

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Митиной Дарьи Сергеевны «**Иодацетатные комплексы уранила – синтез, строение и некоторые свойства**», представленную на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.1.– неорганическая химия.

Диссертационная работа Митиной Дарьи Сергеевны посвящена синтезу, исследованию кристаллического строения и некоторых свойств моноиодацетатов уранила, которые являются представителями новой, ранее неизученной группы координационных соединений урана(VI). Несомненная актуальность представленной работы обусловлена исключительной ролью урана в атомной энергетике. Знания о координационных соединениях урана необходимы для совершенствования методов переработки урановых руд, а также для поиска новых способов утилизации отработанного ядерного топлива. Кроме практической значимости, данное исследование имеет важное фундаментальное значение, так как на момент начала работы какие-либо сведения о иодацетатах уранила в периодических изданиях отсутствовали, кроме того, именно в иодсодержащих соединениях могут образовываться наиболее прочные галогенные связи, изучение которых, как важного вида невалентных взаимодействий, оказывающего существенное влияние на формирование молекулярных структур, весьма актуально.

Таким образом, цель работы заключалась в синтезе, изучении кристаллического строения и некоторых свойств моноиодацетатов уранила, а также исследовании влияния галогенных связей с участием атомов иода на формирование супрамолекулярных структур комплексов уранила. Следует отметить, что для решения поставленных в работе задач автор активно применяет кристаллохимический подход, основанный на построении полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД).

Диссертационная работа Митиной Д. С. изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков и 43 таблицы (в том числе 8 таблиц в приложении), список использованных источников включает 136 наименований.

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 ионе уранила как комплексообразователе, его геометрических и спектроскопических свойствах, рассматривает стереоатомную модель строения вещества, основанную на полиэдрации Вороного-Дирихле, способы определения координационных чисел атомов, типа координации, валентных и невалентных взаимодействий,

основанные на применении этой модели. В связи с этим, определенное место уделено изложению основ метода пересекающихся сфер, а также методу построения молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле. Далее автор рассматривает межмолекулярные невалентные взаимодействия, особое внимание уделяя водородным и галогенным связям. Также автор приводит данные о строении описанных в литературе галогенацетатных комплексов уранила.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть. Упариванием водных растворов при комнатной температуре было впервые синтезировано 15 новых соединений, содержащих моноиодацетатные (mia) анионные комплексы уранила $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ с одно- и двухзарядными неорганическими и органическими противоионами, а также уникальный молекулярный комплекс $[\text{UO}_2(\text{mia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ с электронейтральными лигандами, и два ранее неизвестных сульфатных комплекса уранила. Все вещества были выделены из раствора в виде кристаллических осадков, их кристаллическое строение было установлено методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

Важное место в работе отводится характеристике полученных соединений методом ИК-спектроскопии. На основе полуэмпирического расчета ИК спектра $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$ было проведено полное отнесение полос поглощения в ИК спектрах всех полученных иодацетатсодержащих комплексов уранила, которое продемонстрировало хорошее соответствие спектроскопических и рентгеноструктурных данных.

Для 10 полученных соединений был проведен дифференциально - термический и термогравиметрический анализ, по результатам которого предложены промежуточные и конечные продукты, составлены схемы разложения.

В третьей главе («Обсуждение результатов») автор детально анализирует полученные структурные данные, акцентируя внимание на исследовании невалентных взаимодействий в синтезированных комплексах, сравнении их строения со строением уже изученных соединений и поиске закономерностей состав – кристаллическая структура. При этом Дарья Сергеевна эффективно использует методы кристаллохимического анализа, основанные на стереоатомной модели строения кристаллов. Для каждой структуры, в которой установлены координаты всех атомов и отсутствует разупорядочение, рассчитывались невалентные контакты методом молекулярных ПВД. Кроме того, выделялись основные водородные, галогенные и дисперсионные связи, участвующие в формировании кристаллических структур исследуемых комплексов уранила.

Среди наиболее значимых можно выделить следующие результаты: 1) сравнение кристаллических структур пяти однотипных по составу комплексов $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{RCOO})_3]_2$ показало, что с увеличением размера карбоксилатного аниона сингония кристаллических структур возрастает от моноклинной к тригональной

и далее кубической; 2) показано, что несмотря на идентичный состав двух полученных в работе уранилсульфатных комплексов, они отличаются различной топологией и являются синтетическими аналогами недавно обнаруженных природных дисульфатуранилатных минералов; 2) анализ невалентных взаимодействий с помощью метода молекулярных ПВД выявил существенную роль галогенных связей $U=O \cdots I-C$ в формировании супрамолекулярных структур комплексов уранила.

Представленные результаты свидетельствуют, что диссертационная работа Митиной Д.С. выполнена на современном научно-методическом и экспериментальном уровне. Полученные результаты обладают несомненной научной новизной и представляют практический интерес для неорганической, координационной и супрамолекулярной химии. Все сделанные выводы и заключения аргументированы и обоснованы. Достоверность полученных результатов определяется использованием современного прецизионного научного оборудования, тщательной и адекватной математической обработкой полученных результатов и взаимной согласованностью новых данных с полученными ранее.

Диссертация и автореферат хорошо оформлены и практически не содержат опечаток. По содержанию диссертационной работы и автореферата имеются следующие замечания:

1. Известно, что моноиодуксусная кислота и ее соли довольно токсичны, кроме того, при хранении кислота может разлагаться, поэтому работа с этим реагентом требует особой аккуратности. Однако автор ничего не сообщает об этом в своей работе. Хотелось бы узнать, какие меры предосторожности использовал автор при работе с моноиодуксусной кислотой.
2. Так как кристаллизация иодацетатных комплексов проводилась путем изотермического испарения из растворов, в которых соотношение реагентов существенно отличалось от стехиометрии кристаллизующихся соединений, то для возможности воспроизводимо получать данные соединения в виде однофазных образцов необходимо знать, на какой стадии испарения нужно остановить процесс кристаллизации. Однако эти сведения в работе отсутствуют.
3. Остается неясным, насколько необходимо присутствие моноиодуксусной кислоты для получения соединений XIII и XIV, в составе которых анион этой кислоты отсутствует. Пробовал ли автор упростить методику синтеза этих соединений, исключив «лишний» реагент? Также автор не обсуждает происхождение иодид-иона в составе соединения IX. Насколько воспроизводима методика синтеза IX?
4. При интерпретации результатов термогравиметрического анализа соединений IX и XIV автор говорит об образовании на промежуточной стадии аддукта оксида урана(VI) и моноиодуксусной кислоты, формулу которого автор записывает по-разному: на стр. 67 как $UO_3 \cdot CH_2ICOON$, а на стр. 69 в подписи к схеме разложения

(рис. 32) приводится формула $\text{UO}_2(\text{OH})(\text{CH}_2\text{ICOO})$. Какую запись, всё-таки, следует считать более корректной?

5. Насколько корректно употреблять термин «кластер» при описании нейтрального структурного фрагмента, присутствующего в составе соединений 5 и 6?

Данные замечания не затрагивают сути сделанных выводов и заключений и в ряде случаев носят дискуссионный характер. Содержание работы отражено в семи научных статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК, а также в семи тезисах докладов на международных и российских научных конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Таким образом, диссертационная работа Митиной Д.С. на тему «Иодацетатные комплексы уранила – синтез, строение и некоторые свойства», 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, Митина Дарья Сергеевна, 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

29.04.2025



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



Паланская В. В.