

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.379.04,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА» МИНИСТЕРСТВА
НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 26 декабря 2023 г. № 12

О присуждении Шимину Никите Андреевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Метакрилатные комплексы уранила – синтез, строение и некоторые свойства» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 24 октября 2023 года (протокол заседания № 11) диссертационным советом 24.2.379.04, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» Министерства науки и высшего образования РФ, 443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34, утвержден приказом Министерства науки и высшего образования РФ № 857/нк 24 сентября 2019.

Шимин Никита Андреевич, 7 августа 1995 года рождения, в 2017 году соискатель освоил программу бакалавриата федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по направлению подготовки 04.03.01 Химия, в 2019 году освоил программу магистратуры федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по направлению подготовки 04.04.01 Химия, профиль образовательной программы: Физическая химия, в 2023 году освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, в настоящее время работает в должности учебного мастера кафедры неорганической химии федерального государственного

автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук Сережкина Лариса Борисовна, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», кафедра неорганической химии, профессор.

Официальные оппоненты:

Морозов Игорь Викторович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра неорганической химии, профессор,

Шевченко Александр Петрович, кандидат химических наук, Самарский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, старший научный сотрудник, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, в своем положительном отзыве, подписанном Головневым Николаем Николаевичем, доктором химических наук, профессором, кафедра физической и неорганической химии, профессор, указала, что диссертационная работа Шими́на Никиты Андреевича «Метакрилатные комплексы уранила – синтез, строение и некоторые свойства» соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия. По актуальности, уровню поставленной задачи, новизне, научной и практической значимости полученных результатов полностью соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), а ее автор – Шимин Никита Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Соискатель имеет 22 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 22 работы, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 7 работ.

Работы посвящены синтезу и выявлению закономерностей, связывающих условия синтеза, состав и строение новых комплексов уранила, содержащих в своем составе метакрилат-ионы. Общий объем научных изданий по теме диссертации составляет 4,7 п/л, авторский вклад соискателя составляет 1,6 п/л.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Сereжкина Л.Б., Григорьев М.С., Шимин Н.А., Клепов В.В., Сereжкин В.Н. Первые метакрилатсодержащие комплексы уранила – синтез и строение. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 6. С. 746–757, 1,3/0,26 п.л.

2. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Alekseev E.V., Shimin N.A. и др. Uranyl Complexes with (Meth)acrylate Anions (Комплексы уранила с (мет)акрилат-анионами). // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 1. P. 118–125, 0,5/0,1 п.л.

3. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Shimin N.A., Stefanovich S.Yu. и др. Morphotropy in alkaline uranyl methacrylate complexes (Морфотропия в метакрилатсодержащих комплексах уранила и щелочных металлов). // Polyhedron. 2017. V. 133. P. 40-47, 0,5/0,1 п.л.

4. Сereжкина Л.Б., Григорьев М.С., Шимин Н.А., Сereжкин В.Н. Синтез и строение $\text{PbUO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_4$. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 272–280, 0,5/0,1 п.л.

5. Сereжкина Л.Б., Григорьев М.С., Клепов В.В., Шимин Н.А., Сereжкин В.Н. Метакрилатоуранилаты стронция и бария - синтез и структура. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 252–258, 0,4/0,02 п.л.

6. Сereжкин В.Н., Шимин Н.А., Григорьев М.С., Сereжкина Л.Б. Метакрилатоуранилаты кобальта и кальция - синтез и строение. // Координационная химия. 2022. Т. 48. № 9. С. 558–565, 0,5/0,1 п.л.

7. Сereжкин В.Н., Шимин Н.А., Григорьев М.С., Сereжкина Л.Б. Синтез и строение аддуктов метакрилата уранила с диэтилацетамидом и диметилформаидом. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 12. С. 1739–1745, 0,4/0,1 п.л.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах. Изложены достоверные данные об авторском вкладе и объеме научных изданий. Материалы и результаты научных работ других исследователей использованы со ссылками на автора и (или) источник заимствования.

На диссертацию и автореферат поступили следующие отзывы:

Ведущей организации - федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет». В отзыве содержатся следующие замечания и вопросы: 1. Обоснуйте почему соединения, содержащие в качестве внутрисферных лигандов О-координированные амины, названы в работе аддуктами, а не просто комплексами?

Запись составов соединений в виде $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmur}]$, $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Deaa}]$ 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.

Официального оппонента доктора химических наук Морозова Игоря Викторовича. В отзыве содержатся 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. 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 $\text{A} \cdots \text{H}$, а также угол A-H-D , где атомы А и D – акцептор и донор водородной связи. Однако, учитывая, что в подавляющем большинстве структур в ходе проведения РСА позиции атомов Н были смоделированы и заданы искусственно, к этим характеристикам следовало бы относиться с большей осторожностью и опираться, прежде всего, на расстояние $\text{D} \cdots \text{A}$ – самый надежный количественный показатель прочности Н-связи. 6. ...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.

Официального оппонента кандидата химических наук Шевченко Александра Петровича. В отзыве содержатся 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. 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 1 раз на стр. 39. В автореферате данное сокращение указывается, но не используется. Добавление этого сокращения не требуется, а вместо него можно использовать «метод МПВД». 10. Список ошибок и опечаток: стр. 32 «комплекс, содержащий цезий, образуют триклинную сингонию со слоистым строением.», стр. 97. В фразе «Среднее значение E_i , найденное для 9 связей $U=O$ ($3.90(5) \text{ \AA}$), совпало с величиной $3.9(1) \text{ \AA}$ » 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 ($A = UO_2^{2+}$, $V^{01} = L$).», стр. 120, заголовок таблицы 27 отделен от самой таблицы предложением из текста, стр. 128, неверно названа компьютерная программа, указано StPack, а должно быть StatPack.

На автореферат поступили отзывы от:

1. Доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой аналитической и медицинской химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Князева Александра Владимировича. Замечания в отзыве по автореферату касаются неудачного форматирования текста и таблиц.

2. Доктора химических наук, ведущего научного сотрудника акционерного общества «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина» Сидоренко Григория Васильевича. Отзыв содержит следующие замечания. В автореферате, по сравнению с диссертационной работой, упущены объяснения некоторых обозначений и ссылки на публикации структур, выпущенные в печать без участия соискателя. Не отмечено принципиальное отличие строения дигидратов карбоксилатов уранила от полимерного строения дигидрата ацетата уранила. В ряде случаев формула координационных соединений не отражает настоящий состав комплексных частиц.

3. Доктора химических наук, профессора, директора НИИ химии, заведующего кафедры химии твердого тела химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Сулейманова Евгения Владимировича. В отзыве присутствуют замечания, касающиеся неочевидных трактовок некоторых терминов.

4. Кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории структурной химии оксидов Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук Южно Валентины Анатольевны, доктора химических наук, заведующей лабораторией структурной химии оксидов Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук Бубновой Риммы Сергеевны. Замечания в отзыве касаются отсутствия данных по методике изучения генерации второй гармоники, таблиц с атомными координатами, параметрами атомных смещений и заселенностью позиций, расшифровки формулы $PG = f(d)$.

5. Кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории рентгеноструктурных исследований федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук Вологжаниной Анны Владимировны. В отзыве содержится замечание об отсутствии данных про чувствительность исходных маточных растворов и образующихся кристаллов к УФ-излучению. При этом строение некоторых полученных соединений указывает на возможность протекания твердофазной фотоиницируемой реакции [2+2] циклоприсоединения.

6. Кандидата химических наук, эксперта группы научного сопровождения акционерного общества «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов» Томила Сергея Васильевича. Замечания в отзыве посвящены отсутствию в автореферате данных по методикам определения водородных связей (положению атомов водорода) и описания методик химического анализа.

Все отзывы положительные и содержат высокую оценку результатов диссертационного исследования. Во всех отзывах указывается, что диссертационное

исследование отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней, что автором решена научная задача по определению влияния состава метакрилатсодержащих комплексов U(VI) на их строение и некоторые свойства, имеющая значение для развития неорганической и координационной химии.

Выбор Морозова И.В. в качестве официального оппонента по диссертации обосновывается тем, что он является специалистом в области неорганической химии, кристаллохимии неорганических соединений.

Выбор Шевченко А.П. в качестве официального оппонента по диссертации обосновывается тем, что он является специалистом в области неорганической химии и кристаллохимического анализа.

Выбор ведущей организации обосновывается достижениями ее специалистов в области неорганической кристаллохимии и координационной химии.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью, широко известными достижениями в научных исследованиях со схожей тематикой, наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации современных публикаций в рецензируемых журналах.

Диссертационный совет отмечает, что в основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методики синтеза 22 новых метакрилатсодержащих комплексных соединений уранила,

предложено использование стереоатомной модели строения кристаллов в кристаллохимическом анализе метакрилатсодержащих комплексов урана(VI),

доказано, что в структурах полученных кристаллов уранилсодержащих соединений метакрилат-ионы могут проявлять 8 типов координации: M^1 , M^2 , B^2 , B^3 , B^4 , B^{01} , B^{11} , B^{21} , из которых в подавляющем большинстве комплексов реализуются типы бидентатно-циклический B^{01} , бидентатно-мостиковый B^2 и монодентатно-концевой M^1 ,

введены сведения о строении 22 полученных соединений в международный Кембриджский банк структурных данных (CSD).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказан факт существования двадцати двух новых метакрилатсодержащих комплексов U(VI),

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы данные рентгеноструктурного и кристаллохимического анализов, ИК спектроскопии,

изложены доказательства гипотезы о существовании динамического равновесия между одно- и трехъядерными комплексами в водно-солевых системах, содержащих карбоксилат-ионы и катионы уранила,

раскрыты существенные структурные особенности каждого из изученных новых соединений, благодаря чему углубилось понимание взаимосвязи между составом, строением и свойствами метакрилатсодержащих комплексов уранила,

изучено влияние природы амидов (L) на особенности состава и строения комплексов, образующихся в системах $UO_2(\text{mac})_2 - L - H_2O$ с позиции правила 18 электронов,

проведена модернизация представлений о структурах карбоксилатов уранила, имеющих стехиометрически одинаковый состав $[UO_2(Y)_2(H_2O)_2]$, где Y – метакрилат, пропионат, i-бутират или n-валерат, а также пропионатов NpO_2^{2+} и PuO_2^{2+} , в которых образуются однотипные гофрированные псевдогексагональные слои состава UO_8H_4 .

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены методики синтеза 22 новых метакрилатсодержащих комплексов уранила в учебный процесс, в лекционные курсы,

определены кристаллоструктурные и ИК спектроскопические данные для 22 новых координационных соединений уранила, необходимые для их идентификации,

создана база данных по типам координации метакрилат-ионов в структурах кристаллов f-металлов,

представлены результаты анализа невалентных взаимодействий в структурах синтезированных кристаллов, полученных с помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

установлена воспроизводимость результатов, а также их достоверность, основанная на использовании современного сертифицированного оборудования и разносторонних методов исследования,

теория построена на достоверных, проверяемых данных и согласуется с ранее опубликованными в литературе результатами по теме диссертации,

идея базируется на использовании характеристик полиэдров Вороного-Дирихле в рамках стереоатомной модели строения кристаллических веществ,

использованы методы кристаллохимического анализа, обеспечившие получение новых оригинальных результатов и выводов,

установлена хорошая корреляция между теоретическими выводами и экспериментальными данными,

использованы классические и современные методы исследования полученных соединений, такие как рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия, кристаллохимический анализ.

Личный вклад соискателя состоит в разработке методик синтеза монокристаллов двадцати двух метакрилатсодержащих комплексов уранила; проведении съемки и расшифровке ИК спектров, интерпретации результатов

рентгеноструктурного исследования, осуществлении кристаллохимического анализа 22 полученных соединений, участии в обсуждении и обобщении полученных результатов при подготовке публикаций.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи (проблемы) и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием обоснованного и целенаправленного плана исследований, формулировки цели работы и выводов на основании полученных данных.

Результаты исследования могут быть включены как фундаментальные характеристики в специализированные справочники, базы данных и использоваться в учебном процессе, в частности, в лекционных курсах «Неорганическая химия» (разделы «Химия элементов», «Химия комплексных соединений»), «Кристаллохимия», «Основы колебательной спектроскопии» и ряда спецдисциплин. Результаты диссертационной работы представляют интерес для научных сотрудников МГУ им. М.В. Ломоносова, Радиевого института им. В.Г. Хлопина, АО «ГНЦ НИИАР», ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ИФХЭ РАН, ИХС РАН, ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН и других организаций, изучающих строение и свойства кристаллических соединений. Полученные результаты рентгеноструктурного анализа 22 соединений уже включены в международный Кембриджский банк структурных данных и могут быть использованы для анализа взаимосвязи между составом, строением и свойствами соединений учеными мирового научного сообщества. Впервые установленные данные о типах координации и электронодонорной способности атомов кислорода метакрилат-ионов открывают возможность для прогнозирования строения еще неизученных соединений.

В ходе защиты диссертации было высказано следующее критическое замечание от доктора химических наук Яшкина С.Н.: не были рассчитаны энергетические характеристики водородных связей С-Н/О, что позволило бы с более обоснованным утверждением относить эти связи к водородным.

Соискатель Шимин Н.А. привел собственную аргументацию по критическому замечанию: по классификации водородных связей в твердых телах достаточно использовать геометрические характеристики, а именно длины связей С-Н, Н/О, расстояния между атомами С и О, угол контакта С-Н/О. Водородные связи, где в качестве донора водородной связи выступают атомы углерода или других атомов известны давно и их принадлежность к водородным связям не вызывает сомнений.

На заседании 26 декабря 2023 года диссертационный совет принял решение за решение научной задачи по установлению связи между составом и особенностями строения координационных соединений урана(VI), имеющей значение для развития неорганической и супрамолекулярной химии, присудить Шимину Никите

Андреевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 13, против – нет, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель
диссертационного совета


Пушкин Денис Валериевич

Ученый секретарь
диссертационного совета


Савченков Антон Владимирович

