

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Муртазоева Алишера Фахридиновича
«Смешанноанионные халькогениды переходных металлов: синтез, структура
и свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия
(химические науки).

Направленный поиск новых функциональных материалов XXI-го века продолжает вызывать огромный интерес у исследователей, работающих в области неорганической химии. Выявление закономерностей в строении и физических свойствах соединений, потенциально перспективных для применения в разнообразных областях, позволит использовать эти знания для более эффективной разработки новых функциональных материалов с уникальными характеристиками. В этой связи, представленный в диссертационном исследовании подход, основанный на прогнозировании с помощью структурного дизайна фаз с магнитными подрешетками пониженной размерности в относительно малоизученной группе смешанноанионных халькогенидов с атомами переходных металлов, является весьма перспективным. *Актуальность* исследования подчеркивается последующим синтезом, исследованием кристаллических структур и их физических свойств, а также установлением взаимосвязи «химический состав - кристаллическая структура – физические свойства» для тестируемой автором группы соединений.

Работа обладает несомненной *научной новизной*, которая заключается в синтезе 20-ти новых соединений, относящихся к группе смешанноанионных халькогенидов, расшифровке и уточнении их кристаллических структур, проведении измерений полевых зависимостей намагниченности и удельной теплоёмкости (в широком диапазоне температур с определением температур фазовых переходов) и обосновании моделей магнитного упорядочения для ряда синтезированных соединений

Полученные автором результаты носят во много фундаментальный характер, а *практическая значимость* рецензируемой диссертационной

работы заключается в разработке и модернизации методик направленного синтеза смешанноанионных халькогенидов переходных металлов. Автор выявил определенные закономерности в строении и физических свойствах изучаемых соединений, которые в дальнейшем могут быть с успехом использованы для разработки перспективных функциональных материалов. Результаты структурных расшифровок, проведенных с участием автора, включены в международные структурные базы данных CCDC и ICSD.

Личный вклад соискателя в диссертационную работу заключался в постановке задач исследования, анализе и систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментальной работ по синтезу изучаемых соединений, обработке и интерпретации полученных результатов с их последующим анализом и публикацией материалов исследований.

Диссертация Муртазоева А.Ф. написана (в целом, за исключением некоторого числа опечаток и орфографических ошибок, на которых оппонент не хочет заострять внимание) грамотным научным языком, изложена на 144 страницах машинописного текста, включает в себя 79 рисунков и 17 таблиц. Список цитируемых источников состоит из 106 наименований. По структуре работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. К оформлению работы у оппонента есть определенные замечания, которые будут описаны в отзыве чуть ниже.

Во введении автор приводит обоснование актуальности представленной работы, уточняет цели и задачи работы, фиксирует теоретическую и практическую значимость работы, формулирует (с точки зрения оппонента, несколько неудачно) три защищаемых положения.

Первая глава является литературным обзором. Рассматривая его в целом, можно отметить значительную работу, проведенную автором, по систематизации современного обширного материала о кристаллохимических особенностях смешанноанионных халькогенидов переходных металлов. Большую часть главы автор посвятил описанию халькогенид-галогенидов и халькогенид-халькогенатов переходных металлов. В отдельном небольшом разделе автор упомянул вопрос низкоразмерного магнетизма в

кристаллических структурах. С точки зрения оппонента крайне неудачным выглядит название заключительного пункта 1.5: на стр. 58 диссертации никак не конкретизируются цели и задачи диссертационного исследования исходя из представленного выше материала главы 1.

Глава 2 «Экспериментальная часть» характеризует эксперименты по получению образцов для исследования. Автор приводит перечень использованных в данной работе реактивов и научного оборудования, описывает методики синтеза, применённые как для получения прекурсоров, так и для искомых соединений. К этой главе у оппонента нет замечаний, во многом из-за излишней лаконичности подачи материала.

Третья глава «Результаты и обсуждения» является основной. В ней автор развил последовательный подход к целенаправленному синтезу новых соединений со структурой, обладающей заданным распределением ионов магнитных переходных металлов. Были синтезированы и охарактеризованы многочисленные новые соединения, расшифрованы кристаллические структуры двенадцати соединений. Автор продемонстрировал, что в качестве качественной оценки возможности возникновения в кристалле низкоразмерных магнитных явлений можно использовать цифровой индикатор $R_{(d\text{-металл} - d\text{-металл})}$ в кристаллической структуре. Подробный анализ результатов, представленных автором в главе 3, **позволяет считать три защищаемых положения доказанными**. Вместе с тем, с точки зрения оппонента, их формулировка больше соответствуют описанию научной новизны работы, а не положений, выносимых на защиту. Последние предполагают формулировку некоторых утверждений, не очевидных до проведенного автором исследования и их последующего доказательного обоснования. Весьма спорным также видится содержание первого положения, состоящее лишь из условий синтеза **одного** соединения ($\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$), хотя сам автор в разделе «научная новизна» говорит о **двадцати впервые полученных** соединениях, а в «задачах исследования» числится разработка методик синтеза и синтез недостающих представителей **для некоторых** семейств соединений.

К этой главе у оппонента имеется также несколько замечаний по существу.

1) Автор никак не объясняет принцип определения координационных чисел атомов в кристаллических структурах и присвоения названий координационным многогранникам. Это замечания касается и материала, представленного в литературном обзоре. Если КЧ определялся по некоторой стандартной процедуре, внедренной в визуализатор на основании некоего критерия (например, 120% от суммы атомных радиусов), то это следовало бы пояснить в тексте. Очевидно, в каждом случае необходим анализ более дальних расстояний, особенно в случае низкосимметричных структур. В ряде случаев названия координационных полиэдров (пентагональные бипирамиды и т.д.), неочевидны исходя из пространственного расположения лигандов относительно центрального атома. Отметим, что в последнее время используется ряд математических процедур для обоснованности названия того или иного *n*-гранника (например, программа Polynator: Link L., Niewa R. J. Appl. Crystallogr., V. 56 doi.org/10.1107/S1600576723008476, либо аналогичные программные продукты). Возможно, автору стоило бы более подробным образом привлечь и кристаллохимический пакет ToposPro для изучения полиэдров Вороного для каждой тестируемой атомной позиции применительно к обоснованности того или иного КЧ. Данный пакет автор использовал лишь в разделе 3.7.1. при анализе соединений структурного типа набокита. Вместе с тем, характеристики полиэдров Вороного приводятся автором лишь качественно на рис. 71 из которого совершенно **не** «видно, что телесный угол образованный атомом O2 в случае K, Rb и Cs становятся больше и минимален для Na». Стоило бы привести эти величины дополнительно в виде таблицы. Говоря о соединениях этого структурного типа, оппоненту также показались несколько неубедительными аргументы автора об обоснованности выделения калиевой подгруппы и отдельно соединения с натрием (см. стр. 98 и рис. 68).

2) Утверждения о кристаллизации того или иного соединения в «новом структурном типе» следует в обязательном порядке аргументированно обосновывать подробным анализом топологии кристаллической структуры, сравнением с возможными существующими прототипами и т.д. В противном случае утверждения подобного рода могут быть оспорены. Более того, необходимо в тексте весьма строго обозначить используемое смысловое

наполнение этого одного из наиболее сложных в кристаллохимии и с трудом поддающемуся строгому определению понятия. При этом, очевидно, стоит ориентироваться на результаты работы специально созданной в 1990 г. номенклатурной подкомиссии международного союза кристаллографов [*Lima-de-Faria J., Hellner E., Liebau F. et al. //Acta Cryst. A. 1990. V. 46. P. 1*]. Эта подкомиссия выработала весьма разумные критерии определения степени структурного подобия между химическими соединениями и рекомендации, позволяющие относить различные кристаллические структуры к одному структурному типу, несмотря на очевидные различия в их геометрических метриках (пространственные группы симметрии, координаты атомов и параметры элементарных ячеек). Поэтому автору стоит аккуратнее и более обосновано говорить о «новых структурных типах» применительно к полученным в работе соединениям.

Некоторые замечания редакционного характера по всей работе.

1) У оппонента вызвало определенное недоумение отсутствие системного подхода в использовании русских либо английских подписей в рисунках и таблицах. Во многих рисунках и подписи к осям и поясняющие надписи в теле рисунков приведены на английском языке (рис. 16, 17, 18, 24, 26 и т.д. и т.п.). С другой стороны, часть рисунков автор оформил на официальном языке диссертационного исследования (например, 75, 77, 78). В таблице 12 название сингонии приводится на русском языке (моноклинная), а в таблице 13 – на английском (orthorhombic). С точки зрения оппонента, стандартизация русскоязычного представления всех рисунков и таблиц не потребовала бы от автора значительных усилий.

2) В символах пространственных групп цифры принято приводить прямым шрифтом, а не курсивным.

3) Все химические формулы также принято приводить прямым шрифтом, даже если они находятся в подписи к рисунку или названии параграфа.

4) В таблице 2 (стр. 25) пропущена часть информации (число формульных единиц для второго соединения).

5) Формулировка автора «...цепи LnO₈...» (стр. 31) неудачна. В этом случае речь идет о бесконечных цепочках полиэдров, но никак не атомов.

6) Формулировка «Анион $(\text{SO}_4)^{2-}$ связан с четырьмя атомами кислорода в искаженной тетраэдрической геометрии» (стр. 31) ошибочен. В центре кислородного тетраэдра находится S^{6+} , а не $(\text{SO}_4)^{2-}$.

7) На каком основании выбирались относительные размеры атомов на рисунках кристаллических структур? Это встроенная в визуализаторе (по умолчанию) модель слейтеровских радиусов? Если да, то это неверное представление для изучаемых соединений, так как анионы в изучаемых кристаллических структурах, очевидно, крупнее катионов.

В качестве итога проведенного анализа диссертационной работы Муртазоева Алишера Фахридиновича можно сказать следующее. Автор представил законченное научное исследование, в которой успешно решена весьма крупная научная задача – получение и углубленное исследование новых и малоизученных смешанноанионных халькогенидов переходных металлов, а также установление в этом классе соединений фундаментальной взаимосвязи «состав – структура – свойство».

Отмеченные в отзыве вопросы и замечания не изменяют положительную оценку рецензируемой работы; они носят в большинстве случаев рекомендательный характер. Содержание диссертационной работы полностью отражено в автореферате. Основные результаты работы изложены в 15 публикациях, в том числе в 6 статьях в рецензируемых журналах с весьма солидными импакт-факторами, индексируемых в базах данных WoS, Scopus и РИНЦ. Автор докладывал свои результаты на 9-ти российских и международных научных конференциях.

Диссертация Муртазоева Алишера Фахридиновича «Смешанно-анионные халькогениды переходных металлов: синтез, структура и свойства» по своему объёму и научному уровню удовлетворяет требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия», а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена согласно приложениям № 5 и 6

Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, автор диссертации Муртазов Алишер Фахридинович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1- «Неорганическая химия».

Официальный оппонент

Еремин Николай Николаевич, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии, и.о. декана геологического факультета.



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

«30» октября 2023 г.



Контактные данные:

Место работы: 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, оф. 523.

Телефон: +7(495) 939-2970

e-mail: neremin@geol.msu.ru; neremin@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 25.00.05 - «Минералогия, кристаллография» (химические науки).