

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Савченкова Антона Владимировича на тему

### НОВЫЕ МЕТОДЫ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В РАМКАХ СТЕРЕОАТОМНОЙ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук

по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа А.В.Савченкова посвящена развитию, усовершенствованию и уточнению стереоатомной модели строения кристаллов, начало которой положено в девяностых годах XX столетия.

Работа состоит из Введения, трех глав («Обзор литературы», «Объекты и методы исследования», «Обсуждение результатов»), выводов и списка литературы, который включает 283 наименования, из них 13% публикаций автора диссертации в высокорейтинговых журналах.

Во Введении традиционно дана мотивация работы, которая четко сформулирована на основе критического анализа имеющихся к настоящему времени данных, представленных уже в главе «Обзор литературы»: установление количественной и объективной фундаментальной связи «состав - строение (с учетом химических и невалентных взаимодействий, включая специфические - галогенные связи) – свойство». Экспериментальными объектами обоснованно выбраны соединения урана – ключевые как в прикладных областях (прежде всего, атомная промышленность и экология), так и, конечно и прежде всего, в научных: многообразие составов и строения, нерешенные вопросы, ненайденные корреляции и большие перспективы для систематизации, классификации и формулировки новых положений, тем более, с использованием больших возможностей BIG DATA. Далее, на основании этой информации, во Введении сформулированы положения, выносимые на защиту, новизна и прикладная значимость. Вся эта информация свидетельствует об *актуальности* и *перспективности* диссертационной работы, полученных *новых знаний*, которые доказаны и показаны в главе «Обсуждение результатов» на основании методических и методологических данных главы «Объекты и методы исследования».

Каждая глава в диссертации А.В. Савченкова – это отдельный обзор по соответствующей теме, который может быть использован для повышения образования по данной тематике, а также прочитан в соответствующих курсах лекций для студентов и аспирантов химических и материаловедческих специальностей.

В главе «Обзор литературы» диссертантом дан лаконичный, но достаточно информативный материал по определению строения (в полном смысле этого слова) соединений с использованием известных к настоящему времени методов: анализ экспериментальных данных об электронной плотности с последующими

Входящий № 206-4268  
Дата 13 ИЮН 2023  
Самарский университет

квантовохимическими расчетами энергии межатомных взаимодействий (квантовая теория атомов в молекулах по Бейдеру), квантовохимический метод поверхностей Хиршфельда (основан на электронной плотности в кристаллах), методы энергетических сеток, энергетических векторов и молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ВД), использующий стереоатомную модель строения кристаллов (СМСК). Каждый метод профессионально разобран с точки зрения достоинств и недостатков (трудоемкость, невозможность работы с большими выборками кристаллических структур), а также распространенности среди исследователей. А.В. Савченков выделил метод энергетических сеток и близкий к нему метод энергетических векторов, в основе расчета которых энергия межмолекулярного взаимодействия. Вполне естественно и объяснимо, что в результате проведенного анализа окончательно был выбран метод молекулярных полиэдров ВД, который лишен, по мнению диссертанта, всех недостатков (количественный анализ межатомных взаимодействий в автоматическом режиме применительно к большим выборкам кристаллических структур и большие возможности), что было аргументированно доказано в главе «Обсуждение результатов». Далее, в главе «Обзор литературы» подробно описана СМСК, полиэдры ВД с количественными геометрическими характеристиками атома в структуре кристалла, каждая из которых имеет вполне понятный физический смысл, а также молекулярные полиэдры ВД (МПВД) с типами граней, отвечающими за разные виды контактов (межмолекулярные либо внутримолекулярные невалентные взаимодействия, химические связи). Для выявления типа взаимодействия между атомами, а это, напомню, основная платформа диссертационной работы А.В. Савченкова, он применил метод пересекающихся сфер. Применение всех этих инструментов позволило диссертанту, в конечном счете, определить координационные числа (КЧ) любых атомов в выборках любого объема в автоматическом режиме без привлечения каких-либо кристаллохимических радиусов атомов и априорных суждений о типе связей между ними.

В конце этой главы А.В. Савченков остановился на понятии конформационного полиморфизма с **к-Ф критерием**, кристаллохимических особенностях соединений с  $f$ -элементами и кристаллохимической систематике координационных соединений по Сережкину. Очень приятно, что А.В. Савченков, по-моему, впервые дал именно название этому виду систематизации, в основе которой КЧ и КП центрального атома, типы координации лигандов, размерность структурных группировок. Фактически, химический состав соединений, несколько известных понятий неорганической кристаллохимии и одна из кристаллохимических систематизаций соединений с добавлением строения лигандов, что очень важно и ценно, объединены в систематизации Сережкина.

С такой фундаментальной основой и серьезным научным обоснованием, что будет далее изучаться и развиваться, А.В. Савченков подошел к экспериментальной и теоретической частям своей работы – главам 2 и 3.

В главе «Объекты и методы исследования» показан синтез новых 42-х координационных соединений U, Np и Pu в виде монокристаллов двумя способами (изотермическое испарение растворителя при комнатной температуре из разного вида растворов и гидротермальный в автоклавах), методы их исследования (ИК-спектры, электронные спектры и спектры рентгеновской флуоресценции; ДТА/ДТГ; рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ; метод генерации второй оптической гармоники) и программное обеспечение -ТОPOS-InterMol. В теоретической части этой главы диссертант еще раз подчеркнул, на что он будет опираться и что будет использовать в главе 3 – «Обсуждение результатов».

Главу «Обсуждение результатов» условно можно разделить на 3 части, связанные и опирающиеся друг на друга:

- синтез кислородосодержащих соединений урана, детальное описание их строения с учетом галогенных связей, связь строения и нелинейно-оптических свойств, стереохимия кислородосодержащих соединений урана и тория;

- запись кристаллохимических формул по Серезкину, обоснование актиноидного сжатия с особенностями электронного строения, кристаллохимические особенности термического и барического полиморфизма актинидов, топология их подрешеток, специфика конформационного полиморфизма, аргументация понятия «антижидкость»;

- анализ невалентных взаимодействий в кристаллических структурах с большим числом полиморфов и их количественное описание, доказательство правомерности использования понятий СМСК для визуализации характера межатомных взаимодействий и возможность сравнения систем невалентных контактов.

В каждой части, а точнее в каждом разделе и подразделе главы 3, представлены абсолютно новые результаты, имеющие научную и практическую ценность. Безусловно, к важным результатам А.В. Савченкова следует отнести развитие применения полиэдров ВД (МПВД) с их количественными характеристиками и доказанными возможностями:

- **параметр  $\Delta$ , %** для количественной оценки роли невалентных контактов различного типа ( $\Delta_{H/H} + \Delta_{H/C} + \Delta_{C/C} + \dots = 100\%$ ): наибольшая величина  $S_{ij}$  в структурах  $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$ ,  $K_4NpO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$ ,  $Rb_4UO_2(tca)_6(tcaH)(H_2O)_3$  и  $Cs_3UO_2(tca)_5(tcaH)_2 \cdot H_2O$  с трихлорацетат-ионами соответствует невалентным контактам  $Cl \cdots Cl$  и  $O \cdots Cl$ , т.е. потенциально являющимся галогенными связями;

- **телесный угол  $\Omega(X \cdots Y)$**  для легкого и надежного определения галогенных связей при соответствующей калибровке; **РГ** (ранг грани) для анализа невалентных взаимодействий, который показывает количество самых коротких химических связей

между атомами  $X$  и  $Y$ . Необходимо отметить, что конформационный полиморфизм обусловлен различием спектров РГ полиэдров ВД, отвечающих внутримолекулярным невалентным контактам. Важно, что расчет РГ может быть легко реализован в компьютерной программе для автоматического кристаллохимического анализа больших баз данных, что подразумевает отсутствие субъективизма в исследовании;

- векторы  $D_A$  и  $D_U^{R-U}$  для оценки нелинейно-оптических свойств карбоксилатоуранилатов. Замечу, что на мой взгляд, это один из самых значимых практических результатов диссертационной работы А.В. Савченкова: установление факторов, вызывающих гиротропию кристаллов карбоксилатов  $R[UO_2L_3]$  и влияющих на их НЛО активность, которые отражают специфику невалентных взаимодействий между атомами  $R$  и лигандами  $L$  и особенности строения соединений. Подтверждено автором диссертации на примере соединения  $K_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ .

- постоянные величины  $R_{sd}$  (для соединений с торием), что согласуется с моделью атома как «мягкой» (в отличие от «жесткой» сферы в классической кристаллохимии), способной легко деформироваться; сферы фиксированного объема, равного  $V_{VDR}$ , которая в структуре кристалла превращается в определенный полиэдр ВД за счет совокупности реализующихся межатомных взаимодействий;

- параметр  $G_3$  для количественного расчета искажения координационной сферы атомов; параметр  $D_A$  для оценки нецентросимметричности комплексов  $UO_n$ ; **критерии**  $D_A > 0.02 \text{ \AA}$  и  $G_3 > 0.079$ ,  $d(U-U) = 3.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$  «предел Хилла» для выявления 5f-связывающих взаимодействий между атомами урана в его структурах. Причем, получило объяснение исключение из этого правила для соединения с плутонием. Необходимо отметить, что две характеристики полиэдров ВД –  $G_3$  и  $D_A$  не имеют аналогов в классической кристаллохимии;

- поведение параметров  $R_{sd}$  и  $G_3$  полиэдров ВД для объяснения актинидного сжатия в кислородсодержащих соединениях An в ряду  $U(VI) - Np(VI) - Pu(VI) - Am(VI)$  и аномального изменения  $G_3$ ;

- распределение (РГ,  $d$ ) для визуализации характера межатомных взаимодействий в кристаллических структурах лекарственных препаратов (в частности, GAL), что подтверждено количественно и получено автоматически с помощью программного обеспечения. Упрощенный  **$k$ -Ф критерий** объясняет уникальность молекул GAL – одного из лидеров по количеству известных структурно изученных конформеров.

Отдельно хотела бы отметить другие значимые (на мой взгляд!) результаты диссертационной работы А.В. Савченкова:

- предложенное динамическое равновесие между одно- и многоядерными комплексными частицами в водных растворах с ионами  $R^{2+}$ , позволяющее направленно смещать равновесие в ту или иную сторону в зависимости от конечной цели, и типы

супрамолекулярных перегруппировок с последующей ассоциацией частиц с образованием многоядерных комплексов;

- обнаружение в кристаллической структуре  $K_2UO_2(tca)_4(tcaH)_2$  атома, проявляющего две ипостаси (донор и акцептор) при образовании галогенной связи, который А.В. Савченковым назван «донорно-акцепторным галогенносвязанным синтоном». Отмечу особо, что готовый к использованию файл .qru для поиска таких синтонов предоставлен диссертантом для свободного пользования;

- усовершенствованный алгоритм записи ТКЛ (тип координации лиганда) и КХФ (кристаллохимическая формула), который включает список донорных атомов лигандов, определяющих их общую дентатность, что подчеркивает разнообразную структурную роль конкретных ионов и атомов (в частности, трихлорацетат-иона по сравнению с ацетат-ионом и атомов Cl в трихлорацетат-ионах);

- концепция «антижидкости» с формулировкой «ближнего» порядка для кристаллических структур с числом кристаллографически неэквивалентных атомов в структурах кристаллов  $k_A \geq 20$ . Развитие этого понятия может в дальнейшем привести к новым неожиданным параллелям в химии, кристаллохимии и материаловедении.

А.В. Савченков доказал многочисленными примерами, что параметры полиэдров ВД позволяют однозначно количественно охарактеризовать особенности структуры кристаллов, включая специфические межатомные взаимодействия в 100% объема кристаллического пространства, в том числе, в результате термодинамических фазовых переходов. Соглашусь с диссертантом, что на сегодняшний день это единственный метод, позволяющий проводить объективное и количественное сравнение систем невалентных взаимодействий в разных соединениях между собой, освободиться от субъективизма в формулировке результатов (т.е. служить экспертной оценкой) и находить общие закономерности строения в больших выборках соединений.

*Актуальность, научная новизна и прикладная значимость* диссертационной работы А.В. Савченкова подтверждены проектом Министерства образования и науки Российской Федерации, грантами Российского фонда фундаментальных исследований, Российского научного фонда и Министерства образования и науки Самарской области для молодых ученых и конструкторов, отмечены премией конкурса Министерства образования и науки Самарской области «Молодой ученый» и премией Ю.Т. Стручкова конкурса молодых ученых, а также подтверждены соавторством в многочисленных работах и тезисах докладов, которые прошли неоднократную экспертизу.

Внимательное прочтение текста диссертации А.В. Савченкова и знакомство со знаковыми работами по теме диссертации позволяет сделать вывод, что в настоящее время научная группа В.Н. Сережкина, под руководством которого А.В. Савченков выполнил такую многогранную работу, единственная группа в России и, пожалуй, одна из немногочисленных в мире, проводящая подобные работы на высочайшем уровне.

А.В. Савченков продемонстрировал прекрасный русский и научный язык, логическое изложение материала и полное погружение в него, синтез и безукоризненное рентгеноструктурное исследование новых соединений, расчеты, выполненные по огромным корректным выборкам соединений из баз данных, обоснованные непротиворечивые результаты высочайшего уровня, расширяющие наше представление о химических, физико-химических кристаллохимических понятиях и явлениях с расширенной фундаментальной триадой «кристаллохимический состав - кристаллическое и химическое строение – функциональное свойство».

К диссертационной работе, которую я внимательно прочитала, у меня нет замечаний. В порядке дискуссий есть несколько вопросов и уточнений:

1. «Состав соединения описывается количественно и объективно по определению». Это несколько упрощенный взгляд на состав, который может быть объемный и поверхностный, локальный ближайшего окружения конкретного атома, причем не всегда объективен.

2. «Полиморфизм – это способность химических веществ существовать в виде модификаций с различными кристаллическими структурами». Известны гомеоморфные переходы соединений, полиморфы которых имеют одинаковую кристаллическую структуру.

3. В таблицах 1, 10, 11. «Некоторые характеристики структуры карбоксилатов уранила» нет параметров ячейки, на основании которых можно было бы подумать об изоструктурности (кристаллохимической или топологической).

4. Известно, что лантаноиды делятся на две группы («легкие» и «тяжелые») и (или) на четыре группы – тетрады, вследствие чего могут меняться и меняются кристаллохимические и физико-химические свойства соединений с их участием. Причем, на гадолинии наблюдается перелом. Может ли такая же ситуация проявляться на актиноидах? Согласно выводам, «...с Am начинается резкое сжатие и локализация 5f-оболочки, вследствие чего вклад 5f-электронов в образование химических связей начинает снижаться». У Am, как и у Gd, устойчивая  $f^7$  оболочка.

5. Хотелось бы узнать, почему некоторые соединения были изучены с использованием синхротронного излучения? Что получилось дополнительно определить на синхротроне в отличие от лабораторных дифрактометров?

6. Поражает точность расчета величины  $G_3$  - шесть знаков после запятой. Имеет ли эта точность математическое обоснование? Экспериментальные рентгеноструктурные данные (параметры ячейки, координаты атомов, межатомные расстояния) в подавляющем большинстве случаев не рассчитываются с такой точностью.

7. Уточнить, что такое «макроскопический» и «микроскопический» уровень (стр. 124), если мы в кристаллических структурах оперируем ангстремами?

8. В работе используются очень много параметров, часть из которых есть в приведенных сокращениях, а часть отсутствует. Поэтому приходится при появлении новой характеристики искать ее объяснение по всему предыдущему тексту или догадываться, что это могло бы быть (например,  $p$  в разделе 3.10). В подобном случае лучше использовать интерактивную запись.

Диссертационная работа А.В. Савченкова «Новые методы кристаллохимического анализа в рамках стереоатомной модели строения кристаллов» - законченная научно-квалификационная работа, имеет очевидную научную новизну и практическую значимость. Диссертация соответствует паспорту научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия (пп. 1,2,3,5,7) и отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 № 842 (редакция от 01.10.2018, с изменением от 26.05.2020). Автор диссертации А.В. Савченков показал себя высококвалифицированным специалистом и несомненно заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Содержание диссертации и автореферата полностью соответствует друг другу.

Доктор химических наук (специальность 02.00.04 «Физическая химия»), профессор кафедры цифровых и аддитивных технологий института перспективных технологий и индустриального программирования федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА).

**Кузьмичева Галина Михайловна**

«07» июня 2023 г.

**Контактные данные:**

тел.: +7 (495) 246 05 55 (IP 434), e-mail: [kuzmicheva@mirea.ru](mailto:kuzmicheva@mirea.ru)

**Адрес места работы:**

119454, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д.78, «РТУ МИРЭА»

Подпись сотрудника

ФГБОУ ВО «МИРЭА» Российский технологический университет»

Г.М. Кузьмичевой удостоверяю

Первый проректор



Н.И. Прокопов