

## РЕЦЕНЗИЯ

На выпускную квалификационную работу обучающейся Санкт-Петербургского государственного университета по образовательной программе «Фундаментальная и прикладная химия» (уровень подготовки – специалитет) Пушихиной Ольги Сергеевны  
*«Влияние состава бинарного растворителя на строение твердой фазы  
в системах  $CdI_2 - DMSO - Solv$ »*

Несмотря на то, что растворы электролитов во многом представляются давно и подробно изученными системами, теоретические аспекты равновесия «раствор – твердая фаза» в многокомпонентных солевых системах остаются до сих пор не раскрытыми. Это связано с отсутствием единой теоретической базы, позволяющей рассчитывать макросвойства растворов электролитов, предсказывать их строение в широком концентрационном диапазоне вплоть до насыщения, а также обеспечивать понимание процессов формирования твердой фазы, прогнозировать строение последней. Вопрос о наличии и формах проявления генетической связи химических форм в растворе и в твердой фазе остается нерешенным, что обосновывает необходимость проведения исследований, направленных как раз на раскрытие закономерностей генезиса химических форм в гетерогенных системах. В научной группе неорганической химии растворов электролитов (кафедра общей и неорганической химии СПбГУ) на протяжении многих лет ведутся работы в данном направлении. В последние годы наряду с продолжением исследования водных растворов значительное внимание уделялось и специфике формирования твердой фазы в системах со смешанным водно-органическим растворителем и вполне логичным представляется теперь переход к системам, содержащим бинарный органический растворитель. Именно влиянию состава бинарного растворителя на состав твердой фазы и посвящена рецензируемая работа.

Наряду с чисто фундаментальным данная работа имеет и несомненное практическое значение. Соли кадмия являются одними из наиболее широко применяемых соединений при синтезе Metal-Organic Frameworks, при этом синтез ведут часто из смешанных водно-органических и бинарных органических растворителей. Использование в качестве исходных соединений именно галогенидов кадмия (что приводит к протеканию в растворе при добавлении линкера процессов конкурирующего ацидокомплексобразования) позволяет получить MOFs с необычной топологией и раскрытие влияния растворителя на строение кристаллизующихся сольватов галогенидов кадмия может позволить получить новые пути управления синтезом столь перспективными материалами как MOFs.

Автором выполнен значительный объем экспериментальной работы: получены изотермы растворимости при 25 °С в трех системах, что позволило определить концентрационные границы кристаллизации индивидуальных и смешанных сольватов, определена структура трех смешанных сольватов иодида кадмия, изучена их термическая устойчивость. Полученные данные представляются абсолютно надежными. На основании полученных экспериментальных данных сделаны аргументированные заключения о влиянии свойств растворителей на состав кристаллизующихся сольватов. Особо хотелось бы отметить установленный в работе факт увеличения содержания ДМСО в смешанном сольвате  $[Cd(dms_o)_6][Cd(dms_o)I_3]_2 \cdot dx$  по сравнению с индивидуальным сольватом иодида кадмия с диоксаном – данное этому необычному факту объяснение представляется весьма логичным.

Подводя итог анализу работы, можно отметить, что все поставленные в работе задачи выполнены в полном объеме, что позволило достичь стоящую перед автором цель – раскрыть влияние растворителя на состав и структуру твердой фазы в изучаемых системах.

Конечно, работа не свободна от недостатков. Основными замечаниями, возникающими при чтении работы, являются следующие:

1. Литературный обзор представляется чрезвычайно лаконичным. Хотелось бы увидеть обзор исследований, проведенных в данном направлении другими научными группами. Или же таких просто не существует и следует говорить об абсолютном приоритете научной группы в данной области? Вместе с тем, следует отметить, что все сведения о свойствах используемых в работе растворителей, необходимые для дальнейшего обсуждения, в литературном обзоре рассмотрены достаточно подробно.

2. В «Экспериментальной части» хотелось бы видеть оценку погрешности проводимых измерений: погрешность в определении растворимости, температуры разложения и т.д.

3. Автор высказывает предположение о том, что большая легкость отрыва молекулы dms<sub>o</sub>, входящей в состав анионной части сольвата  $[Cd(dms_o)_6][Cd(dms_o)I_3]_2 \cdot dx$ , обусловлена возможной димеризацией образующейся частицы  $CdI_2$  с образованием хорошо известного аниона  $Cd_2I_6^{2-}$ . Есть ли какие-то убедительные аргументы в пользу данного предположения?

Однако сделанные замечания не снижают общего впечатления о работе, которая заслуживает оценки «отлично».

Рецензент работы, научный сотрудник ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова»  
С.Н.Орлов (Orlov.S.N.1989@yandex.ru)

25.05.12

