



“УТВЕРЖДАЮ”

Проректор по науке и инновациям
ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Нижегородский
государственный университет имени
Н.И. Лобачевского»

к.ф.-м.н. Грязнов М.Ю.

“28” апреля 2025 г.

Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу

Митиной Дарьи Сергеевны «Иодацетатные 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. Многолетний высокий интерес к химии урана обусловлен его применением в ядерной энергетике. В частности, существенное внимание исследователей ранее уделялось ацетатным комплексам уранила, что связано с их применением в технологии переработки урансодержащих руд и материалов. В научной литературе содержатся данные о строении около трехсот ацетатсодержащих соединений уранила, в то время как галогенацетатные комплексы уранила до последнего времени оставались малоизученными объектами. Сведения о строении соединений $U(VI)$ с галогенацетатными ионами ограничены всего шестью комплексами: один фторацетатный, четыре хлорацетатных и один бромацетатный. Данные о каких-либо иодацетатных координационных соединениях уранила и их строении в периодической научной литературе отсутствовали. Научный интерес к изучению галогенсодержащих комплексов обусловлен тем, что относительно недавно ИЮПАК включил галогенные связи в число невалентных взаимодействий, играющих существенную роль в организации супрамолекулярной структуры веществ.

Среди описанных в литературе галогенацетатных комплексов уранила лишь в бромацетатном реализуется укороченное расстояние $O \cdots Br$ в фрагменте $U=O \cdots Br$, отвечающее наличию галогенной связи. Но поскольку прочность галогенных связей усиливается в ряду $F < Cl < Br < I$, можно было ожидать, что именно в иодацетатах уранила влияние галогенных связей

Входящий № 106-3777
Дата 12 МАЙ 2025
Самарский университет

на особенности супрамолекулярной структуры соединений U(VI) будет проявляться наиболее отчетливо. Решению перечисленных проблем и посвящена работа Митиной Д.С., которая является, несомненно, **актуальной** и научно значимой.

Перечисленное обусловило и выбор цели диссертационной работы Митиной Д.С. - синтез, изучение строения и некоторых свойств моноиодацетатов уранила как новой группы координационных соединений урана(VI) - сделанный на основе достаточно полного и всестороннего анализа литературных данных о составе и строении комплексных соединений уранила, а также новых методов кристаллохимического анализа, использующих разбиение Вороного-Дирихле для оценки роли невалентных взаимодействий в структурах кристаллов.

Научная новизна результатов работы. Разработаны методики синтеза 15 иодацетатов уранила, образующих новую группу координационных соединений урана(VI). Получены два новых дисульфатуранилата, которые оказались синтетическими аналогами недавно обнаруженных природных минералов: ритвельдита и гешиберита. Расшифрована кристаллическая структура всех полученных соединений методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов, проведено ИК спектроскопическое исследование и установлена термическая устойчивость. Методом молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) выявлено наличие галогенных связей с участием атома иода и охарактеризовано влияние межмолекулярных связей на специфику супрамолекулярной структуры изученных комплексов уранила. Показано, что из-за возможной бифуркатности галогенных связей кроме классических критериев их выявления (длина связи $O \cdots I$ и угол $O \cdots I - C$) можно использовать дополнительный параметр, а именно: величину телесного угла, под которым общая грань ПВД атомов O и I, участвующих в образовании галогенной связи, видна из ядра любого из этих атомов. В охарактеризованных моноиодацетатах урана(VI) значения телесных углов лежат в области от 5 до 14% полного телесного угла, равного 4π стерadian.

Использование современного сертифицированного оборудования для получения структурных, спектроскопических и термических характеристик соединений, а также согласие между данными разных методов обеспечили достаточно высокую **обоснованность и достоверность** полученных результатов, а также сформулированных **выводов и заключений**.

Научная значимость результатов работы. Полученные автором диссертации фундаментальные структурные, ИК спектроскопические, термические и кристаллохимические характеристики для 15 синтезированных соединений нового класса комплексов уранила – моноиодацетатов урана(VI) – являются необходимой научной базой для целенаправленного синтеза соединений этого класса. Полученные фундаментальные характеристики соединений могут быть включены в специализированные справочники, атласы, базы данных и использоваться в научном и учебном процессах, а рентгеноструктурная информация

зарегистрирована в международном Кембриджском банке структурных данных и может быть использована для анализа взаимосвязей в триаде «состав – структура – свойства».

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованных источников и приложения. Работа изложена на 147 страницах, содержит 49 рисунков и 43 таблицы (в том числе 8 таблиц в приложении).

Во введении автор обосновал актуальность работы и ее практическую и теоретическую значимость, сформулировал цель и основные задачи исследования, указал научную новизну, методологию и методы исследования, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором рассмотрены координационные способности иона уранила и методика описания строения его комплексных соединений с помощью кристаллохимических формул. Обсуждены имеющиеся данные о строении известных галогенацетатных комплексов уранила. Приведено описание метода полиэдров Вороного-Дирихле, включающего стереоатомную модель строения вещества и метод молекулярных ПВД. Рассмотрены водородные и галогенные связи как важнейшие типы межмолекулярных контактов. На основе приведенного обзора сформулированы конкретные задачи работы и выбраны объекты исследования.

Во второй главе охарактеризованы исходные вещества и основные методы исследования, разработанные методики синтеза новых 15 иодацетатных комплексов уранила и двух дисульфатоуранилатов, а также полученные экспериментальные данные: ИК спектроскопические и термографические характеристики, результаты монокристалльного рентгеноструктурного анализа всех синтезированных соединений.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов. В этой части работы основное внимание автор уделяет анализу влияния межмолекулярных контактов на супрамолекулярную структуру соединений. Показано, что участие островной одноядерной урансодержащей структурной единицы, обнаруженной в структурах всех иодацетатов уранила, в межмолекулярных взаимодействиях: водородных и галогенных связях, дисперсионных контактах, включая и электростатические силы, приводит к возникновению в супрамолекулярной структуре урансодержащих группировок более высокой размерности. Так, за счет межмолекулярных контактов в структурах 2-х соединений возникают трехъядерные кластеры, 4-х – цепи, 3-х комплексов – слои, а в структурах трех изоструктурных комплексов формируется трехмерный каркас.

При обсуждении результатов работы автор провела сравнительный анализ строения изученного иодацетатоуранилата натрия $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$ и аналогичного по составу описанного в литературе ацетатоуранилата натрия $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$, показав, что замещение даже одного атома Н атомом иода сопровождается существенными структурными изменениями. Так, при переходе к иодацетату симметрия кристаллов понижается от кубической до моноклинной, при этом число кристаллографически независимых атомов в ячейке растет от 11 до 200, и вместо одного независимого ацетат-иона присутствует 24 кристаллографически

разных иодацетатных. Указанные различия отражаются и на особенностях координационных последовательностей в 3D каркасах сравниваемых структур.

Заслуживает внимания обсуждение критериев наличия галогенных связей, обнаружение которых в структурах позволило диссертанту предложить кроме классических критериев их выявления: длины связи $O \cdots I$ и величины угла $O \cdots I - C$, дополнительный параметр: величину телесного угла, под которым общая грань ПВД атомов O и I видна из ядра любого из этих атомов.

Замечаний к работе, подвергающих сомнению достоверность результатов, нет, вместе с тем обращает на себя внимание следующее:

1. Учитывая, что для всех полученных соединений проведен монокристалльный рентгеноструктурный анализ, было бы целесообразно детальнее описать методику синтеза веществ в виде монокристаллов.

2. Полученные результаты расчета ИК спектра $Na[UO_2(CH_2ICOO)_3]$, а также установленную зависимость симметрии кристаллов монокарбоксилатоуранилатов магния от размера монокарбоксилат-иона следовало бы отразить в выводах.

3. В п. 1.4.2 автор приводит сведения о галогенных связях. Некоторые утверждения там спорны. Например, «Атомы галогена обладают достаточно высокой электроотрицательностью, а поэтому могут выступать нуклеофильными центрами.». На мой взгляд, электроотрицательный центр является электрофильным. Также встречаются утверждения о переносе электронной плотности с одного атома во взаимодействующей паре на другой, например, кислород – иод, вряд ли без квантово-химических расчетов есть основания судить о том, какой из атомов при невалентных взаимодействиях донор или акцептор.

4. В п. 2.5. рассматривается термораспад синтезированных соединений. Строго говоря, их распад происходит на первой стадии, а далее уже идут процессы между продуктами, в том числе не только распад, но и синтез, например, образование диураната натрия. Вызывает определенные сомнения, что одновременно при $300^\circ C$ формируется оксид урана и при этом сохраняется иодацетат натрия.

5. По сульфатоуранилатам получены значимые для науки результаты, но не очевидна целесообразность их изучения в рамках сформулированной темы диссертационного исследования.

Перечисленные замечания не снижают качества диссертации и не меняют общего положительного мнения о данной работе. Оценивая представленную Митиной Д.С. работу в целом, можно утверждать, что она выполнена на современном научном уровне, вносит существенный вклад в развитие неорганической химии и кристаллохимии в области координационных соединений урана, представляет законченное фундаментальное научное исследование.

Основные результаты диссертационной работы могут применяться в учебном процессе в преподавании курсов «Неорганическая химия», «Кристаллохимия», «Основы радиохимии» в высших учебных заведениях: Самарском университете, МГУ, СПбГУ, ННГУ, НГУ; в научно-

исследовательских учреждениях, занимающихся изучением химии актинидов и разработкой ядерно-химических технологий: ИФХЭ РАН, ИОНХ РАН, ГНЦ РФ НИИАР, НИИ химии ННГУ, ФГУП НПО «Радиовом институте им. В.Г. Хлопина» и ряде других исследовательских и высших учебных заведениях химического профиля.

По теме диссертации опубликовано 7 статей в журналах «Журнал неорганической химии», «Журнал физической химии», «Радиохимия», «Кристаллография» и «Polyhedron», а также 7 тезисов докладов. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно и точно отражают содержание диссертации. Оформление работы соответствует стандартам и не вызывает замечаний.

Диссертационная работа Митиной Дарьи Сергеевны 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 «Иодацетатные комплексы уранила – синтез, строение и некоторые свойства» полностью соответствует требованиям положения "О порядке присуждения ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изм. от 26.05.2020, ред. от 11.09.2021), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Митина Дарья Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертационная работа Митиной Д.С. обсуждена, отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры химии твердого тела химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского, протокол № 6 от 23.04.2025 г.

Отзыв составил:

д.х.н. по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, профессор

директор НИИ химии ННГУ, заведующий кафедрой химии твердого тела химического факультета ННГУ

Сулейманов Евгений Владимирович

E-mail: suev@mail.ru

Телефон: +7-905-66-905-56

Подпись Сулейманова Е.В. заверяю

Учёный секретарь НИИ

химии ННГУ



Федосеева Е.Н.