

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Шими́на Никиты Андреевича «**Метакрилатные комплексы уранила – синтез, строение и некоторые свойства**», представленную на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.1.– неорганическая химия.

Тема диссертационной работы Шими́на Никиты Андреевича – синтез метакрилатных комплексов уранила, изучение их кристаллического строения и некоторых свойств. Выбор темы обусловлен тем, что, несмотря на исключительно важную роль урана в современной атомной энергетике, в области химии соединений шестивалентного урана до сих пор имеется целый ряд «белых пятен». Так, к настоящему времени относительно подробно охарактеризованы соединения уранила с анионами одноосновных насыщенных карбоновых кислот, в то же время соединения уранила с анионами одноосновных ненасыщенных алифатических карбоновых кислот изучены очень слабо. Так, первые сведения о составе, строении и некоторых свойствах даже самых простых представителей этого гомологического ряда – акрилатов и кротонатов уранила, были получены только в последнее десятилетие. Какие-либо сведения о метакрилатах уранила на момент начала диссертационной работы Шими́на Н.А. отсутствовали. Поэтому представленная работа является **актуальной** и, несомненно, представляет не только **теоретический**, но и **практический** интерес.

Таким образом, **цель работы** состояла в синтезе и исследовании влияния природы внешнесферных катионов и природы электронейтральных лигандов (ЭНЛ) на состав, строение и некоторые свойства метакрилатсодержащих соединений уранила. Ключевая задача заключалась в разработке методик синтеза монокристаллов таких соединений; изучении их состава, строения и некоторых свойств методами рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и кристаллохимического анализа.

Диссертационная работа Шими́на Н.А. изложена на 163 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка, 55 таблиц (в том числе 22 таблицы в приложении) и 130 ссылок на использованные источники. Диссертация имеет общепринятую структуру и включает введение, три главы, заключение и выводы, список литературы и приложение.

Во **введении** обоснованы актуальность исследования, указаны цель и задачи работы, значимость полученных результатов, а также приводятся положения, выносимые на защиту.

**Первая глава**, представляет собой обзор литературы, в которой автор дает информацию о кристаллохимии солей и минералов уранила – одного из наиболее типичных для химии урана(VI) катиона, образующего многочисленные координационные соединения с характерным строением. Особое внимание автор уделяет



применению ИК-спектроскопии для идентификации уранильных комплексов и установления особенностей их строения. Достаточно подробно представлены сведения о составе и строении уже изученных комплексов уранила с анионами ненасыщенных карбоновых кислот, а именно акрилатов и кротонатов. В конце главы изложены основные принципы стереоатомной модели строения кристаллов, а также описаны основные характеристики, применяемые в методе пересекающихся сфер и методе молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле. Также автор подробно рассматривает правило 18 электронов, которое успешно применяется для установления состава и строения координационных соединений уранила, а также выявления их относительной устойчивости и возможности вступления в реакции лигандного замещения. Таким образом, обзор литературы соответствует поставленной в работе цели и решаемым задачам.

**Вторая глава** представляет собой экспериментальную часть и содержит описание использованных реактивов, методик синтеза и анализа, а также характеристику применявшихся методов физико-химического исследования и использованного научного оборудования. Упариванием водных растворов при комнатной температуре было впервые синтезировано 22 новых метакрилатных комплексов уранила. Все вещества удалось выделить из раствора в виде кристаллических осадков и определить их кристаллическое строение методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Следует отметить, что автору пришлось преодолеть определенные трудности, так как растворы метакриловой кислоты проявляют повышенную склонность к полимеризации, которая инициируется УФ – облучением и ускоряется в присутствии катиона уранила. Кроме того, в ряде случаев наблюдалась склонность реакционных растворов к стеклованию. Таким образом, упаривание проводилось в условиях, исключающих нагрев и контакт растворов с УФ-излучением.

Все полученные соединения по своему составу подразделяются на несколько групп: метакрилаты уранила с электронейтральными лигандами (ЭНЛ), в качестве которых выступают молекулы воды, а также некоторые амиды (соединения **I – V**); триметакрилатоуранилаты с неорганическими противоионами (с различной степенью гидратированности) в качестве которых выступают катионы щелочных металлов (Li, Na, Rb, Cs) и таллия (**VI–X**), двухзарядные катионы различной природы (Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Zn, Pb (**XI–XVII**)), а также триметакрилатоуранилаты с органическими алифатическими и ароматическими аммониевыми катионами.

Все синтезированные вещества были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. В результате проведенного отнесения полос полученных спектров автор продемонстрировал хорошее соответствие спектроскопических и рентгеноструктурных данных, что в сочетании с количественным анализом полученных образцов на содержание урана позволило автору подтвердить фазовую чистоту полученных соединений.

Далее автор приводит описание кристаллического строения полученных соединений. В целом, следует отметить высокий уровень проведенных структурных исследований и тщательное, подробное представление структурных данных. Интересно отметить, что при всем разнообразии составов, комплексные частицы в структурах полученных соединений являются представителями четырех кристаллохимических групп комплексов U(VI):  $AV^{01}_3$ ,  $AV^{01}_2M^1_2$ ,  $AV^{01}M^1_3$ ,  $AV^{01}V^2M^1$ .

**В третьей главе** представлены важнейшие результаты проведенного исследования. Обширные структурные данные, полученные в работе, позволили автору проанализировать, как состав ЭНЛ, заряд, размер, степень гидратации и природа внешнесферных катионов, а также наличие двойной связи влияют на кристаллическое строение и некоторые свойства новых метакрилатсодержащих координационных соединений уранила. Также было проведено обсуждение особенностей их молекулярной и супрамолекулярной структуры и некоторых физико-химических свойств. Такой анализ был выполнен с использованием методов, опирающихся на стереоатомную модель структуры кристаллов. Среди наиболее значимых можно назвать следующие результаты работы:

Сделано заключение о том, что в структуре метакрилатов с ЭНЛ, в качестве которых выступают амиды, способные образовывать только водородные связи  $C-N\cdots O$ , присутствуют электронейтральные димеры  $[UO_2(mac)_2 \cdot L]_2$ . Способность молекулы амида к образованию связей  $N-H\cdots O$  приводит к образованию одноядерных катионных и анионных комплексов.

На основе расчетов в рамках правила 18 электронов для комплексов уранила дан прогноз составов устойчивых комплексов  $UO_2(mac)_2 \cdot nL \cdot mH_2O$ .

Кристаллохимический анализ с использованием систематики Сержкина роли метакрилат-ионов в координационных соединениях p-, d- и f-металлов позволил установить наиболее характерные типы координации, которыми являются бидентатно-циклический  $V^{01}$  и бидентатный мостиковый  $V^2$ .

В рамках стереоатомной теории строения кристаллов методом молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (ММПВД) рассчитаны количественные характеристики межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий и установлено их влияние на супрамолекулярную структуру полученных соединений урана(VI).

Представленные результаты свидетельствуют, что диссертационная работа Шими́на Н.А. выполнена на современном научно-методическом и экспериментальном уровне. Полученные результаты обладают несомненной научной новизной и представляют практический интерес для неорганической, координационной и супрамолекулярной химии.

Диссертация и автореферат в целом хорошо оформлены, все сделанные выводы и заключения аргументированы и обоснованы. Достоверность полученных ре-

зультатов определяется использованием современного прецизионного научного оборудования, тщательной и адекватной математической обработкой полученных результатов, а также согласованностью совокупности полученных данных с аналогичными сведениями других исследователей.

По содержанию диссертационной работы и автореферата имеются следующие **замечания**:

1. Несмотря на классическое построение диссертационной работы, в ней отсутствует такой традиционный раздел, как заключение из литературного обзора, из которого логически вытекает постановка задач, решаемых в работе.
2. В работе представлены методы синтеза 22 новых метакрилатных комплексов уранила. Хотелось бы видеть обсуждение предложенных методик с кратким обоснованием выбранных условий синтеза. Так, в большинстве случаев, соотношение реагентов в растворе существенно отличается от состава образующихся кристаллов, в частности, используется большой избыток кислоты.
3. Состав полученных соединений подтверждался количественным анализом на уран. Однако, автор не приводит методику этого анализа и не указывает его точность.
4. В ходе работы для двух соединений методом генерации второй гармоники было установлено наличие нелинейно-оптических свойств. Однако в тексте диссертации отсутствует информация об использованном оборудовании и методике проведения этого эксперимента.
5. В организации кристаллического строения полученных соединений значительную роль играют внутри- и межмолекулярные водородные связи. При их количественном описании автор активно использует расстояния и валентные углы с участием атомов водорода, в частности, расстояние  $A \cdots H$ , а также угол  $A-H-D$ , где атомы  $A$  и  $D$  – акцептор и донор водородной связи. Однако, учитывая, что в подавляющем большинстве структур в ходе проведения РСА позиции атомов  $H$  были смоделированы и заданы искусственно, к этим характеристикам следовало бы относиться с большей осторожностью и опираться, прежде всего, на расстояние  $D \cdots A$  – самый надежный количественный показатель прочности  $H$ -связи.
6. Работа написана ясным литературным языком, хорошо оформлена и иллюстрирована. Однако, все-таки, встречаются опечатки. Так, например, на стр. 29 автор пишет, что «В таблице 2 Приложения указаны кристаллографические параметры рассматриваемых акрилатных комплексов уранила.» При этом в «Приложении» автор приводит основные геометрические параметры изученных в работе метакрилатов уранила.

Данные замечания не затрагивают сути сделанных выводов и заключений и в ряде случаев носят дискуссионный характер. Диссертационная работа свидетельствует о достаточно высоком научно-теоретическом уровне подготовки автора. Содержание работы отражено в 7 научных статьях и 15 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях. Практически все статьи учтены в базе Web of Science, пять из них опубликованы в академических российских журналах (Журн. неорган. химии, Кристаллография, Коорд. химия, Журн. физич. химии), а две - в известных международных журналах (Eur. J. Inorg. Chem. и Polyhedron). Автореферат диссертации и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа Шими́на Н.А. на тему «Метакрилатные комплексы уранила – синтез, строение и некоторые свойства», обладает актуальностью, новизной, достоверностью, научной и практической значимостью результатов. Работа соответствует всем требованиям и критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в Положении о присуждении ученых степеней (пп. 9-11, 13), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (ред. от 01.10.2018 г.), и ее автор – Шими́н Никита Андреевич - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

доктор химических наук,  
профессор кафедры неорганической химии  
Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова

8.12.2023



Морозов Игорь Викторович

Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Сокращенное название: Химический факультет МГУ

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет.

Телефон: 7(495)939-2870

Адрес электронной почты: [morozov@inorg.chem.msu.ru](mailto:morozov@inorg.chem.msu.ru)

