

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке ФГАОУ ВО

Уральского федерального  
университета имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»

В.В. Кружаев

10 октября 2016 г.



### Отзыв ведущей организации

О диссертационной работе Юшиной Ирины Дмитриевны

По теме «Физико-химические свойства и структурные особенности халькогеназоло(азино)хинолиниевых полийодидов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

02.00.04 «Физическая химия»

Диссертация Юшиной И.Д. посвящена исследованию йод-содержащих органических соединений, которые имеют широкое практическое применение – в качестве ионных жидкостей, компонентов солнечных батарей, органических проводников, лекарственных средств. Кристаллические соли полийодидов, рассматриваемые в работе, обладают такими свойствами, как антибактериальная активность, электрическая проводимость, могут существовать в виде ионных жидкостей. Свойства, определяющие применение данных соединений, в существенной степени обусловлены межмолекулярными взаимодействиями, среди которых определяющую роль играют взаимодействия с участием йода, который входит как в состав катиона йод-замещенных гетероциклических соединений, так и в состав полийодид-аниона.

Работа посвящена исследованию межмолекулярных взаимодействий с участием йода. Работа содержит как экспериментальную часть –

термический анализ новых кристаллических полийодидов с катионом тиазино-, тиазоло- и оксазинохинолиния, тетраметиламмония и полийодид-анионами различного состава, исследование спектральных характеристик методом спектроскопии комбинационного рассеяния монокристаллических полийодидов различного состава: монойодиды, трийодиды  $I_3^-$ , пентайодиды  $I_5^-$  и полийодиды комплексного строения  $I_3^- \dots I_2$ , так и теоретическую часть – квантово-химические расчеты структурных и спектральных характеристик кристаллов полийодидов.

Актуальность темы диссертации не вызывает сомнений, поскольку экспериментальное и теоретическое исследование структурных и спектральных характеристик халькогеназоло(азино)хинолиниевых полийодидов позволит идентифицировать связанный молекулярный йод в полийодид-анионах различного состава на основе структурных и физико-химических данных, прогнозировать свойства данных соединений, обусловленные наличием йода, его пространственным расположением и взаимодействиями с другими полийодидными субъединицами. Проведение таких исследований позволит выявить влияние факторов кристаллической упаковки, стехиометрии, строения аниона на проявление практически значимых физико-химических свойства полийодидов. Необходимо отметить, что в работе развивается один из наиболее перспективных в настоящее время инструментов изучения межмолекулярных взаимодействий – расчет электронной плотности и последующий анализ характеристик связей на ее основе.

Достоверность полученных в диссертации результатов обеспечена использованием хорошо проверенных и апробированных современных экспериментальных и теоретических методов. Достоверность экспериментальных результатов также обеспечена применением современных методов исследования, комплексным характером эксперимента, согласием экспериментальных и теоретических результатов.

Научная и практическая значимость работы определяется тем, что полученные в диссертации результаты существенно расширяют и углубляют существующие представления о влиянии структурных особенностей полийодид-аниона и межмолекулярных взаимодействий с его участием на спектральные и термические свойства полийодидов халькогеназо-ло(азино)хинолинииевого ряда. Полученные результаты и иллюстративный материал могут быть использованы в лекционных курсах для студентов высших учебных заведений, а также в работе научно-производственных объединений, занимающихся синтезом и испытанием материалов для солнечной энергетики.

#### Оценка содержания диссертации и автореферата

Представленная диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и списка цитируемой литературы со 235 источниками. Диссертация изложена на 183 страницах, содержит 57 рисунков и 14 таблиц.

Во введении обосновывается актуальность темы исследований, научная новизна и практическая значимость работы, формулируются цели исследований.

В первой главе рассмотрены имеющиеся в научной печати данные о структуре и физико-химических свойствах полийодидов, направления их практического применения и изучаемые в связи с этим физико-химические свойства. Определены экспериментальные и теоретические методы исследований, сформулированы цели работы. А именно:

–Рассмотрены типы межмолекулярных взаимодействий с участием атомов йода в анионе, их роль в образовании кристаллической структуры, термической стабильности, а также их влияние на спектральные свойства.

–Проведен анализ кристаллических структур полийодидов, имеющих в своем составе органический катион с зарядом, локализованном на атоме азота, представленных в кристаллографической базе данных CSD ver.5.34, обуславливающий выбор объектов исследования.

–Рассмотрены имеющиеся в литературе экспериментальные исследования термических и спектральных свойств полийодидов, обосновыван выбор КР-спектроскопии и термического анализа в качестве основных методов исследования.

–Проведен анализ имеющихся в научной печати данных по квантово-химическим расчетам полийодидов в различных агрегатных состояниях, сделан выбор методов расчета структурных и спектральных характеристик кристаллических полийодидов.

Во второй главе рассматриваются структурные особенности объектов исследования, методики экспериментальных и теоретических исследований. Описаны методики изучения термических и спектральных свойств, используемые установки – синхронный термический анализатор Netzsch STA 449C Jupiter и F1, масс-спектрометр QMS 403C Aeolos, на котором проводилось исследование выделяющихся газообразных продуктов термического разложения, оборудование для исследования КР спектров – спектрометры Triplemate, SPEX, LabRAM Horiba и NTEGRA Spectra, лазеры, используемые для возбуждения. Описывается методика снятия КР спектров, ориентация образцов, направление поляризации падающего света и т.д., что позволяет в дальнейшем соотносить полученные результаты с результатами других исследователей. Во второй половине главы проводится выбор метода квантово-химических расчетов, описывается используемый подход – теория функционала плотности, используемые функционалы (гибридный функционал B3LYP), тип базисных наборов, используемое программное обеспечение (программа CRYSTAL14). Рассматриваются особенности оптимизации кристаллической структуры. Проводится расчет частот фононного спектра, построение карт зарядовой плотности, функции локализации электронов полийодидов.

В третьей главе рассматриваются основные результаты работы. Обсуждаются результаты термического анализа исследуемых полийодидов, особенности их разложения в зависимости от термостойкости органического

катиона, анализируются закономерности потери йода в зависимости от строения полийодид-аниона и степени его участия в межмолекулярных взаимодействиях с соседними ионами. Для соединений хинолиниевых ряда описаны общие черты термического поведения, многостадийность процесса разложения. Исследуется влияние состава полийодид-аниона на температуру плавления, определяются температуры плавления, характерные для полийодидов, содержащих связанный молекулярный йод. Также исследуются температуры плавления три- и монойодидов халькогеназола(азино)хинолиниевых рядов.

Обсуждаются спектральные характеристики связей с участием атомов йода в составе анионов. Делаются выводы о возможности использовать КР-спектры для обнаружения субъединиц связанного молекулярного йода в составе полийодидов. Обсуждается возможность применять КР-спектры в поляризованном свете для получения информации о типах полийодидных субъединиц в составе анионов сложного строения и их взаимном расположении, о наличии галогенной связи.

В третьей части главы рассматриваются результаты квантово-химических расчетов кристаллических полийодидов. Можно отметить, что рассчитанные частоты фононного спектра хорошо согласуются с экспериментальными данными (различия  $\sim 5 \text{ см}^{-1}$ ), что говорит в пользу хорошего выбора квантово-химического подхода – типа функционала и базиса. Рассматриваются особенности электронных характеристик связей в полийодид-анионах различной стехиометрии, для чего используется количественная характеристика – функция локализации электронов. С помощью чего выявлены и описаны особенности связей в анионе  $\text{I}_3^- \dots \text{I}_2 \dots \text{I}_3^-$ , в структуре асимметричного трийодида  $\text{I}_2 \dots \text{I}$  5-хлороксаинохинолиния, в анионе  $\text{I}_3^-$  в структуре тиазолохинолиния. На основе сравнения расчетных и экспериментальных данных определены критерии, позволяющие разделить трийодид-анионы и молекулярный йод в составе полийодид-анионов.

Диссертация Юшиной И.Д. является законченной научно-исследовательской работой. Основные положения и выводы работы надежно аргументированы, а также полностью отражены в 6 опубликованных работах в ведущих российских и международных журналах и обсуждены на конференциях различного уровня. Диссертация и автореферат написаны грамотным научным языком, отличаются последовательностью изложения с необходимым количеством ссылок на литературные источники. Автореферат диссертации в полностью отражает её основные положения и содержание.

### **Замечания**

В качестве замечаний и вопросов следует отметить следующее.

1) В работе рассматривается исследование полийодидов как экспериментальными, так и теоретическими методами. Насколько возможна идентификация кристаллических и спектральных характеристик полийодидов в рамках какого-либо одного подхода – экспериментального или теоретического?

2) В работе и автореферате упоминается связанный молекулярный йод. С чем он образует связи? Каким образом он группируется?

3) В результате насыщения йодом исследуемых соединений получается непрерывная область гомогенности?

4) Насколько результаты расчета функция локализации электронов (ELF) чувствительны к методу и базису?

5) При рассмотрении результатов расчета фононного спектра не отмечены типы (неприводимые представления) фононных мод.

6) В чем состоят перспективы практического применения полийодидов в качестве компонентов солнечных батарей в сравнении с другими материалами, например, гибридными перовскитами – чем исследуемые соединения лучше (хуже)?

7) При рассмотрении возможностей применения псевдопотенциальных и полноэлектронных базисных наборов в тексте не используется явно термин

«полноэлектронный базисный набор». Использование этого термина, на наш взгляд, было бы здесь уместным.

Отмеченные замечания не снижают общее хорошее впечатление от диссертационной работы И.Д. Юшиной.

**Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней**

Диссертация Юшиной И.Д. «Физико-химические свойства и структурные особенности халькогеназоло(азино)хинолиниевых полийодидов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основе комплекса экспериментальных и теоретических методов решена важная научно-практическая задача: детализированы характеристики термической стабильности, особенности потери йода из кристаллов полийодидов, сформированы критерии идентификации связанного молекулярного йода в составе полийодид-анионов на основе физико-химических и электронных характеристик. По своим результатам и задачам рассматриваемая диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 «Физическая химия» по пункту 1: «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ». Диссертация соответствует требованиям п. 9. «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия», а ее автор Юшина Ирина Дмитриевна заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Диссертация обсуждалась на совместном семинаре кафедры физической химии и кафедры компьютерной физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» 20 октября 2016 г. (протокол № 10).

Отзыв составили:

Зав. кафедрой физической и  
неорганической химии

Института естественных наук и математики УрФУ

г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 48,

тел.: +7 (343) 251-79-27,

e-mail: v.a.cherepanov@urfu.ru

д.х.н.,  
профессор,  
Черепанов В.А.

Профессор

кафедры конденсированного состояния

и наноразмерных систем

Института естественных наук и математики УрФУ

г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 48,

тел.: +7 (343) 261-67-80,

e-mail: anatoliy.nikiforov@urfu.ru

д.ф.-м.н.,  
профессор,  
Никифоров А.Е.

Отзыв обсужден на заседании

объединенного научного семинара

кафедры физической и неорганической химии

и кафедры конденсированного состояния

и наноразмерных систем

Института естественных наук и математики УрФУ

« 20 » октября, протокол № 10/1

Секретарь семинара

к.ф.-м.н.,  
Легких Н.В.,