



СИБИРСКИЙ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ | SIBERIAN  
FEDERAL  
UNIVERSITY

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Сибирский федеральный университет»

660041, Красноярский край,  
г. Красноярск, проспект Свободный, д. 79  
телефон: (391) 244-82-13, тел./факс: (391) 244-86-20  
http://www.sfu-kras.ru, e-mail: office@sfu-kras.ru

ОКПО 02067876; ОГРН 1022402137460;  
ИНН/КПП 2463011853/246301001

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

ФГАОУ ВО «Сибирский  
федеральный университет»

Денис Сергеевич Гуд



ноября 2023 г.

№ \_\_\_\_\_  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Шимина 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

**Актуальность темы диссертационной работы.** Причиной неослабевающего интереса к исследованиям в области химии U(VI) является исключительно важная роль урана в ядерной энергетике. Особое место в технологиях переработки урансодержащих материалов и минералов занимают комплексные соединения катиона уранила  $UO_2^{2+}$ . Однако наряду с *практическим*, исследование соединений урана(VI) одновременно имеет и большое *научно-теоретическое* значение для понимания общих закономерностей химии элементов семейства актинидов.

Проведенный Н.А. Шиминым достаточно полный и всесторонний анализ литературных данных о составе и строении комплексных соединений уранила позволил установить, что в имеющейся научной литературе достаточно полно и подробно охарактеризованы строение и свойства комплексов урана(VI) с анионами предельных монокарбоновых кислот (ацетатных, пропионатных, бутиратных, валератных и др.), в то время как сведения о комплексах с анионами непредельных монокарбоновых кислот, которые могли бы быть прекурсорами для получения полимерных материалов, ограничены данными об акрилатах и кротонатах. Сведения о метакрилатных соединениях уранила, несмотря на то, что метакриловая кислота является изомером кротоновой, до последнего времени отсутствовали. Сказанное и обусловило выбор цели и задач

Входящий № 206-9249  
Дата 30 НОЯ 2023  
Самарский университет

диссертационной работы Н.А. Шими́на, которые включали комплексное исследование метакрилатных соединений уранила, разработку методик их синтеза, изучение влияния природы катионов и электронейтральных лигандов на особенности строения, некоторых физико-химических свойств, в частности, нелинейно оптических, спектроскопических, а также прогноз составов еще не полученных устойчивых соединений. Все это свидетельствует о несомненной *актуальности* работы.

**Научная новизна и значимость результатов работы.** Представленные в работе экспериментальные и теоретические результаты получены впервые. Синтезированы 22 новых метакрилатных комплекса уранила. Методом рентгеноструктурного анализа расшифрована структура всех полученных соединений, для двух – триметакрилатоуранилатов рубидия и цезия – доказано наличие нелинейных оптических свойств. Установлено влияние природы органических амидов на состав и строение аддуктов метакрилата уранила с электронейтральными лигандами (ЭНЛ), а на основе расчетов в рамках правила 18 электронов для комплексов уранила дан прогноз составов устойчивых еще не полученных аддуктов этой группы. Кроме того, охарактеризовано влияние природы неорганических и органических катионов, а также межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий, количественные характеристики которых рассчитаны методом молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле, на супрамолекулярную структуру полученных соединений урана(VI). В целом, необходимо отметить большой объем выполненных автором экспериментальных исследований и проведенный глубокий кристаллохимический анализ,

Применение современного научного оборудования и высокая точность использованных методов исследования, корреляция характеристик соединений, полученных различными методами, а также воспроизводимость экспериментальных данных обеспечило достаточно высокую **обоснованность и достоверность полученных результатов**, а также сформулированных **выводов и заключений**.

**Значимость результатов работы.** Полученные автором диссертации фундаментальные структурные, ИК спектроскопические и кристаллохимические характеристики для 22 синтезированных соединений нового класса соединений – метакрилатов урана(VI) – являются необходимой научной базой для целенаправленного синтеза новых соединений этого класса. Поскольку изученные в работе соединения уранила являются модельными объектами для нептуния(VI) и плутония(VI), то результаты работы имеют несомненный

теоретический и практический интерес для химии актинидов в целом. Полученные фундаментальные характеристики синтезированных соединений могут быть включены в соответствующие справочники, а рентгеноструктурные данные для большинства изученных соединений уже включены в Международные банки структурных данных «Inorganic Crystal Structure Database» и «Cambridge structural database system» и доступны мировому сообществу ученых.

Структура диссертационной работы, которая изложена на 163 страницах машинописного текста и включает 43 рисунка и 55 таблиц, в целом классическая. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 130 наименований и приложения. Первая глава представляет собой обзор литературы, во второй главе охарактеризованы использованные методы синтеза, методы исследования и анализа, а также полученные экспериментальные данные, в третьей дано обсуждение полученных результатов. Сделанные выводы и заключения в целом достаточно аргументированы и обоснованы.

Основные результаты работы могут применяться в учебном процессе в преподавании курсов «Неорганическая химия», «Кристаллохимия», «Основы радиохимии» в высших учебных заведениях — Самарский Университет, Сибирский Федеральный университет, МГУ, СПбГУ, ННГУ, НГУ; в научно-исследовательских учреждениях, занимающихся изучением соединений актинидов и разработкой ядерно-химических технологий — ИФХЭ РАН, ГНЦ РФ НИИАР, ИОНХ РАН, НИИ химии ННГУ, ФГУП НПО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» и ряде других исследовательских и высших учебных заведений химического профиля.

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно и точно отражают содержание диссертации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в журналах «Журнал неорганической химии», «Журнал физической химии», «Кристаллография», «Координационная химия», «Polyhedron», «European Journal of Inorganic Chemistry», включенных в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК, а также 15 тезисов докладов.

В целом необходимо отметить большой объем выполненных экспериментальных исследований и глубокий кристаллохимический анализ.

По содержанию работы возникает ряд вопросов и замечаний:

- 1) Обоснуйте почему соединения, содержащие в качестве внутрисферных лигандов O-координированные амины, названы в работе аддуктами, а не просто комплексами? Запись составов соединений в виде  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmur}]$ ,  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Tmur}]$ ,  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Deaa}]$  и  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Dmfa}]$  делает органические амины «второсортными» лигандами. На самом деле, например,  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmur}]$  состоит из комплексного катиона  $[\text{UO}_2(\text{mac})(\text{Dmur})_3]^+$  и комплексного аниона  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$  и имеет состав  $[\text{UO}_2(\text{mac})(\text{Dmur})_3][\text{UO}_2(\text{mac})_3]$ .
- 2) В работе широко использовано понятие валентности. Например, в литературном обзоре «в соответствии с этим основные валентности атома урана определены как II, III, IV, V и VI». Может правильнее было бы использовать понятие степени окисления?
- 3) Приведенные составы аминов:  $\text{CONH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  Deaa =  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Dmfa =  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  не отражают порядка связывания атомов, лучше было их привести в виде  $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Deaa =  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Dmfa =  $\text{HC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .
- 4) Чем объясняется тот факт, что в ряде синтезов в качестве растворителей использовали не только воду, но и водно-спиртовые и водно-ацетоновые смеси.
- 5) В диссертации много сокращенных обозначений, поэтому было бы целесообразно в ее начале привести список использованных сокращений.
- 6) С.90. Используются разные обозначения i-бутират или изобутират ?

Перечисленные замечания не снижают качества диссертации и не меняют общего положительного мнения о данной работе. Оформление работы соответствует стандартному и не вызывает замечаний.

Оценивая представленную Н.А. Шиминым диссертацию в целом, можно утверждать, что она выполнена на современном научном уровне, вносит существенный вклад в развитие неорганической химии в области координационных соединений урана, представляет законченное фундаментальное научное исследование. Диссертационная работа Никиты Андреевича Шимины соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Таким образом, по актуальности, уровню решения поставленной задачи, новизне, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа «Метакрилатные комплексы уранила – синтез, строение и некоторые свойства»

полностью соответствует критериям, установленным **Положением о присуждении ученых степеней** (пп. 9–11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции)), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Шимин Никита Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертационная работа Шими́на Никиты Андреевича обсуждена, отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры физической и неорганической химии Института цветных металлов Сибирского Федерального университета 14 ноября 2023 года, протокол № 5.

Отзыв составил:

Доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры физической  
и неорганической химии

Головнев Николай Николаевич

E-mail: [ngolovnev@sfu-kras.ru](mailto:ngolovnev@sfu-kras.ru)

Телефон: 89048942450

<b>ФГАОУ ВО СФУ</b>		
Подпись	<i>Головнев</i>	заверяю
Делопроизводитель	<i>Головнев</i>	
« 15 »	11	2023

