

О Т З Ы В

оппонента на диссертационную работу Саянкиной Ксении Анатольевны

«Кристаллогидраты комплексных фторидов циркония(IV): синтез, строение и структурные превращения при термодеструкции», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертация К.А. Саянкиной посвящена синтезу, изучению строения и термических превращений ряда гидратированных и безводных двойных и тройных фторидов циркония(IV) (в основном гексафтороцирконатов) с двух-, одновалентными и органическими катионами. Эти соединения имеют прямое отношение к технологиям переработки циркониевых руд и получения «ядерно-чистого» циркония и являются традиционными объектами Института химии ДВО РАН. Своей богатой структурной химией фтороцирконаты обязаны гибкости координации Zr(IV) с КЧ = 6, 7, 8 с возможностями конденсации соответствующих полиэдров при существенном влиянии на образование и стабильность структур гидратов фтороцирконатов дополнительных катионов-партнеров и молекул воды.

Актуальность темы рецензируемой диссертации определяется необходимостью углубленных фундаментальных исследований закономерностей образования, строения и твердофазных превращений гидратов комплексных фторидов циркония(IV), их производных с органическими катионами, а также расширяющимися возможностями их применения в производстве циркония и цирконийсодержащих сплавов, в качестве перспективных оптических, ионообменных, сегнетоактивных, сорбционных и иных материалов.

Структура диссертации общим объемом 230 страниц состоит из введения, обзора литературы, описания эксперимента, изложения и обсуждения основных результатов работы, заключения, списка цитируемой литературы (274 ссылки) и приложения.

Во **введении** сформулированы актуальность работы, ее цель и задачи, научная новизна, практическая значимость, представлены методология и методы исследования, защищаемые положения, сведения о публикациях и вкладе автора и другая необходимая информация.

В **обзоре литературы** (Глава 1) описаны составы, особенности координации, способы конденсации полиэдров циркония и структурные мотивы безводных и гидратированных сложных фтороцирконатов с различными катионами и лигандами (в том числе органическими), отмечены различия строения этих соединений в зависимости от природы катионов, гидратного числа и структурной роли молекул воды. В конце литературного обзора приведены сведения о практическом использовании сложных фторидов циркония(IV), намечены объекты и цели работы.

Вторая глава диссертации традиционно содержит описание методов синтеза и экспериментального исследования. Искомые соединения получены кристаллизацией водных растворов, содержащих HF, фториды циркония и других металлов, а также катионы тетраметиламмония, остальные фтороцирконаты приготовлены термическим разложением соответствующих кристаллогидратов. Описаны использованные в работе оборудование, программы и методы элементного, рентгенофазового, рентгеноструктурного и термического анализов, ЯМР- и ИК-спектроскопии, комплекс которых представляется достаточным для решения поставленных задач, а его квалифицированное применение диссертанткой убеждает в **достоверности** полученных результатов.

В **третьей главе** представлены результаты детальных исследований строения, термических превращений и фазовых переходов полученных автором комплексных фтороцирконатов в зависимости от их гидратных чисел и катионов-партнеров, предложены схемы термолиза и пирогидролиза соединений. Даны описание и анализ кристаллических структур, прослежено влияние изменений координации циркония и природы сопутствующих катионов, гидратного числа, водородных связей, функциональной роли молекул воды и структурного разупорядочения на перестройки мотивов структур в рядах гидратов $MZrF_6 \cdot nH_2O$ ($M = Mg, Zn$) и других структурах, показана генетическая родственность структур гидратов гексафтороцирконатов магния (III, XII, XIII и XIV) и гексафтороцирконатов тетраметиламмония (XVII, XVIII и XIX), определены причины ионной подвижности и структурная роль молекул воды в исследованных сложных фторидах циркония(IV). Предложена классификация структурно-химических превращений изученных соединений в зависимости от гидратного числа и природы катионов-партнеров, которая, вполне возможно, применима и к другим аналогичным объектам.

Научная новизна и теоретическая значимость работы главным образом связаны с тем, что автором синтезированы 9 новых фтороцирконатов и впервые получены представительные данные о 20 структурах соединений и их термических превращениях. Наибольшее внимание привлекают $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$, $Cs_{1.73}(H_2O)_{0.27}MgZr_2F_{11.73} \cdot 2H_2O$ (XIV), $LiK_{10}Zr_6F_{35} \cdot 2H_2O$, $[(CH_3)_4]_2ZrF_6 \cdot (H_2O \cdot HF)$ (XVII), $NH_4InZrF_8 \cdot 7H_2O$, где найдены неизвестные ранее структурные фрагменты, из которых необычен водородносвязанный аддукт $H_2O \cdot HF$ в структуре XVII, а также статистический «гибрид» додекаэдра ZrF_8 с пентагональной бипирамидой ZrF_7 в купе с разупорядочением (Cs, H_2O) в структуре XIV. Представляет интерес изучение строения продукта термолиза XIV примерного состава $Cs_{1.73}MgZr_2F_{9.73}O$, который может иметь неизвестную ранее слоистую пирохлороподобную структуру. В работе показано, что при уменьшении гидратного числа фтороцирконатов наблюдается тенденция к уменьшению

КЧ (Zr) до 6 и переходу от островных и цепочечных структурных мотивов к каркасным, что можно было бы положить в основу кристаллохимической классификации этих соединений.

Практическая значимость работы в первую очередь связана с получением большого объема качественных научных данных об изученных автором 20 фтороцирконатах, что может служить справочной информацией, базой для дальнейших исследований и развития соответствующей области химии и кристаллохимии. Наиболее важен прикладной химический аспект, связанный с характеристикой и идентификацией твердых фаз и их термическими превращениями, а применению большинства соединений как твердофазных материалов могут препятствовать их высокая гигроскопичность и низкая термическая стабильность. Разумеется, материалы диссертации могут использоваться в различных учебных курсах.

Нужно отметить определяющий личный вклад и уверенное владение диссертанткой комплексом методов, большой объем и тщательность выполненных исследований, сложность и индивидуальность ряда изученных структур, что обусловило хороший научный уровень работы, характеризующий автора как квалифицированного специалиста.

Однако, при общем хорошем впечатлении от большой, тщательной и трудоемкой работы нельзя не отметить небрежное отношение к точной химической и кристаллохимической терминологии. Считая изученные соединения комплексами, автор записывает их формулами типично неорганических соединений, например, $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$, а не $[Zn(H_2O)_6][ZrF_6]$, а сами фториды и их гидраты называет фторидоцирконатами, а не фтороцирконатами или гексафтороцирконатами по правилам номенклатуры комплексов. В чем же тогда разница между координационными и сложными фторидами? В определенной степени это можно списать на двойственность природы самих соединений, несмотря на центральную роль комплексных анионов циркония. Автор показывает, что при снижении гидратного числа фтороцирконатов увеличивается вклад в формирование типичных для неорганической кристаллохимии полимерных структурных мотивов катионов-партнеров циркония, особенно двухвалентных, поэтому вряд ли справедливо называть их «внешнесферными», что скорее подходит к классическим одноядерным комплексам с островной структурой. Кроме того, вместо общепринятых и понятных названий координационных и кристаллизационных молекул воды в диссертации используются неточные или расплывчатые термины «координированные», «некоординированные» и «сольватированные» молекулы воды, а также «компенсаторы координационной ёмкости» и «стабилизаторы кристаллической решетки». Такая же небрежность видна и в таких нередко встречающихся в тексте неудачных фразах как «гомовалентные катионы», «полиморфные фазовые и структурные переходы», «кристаллохимические особенности строения», «октаэдрические полиэдры», «бескатионные

соединения циркония», «тетраядерные циклы», «немероздральный двойник», «симметрия элементарной ячейки» и других.

Есть также общие замечания к структуре диссертации. В литературном обзоре стоило бы кратко описать методы синтеза фтороцирконатов и упомянуть об известных кристаллохимических систематиках этих или аналогичных соединений, а также неорганических гидратов. Во второй главе слишком много таблиц и рисунков с данными РСА и ИК-спектроскопии, которые логичнее было бы поместить в третью главу или в приложение. Неудачно сформулированы защищаемые положения, имеющие вид не утверждений, нуждающихся в обосновании данными работы, а списка ее результатов. Заключение перегружено лишними деталями, оно должно быть более обобщенным и лаконичным.

Другие, более частные замечания к работе можно свести к следующему.

- 1) Теоретическую ценность диссертации можно было увеличить, если бы удалось распространить за пределы изученных в работе структур предложенные диссертанткой обобщения, связанные со структурными перестройками фтороцирконатов.
- 2) Для более уверенного выявления потенциальных водородных связей при отсутствии локализованных атомов водорода в структурах было бы полезным использовать балансы валентных усилий на атомах фтора и кислорода.
- 3) Автор местами вольно трактует понятие структурного типа, используя, например, его разные названия для кубических фаз $M^{2+}ZrF_6$ (типы ReO_3 , SnF_3 , $NaSbO_3$) или приписывая структурный тип K_2PtCl_6 гомеотипной структуре β - $[N(CH_3)_4]_2ZrF_6$.
- 4) Неудобно для понимания текста, что подписи к рисункам структур в диссертации содержат только номера, а не формулы соединений. Неоднократно встречавшиеся названия «трехмерное изображение» структуры следовало бы заменить на «аксонометрическая проекция» или «перспективное изображение».
- 5) Структура продукта валового состава $Cs_{1.73}MgZr_2F_{9.73}O$ (с. 119) не может быть похожа на строение $Gd_2Ti_{0.78}W_{0.56}O_{6.22}$, так как в последнем нет катионов, сопоставимых по размерам с Cs^+ , а состав конечной фазы типа дефектного пирохлора на с. 120 при соотношении $Mg/Zr = 1:2$ должен быть $Cs_{1.5}MgZr_2F_{6.5}O_{2.5}$. Пока еще не доказаны состав продукта разложения $NH_4InZrF_8 \cdot 7H_2O$ (с. 147) и его каркасное строение, так как структура MnU_3O_{10} неизвестна.
- 6) Странными выглядят запись кристаллографических индексов вразрядку, а не слитно, а также уравнения преобразования осей ячеек, имеющие форму, промежуточную между векторной и матричной.

Необходимо отметить, что указанные замечания скорее относятся к подаче и интерпретации материалов диссертации и носят отчасти дискуссионный характер, не

затрагивая основных результатов работы и не снижая ее общей положительной оценки. Задачи работы успешно выполнены, автором изложены все необходимые ее аспекты. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми ВАК РФ, автореферат и публикации (14 статей в рецензируемых журналах и 8 тезисов докладов) полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая содержит оригинальные и достоверные научные результаты, вносит заметный вклад в химию и кристаллохимию сложных фторидов циркония(IV) и соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия. По своей актуальности, объему, новизне и научной значимости диссертационная работа Ксении Анатольевны Саянкиной отвечает требованиям п. 9–11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

29 августа 2022 г.

Ведущий научный сотрудник
лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН,
доктор химических наук, профессор

С.Ф. Солодовников

Оппонент: **Сергей Фёдорович Солодовников**,
доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия,
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090 Россия, г. Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева, д. 3
тел.: +7 (383) 330-94-66, E-mail: solod@niic.nsc.ru.

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Подпись Солодовникова С.Ф. удостоверя

Ученый секретарь ИНХ СО РАН, д.х.н.

О.А. Герасько