

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Шими́на Никиты Андреевича «Метакрилатные комплексы уранила – синтез, строение и некоторые свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Из-за исключительно важной роли урана в современной атомной энергетике химия этого элемента достаточно активно и всесторонне изучается в последнее столетие. Несмотря на это в области химии соединений шестивалентного урана до сих пор имеется целый ряд «белых пятен». Конкретным примером может служить ситуация с карбоксилатсодержащими соединениями U(VI), которые, как правило, относятся к классу соединений уранила. Так, к настоящему времени сравнительно детально охарактеризованы соединения уранила с анионами одноосновных *насыщенных* алифатических карбоновых кислот, таких как формиаты, ацетаты, пропионаты, бутираты, валераты и др. 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. Каких-либо сведений о метакрилатах уранила (метакриловая кислота $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ является изомером кротоновой кислоты $\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH}$) к началу диссертационной работы Шими́на Н.А. отсутствовали. Поэтому работа Шими́на Н.А. является **актуальной** и, несомненно, представляет не только **теоретический**, но и **практический** интерес.

Входящий № *106-9597*
Дата **11 ДЕК 2023**
Самарский университет

Научная новизна результатов работы определяется тем, что Шимин Н.А. впервые получил и охарактеризовал 22 соединения нового класса метакрилатных комплексов уранила. С помощью правила 18 электронов выполнил прогноз составов устойчивых аддуктов метакрилата уранила с электронейтральными лигандами и изучил влияние их природы и характеристик межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий на строение комплексов. Кроме того, были обнаружены нелинейные оптические свойства у триметакрилатоуранилатов рубидия и цезия.

Диссертационная работа Шими́на Н.А. изложена на 163 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка, 55 таблиц и 130 ссылок на использованные источники. Диссертация имеет общепринятую структуру и включает введение, три главы, заключение и выводы, список использованных источников и приложение.

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

Первая глава, представляет собой обзор литературы, в котором достаточно подробно охарактеризованы координационные соединения уранила: межатомные расстояния, форма координационного полиэдра, особенности их колебательных спектров. Кристаллохимическая формула и способ ее определения рассмотрены в качестве важной характеристики координационных соединений. Две части посвящены известным акрилатным и кротонатным комплексам уранила: их строению и соотношению структурных единиц в них. Кристаллохимический анализ с помощью полиэдров Вороного-Дирихле и их использование для проверки правила 18 электронов рассмотрены в финальном раздел Первой главы. На основе представленных данных сделано заключение об актуальности исследования новых комплексов уранила с анионами метакриловой кислоты.

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. В ней так же описаны кристаллические структуры, исследованные автором, их кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры.

В третьей главе представлены важнейшие результаты проведенного исследования: выполнено сравнение топологий полученных кристаллов по координационным последовательностям их атомов, изучены взаимосвязи размера карбоксильного иона с расстояниями между слоями, оценена устойчивость комплексов с позиции правила 18-ти электронов, а также проведено обсуждение особенностей их молекулярной и супрамолекулярной структуры и некоторых физико-химических свойств. На основании правила 18-ти электронов предложен состав 14 комплексов уранила, некоторые из которых были получены автором в ходе исследований.

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, как правило, аргументированы и обоснованы. Достоверность полученных результатов 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 и оформлению диссертационной работы и автореферата имеются следующие **замечания**:

1. При нумерации пропущен раздел с номером 2.5, за 2.4 сразу следует 2.6.
2. Стр.39. Неясно, что означает строка $Cn2$ в фразе “В целом в структуре кристалла, содержащего n атомов, может реализовываться $Cn2$ типов парных межатомных контактов.”
3. Стр. 41 и 137. Ссылки 35 и 36 на первоисточники идентичные.
4. Стр. 103, 124, 125, Автореферат - Стр. 9, 12. Некорректно записана формула координационного соединения $\{[Li(H_2O)_2][UO_2(mac)_3]\}$, так как лиганд mac входит в координационную сферу лития, правильной формулой будет $[Li(UO_2)(mac)_3(H_2O)_2]$.
5. Стр.105. Для подтверждения принадлежности сеток к единому изоретикулярному ряду недостаточно координационных последовательностей, нужно учитывать также кольцевые последовательности. Корректнее указывать топологический тип упрощенной сетки, что принято комиссией IUPAC. Например, структура $Tl[UO_2(mac)_3]$ {DAZBEO} в стандартном представлении характеризуется топологическим типом 3,3,6T193, а структура $[PbUO_2(mac)_4]$ - 3,3,3,5C7.
6. Стр.108. Кроме соединения XVII, отсутствует индекс 2 во всех формулах Таблицы 22 при верном соотношении в колонке «в кристаллах».
7. Стр.109. Рисунок 44 отсутствует в работе.
8. Стр.116. Рисунок 46 отсутствует в работе.
9. Сокращение методом молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (ММПВД) указывается в тексте 3 раза, а используется только один раз на стр. 39. В автореферате данное сокращение указано, но не используется. Добавление этого сокращения не требуется, а вместо него можно использовать «метод МПВД».
10. К сожалению, в диссертации и автореферате встречаются ошибки и опечатки. Например,
 - Стр.32 “комплекс, содержащий цезий, образуют триклинную сингонию со слоистым строением.”

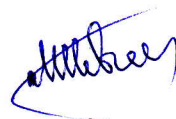
- Стр.97. В фразе «Среднее значение E_i , найденное для 9 связей $U=O$ (3.90(5) Å), совпало с величиной 3.9(1) Å» неверно указаны единицы измерения величины E_i , которые должны быть e⁻.
- Стр.100. В фразе «только 14 из них (указаны в табл. 14, для удобства обсуждения комплексам...» неверно указан номер таблицы. Должна быть указана Таблица 17.
- Стр.104. В слове из фразы «являются атомами кислорода метакрилат-ионов» пропущена буква.
- Стр.113. Не указана координационная формула в фразе «одноядерные комплексы $[UO_2L_3]^-$ (L—метакрилат-ион) с КХФ ??? (A = UO_2^{2+} , $B^{01} = L$).»
- Стр.120. Заголовок таблицы 27 отделен от самой таблицы предложением из текста.
- Стр.128. Неверно названа компьютерная программа. Указано StPack, а должно быть StatPack.

Сделанные 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 критери-

ям, 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 – Шимин Никита Андреевич - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Вк ст. научный сотрудник, канд. хим.
наук, Самарский филиал Федерального
государственного бюджетного учрежде-
ния науки Физического института им.
П.Н. Лебедева РАН



Шевченко Александр
Петрович

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Сокращенное название: СФ ФИАН
Почтовый адрес: 443011, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 221
Телефон: 8(846) 3341481
Адрес электронной почты: shevchenkoap@smr.lebedev.ru
30.11.2023

Подпись верна.

И. о. Зам директора по науке



Котова С. П.