

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Палько Надежды Николаевны «Структура и физико-химические свойства агломератов, включающих атомы переходных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационная работа Палько Надежды Николаевны посвящена исследованию агломератов, содержащих элементы переходных металлов (Си, Ni, Mn, Ti, Ru, Os), установлению их структуры, конформационной подвижности, а также определению взаимосвязей их строения с адсорбционными и фотоэлектрическими свойствами. Для получения новых материалов с заданными характеристиками, прогноза адсорбционных и фотоэлектрических параметров необходимо проводить исследование строения и свойств структур, полученных в результате моделирования. Для установления строения соединений применяют экспериментальные методы анализа, но в ряде случаев их применение затруднительно, в частности, если в системе имеется несколько потенциальных центров межмолекулярного взаимодействия. В таком случае строение комплекса устанавливают с помощью методов компьютерного моделирования, позволяющего проводить исследование с учетом растворителя, конформационного и таутомерного состояния, а также размера наночастиц.

Научная новизна и теоретическая значимость исследования заключается в следующем:

1. Установлены экспериментальные и расчетные характеристики ИК спектров комплексов производных тетразинов.
2. Определена возможность конформационных переходов трехосмииевых кластеров с органическими лигандами в различных растворителях.
3. Определены внутри- и межмолекулярные взаимодействия между наночастицей диоксида титана и красителями, аминокислотами, дипептидами, влияющие на их адсорбцию.

4. Были предложены новые дескрипторы, позволяющие прогнозировать удельную адсорбцию, плотность фототока короткого замыкания и эффективность преобразования солнечной энергии для систем с наночастицами диоксида титана различного диаметра.

Практическая значимость исследования.

Практическая значимость заключается в получении данных о строении продукта взаимодействия производных тетразинов с солями металлов. Определены растворители, которые позволяют выполнить разделение смеси ротамеров трехосмисевых кластеров. Установлены зависимости, позволяющие прогнозировать адсорбционные и фотоэлектрические свойства наночастиц диоксида титана, что важно для разработки фотоэлектрических ячеек на основе диоксида титана, свойства которых зависят от типа красителя и размера частиц.

Оценка содержания и оформления диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, объемом 141 страница, содержит 57 рисунков и 13 таблиц, список литературы 224 наименования.

Во введении дается обоснование актуальности работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость результатов, приведены положения, выносимые на защиту, описаны методы исследования, приведена аprobация работы и оценка степени достоверности полученных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор, посвященный исследованию основных направлений практического применения производных 1,2,4,5-тетразина, соединений осмия и диоксида титана. Описано влияние их физико-химических свойств на конформационную подвижность, фотохимические, фотоэлектрические свойства и адсорбцию. Рассмотрены теоретические методы моделирования структуры и физико-химических свойств соединений и комплексов. Описаны методы моделирования

структуры (MOPS, GLOBA, INFANT) и методы, рассчитывающие физико-химические характеристики (AlteQ, MERA).

Во второй главе представлены методы моделирования производных тетразина с аминами и солями металлов, наночастиц сферической формы, наночастиц с красителями, аминокислотами, дипептидами, трехосмииевых кластеров с органическими аминами. Описан метод расчета колебательных характеристик и физико-химических свойств исследуемых структур.

В третьей главе изложены результаты компьютерного моделирования физико-химических свойств рассматриваемых систем. Результаты моделирования и расчета физико-химических свойств 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразинов с аминами и солями металлов представляют собой установление наиболее вероятной структуры комплексов. Исследование конформационных состояний трехосмииевых кластеров с органическими лигандами позволяет определить стабильные конформеры и установить растворитель, необходимый для проведения хроматографического разделения и кристаллизации. Представлены результаты исследования структуры и физико-химических свойств наночастиц диоксида титана и его комплексов с красителями, аминокислотами, дипептидами. Показано соответствие наночастиц, полученных в результате моделирования, экспериментальным данным (сопоставление расчетной плотности модельных наночастиц с плотностью наночастиц темплатного синтеза, представленных в литературе). Установлены количественные зависимости связывающие экспериментальные характеристики (удельная адсорбция красителя, плотность тока короткого замыкания и эффективность преобразования солнечной энергии) с площадью поверхности наночастиц и кислорода наночастиц, доступных для растворителя.

В заключении сделаны выводы и обобщены результаты, полученные в ходе выполнения диссертационного исследования.

По теме диссертации опубликовано 13 научных статей. В их числе 5 публикаций в журналах из списка ВАК, 10 в журналах, индексируемых в

Scopus и Web of Science. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание и основные выводы диссертации.

При ознакомлении с диссертацией возникли некоторые вопросы и замечания, на которые хотелось бы получить пояснения:

1. Хотелось бы уточнить, чем обусловлена необходимость введения понятий дефекты в структуре анатаза - «поровая структура» и «тоннели», а также «поверхность исследуемых частиц рыхлая... с большим количеством глубоких пор», стр. 115. Размеры дефектов, по определению, должны быть больше периода решетки, На рис. 35 диссертации приведено сечение кислородной подрешетки анатаза. В любой структуре под определенным направлением можно выделить такие «каналы», вдоль которых может, при определенных условиях, реализоваться так называемый эффект канализации только пучка электронов при прямом наблюдении кристаллической решетки методом электронной микроскопии.
2. Почему молекулярная масса вещества наночастиц диоксида титана зависит от размеров частиц. Чем обусловлена приведенная в табл. 7, стр. 87 и в табл.12 стр. 114, зависимость плотности диоксида титана от размеров наночастиц.
3. В автореферате на странице 14 отмечается, что «аминогруппа подходит к поверхности анатаза, располагается над порой с образованием водородных связей». Что ориентирует молекулу на поверхности диоксида титана.
4. Не ясно почему адсорбция красителей возрастает с ростом размеров наночастиц анатаза поскольку в случае увеличения размеров удельная поверхность нанодисперсной системы уменьшается.

Отмеченные замечания не носят принципиальный характер и не влияют на достоверность и значимость полученных результатов и выводов.

Достоверность и обоснованность результатов работы

Достоверность результатов обеспечивается использованием современных методов компьютерного моделирования и согласованностью результатов с экспериментальными данными.

Заключение

По актуальности решаемых задач, научной новизне, значимости полученных результатов и сделанных выводов диссертация Н.Н. Палько «Структура и физико-химические свойства агломератов, включающих атомы переходных металлов» соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по п. 1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 4. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования.» и п. 11. «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе, в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении».

Таким образом, диссертация Палько Надежды Николаевны «Структура и физико-химические свойства агломератов, включающих атомы переходных металлов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, подготовлена на актуальную тему, содержит новые научные результаты и представляет собой законченную научно-квалифицированную работу и полностью отвечает требованиям, предъявляемым ВАК при Минобрнауки России к кандидатским диссертациям, и соответствует п. 9 – 14

Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением
Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., а её автор, Палько Надежда
Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических
наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры физики конденсированного состояния федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет», доктор химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твёрдого тела, профессор

Тюменцев Василий Александрович

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Тюменцев Василий Александрович

Адрес организации: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129.
тел.: (351) 799-71-01, e-mail: odou@csu.ru; <http://www.csu.ru/>

Контактные данные оппонента:

телефон: 8(351)799-71-17

e-mail: tyum@csu.ru

Дата составления отзыва: 27 ноября 2024 года

Подпись официального оппонента

В.А. Тюменцева заверяю: