

ОТЗЫВ

оппонента А.П. Шаблинского на диссертацию Митиной Дарьи Сергеевны «Иодацетатные комплексы уранила – синтез, строение и некоторые свойства», представленную диссертационному совету 24.2.379.04, на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертационная работа Д.С. Митиной направлена на синтез, изучение строения и некоторых свойств моноиодацетатов уранила как новой группы координационных соединений урана(VI) и исследование влияния галогенных связей с участием атомов йода на формирование супрамолекулярных структур комплексов уранила. Диссертантке в значительной степени удалось достичь всех поставленных целей работы. Хочется отметить большой личный вклад Дарьи Сергеевны, который заключается в разработке методики синтеза и проведении всех синтезов, анализе данных ИК-спектроскопии, термического и рентгеноструктурного анализов, проведении кристаллохимического анализа и участии в подготовке публикаций. Именно в проведении кристаллохимического анализа проявляется высокий профессионализм диссертантки.

Актуальность темы. Актуальность диссертационной работы Д.С. Митиной несомненна, поскольку уран и его соединения играют важнейшую роль в атомной энергетике. Выявление различных типов взаимодействий в кристаллической структуре, кристаллохимический анализ новых U-содержащих соединений и исследование их термической стабильности вне всяких сомнений вносят вклад в проблему захоронения отработанного ядерного топлива. Кроме того, данных о иодацетатных координационных соединениях уранила до работ диссертантки не существовало, и они стали отличным объектом для проверки возможности новых методов кристаллохимического анализа для выявления галогенных связей в кристаллических структурах, разработанных в научной группе, к которой относится Дарья Сергеевна.

Научная новизна исследований и полученных результатов. В работе разработаны методики синтеза 17 новых полученных соединений – 15 моноиодацетатов урана(VI) и 2 дисульфатуранилатов. Впервые определены их кристаллические структуры и температуры разложения, охарактеризованы ИК-спектры, проведен подробный кристаллохимический

анализ, в том числе и с выявлением межмолекулярных взаимодействий. Впервые обнаружено, что урансодержащей структурной единицей моноиодацетатуранилатов является $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]^-$, что не зависит от типа внешнесферных катионов. Установлено существенное влияние галогенных связей $\text{U}=\text{O}\cdots\text{I}-\text{C}$ на формирование супрамолекулярных структур комплексов уранила на основе анализа межмолекулярных взаимодействий с помощью метода МПВД в рамках стереоатомной теории строения кристаллов.

Практическая значимость работы в разработке методик синтеза впервые полученных иодацетатов уранила, на примере 15 новых соединений. Информация о кристаллическом строении передана и зарегистрирована в международном Кембриджском банке структурных данных, а ИК-спектроскопические, термические и кристаллохимические характеристики новых комплексов уранила также могут быть внесены в специальные базы данных. Установлено, что образование галогенных связей $\text{U}=\text{O}\cdots\text{I}-\text{C}$ является одним из структурообразующих факторов кристаллов иодацетатов уранила. Полученная информация может быть использована в различных курсах по кристаллохимии преподаваемых в высших учебных заведениях.

Степень обоснованности и достоверности научных положений. Основные результаты, представленные в диссертации, обеспечены полученными впервые диссертанткой соединениями и использованием комплекса методов дополнительных исследования, выполненных на современном оборудовании (ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ). На этом основании научные положения и выводы диссертации представляются обоснованными и не вызывают принципиальных возражений. Выводы работы хорошо отражают ее содержание, в целом обоснованы достоверными экспериментальными результатами, опубликованными в 7 статьях (!) в рецензируемых научных журналах, включенных в международные базы данных Web of Science и Scopus, и докладывались на семи научных конференциях.

Структура и содержание работы. Диссертация состоит из Введения, 4 глав и Заключения. Общий объем диссертации составляет 147 страниц, включая 43 таблицы, 49 рисунков и список цитируемой литературы из 136 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, автор ставит цели и задачи работы, обсуждает научную новизну, теоретическую и практическую значимость полученных результатов, приводит методологию получения соединений и методы

исследования, формулирует защищаемые положения, приводит личный вклад в работу и перечисляет совещания (конференции), на которых проведена апробация работы.

Первая глава (28 страниц) посвящена описанию по литературным данным геометрических и спектроскопических свойств иона уранила, кристаллохимическому анализу, используемому в работе, и обзору межмолекулярных вневалентных связей и взаимодействий.

Во второй главе (49 страниц) изложены методики экспериментов по синтезу и методы исследования (ИК спектроскопия, химический, термический и рентгеноструктурный анализы), приведены все полученные экспериментальные данные. синтеза и исследования монокристаллов, а также приборы (ростовые установки со всеми приставками), которые при этом использовались. Поставленные задачи обусловили применение данных экспериментальных методов, описанных во второй главе. Также описаны все полученные экспериментальные данные.

Третья глава (31 страница) посвящена обсуждению результатов, в основном особенностям кристаллического строения иодоцетатураниатов и дисульфатуранилатов полученных соединений, роли внешнесферных катионов (металлов и органических катионов) и межмолекулярных взаимодействий, включая галогенные связи.

В выводах об основных результатах сформулированы основные выводы диссертационной работы, которые в полной мере соответствуют полученным результатам.

Вопросы и замечания. Несмотря на общее положительное впечатление при прочтении диссертации возникают вопросы и имеются замечания. Хотелось бы на них остановиться подробнее:

1. Общее замечание по всей работе состоит в том, что данные ИК-спектроскопии получены при комнатной температуре, а данные рентгеноструктурного анализа получены при температуре 100 (2) К. Очевидно, что монокристалльные съемки проводились при такой температуре, для того, чтобы уточнить координаты атомов водорода. Это принципиально важно для работы. Но гарантирует ли диссертантка, что при понижении температуры исследованные соединения не претерпевали фазовый переход? В работе об этом нет упоминаний. Может быть, есть какие-то данные по параметрам элементарной ячейки при комнатной температуре?

2. В работе не приводятся таблиц, содержащих координаты атомов и параметров атомных смещений. Безусловно, эту информацию можно взять из Кембриджской базы структурных данных, куда помещены структурные данные, но эти таблицы совсем не лишним было бы поместить в приложения к диссертации.

3. В разделе, посвященном синтезу указан выход реакции. Каким образом было определено количество получившейся искомой фазы? Каков был фазовый состав получившихся проб?

4. В работе используется термин тепловые параметры, в то время как Международный союз кристаллографов рекомендует использовать термин параметры атомных смещений, так как не только тепловые колебания вносят вклад в смещения атомов.

5. Значения R -факторов для кристаллической структуры соединения V достаточно высокие. Чем это вызвано? Кроме того, для некоторых уточнений кристаллических структур заметны довольно большие остаточные максимумы электронной плотности. С чем это может быть связано?

6. На некоторых рисунках в диссертации подписи приведены на английском языке, кроме того, подписи и легенды на некоторых рисунках в диссертации приведены очень мелко.

Однако, эти замечания, не влияют на общее впечатление от работы, выполненной на хорошем научном уровне с использованием современных взаимодополняющих методов исследования.

Заключение. Изложенный в диссертации материал представляет собой результаты законченного исследования с актуальной научной задачей. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Особенно хочется подчеркнуть важность новых полученных структурных данных для кристаллохимии, и комплексный характер исследования влияния галогенных связей йода на формирование супрамолекулярных структур комплексов уранила.

Д.С. Митиной опубликовано 7 работ по теме диссертации в рецензируемых журналах, включенных в международные базы данных Web of Science и Scopus, и тезисы 7 докладов. Содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия. Материалы диссертации опубликованы в авторитетных журналах. По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертация соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г., №842 (в действующей редакции, с последними изменениями), а ее автор, Дарья Сергеевна Митина, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории СХО,
Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
- Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,

к.г.-м.н.
30 апреля 2025 г.

А.П. Шаблинский

Шаблинский Андрей Павлович
Кандидат геолого-минералогических наук,
специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография,
Ведущий научный сотрудник лаборатории СХО,
Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» -
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Контактные данные:
Тел. (812)328-85-96; e-mail: shablinskii.andrey@mail.ru

Я, Шаблинский Андрей Павлович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

Подпись Шаблинского А.П. (автора отзыва) заверяю

И.о. директора
филиала НИЦ «Курчатовский институт»–ПНИФ–ИХС
к.х.н.



А.В. Здравков