

ОТЗЫВ официального оппонента

о диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук Саянкиной Ксении Анатольевны

**на тему: «Кристаллогидраты комплексных фторидов циркония(IV):
синтез, строение и структурные превращения при термодеструкции»**

по специальности 1.4.4. Физическая химия

В своей диссертационной работе Ксения Анатольевна Саянкина синтезировала и исследовала комплексные фториды циркония(IV) с однозарядными катионами (Li, Cs, K, NH₄, Me₄N) и/или конкурирующими комплексообразователями (Mg²⁺, Zn²⁺, In³⁺). Ряд близких по составу соединений обладают потенциально полезными физическими свойствами ионных проводников, сегнетоэлектриков, люминофоров, что обуславливает интерес к подобным соединениям с точки зрения фундаментальной науки. С другой стороны, получение чистых фторцирконатов с полезными свойствами несомненно важно для прикладной науки, что определяет **актуальность избранной темы.**

Научная новизна

Автор, К.А. Саянкина, синтезировала девять новых соединений, определила кристаллическое строение 20 комплексов и изучила их физические свойства.

Достоверность полученных данных доказана применением широкого набора физико-химических методов и современного оборудования (монокристаллическая и порошковая рентгеновская дифракция при разных температурах; термические исследования; мультаядерный ЯМР в растворах и твердом теле, в том числе MAS; ИК-спектроскопия).

Результаты работы К.А. Саянкиной приведены в классической форме. На 230 страницах представлено введение, литературный обзор (глава 1), экспериментальная часть (глава 2), обсуждение экспериментальных данных и результатов (глава 3). В заключении сформулированы выводы, приведены ссылки на рассмотренные литературные данные.

Приведенный анализ литературных данных (глава 1, 274 ссылки) однозначно подтверждает тезисы из введения об обоснованности поставленной **цели работы**.

Глава 2 дает общее представление о применяемых автором экспериментальных методах исследования. При обсуждении результатов экспериментов (глава 3) К.А. Саянкина интерпретирует полученные данные и подробнее сообщает о применяемых методиках работы и их особенностях. Многочисленные иллюстрации (всего в работе 112 рисунка) и таблицы (36 таблиц) позволяют удобно воспринимать предложенный материал.

В последних разделах главы 3 (пункты 3.7-3.9) диссертант на основе полученных новых результатов обосновывает выводы приведенные в разделе **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**.

Достоинством диссертации является использование многочисленных физико-химических методов не для рутинного подтверждения состава и строения изученных соединений. Из всех многочисленных экспериментов автор попыталась получить максимально возможные результаты и объяснить их, что в подавляющем большинстве случаев К.А. Саянкиной удалось. Вызывает восхищение стремление автора идентифицировать все продукты термической деструкции изученных соединений, проверить обратимость каждого процесса десольватации, отнести все полосы поглощения в ИК-спектрах, а также связать все эти данные между собой и результатами термического анализа. Основное содержание работы опубликовано в 14 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и представлено на восьми конференциях.

Замечания.

1. Немногочисленные опечатки: стр.13 - четырехвалентный La; стр.23, 24 – вектор обозначен круглыми скобками; стр.46 – многогидрат; стр.60 – неверная ссылка на КБСД.

2. На рис.2.3 (стр.61) и в таблице П.1 (стр.212, 213) приведены результаты полнопрофильного уточнения структуры $MgZrF_6$ (соединение IV). На разностной кривой хорошо видны “выбросы” рефлексов 0 0 4 и 0 2 4, в то время как аналогичного несоответствия в интенсивностях рефлекса 0 0 2 нет, т.е. объяснить это текстурой невозможно. Величина $GooF$ 3.39 также указывает на небольшое несоответствие предложенной модели и экспериментальных данных.

3. При обсуждении выбора пространственной группы для изоструктурных между собой соединений $MZrF_6 \cdot 5H_2O$ ($M=Mg, I$ и Zn, IX) автор останавливается на пр.гр. $C2/m$, хотя по литературным данным нейтронографии (которые диссертант обсуждает) для маргенцевого аналога доказана пр.гр. $C2$.

Следует отметить, что указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Автореферат полностью соответствует тексту диссертации.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Представленная К.А. Саянкиной диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия в пунктах: п. 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов».

Заключение. Диссертация Ксении Анатольевны Саянкиной «Кристаллогидраты комплексных фторидов циркония(IV): синтез, строение и структурные превращения при термодеструкции» представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия по актуальности, научной новизне и достоверности является завершённым исследованием, которое полностью соответствует требованиям предъявляемым к кандидатским диссертациям, а соискатель, Ксения Анатольевна Саянкина, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник Лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Илюхин Андрей Борисович

22.07.2022

Контактные данные:

тел.: +7(906)7806829, e-mail: ilyukhin@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.01 – «Неорганическая химия»

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

ИОНХ РАН, Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа

Тел.: +7(495)9521803; e-mail: ilyukhin@igic.ras.ru

Подпись сотрудника Илюхина А.Б. удостоверяю:

