

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Япрынцева Алексея Дмитриевича
"Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb) и материалы на их основе: синтез и физико-химические свойства ",
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Семейство соединений под общим названием «слоистые гидроксиды» давно привлекало внимание исследователей своими свойствами, прежде всего адсорбционными. Их применимость подсказала сама природа – разные минералы подобные глине были давно известны как адсорбенты для удаления разнообразных загрязнений. В частности, широко применялся минерал мусковит, представляющий собой слоистый гидроксид кремния и алюминия. Другие слюдоподобные минералы, например, вермикулит, содержащие катионы магния, алюминия и железа используется для производства так называемого вспученного бетона, где тоже используется его слоистая структура. Искусственно созданные аналоги таких минералов, которые представляли собой слоистые гидроксиды магния, кальция и металлов первого переходного ряда нашли уже новые применения – от катализаторов до нанореакторов. Однако аналогичные соединения редкоземельных элементов стали исследоваться намного позже, около 10 лет назад, и, несмотря на обнаруженные интересные свойства, пока не нашли широкого применения. Присутствие редкоземельного катиона обуславливает новые свойств слоистых гидроксидов, такие как магнитные и люминесцентные, соответственно, возникают новые ожидаемые сферы применения в качестве магнитных и люминесцентных меток, датчиков и сенсоров в разных сферах деятельности, в том числе, для биомедицинских применений. В то же время, существуют проблемы создания простых и надежных методов синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ, методик их постсинтетической модификации, разработки методов анионного обмена в межслоевом пространстве. В свете указанных проблем становится очевидна

актуальность диссертационной работы Япрынцева А.Д. В ней решены все поставленные актуальные для данного направления исследования задачи, а именно: разработка методов синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ с органическими анионами и кластерами бора, выявление влияния условий проведения синтеза на состав и структуру новых соединений, установление люминесцентных свойств производных европия и тербия в зависимости от их состава и строения. В результате успешного выполнения всех задач получен большой объем оригинальных результатов, подтверждающих новизну диссертационного исследования.

Диссертационная работа Япрынцева А.Д. построена по классическому типу. Она открывается введением, состоит из 3-х основных глав – обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, и завершается выводами и списком цитируемой литературы (370 источников). Диссертация изложена на 280 страницах, включая 42 страницы приложений, проиллюстрирована 139 рисунками и сопровождается тремя приложениями.

Во введении обосновывается актуальность темы, указывается научная и практическая новизна, а также формулируются цель и задача исследования и положения, выносимые на защиту. В частности, отмечается, что исследование слоистых гидроксидов РЗЭ – это относительно новый раздел неорганической химии, развитие которого началось около десяти лет тому назад, но который уже показал значительную прикладную востребованность, основанную на возможности создания коллоидных люминесцирующих систем. Соответственно тому, обоснованы задачи работы, которые начинаются с разработки простых и надежных методов синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ и заканчиваются исследованием люминесцентных свойств производных, содержащих ароматические анионы в межслоевом пространстве.

Литературный обзор диссертации Япрынцева А.Д. (глава 1) состоит из семи смысловых разделов, посвященных структуре, синтезу, модификации, люминесцентным и магнитным свойствам слоистых гидроксидов РЗЭ и функциональным материалам на их основе, и завершается заключением.

Литературный обзор не нуждается в подробном анализе, очевидными являются его однозначное соответствие теме диссертации и самостоятельная ценность как обзора, что подтверждается публикацией значительной его части в журнале «Успехи химии» (DOI: 10.1070/RCR4920).

Во второй главе изложены экспериментальные методы, использованные в работе для достижения поставленных целей. В главе подробно описаны синтетические процедуры, примененные для синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ, реакций анионного обмена, модификации путем взаимодействия с формамидом или перекисью водорода и процесс эксфолиации. Подробно описаны и методы исследования, которые включали рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ с использованием синхротронного излучения, колебательную спектроскопию (ИК и КР), сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию с анализом обратно-отраженных электронов и электронной дифракцией, термический анализ, химический анализ (СНН-анализ, масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой и комплексометрическое титрование), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, оптические методы – спектроскопию диффузного отражения, люминесцентную спектроскопию и динамическое рассеяние света. Изложение синтетических методик достаточно подробно для того, чтобы их можно было воспроизвести, а применение современных взаимодополняющих методов исследования делает все полученные результаты достоверными.

Глава 3 посвящена результатам и их обсуждению. Следует отметить несколько ярких результатов, полученных в ходе работы над диссертацией. Во-первых, автор предложил новый метод синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ, представляющий собой гомогенное осаждение в условиях микроволновой и гидротермальной обработки. Во-вторых, им разработан метод эксфолиации слоистых гидроксидов РЗЭ с образованием коллоидных растворов в толуоле путем обработки системы сверхкритическим CO_2 , причем показано, что при испарении растворителя происходит самосборка исходных слоистых структур. В-третьих, установлено, что при интеркаляции в производные европия и тербия бензолкарбоксилат- и сульфобензоат-анионов позволяет добиться интересных

люминесцентных свойств, причем показано, что в спектре люминесценции слоистых гидроксидов Eu^{3+} наблюдается изменение соотношения интенсивности полос при изменении температуры с 18 до 90 °С, что может найти применение в люминесцентной термометрии.

По диссертации имеются отдельные замечания:

1. Из текста диссертации сложно понять, всегда ли был определен гидратный состав соединений, с какой точностью, и как гидратный состав влияет на реакционную способность и другие свойства слоистых гидроксидов РЗЭ.
2. Вызывает сомнение описание строения слоистого гидроксида иттрия с анионом $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Представленная на рисунке 4 автореферата предполагаемая структура этого соединения содержит смелое предположение о положении водородных связей и соответственной пространственной ориентацией анионов. Интересно, что в самой диссертации этого рисунка нет. Кроме того, из рентгенограмм, приведенных на рисунке 107 диссертации, можно видеть сильное уширение пиков. Из текста не удалось понять, каким образом была установлена анизотропия размера частиц – 4 нм вдоль направления [001] и 12 нм вдоль направления [110] – и не связано ли уширение с сильным разупорядочением анионов в межслоевом пространстве.
3. Удивительно, что таблица П20 приложения и заголовок к ней исполнены на английском языке, тогда как вся диссертация написана по-русски.

Все отмеченные выше замечания не затрагивают сути выносимых на защиту положений, поскольку носят частный или дискуссионный характер. В целом, можно сделать вывод о том, что в работе Япрынцева А.Д. развито новое направление, связанное с разработкой эффективных и несложных методов синтеза и модификации слоистых гидроксидов редкоземельных металлов как основы функциональных материалов, в том числе на основе люминесцентных свойств соединений европия и тербия, содержащих ароматические анионы в межслоевом пространстве.

Диссертация написана хорошим языком, изложена логично, по-научному строго и в то же время ярко. Результаты диссертационной работы опубликованы в одном обзоре и 10 статьях в рецензируемых журналах, включая 5 публикаций в высокорейтинговых журналах согласно базам данных Web of Science и Scimago и представлены в докладах на международных и всероссийских конференциях. Автореферат диссертации верно отражает основное содержание работы. В целом, по актуальности, новизне, объему материала, достоверности результатов и качеству их обсуждения представленная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор диссертации Япрынцева Алексей Дмитриевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела».

Официальный оппонент  А.В. Шевельков

Шевельков Андрей Владимирович, доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической химии, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, заслуженный профессор МГУ.

Москва, 119991, Ленинские горы д.1, стр.3, +7(495)939-20-74,
shev@inorg.chem.msu.ru

29.11.2021



Председателю
 Диссертационного совета ИОНХ 02.00.21
 при Федеральном государственном
 бюджетном учреждении науки
 Институте общей и неорганической
 химии имени Н. С. Курнакова РАН
 чл.-корр. РАН В. К. Иванову

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

по диссертационной работе Япрынцева Алексея Дмитриевича «Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gb, Tb) и материалы на их основе: синтез и физико-химические свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 «Химия твердого тела» (Химические науки).

Фамилия, имя, отчество (последнее - при наличии) официального оппонента	Шевельков Андрей Владимирович
Ученая степень, обладателем которой является официальный оппонент, и наименования отрасли науки, научных специальностей, по которым им защищена диссертация, дата присуждения ученой степени.	Доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (17.05.2002) (с 01.03.2002)
Ученое звание, дата присвоения ученого звания	Доцент (20.05.1998) (с 18.06.1998)
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы официального оппонента на момент представления им отзыва в диссертационный совет (в случае осуществления официальным оппонентом трудовой деятельности)	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» химический факультет
Адрес организации	г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет http://www.chem.msu.ru dekanat@chem.msu.ru
Занимаемая оппонентом в этой организации должность	Заведующий кафедрой неорганической химии
Наименование структурного подразделения	Химический факультет, кафедра неорганической химии
Список основных публикаций	1. Verchenko Valeriy Yu, Shevelkov Andrei

официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)

V.; Endohedral cluster intermetallic superconductors: at the frontier between chemistry and physics // Dalton Transactions. – Том 50. - № 15. – С. 5109-5114. – 2021.

2. Khalaniya R.A., Sobolev A.V., Verchenko V.Yu, Tsirlin A.A., Senyshyn A., Damay F., Presniakov I.A., Shevelkov A.V.; Magnetic structures of $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ and $\text{Fe}_{32+\delta'}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ intermetallic compounds: a neutron diffraction and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study // Dalton Transactions. – Том 50. – С. 2210 -2220. – 2021.

3. Verchenko Valeriy Yu, Tsirlin Alexander A., Shevelkov Andrei V.; Semiconducting and superconducting Mo–Ga frameworks: total energy and chemical bonding // INORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS. – Том 8. – С. 1702-1709. – 2021.

4. Hausmann Jan Niklas, Khalaniya Roman A., Das Chittaranjan, Remy-Speckmann Ina, Berendts Stefan, Shevelkov Andrei V., Driess Matthias, Menezes Prashanth W.; Intermetallic Fe_6Ge_5 formation and decay of a core–shell structure during the oxygen evolution reaction // Chemical Communications. – Том 57. – № 17. – С. 2184-2187. – 2021.

5. Verchenko Valeriy Yu, Zubtsovskii Alexander O., Plenkin Danil S., Bogach Alexey V., Wei Zheng, Tsirlin Alexander A., Dikarev Evgeny V., Shevelkov Andrei V.; Family of $\text{Mo}_4\text{Ga}_{21}$ -Based Superconductors // Chemistry of Materials. - Том 32. - № 15. - С. 6730 - 6735. – 2020.

6. Novikov V. V, Matovnikov A. V, Mitroshenkov N. V., Morozov A.V., Pilipenko K.S., Plokhikh I.V., Pfitzner A., Shevelkov A.V.; Ferromagnetic phase transition and anomalies of thermodynamic characteristics of copper-deficient euCu_2P_2 at low temperatures // Journal of Alloys and Compounds. - Том 844. — С. 156150. –

2020.

7. Novikov V.V., Matovnikov

A.V., Mitroshenkov N.V., Shevelkov

A.V., Bud'ko S.L.; Crystal lattice disorder and characteristic features of the low-temperature thermal properties of higher borides // Dalton Transactions. – Tom 49. – № 7. – C. 2138-2144. – 2020.

8. Verchenko Valeriy Yu, Mironov Andrei V., Wei Zheng, Tsirlin Alexander

A., Dikarev Evgeny V., Shevelkov Andrei V.; Crystal Growth of Intermetallics from the Joint Flux: Exploratory Synthesis through the Control of Valence Electron Count // Inorganic Chemistry. – Tom 58. – № 2. – C. 1561-1570. – 2019.

9. Nasonova Daria I., Sobolev Alexei

V., Presniakov Igor A., Andreeva Ksenia

D., Shevelkov Andrei V.; Position and oxidation state of tin in Sn-bearing tetrahedrites $Cu_{12-x}Sn_xSb_4S_{13}$ // Journal of Alloys and Compounds. – Tom 778. – C. 774-778. – 2019.

10. Likhanov Maxim S., Zhupanov Vladislav

O., Verchenko Valeriy Yu, Gippius Andrei

A., Zhurenko Sergei V., Tkachev Alexey

V., Fazlizhanova Dina I., Berthebaud

David, Shevelkov Andrei V.; Synthesis, extended and local crystal structure, and thermoelectric properties of $Fe_{1-x}R_xGa_3$ solid solution // Journal of Alloys and Compounds. – Tom 804. – C. 331-338. – 2019.

11. Novikov V.V., Pilipenko

K.S., Matovnikov A.V., Mitroshenkov

N.V., Likhanov M.S., Tyablikov

A.S., Shevelkov A.V.; Effect of the cation

sublattice composition of tin-based type-I

clathrates on their low-temperature

thermal properties // Dalton Transactions.

– Tom 47. – № 32. – C. 11219-11225. –

2018.

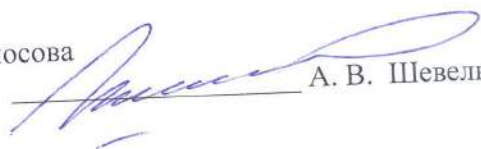
12. Shestimerova T.A., Shevelkov A.V.;

Metal-inorganic frameworks with

pnictogen linkers // Russian Chemical

	Reviews. – Том 87. – № 1. – С. 28-48. – 2018.
	13. <u>Shestimerova Tatiana A., Yelavik Natallia A., Mironov Andrei V., Kuznetsov Alexey N., Bykov Mikhail A., Grigorieva Anastasia V., Utochnikova Valentina V., Lepnev Leonid S., Shevelkov Andrei V.</u> ; From Isolated Anions to Polymer Structures through Linking with I2: Synthesis, Structure, and Properties of Two Complex Bismuth(III) Iodine Iodides // Inorganic Chemistry. – Том 57. – № 7. – С. 4077-4087. – 2018.
	14. Sobolev Alexey V., Presniakov Igor A., Nasonova Daria I., Verchenko Valeriy Yu, Shevelkov Andrei V.; Thermally-Activated Electron Exchange In $Cu_{12-x}Fe_xSb_4S_{13}$ ($x = 1.3, 1.5$) Tetrahedrites: A Mossbauer Study//Journal of Physical Chemistry C. - № 121. -С. 4548-4557. – 2017.
	15. Verchenko V.Yu, Khasanov R., Guguchia Z., Tsirlin A.A., Shevelkov A.V.; Two-gap superconductivity in Mo_8Ga_4I and its evolution upon vanadium substitution//Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. - Том 96. - № 13. - С. 134504. – 2017.

Зав. кафедрой неорганической химии
химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова
д.х.н., профессор

 А. В. Шевельков

Москва, 119991, Ленинские годы д. 1, ст. 3,
+7(495) 939-20-74
shev@inorg.chem.msu.ru

