проведенного исследования и полученных результатов**

Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 183 страницы текста, включает 57 рисунков, 14 таблиц и списка литературы из 235 наименований.

Во введении диссертационная работа охарактеризована в целом, обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и основные задачи работы. Изложена структура диссертации, приведены выносимые на защиту результаты, отмечена их научная новизна и практическая значимость. Приводятся сведения о публикациях по теме исследований и апробация работы.

В 1-й главе приведен обзор общих данных о физико-химических свойствах полийодидов с органическим катионом. Рассмотрена существующая классификация полийодидов на основе структурных и спектральных характеристик. Описаны результаты предшествующих исследований, в конце главы приведена постановка задачи исследования.

Во 2-й главе обсуждаются структурные особенности халькогеназоло(азино)хинолиниевых и тетраалкиламмониевых полийодидов. Описаны методики, использованные в диссертационной работе. Приводится описание использованного в работе оборудования. Много внимания уделено описанию поиска оптимальной

методики квантово-химических расчетов, выбору функционала и базисного набора. Выполнен анализ кристаллических упаковок и колебательных характеристик кристаллов.

В 3-й главе обсуждаются полученные экспериментальные термические и спектральные свойства полийодидов халькогеназола(азино)хинолинииевого ряда. Приводится сравнение результатов квантово-химического моделирования и экспериментальных спектральных данных исследуемых кристаллов. Обсуждаются результаты термического анализа исследуемых полийодидов, анализируются закономерности потери йода в зависимости от состава полийодид-аниона и его вовлеченности в не ковалентные взаимодействия. Обсуждаются экспериментальные спектральные характеристики, полученные методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, для полийодид-анионов различного состава и строения. Данные результатов квантово-химических расчетов кристаллических полийодидов показывают хорошее согласие вычисленных волновых чисел для кристаллов полийодидов с экспериментальными данными на уровне интенсивностей и волновых чисел.

Оценивая работу в целом, необходимо отметить высокий уровень экспериментаторских способностей, убедительно продемонстрированный автором, позволивший получить надежные результаты. Ряд результатов работы обладают несомненными признаками новизны, среди которых следует отметить:

Методика получения данных о взаимном расположении аниона  $I_3^-$  и связанного молекулярного йода  $I_2$  в структуре комплексных полийодидов на основе спектров комбинационного рассеяния света.

Полученные данные о последовательности и этапах разложения солей тетраметиламмониевого ряда в зависимости от состава полийодид-аниона и скорости нагрева образца.

Характеристики термостойкости и особенности разложения полийодидов халькогеназола(азино)хинолинииевого ряда с различным составом полийодид-аниона.

Использование в качестве критерия, позволяющего идентифицировать связанную молекулу йода в составе полийодид-анионов значений функции локализации электронов в критических точках расчетной электронной плотности в кристаллах полийодидов.

Степень достоверности и обоснованности научных положений и, выводов и заключений не вызывает сомнений. Диссертация по существу носит комплексный характер и это важное ее достоинство. Взаимная согласованность результатов, полученных на разных объектах исследований, квалифицированный анализ экспериментальных результатов подтверждается сравнением с известными данными, приведенными в широком наборе литературных источников.

### **Практическая значимость работы**

Развитые автором методы термического анализа могут быть использованы для оценки прочности удержания йода и диапазона термической стабильности полийодидов, что является критически важным для веществ используемых в качестве сорбентов радиоактивного йода. Результаты могут быть использованы для решения проблем, возникающих при разработке и прогнозировании практических приложений новых органических йодофоров, а также создании кристаллов, обладающих проводящими свойствами. Полученные данные о термостойкости и особенностях

термического разложения будут полезны при создании ионных жидкостей на основе полийодидов, использующихся в приложениях солнечной энергетики.

### Замечания по диссертации

Диссертационная работа не лишена отдельных недостатков:

1. Спектральным исследованиям методом спектроскопии комбинационного рассеяния света посвящена значительная часть диссертационной работы. Однако в диссертации отсутствуют полные спектры КР исследуемых образцов и основанное на их анализе отнесение линий спектра к колебаниям связей йодидов. Хотя в тексте работы присутствуют упоминания о том, что подобное отнесение спектральных линий было выполнено по поляризованным спектрам, считаю, что оформление такого анализа в самостоятельную часть представляло бы несомненный интерес для читателей как в рамках понимания данной работы, так и для исследователей, которые будут использовать результаты этой диссертационной работы как отправную точку в своих исследованиях.

2. В работе выполнен анализ взаимосвязи экспериментальных структурных характеристик и дескрипторов на основе расчетной электронной плотности. Полученные в результате анализа данные, представленные на рис. 3.33. Несмотря на их сложное поведение для интерпретации результатов была использована линейная зависимость. На мой взгляд, использование в данном случае линейной зависимости требует более детального обоснования.

3. При исследовании угловых зависимостей полийодида оксазинохинолина автор указывает, что использование достаточно крупного шага не позволило получить удовлетворительно согласие с экспериментальной величиной угла полученных из данных спектроскопии КР и рентгеноструктурного анализа. Следовало бы провести аппроксимацию экспериментальных точек какой-либо периодической функцией (например, синусоидальной) для получения более точных результатов.

4. Необходимо привести некоторые замечания по оформлению диссертации. В частности, обозначение связи  $\Gamma \dots I_2 \dots \Gamma$  выполненное снизу строки представляется не очень удобной для чтения. Например, обозначение связи  $\Gamma \cdots I_2 \cdots \Gamma$  выполненное по центру строки воспринималась бы значительно лучше. Целый ряд замечаний вызывает оформление рисунков. Так, рисунки на стр. 112 и 120 имеют один и тот же номер – 3.16, что затрудняет понимание работы. На рис. 3.16 на стр. 112 отсутствуют обозначения осей (почему-то их описание приведено в подписи к рисунку). Обозначение единиц измерения на рисунках приведены в различных стилях. Так, например, встречаются «Т, С», «Т / С» и «Температура, С», «Температура / С». В работе приведено несколько рисунков использующих несколько осей ординат (2 или 3), на них, всегда, изображено кривых больше, чем осей, однако обозначения какую ось использовать для конкретной кривой указано не всегда (например, рис. 3.6, 3.12, 3.15). Хотелось бы видеть большего единообразия в оформлении рисунков со спектрами, на некоторых присутствует ось ординат, на некоторых нет, где-то есть обозначение оси, где-то нет. В тексте на стр. 134 в выражении «см<sup>-1</sup>» «см<sup>-</sup>» на расположена на одной строке, а «<sup>-1</sup>» на другой. Эти мелкие погрешности снижают впечатление от чтения добротного научного труда, которым является данная диссертация.

## Общий вывод

Критический анализ диссертации Юшиной И.Д. позволяет сделать заключение о высоком научном уровне и практической значимости полученных в ней результатов. Работа обладает четкой структурой, материал подается автором в логической последовательности, продиктованной постеленной целью и раскрывающими её задачами. Диссертация содержит большое количество экспериментального материала, подвергнутого обработке на современном научном уровне. Приводимые в ней результаты подробно опубликованы, неоднократно докладывались на конференциях по тематике диссертации и хорошо известны специалистам. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию. Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы и являются, скорее, рекомендациями для последующих работ.

Считаю, что диссертационная работа И. Д. Юшиной является самостоятельным завершённым исследованием, в котором содержится решение важной научной задачи, связанной с установлением взаимосвязи особенностей структуры и состава полийодиданиов со спектральными и термическими свойствами соединений халькогеназоло(азино) хинолининового и тетраалкиламмониевого рядов. Профиль диссертации соответствует формуле специальности 02.00.04, а сама представленная работа по объёму и уровню выполненных исследований, научной и практической значимости и достоверности новых полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней». Таким образом, Юшина Ирина Дмитриевна, несомненно, заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

## Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, кандидат физико-математических наук (01.04.05), доцент, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, строение 38.  
Телефон: (391) 249-4510  
e-mail: shusy@iph.krasn.ru



Крылов  
Александр  
Сергеевич