Заключение диссертационного совета МГУ.014.8 по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук Решение диссертационного совета от «18» ноября 2022 г. № 124

О присуждении Строгановой Екатерине Андреевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Интерметаллические соединения и их производные на основе гетерометаллических фрагментов со связями d- или f-металлов с p-металлами» по специальности 1.4.1 — «Неорганическая химия» принята к защите диссертационным советом «30» сентября 2022 г., протокол № 114.

Соискатель Строганова Екатерина Андреевна 1993 года рождения в 2018 году химического факультета федерального государственного окончила специалитет бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», в 2022 году окончила аспирантуру химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению «Химические науки». С августа 2020 года соискатель работает инженером на кафедре неорганической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель — доктор химических наук, член-корреспондент РАН Кузнецов Алексей Николаевич, Федеральное государственное бюджетное образовательного учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии.

## Официальные оппоненты:

Асланов Леонид Александрович – доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, профессор кафедры общей химии.

Бритвин Сергей Николаевич – доктор геолого-минералогических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Институт

наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета, профессор кафедры кристаллографии.

Шаповалов Сергей Сергеевич – кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», заведующий лабораторией химии обменных кластеров

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 27 опубликованных работ по теме диссертации, из них 5 статей по теме диссертации, опубликованных в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science, Scopus и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия».

- 1. Stroganova E.A., Kazakov S.M., Khrustalev V.N., Efimov N.N., Kuznetsov A.N. First examples of nickel–aluminum mixed chalcogenides based on the AuCu<sub>3</sub>-type fragments: Breaking a robust intermetallic bond system in Ni<sub>3</sub>Al // Journal of Solid State Chemistry. 2022. V. 306. P. 122815. IF = 3.498 (WoS). Доля участия 60%.
- 2. Stroganova E.A., Kazakov S.M., Efimov N.N., Khrustalev V.N., Keilholz S., Götze A., Kohlmann H., Kuznetsov A.N. Nickel p-block Metal Mixed Chalcogenides Based on the AuCu<sub>3</sub>-type Fragments: Iodine-assisted Synthesis as a Way of Obtaining New Structures // Dalton Transactions. 2020. V. 49. P. 15081-15094. IF = 4.39 (WoS). Доля участия 60%.
- 3. Kuznetsov A.N., Stroganova E.A., Zakharova E.Yu. Many Faces of a Single Cuboctahedron: Group 10 Metal-rich Ternary Compounds based on the AuCu<sub>3</sub> Structure Type (Review) // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2019. V. 64. P. 1625-1640. IF = 1.312 (WoS). Доля участия 33%.
- 4. Kuznetsov A.N., Stroganova E.A., Serov A.A., Kirdyankin D.I., Novotortsev M.V. New quasi-2D nickel-gallium mixed chalcogenides based on the Cu<sub>3</sub>Au-type extended fragments. // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 696. P. 413 422. IF = 5.316 (WoS). Доля участия 30 %.
- 5. Kuznetsov A.N., Stroganova E.A., Zakharova E.Yu, Solopchenko A.V., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Kirdyankin D.I., Novotortsev V.M. Mixed Nickel-Gallium Tellurides Ni3-xGaTe<sub>2</sub> as a Matrix for Incorporating Magnetic Cations: a Ni<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>GaTe<sub>2</sub> Series // Journal of Solid State Chemistry. 2017. V. 250. P. 90 99. IF = 3.498 (WoS). Доля участия 50%.

На диссертацию и автореферат поступило 5 дополнительных отзывов, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что

1. Асланов Леонид Александрович является специалистом в области неорганической химии, включая синтетические и структурные аспекты;

- 2. Бритвин Сергей Николаевич является специалистом в области кристаллохимии неорганических соединений (фосфидов, халькогенидов), богатых металлами, которым посвящена диссертационная работа;
- 3. Шаповалов Сергей Сергеевич является специалистом в химии кластерных соединений переходных металлов, в частности соединений со связями металл-металл, которым посвящена диссертационная работа.

Значительная часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к теме рассмотренной диссертации. Публикации оппонентов посвящены поиску, синтезу новых неорганических соединений, их идентификации, определению кристаллического строения и изучению их свойств.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены вопросы, имеющие значение для развития неорганической химии.

- 1. В данной работе синтезированы и исследованы блочные халькогениды никеля-рметаллов 13 группы: Ni<sub>6.07</sub>AlS<sub>2</sub>, Ni<sub>5.61</sub>AlSe<sub>2</sub>, Ni<sub>5.70</sub>AlTe<sub>2</sub>, Ni<sub>6.11</sub>GaS<sub>2</sub>, Ni<sub>5.63</sub>GaSe<sub>2</sub>, Ni<sub>8.54</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, Ni<sub>5.80</sub>GaTe<sub>2</sub>, Ni<sub>9.39</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>2</sub> и Ni<sub>5.78</sub>InTe<sub>2</sub>, при этом для трех последних соединений ранее даже не была предположена возможность существования и потребовалась разработка особых методов синтеза. Впервые было детально охарактеризовано кристаллическое строение данных фаз, в том числе для теллуросодержащих фаз впервые было выявлено наличие ромбического искажения тетрагональной структуры. Для всех соединений были впервые установлены электронное строение и особенности химических связей. Для Ni<sub>6.07</sub>AlS<sub>2</sub>, Ni<sub>5.80</sub>GaTe<sub>2</sub>, Ni<sub>5.78</sub>InTe<sub>2</sub> и Ni<sub>9.39</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>2</sub> были изучены магнитные свойства.
- 2. Впервые осуществлён направленный поиск и синтез новых слоистых соединений  $Ni_{3-x}TM_xMTe_2$  (TM = Fe, Cu, Zn, M = Ga, Sn),  $Ni_3Ga_xSn_{1-x}Te_2$  и  $Ni_{3-x}SbTe_2$ . С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}Fe$ ,  $^{119}Sn$ ,  $^{121}Sb$  была изучена локальная структура фаз в системе Ni-Fe-M-Te (M = Ga, Sn) и  $Ni_{3-x}SbTe_2$ . С помощью квантовохимических расчетов было охарактеризовано электронное строение фаз в системах Ni-TM-Ga-Te (TM = Fe, Cu). Для  $Ni_{3-x}Fe_xMTe_2$  (M = Ga, Sn) были изучены магнитные свойства.
- 3. В системах RE-M (RE = La, Ce, Dy, Gd, Sm; M = Al, Ga, In, Si, Sb) усовершенствована синтетическая методика, впервые описано и уточнено электронное строение и описание химических связей бинарных интерметаллидов со структурой  $AuCu_3$  и  $La_{16}Al_{13}$ .

4. Впервые осуществлен поиск и синтез тройных фаз  $RE_{16}M_{13-x}TM_x$  со структурой  $La_{16}Al_{13}$  в системах RE-M-TM (RE = La, Ce, M = Al, Ga; TM = Cu, Ag), охарактеризовано их кристаллическое и электронное строение, а также магнитные свойства. Для блочных фаз на основе литературных и собственных данных впервые была проанализирована корреляция между геометрическими характеристиками квазидвумерных фрагментов, возможностью образования и типом структур  $Ni_{7-x}MCh_2$  и  $Ni_{10-x}M_2Ch_2$ .

Практическая значимость работы Строгановой Екатерины Андреевны заключается в том, что полученные в работе результаты расширяют представления о химии интерметаллических соединений со связями *d*-металл-*p*-металл, *d*-металл-*f*-металл и *p*-металл-*f*-металл с квазидвумерными фрагментами, основанными на структурах бинарных интерметаллидов таких, как Ni<sub>2</sub>In/NiAs, AuCu<sub>3</sub> и La<sub>16</sub>Al<sub>13</sub>, и будут использованы в специализированных курсах лекций для дипломников и аспирантов Химического факультета и ФНМ. Данные о кристаллическом и электронном строении описанных в работе интерметаллических соединений могут быть использованы для разработки основ прогнозирования существования, дизайна и направленного синтеза других фаз с квазидвумерными фрагментами, в том числе, с анизотропными физическими свойствами: электропроводящими и магнитными. Кроме этого, данные о кристаллическом строении новых интерметаллических соединений включены в международные базы данных PDF (ICDD) и ICSD (Gmelin Institute, Karlsruhe) и вместе с данными о электронном строении могут быть использованы в качестве справочных материалов.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку, а именно:

- 1. Разработка методов синтеза и определение кристаллического и электронного строения и магнитных свойств соединений  $Ni_{7-x}MCh_2$  и  $Ni_{10-x}M_2Ch_2$  (M = Al, Ga, In, Ch = S, Se, Te).
- 2. Выявление взаимосвязи между геометрическими характеристиками квазидвумерных фрагментов, возможностью образования и типом структур  $Ni_{7-x}MCh_2$  и  $Ni_{10-x}M_2Ch_2$ .
- 3. Разработка методов синтеза и определение кристаллического, локального и электронного строения, а также магнитных свойств  $Ni_{3-x}TM_xMTe_2$  (TM = Fe, Cu, Zn, M = Ga, Sn),  $Ni_3Ga_xSn_{1-x}Te_2$  и  $Ni_{3-x}SbTe_2$ .
- 4. Выявление взаимосвязи между содержанием Fe и типом магнитного упорядочения в  $Ni_{3-x}Fe_xMTe_2$  (M=Ga, Sn).

- 5. Результаты поиска бинарных интерметаллидов со структурой  $AuCu_3$  и  $La_{16}Al_{13}$  на основе P3Э. Разработка методов синтеза и определение кристаллического, электронного строения и магнитных свойств фаз со структурой  $La_{16}Al_{13}$  в системах RE-M-TM (RE = La, Ce, M = Al, Ga; TM = Cu, Ag).
- 6. Выявленние взаимосвязи между кристаллическим и электронным строением и возможностью существования фаз в системах RE-M-TM (RE = La, Ce, M = Al, Ga; TM = Cu, Ag).

На заседании 18 ноября 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Строгановой Е.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них докторов наук по специальности 1.4.1 — «Неорганическая химия» 9 человек, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 21, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Заместитель председателя

д.х.н. Гудилин Е.А.

диссертационного совета

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н. Хасанова Н.Р.

«18» ноября 2022 г.