

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Савченкова Антона Владимировича

«Новые методы кристаллохимического анализа в рамках стереоатомной модели строения кристаллов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Установление взаимосвязи между химическим составом, кристаллическим строением и функциональными свойствами соединений является фундаментальной и весьма *актуальной задачей* неорганической химии, физики твердого тела и кристаллохимии. В этой связи представленная диссертационная работа актуальна и обладает несомненной *научной новизной*, которая заключается в разработке и усовершенствовании ряда методов кристаллохимического анализа, визуализации изменений невалентных взаимодействий в кристаллах, введении концепции «антижидкости» и т. д. Осуществленный автором синтез 42-ух актинидсодержащих соединений позволил изучить их строение и свойства, что существенным образом обогатило содержание международных банков структурных данных.

Полученные автором результаты носят фундаментальный характер, а *практическая значимость* рецензируемой диссертационной работы заключается в получении объективных и количественных данных о межатомных взаимодействиях, в том числе невалентных, в изученных кристаллических структурах. Замечу, что полученная автором информация адаптирована для последующей интеллектуальной обработки, в том числе методами анализа больших данных (BIG DATA) что немаловажно для получения функциональных материалов с заданными физико-химическими характеристиками.

Личный вклад соискателя в диссертационную работу заключался в постановке задачи, выборе объектов и методов исследования, синтезе 42 новых U-, Np- (Pu)-содержащих соединений, получении данных об их

структурах и некоторых свойствах, обработке экспериментальных данных, проведении кристаллохимического теоретического анализа, обработке и интерпретации всех полученных данных с их последующим обобщением и публикацией материалов проведенных исследований.

Диссертация Савченкова А.В. написана грамотным научным языком, изложена на 224 страницах машинописного текста, включает в себя 66 рисунков и 15 таблиц. Список цитируемых источников состоит из 283 наименований. По структуре работа включает в себя введение, три главы, общие выводы и список литературы. На защиту автор выносит семь защищаемых положений, которые все доказываются в третьей главе, что с точки зрения оппонента не совсем удобно.

Во введении автор приводит обоснование актуальности представленной работы, уточняет цели и задачи работы, фиксирует практическую значимость и научную новизну представленных в диссертации результатов.

Первая глава является литературным обзором. Рассматривая его в целом, можно отметить значительную работу, проведенную автором, по систематизации обширного материала о современных методах анализа межатомных взаимодействий в кристаллах. Особое внимание автор уделил методам, основанным на анализе данных распределения электронной плотности и квантово-химических расчетов структурной энергии. Большой раздел главы касается описания стереоатомной модели строения кристаллов, которая основана исключительно на геометрии кристаллической структуры, но зарекомендовала себя как весьма чувствительный и объективный инструмент кристаллохимического анализа.

Некоторое сожаление вызывает полное отсутствие упоминания в этой главе об альтернативных методах определения координационных чисел в кристаллических структурах, хотя этот вопрос имеет достаточно большую историческую подоплеку, начиная с работ Доннея, Альманна, Пятенко, Брауна, О'Киффа и других исследователей, активно развивавших метод валентности связи, в том числе с целью определения эффективной первой координационной сферы начиная с 70-ых годов прошлого века. С точки зрения оппонента сравнение результатов, полученных двумя независимыми

подходами: методом пересекающихся сфер и методом валентности связи украсило бы диссертационную работу.

Из незначительных замечаний редакционного характера отмечу представление графического материала в этой главе. Некоторое недоумение вызвало у оппонента присутствие англоязычных подписей в ряде рисунков (3-5, а также 10), представленных автором. Несмотря на то, они корректно заимствованы из первоисточников, их адаптация на официальный язык диссертационного исследования с одновременным улучшением качества с точки зрения оппонента не потребовала бы от автора значительных усилий.

Оппоненту видится несколько неудачным ряд названий параграфов в этой главе. Так, название параграфа 1.3 «Кристаллохимические особенности f -элементов и их соединений» не полностью отражает содержание, поскольку основная часть материала посвящена теории наиболее плотного заполнения пространства, причем разговор идет не только про f -элементы. Также в названии параграфа 1.4 следовало бы конкретизировать, что именно «кристаллохимически систематизируется» по Сережкину.

В главе 2 «Объекты и методы исследования» автор в очень краткой форме приводит данные о проведенных в ходе диссертационного исследования экспериментальных работах. Также фиксируются информация об использованных компьютерных программах, банках структурных данных и методов расчетов. К этой главе у рецензента нет замечаний, во многом из-за излишней лаконичности подачи материала. Возможно, стоило бы дать более развернутое описание методов синтеза соединений и изучения их функциональных характеристик с помощью ИК и УФ-спектроскопии, дифференциальным термическим и термогравиметрическим анализом, рентгенофазовым и рентгеноструктурным анализом.

Глава 3 «Обсуждение результатов» является основной, состоящей из 11-ти разделов; в ней автор приводит обширный материал, обеспечивающий доказательство всех положений, выносимых автором на защиту. Опять же замечу, что логичнее было бы эту главу разбить на несколько, что лучше структурировало бы результаты проведенных исследований.

В первом разделе главы автор анализирует гетероядерные комплексные соединения иона уранила с монокарбоксилатными лигандами.

Обосновываются причины смещения динамического равновесия в водных растворах, содержащих ионы двухвалентных металлов R^{2+} и трикарбоксилатные комплексы ионов уранила $[UO_2L_3]^-$ между одно- и многоядерными комплексными частицами (L – карбоксилат-ион).

Второй раздел посвящен изучению взаимосвязи кристаллической структуры и нелинейно-оптических свойств кристаллов $R[UO_2L_3]$ и $R_3[UO_2L_3]_4$. Объектом исследования послужила представительная выборка из 19 соединений (более тридцати кристаллографически неэквивалентных атомов урана), содержащих вышеупомянутые комплексы. Были проанализированы причины существенного различия соединений по способности к генерации второй оптической гармоники (несмотря на определенное сходство их кристаллических структур), которые объясняются автором особенностями невалентных взаимодействий. Некоторые вопросы вызывают уравнения линейной регрессии (8-11) и рис. 15 зависимости Q от D_U^{R-U} для 19-ти карбоксилатов уранила, обладающими весьма низкими значениями достоверности аппроксимации. Точность коэффициентов уравнения регрессии в этом случае является весьма избыточной. Более того, не совсем ясно, почему было выбрано именно линейная зависимость совершенно неочевидная из рисунка.

В третьем разделе исследован новый донорно-акцепторный галогенносвязанный синтон. В нем один и тот же атом галогена одновременно является донором по отношению к одному атому галогена и акцептором для второго атома галогена. Показано, что такой новый синтон может быть активно востребован в кристаллохимическом дизайне.

Четвертый раздел посвящен адаптации записи кристаллохимических формул и типов координации лигандов из-за наличия нескольких химически неэквивалентных донорных атомов в одном и том же лиганде. Автором предложена улучшенная запись формул и типов, включающая в себя список донорных атомов лигандов, определяющих их общую дентатность.

Следующие два раздела главы посвящены изучению стереохимии тория и урана в кислородсодержащих соединениях. Для соединений тория была проанализирована представительная выборка из 161 соединения, содержащего 198 кристаллографически разных атомов $Th^{(IV)}$. Для соединений

урана автор использовал выборку из 2292 соединений, содержащих 3664 кристаллографически неэквивалентных комплекса UO_n . К этой части работы у оппонента возник вопрос. Каким образом можно однозначно установить название координационного полиэдра? Например, где проходит граница, отличающая октаэдр (КЧ=6) от тригональной призмы (КЧ=6)? Ведь в большинстве случаев следует ожидать некоторое промежуточное между этими двумя крайними случаями расположение шести вершинных точек в трехмерном пространстве; следовательно, требуется использовать какой-то цифровой индикатор для идентификации названия многогранника. Также не совсем ясно, являются ли экзотические названия полиэдров «хула-хуп», «сфенокорона» авторскими терминами или они использовались в литературе и ранее.

Раздел 3.7 посвящен анализу актинидного сжатия в кислородсодержащих соединениях $An^{(VI)}$. Анализ осуществлялся на 55 соединениях, содержащих атомы ряда U – Np – Pu – Am. Важным результатом работы является обнаруженное автором неравномерное изменение длин связей $An=O$ по сравнению с экваториальными связями. Автор также весьма убедительно продемонстрировал, что резкое сжатие и локализация $5f$ -оболочки (и как следствие снижение вклада $5f$ -электронов в образование химических связей) начинается именно с америция.

Следующие два раздела описывают кристаллохимические особенности термического и барического полиморфизма актинидов. Автор предложил два новых кристаллохимических условия, которые наряду с известным «пределом Хилла» можно использовать для выявления наличия $5f$ -взаимодействий между атомами актинидов.

Весьма любопытной видится предложенная автором концепция «антижидкости». В качестве возможного пожелания можно предложить автору в дальнейшем отойти от качественного описания этого эффекта «...маловероятно, что в первой координационной сфере рассматриваемого атома окажется кристаллографически идентичный атом» и задействовать аппарат математической комбинаторики для точной количественной оценки всех возможных конфигураций.

Последние два раздела этой главы содержат обширный материал по анализу невалентных взаимодействий в кристаллических структурах с большим числом (от 8 до 12) полиморфных модификаций. Автором введено понятие характеристических взаимодействий, предложено использование новых распределений для сравнения характера межатомных взаимодействий. Разработана усовершенствованная методика расчета усредненных парциальных вкладов единичных контактов для количественной оценки относительной значимости химически разных контактов при формировании кристаллической структуры. Замечу, что все представленные в главе 3 результаты являются обоснованными и их достоверность не вызывает сомнений. Анализ результатов, представленных автором в главе 3, **позволяет считать все семь положений, выносимых на защиту, доказанными.**

В качестве итога проведенного анализа диссертационной работы Савченкова Антона Владимировича можно сказать следующее. Автор представил законченное научное исследование, в котором успешно решена фундаментальная задача по разработке и совершенствованию методов и инструментов анализа кристаллических структур в рамках стереоатомной модели строения кристаллов, позволяющей с единых позиций анализировать химические связи различной природы. Это позволило автору провести исследование кристаллохимических особенностей строения актинидсодержащих соединений, которые могут представлять потенциальный интерес с точки зрения радиэкологии и других важных прикладных задач.

Отмеченные в отзыве вопросы и незначительные замечания не изменяют весьма положительную оценку рецензируемой работы; они носят в большинстве случаев рекомендательный характер. Содержание диссертационной работы полностью отражено в автореферате и соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Основные результаты работы изложены в 27 статьях в журналах, индексируемых в базах данных WoS, Scopus и RSCI. Результаты работы докладывались на 12-ти научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Диссертация Савченкова Антона Владимировича «Новые методы кристаллохимического анализа в рамках стереоатомной модели строения

кристаллов» по своему объёму и научному уровню удовлетворяет требованиям п.п. 9-11, 13, 14, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук, установленным в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями).

Автор диссертации Савченков Антон Владимирович за важное научное достижение – успешную разработку новых методов анализа строения кристаллических веществ заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. «Неорганическая химия».

Официальный оппонент

Еремин Николай Николаевич, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии, и.о. декана геологического факультета. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Адрес: 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, оф.523. Телефон: +7(495) 939-2970; e-mail: neremin@geol.msu.ru; neremin@mail.ru

«13» июня 2023 г.

Я, Еремин Николай Николаевич, даю согласие на использование моих персональных данных в документах, связанных с защитой диссертации Савченкова Антона Владимировича, и их дальнейшей обработкой.

