

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию Юшиной Ирины Дмитриевны «Физико-химические свойства и структурные особенности халькогеназо-ло(азино)хинолиниевых полийодидов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Диссертация Юшиной И.Д. посвящена исследованию влияния строения и состава йодсодержащих органических соединений на их спектральные и термические свойства. Химические соединения на основе полийодидов, обладающие кристаллической структурой, характеризуются рядом уникальных свойств, например, такими как фотоэлектропроводность, антибактерицидность и др.. Естественным было бы предположить, что во многом эти свойства определяются кристаллической структурой и молекулярным строением полийодидов. Поэтому тема диссертационного исследования, несомненно, является актуальной.

Рассматриваемая диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы из 235 наименований. Объем диссертации составляет 183 страниц, содержит 57 рисунков, 14 таблиц. По материалам диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 6 статей в журналах списка ВАК, из них 4 индексированных в Web of Science и 9 тезисов докладов.

Во введении изложены научные и практические предпосылки для постановки темы исследования, обосновывается актуальность работы, представлена научная новизна и практическая значимость, информация о структуре работы.

В первой главе анализируются литературные данные о структуре и физико-химических свойствах полийодидов с органическим катионом. Описаны общие направления их практического применения в виде органических полупроводников, компонентов солнечных батарей и бактерицидных препаратов. Рассмотрены принципы классификации полийодидов на основе структурных и спектральных характеристик. Проведен анализ кристаллографической базы данных CSD с целью поиска структур полийодидов, содержащих органический катион с положительным зарядом, локализованном на атоме азота. Кратко охарактеризованы исследования термических свойств йодсодержащих соединений, показано, что основное внимание уделено нейтральным комплексам йода и монойодидам. Показана информативность метода КР-спектроскопии для идентификации полийодидных субъединиц. Проведен анализ имеющихся в литературе работ по квантово-химическим расчетам по-

полиодидов в различных агрегатных состояниях, что позволило выбрать метод расчета с периодическими граничными условиями в локализованных атомных базисных наборах как оптимальный для расчета структурных и спектральных характеристик кристаллических полийодидов в силу их близости к молекулярным кристаллам в приближении сильной связи.

Во второй главе представлены объекты и методы исследования. Рассмотрены структурные особенности халькогеназоло(азино)хинолиниевых и тетраалкиламмониевых полийодидов как объектов исследования. Изложены методики изучения термических и спектральных свойств объектов исследования. Отмечено, что во избежание влияния неоднородности образца на наблюдаемые физико-химические свойства, все измерения проводились для монокристаллических образцов с уточненной кристаллической структурой методом рентгеноструктурного анализа. Термические свойства полийодидов исследовались методами термического анализа на синхронных термических анализаторах Netzsch STA 449C Jupiter и F1 с различными скоростями нагрева в диапазоне от 1 К/мин до 15 К/мин в атмосфере воздуха или аргона в интервале температур от 20 °С до 700 °С. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на спектрометрах Triplemate SPEX и NT-MDT NTEGRA Spectra с использованием лазерной линии с длиной волны 632.8 нм.

Отдельный параграф посвящен поиску оптимального метода квантово-химических расчетов йод-содержащих кристаллов на примере структуры молекулярного йода для достижения согласия с экспериментальными характеристиками КР-спектров. Расчеты структур полийодидов в кристаллическом приближении были выполнены в программе CRYSTAL14 методом Кона-Шэма с функционалом V3LYP и базисным набором DZVP при фиксированных параметрах кристаллографической ячейки. Полученные в результате процесса оптимизации волновые функции использовались для построения контурных карт ЭП, деформационной ЭП, функции локализации электронов (ELF). Значения функции локализации электронов в критических точках ЭП $\eta(\mathbf{r}_b)$ для связей йода были получены в программе TOPOND14. Для структур полийодидов различного состава были проанализированы колебательные характеристики, рассчитанные в Γ точке в центре зоны Бриллюэна в гармоническом приближении, и интенсивности КР-активных мод колебаний полийодид-анионов.

Третья глава посвящена обсуждению полученных экспериментальных термических и спектральных свойств новых полийодидов халькогеназоло(азино)хинолиниевых ряда. Проведено сравнение результатов квантово-химического моделирования спектральных и электронных характеристик

изучаемых кристаллов с полученными экспериментальными данными. Обсуждаются результаты термического анализа исследуемых полийодидов, анализируются закономерности потери йода в зависимости от состава полийодид-аниона и его вовлеченности в нековалентные взаимодействия.

На основании исследования влияния состава полийодид-аниона на температуру плавления и начало потери массы показано, что все полийодиды, содержащие связанный молекулярный йод, имеют низкие температуры плавления и разложения, тогда как три- и монойодиды халькогеназоло(азино)хинолиниевых ряда по этим характеристикам различить не удастся. Так же показано, что известное из литературных данных правило снижения термической стабильности полийодидов при увеличении содержания йода в составе анионов в ряду халькогеназоло(азино)хинолиниевых полийодидов соблюдается не всегда. Обсуждаются экспериментальные спектральные характеристики, полученные методами КР-спектроскопии, для полийодид-анионов различного состава и строения.

На примере поляризованных спектров ориентированных монокристаллов была продемонстрирована возможность получения информации о взаимном расположении йодных субъединиц в объеме кристалла без привлечения рентгеноструктурных данных. Эти данные могут быть в дальнейшем использованы для исследования анизотропных свойств монокристаллов в заданных направлениях, соответствующих расположению трийодидных цепей и полийодидных слоев.

Представлены результаты квантово-химических расчетов кристаллических полийодидов. Показано, что рассчитанные волновые числа для кристаллов полийодидов хорошо согласуются с экспериментальными данными на уровне интенсивностей и волновых чисел.

Вопросы и замечания по работе:

1. Так как в работе отсутствует описание и методика рентгеноструктурного анализа, но в то же время представлены результаты РСА, то не совсем понятно, проводились ли автором рентгеноструктурные исследования в рамках данной работы?
2. Из диссертации не ясно, на основании каких экспериментальных фактов был сделан вывод о монокристалличности синтезированных автором полийодидов халькогеназоло(азино)хинолиниевых ряда?
3. На странице 72 диссертации, в методике синтеза новой кристаллической структуры N-аллилуротропиния трийодида, на этапе получения аллилуротропиния монойодида написано, что выход продукта составил 100%, что думает по этому поводу автор?

4. Из параграфа 3.2.4. не совсем понятно, относительно каких "основных кристаллографических направлений в случае известной морфологии кристалла" были ориентированы вектора поляризации падающего и рассеянного света? Имеется в виду кристаллографические направления в кристалле, выраженные через индексы Миллера.

5. Тезис автора на стр. 142 о возможности получения методом КР информации о взаимном расположении йодных субъединиц в объеме кристалла без привлечения рентгеноструктурных данных и дальнейшем использовании этих данных для исследования проводимости монокристаллов, измерения деформаций под действием внешнего давления и т.д., является дискуссионным. Рентгеноструктурный анализ является наиболее всеобъемлющим, фундаментальным методом исследования структуры твердых тел и метод комбинационного рассеяния не может являться альтернативой.

6. В тексте диссертации иногда встречаются неточности, ошибки, опечатки, например, после рисунка 3.23 следует рисунок 3.25, опечатка в названии рисунка 3.31 и т.д..

Сделанные замечания никоим образом не влияют на значимость и научную ценность результатов проведенных исследований и носят, в основном, характер пожеланий. В целом, диссертационная работа представляет собой законченный научный труд, выполнена с привлечением современных экспериментальных и теоретических методов исследования. Содержание диссертации достаточно полно отражено в научных публикациях. Автореферат отражает основные результаты диссертационной работы.

Таким образом, представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор – Юшина Ирина Дмитриевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
зав. кафедрой химической технологии
и вычислительной химии ФБГОУ ВО
"Челябинский государственный университет"

Толчев Александр Васильевич, Email: tolchev@is74.ru.,
тел.: 9026062988, Челябинск, пр. Победы, 335-449.



А.В. Толчев

Подпись Толчева А.В.
удостоверяю Ш-Тришак Е.И.
специалист
04.11.2016 по кадровому