

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Строгановой Екатерины Андреевны
на тему: «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»

Диссертационная работа Е. А. Строгановой посвящена получению и исследованию слоистых соединений никеля-*p*-металлов 13 группы и бинарных интерметаллидов редкоземельных элементов и непереходных металлов (Al, Ga, In, Si, Sb). Многолетний интерес исследователей к химии интерметаллических соединений связан с широким спектром их применения в современных технологических отраслях промышленности: сплавы с памятью формы, постоянные магниты, материалы для магнитной записи, сверхпроводники, материалы для аккумуляторных батарей, легкие сплавы для аэрокосмической промышленности и других транспортных средств, катализаторы, припой, термоэлектрические материалы и многое другое. Кроме того, в этих соединениях наблюдаются разнообразные виды взаимодействия между атомами металлов: ковалентные и ионные, металлические и многоцентровые, происходит образование кластерных частиц и протяженных систем. Изучаемые интерметаллиды, которые и являются **объектами исследования** в данной работе, безусловно, обладают большой значимостью для развития химии современных материалов, а сама работа является **актуальной**.

Оформление работы полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Корректно изложены актуальность, цель, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту, и личный вклад соискателя. Рецензируемая работа имеет классическое построение: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение собственных результатов, заключение, выводы, список литературы, состоящий из 103 наименований, и приложение. Диссертация изложена на 180 страницах (содержит 87 рисунков, 73 таблицы в основной части и 39 в приложении).

Литературный обзор посвящен описанию строения бинарных и смешанных интерметаллидов никеля-р-металлов 13–15 групп, смешанных халькогенидов со структурой паркерита, шандита и ульманита. Основное внимание уделено описанию особенностей строения известных соединений с указанием полиэдров и параметрам кристаллической решетки.

Достоверность полученных результатов подтверждается совокупностью примененных методов синтеза и исследования полученных соединений. Для определения кристаллической структуры были выполнены серии различных дифракционных экспериментов, в том числе с использованием синхротронного излучения, также использовались методы мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , дифференциальной сканирующей калориметрии в атмосфере водорода и рентгеноспектрального анализа. Отдельно стоит отметить проведение магнитных измерений и квантово-химических расчетов.

Полученные результаты полностью соответствуют цели, поставленной автором в диссертации. **Научная новизна не вызывает сомнений.** В данной работе впервые было детально охарактеризовано кристаллическое и электронное строение ряда блочных халькогенидов никеля-р-металлов 13 группы данных фаз, установлены особенности химических связей металл-металл и металл-халькоген, в том числе для теллуросодержащих фаз, впервые было выявлено наличие ромбического искажения тетрагональной структуры. С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb была изучена локальная структура фаз в ряде гетерометаллических соединений на основе никеля и теллура. В системах редкоземельный металл-непереходный элемент (Al, Ga, In, Si, Sb) впервые описано и уточнено электронное строение и описание химических связей бинарных интерметаллидов со структурой AuCu_3 и La16Al13 . Для ряда соединений были изучены магнитные свойства. В диссертации Е. А. Строгановой решен ряд важных научных задач, имеющих существенное значение для развития материаловедения. Полно и ясно обоснованы научные положения и выводы.

По теме диссертационной работы опубликовано 5 научных статей в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. Результаты

работы были представлены на 8 всероссийских и 14 международных конференциях в виде устных и стендовых докладов.

Практическая и теоретическая значимость полученных результатов не вызывают сомнений: они могут быть использованы в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБУН Международном Томографическом центре СО РАН, ФГБУН Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Несмотря на безусловно положительный отзыв о представленной диссертации, в ходе прочтения диссертации возникает ряд замечаний к соискателю:

- 1) Страница 68: «На основе рассчитанных значений были построены зависимости степени искажения для обоих блоков от атомного радиуса р-металла (радиусы были рассчитаны в рамках теории самосогласованного поля (SCF) с помощью минимального базисного набора орбиталей Слейтера [73])». Следует прокомментировать то, как из набора орбиталей получали значения радиусов металла.
- 2) На странице 80 указано «Таким образом, только серосодержащие тройные соединения можно назвать «сульфидами», остальные соединения в большей степени относятся к интерметаллидам, чем к халькогенидам». При этом в таблице 28 на стр. 70 для ряда связей Ni-Te приведены значения 2.471-2.529 Å, которые соответствуют ординарным связям в металлокомплексах и меньше суммы ковалентных радиусов ($r_{Ni} + r_{Te} = 2.62 \text{ Å}$), [Dalton Trans., 2008, p. 2832.]. Подобная ситуация наблюдается и для селенидных комплексов. Нет ли в этом противоречия?
- 3) На странице 135 кластер обозначен как «11-атомный аналог [3.3.3]-барреляна». Соответствующее циклическое органическое соединение бицикло[3.3.3]ундекан носит тривиальное название «манксан» («manxane»).
- 4) Формальный подсчет электронов в кластере Al_{11} с геометрией бицикло[3.3.3]ундекана предсказывает заряд «13-». Насколько это противоречит полученным данным?

- 5) На странице 135 указано: «Возможен также вариант с частичным заселением меди позиций Al(1) и Al(2), но разница в значениях R-факторов практически отсутствует, при этом значение заселенностей находятся на уровне погрешности: 0.023(14) для Cu(1) и 0.024(14) для Cu(2)». На странице 143: «Исходя из значений рассчитанных зарядов можно предположить, что отрицательные заряды алюминия и меди или серебра в барреляне должны очень сильно дестабилизировать каркас и негативно сказывается на устойчивость фаз, что, в том числе, наблюдается экспериментально». Возникает вопрос: почему автор не выбрал вариант с приоритетным заселением меди позиций Al(1)?
- 6) На странице 147 указано: «Возрастание суммарного заряда барреляна повышает избыточный отрицательный заряд на атомах алюминия и усиливает электрон-электронное отталкивание, что делает образование бинарного интерметаллида с церием и другими редкоземельными металлами невыгодным». На странице 144 указано: «Суммарный заряд барреляна был зафиксирован на основании расчетов периодических структур». Почему автор не ожидает изменения заряда гетерометаллического кластера? Ведь возрастание числа скелетных электронов без изменения заряда должно приводить к изменению геометрии кластерного ядра и образованию новых связей металл-металл.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Их оказалось на удивление мало (очевидно что материал глубоко осмыслен, работа написана прекрасным языком и вычитана), и они не влияют на общее положительное впечатление от представленной к защите работе.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова, к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова, а также оформлена, согласно

