

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор

ФГБУН ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

доктор химических наук,

чл.-корреспондент РАН

В.К. Иванов

«09» июня 2023 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Савченкова Антона Владимировича

«Новые методы кристаллохимического анализа в рамках стереоатомной модели строения кристаллов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности

1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертационная работа Савченкова Антона Владимировича посвящена разработке высокоэффективных, современных подходов в области кристаллохимического анализа и их непосредственному применению к большим массивам данных, в частности – структурных, определяемых из состава, строения и свойств достоверно охарактеризованных веществ. С учетом возможностей современного оборудования для получения достоверных и высокоточных сведений о координатах атомов в кристаллических фазах различных веществ, и накопленного объема этих данных, методы анализа химических связей в кристаллах на практике в работе исследователей представлены только ограниченным числом методов, в каждом из которых присутствуют те или иные ограничения и допущения. К традиционным методам, используемым в кристаллохимии, следует отнести квантовую теорию атомов в молекулах (анализ

Входящий № 206-4д.99
Дата 14 ИЮН 2023
Самарский университет

по Бейдеру), метод поверхностей Хиршфельда, метод энергетических сеток и метод энергетических векторов. Однако вся эта группа методов является трудозатратной, требующей экспертной оценки исследователей их результатов и с трудом поддается автоматизации, что, с учетом современных тенденций в анализе данных и развитию новых подходов к анализу больших данных («BIG DATA») препятствует более широкому внедрению этой группы методов и выявлению имеющих большое практическое и теоретическое значение тенденций в химии кристаллических веществ. Развиваемый в рамках стереоатомной модели строения кристаллов (СМСК) подход автора этой работы, Савченкова А.В., лишен этого недостатка, что является непосредственной **целью и задачей** исследования – практическому применению подходов теории СМСК к известным и полученным впервые соединениям, усовершенствованию предлагаемых в ней положений, выявлению особенностей, и что особенно значимо – автоматизации анализа структурных данных для полного и надежного описания кристаллических структур, и, в конечном итоге направленному синтезу кристаллов веществ с заданными свойствами.

В связи с вышеизложенным **актуальность** настоящего диссертационного исследования для областей теоретической и прикладной неорганической химии, а также кристаллохимии не вызывает сомнений.

Личный вклад автора в данной работе является определяющим, и заключается в постановке целей и задач исследования, анализе литературных данных, разработке, интерпретации полученных в результате анализа данных и выявлении закономерностей, полученных в результате работы.

Научная новизна работы заключается в:

- усовершенствовании существующих методов и инструментов для проведения кристаллохимического анализа;
- впервые удалось установить, что широко исследуемые и распространенные конформационные полиморфные модификации характеризуются уникальными сочетаниями внутримолекулярных невалентных

контактов, специфика которых зависит от природы взаимодействующих атомов, а также ранга и числа реализующихся граней молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле;

- впервые синтезирована серия из 42 новых, ранее не известных соединений актинидов, к которым также применен предложенный автором подход кристаллохимического анализа при помощи полиэдров Вороного–Дирихле;

- найден новый супрамолекулярный синтон с донорно-акцепторной природой взаимодействия, что позволяет его использовать в кристаллохимическом дизайне.

Таким образом, в результате диссертационного исследования автором поставлен и решен целый ряд актуальных проблем современной кристаллохимии и непосредственно кристаллохимического анализа в частности; освещены ранее не обсуждаемые проблемы данной области науки.

Практическая значимость научного исследования Савченкова А.В. заключается в:

- получении количественных и объективных данных о межатомных взаимодействиях, в том числе невалентных, в кристаллических структурах;

- разработке подходов к анализу большого числа данных одновременно, таких как автоматизированный многопараметрический скрининг влияния температуры, растворителя, перемешивания, зародышеобразования и т.д. в процессе синтеза на структуру получаемых кристаллов;

- развитию методов учета с помощью стереоатомной модели строения кристаллов на основе общих принципов строения всех без исключения реализующихся в кристаллических фазах невалентных (как внутри-, так и межмолекулярных) взаимодействий, в том числе внедрение подходов к получению численной, то есть пригодной для анализа больших данных, оценки таких взаимодействий;

- синтезе ряда соединений урана U(VI) и оценке влияния координационного окружения ионов уранила на способность миграции урана в биосфере путем

образования электронейтральных комплексов с анионами распространенных в почвах фульвокислот, что важно для радиоэкологии и радиохимии в целом.

Диссертация написана в классическом стиле, и состоит из перечня условных обозначений и сокращений, используемых в работе, введения, трех основных глав: «обзор литературы», «объекты и методы исследования», «обсуждение результатов», списка выводов по работе, списка литературы. Диссертационная работа Савченкова А.В. изложена на 224 страницах, содержит 66 иллюстраций и 15 таблиц.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы диссертационного исследования, обозначает цели и задачи работы, научную новизну, практическую значимость работы и выносимые на защиту положения, приводит информацию о личном вкладе в работу, степени ее достоверности, апробации результатов проведенного исследования.

Глава **«литературный обзор»** посвящена изучению и систематизации имеющихся литературных данных по теме диссертационной работы. Приводятся основные методы кристаллохимического анализа (квантовая теория атомов в молекулах, метод поверхностей Хиршфельда, методы энергетических сеток и векторов), сравниваются достоинства и недостатки этих методов и вводится понятие стереоатомной модели строения кристаллов (СМСК) и полиэдров Вороного-Дирихле как более универсального подхода для анализа взаимодействий атомов в кристаллических фазах. В заключение приводится также кристаллохимическая систематика структурных данных по Сережкину как удобный дескриптор и инструмент для анализа практически неограниченного числа кристаллических структур.

В главе **«объекты и методы исследования»** дается краткое описание экспериментальной базы, на которой выполнена диссертационная работа, и даются ссылки на публикации, отражающие основную суть диссертации и содержащие конкретные методы синтеза новых координационных соединений урана и плутония. Дополнительно автором подготовлена сводная таблица с

основными кристаллографическими характеристиками и библиографическими данными в общедоступном источнике, ссылка на который также приведена в тексте.

В главе «**обсуждение результатов**» явно прослеживается новизна и практическая значимость исследования. На основе полученных и охарактеризованных рентгеноструктурным анализом монокристаллов и комплексом методов физико-химического анализа 42 новых соединений актинидов An(VI) (урана, нептуния, плутония), помимо установления состава и структуры этих соединений автором выявлено динамическое равновесие в водных растворах, содержащих ионы двухвалентных металлов и трикарбоксилатные комплексы $[UO_2L_3]$, зависящее от природы катионов двухвалентных металлов, и влияющее в конечном итоге на состав и супрамолекулярную структуру образующихся комплексов. Продемонстрирована возможность оценки нелинейно-оптических свойств в гетерометаллических карбоксилатах $R[UO_2(L)_3]$ путем характеристики смещения атомов урана из центров тяжести актинидной или катионной подрешетки. Установлено существование нового донорно-акцепторного галогенносвязанного синтона, что может применяться в дизайне кристаллических структур и получении материалов с заданными свойствами. Важно отметить, что систематика кристаллохимических формул по Сережкину получила развитие в этой работе и была расширена для случая лигандов, содержащих разные донорные атомы. Примененный в работе анализ с помощью полиэдров Вороного-Дирихле для ряда актинидов An(VI) позволил установить новый факт сжатия и локализации 5f электронной оболочки начиная с атомов америция, и в результате оценки влияния этого сжатия постулируется снижение вклада этих электронов в образование химических связей. Также метод анализа с помощью полиэдров Вороного-Дирихле применен к явлению *полиморфизма* (вероятно, имеется ввиду аллотропия) металлов, в данном случае актинидов, и к молекулярным кристаллам, то есть показана практическая применимость метода ко всем классам кристаллических структур.

С помощью анализа большого числа полиморфных модификаций одного и того же вещества и на основе выполненных расчетов автором усовершенствован и сам метод (вводится новое понятие характеристических взаимодействий; предложено использование (РГ, d) распределений для сравнения характера межатомных взаимодействий) – поскольку установлено, что конформационный полиморфизм для молекул с большим числом степеней свободы легко описывается и определяется спектрами рангов граней полиэдров Вороного-Дирихле и с трудом может быть описан другими методами в предельных случаях для близких по конформации молекул различных полиморфных модификаций одного и того же вещества.

Сделанные по работе **выводы обоснованны и достоверны.**

Замечания по диссертационной работе:

- поскольку автор работы вводит использование k -Ф критерия для установления конформационного полиморфизма, в том числе с приведением краткого принципа действия этого критерия, и на его основе делает многочисленные выводы, в работу мог бы быть введен раздел оценки погрешности этого значения;

- на стр. 33 приводится значение размера атома тория с радиусом сферического домена R_{sd} с довольно точным значением 1.413(17) Å, но не приводится диапазон разброса этого параметра;

- в таблице 1 на стр. 48, а также в других таблицах, используется термин «сайт-симметрия», хотя более подходящим в данном случае является русскоязычный термин «точечная симметрия»;

- на стр. 76 и далее по тексту работы регулярно встречается смешанное обозначение кода структуры не с помощью рефкода CCDC (Кембриджского банка структурных данных), но и с помощью номера депонирования CCDC;

- в графиках, например, на рис. 39, стр. 129, в качестве десятичного разделителя дробных значений использованы запятые, хотя в основном тексте применяются точки.

Высказанные замечания ни в малейшей степени не снижают значимости представленного исследования, не влияют на высокое качество работы и ее полноту, и никоим образом не ставят под сомнение полученные в ходе исследования результаты и выводы. Диссертация Савченкова А.В. является полностью законченной научно-квалификационной работой, раскрывающей потенциал предлагаемых в ней методов и подходов к кристаллохимическому анализу широкого круга объектов. Представленные результаты являются новыми и достоверными, и могут быть использованы в исследованиях, проводимых в области структурного анализа и смежных областях ряда научных центров Российской Федерации (ИНЭОС РАН, г. Москва; ИОХ РАН, г. Москва; ИОНХ РАН, г. Москва; ИМХ РАН, г. Нижний Новгород; ИНХ СО РАН, г. Новосибирск; РУДН, г. Москва; НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва; и др.) для решения прикладных и фундаментальных задач.

Диссертация А.В. Савченкова соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия в пунктах:

- П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе;
- П.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами;
- П.3. Химическая связь и строение неорганических соединений;
- П.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы;
- П.6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные;

П.7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

По материалам диссертации соискателем опубликовано 27 статей в ведущих международных и российских рецензируемых научных журналах, индексируемых в библиографических базах данных Scopus и Web of Science, а также 12 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Публикации и автореферат достаточно полно отражают содержание диссертации.

Заключение. Диссертационная работа Савченкова Антона Владимировича по теме «Новые методы кристаллохимического анализа в рамках стереоатомной модели строения кристаллов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решен ряд актуальных задач современной неорганической химии и кристаллохимии, что имеет большое значение для развития данной области науки и ряда смежных дисциплин. Отдельно стоит отметить, что работа написана подробно и ясным языком, а количество и качество используемых экспериментальных данных позволяют использовать отдельные части работы в качестве учебных материалов для образовательных целей без какой-либо переработки текста, что придает работе дополнительную дидактическую ценность. По объему выполненных исследований, новизне, актуальности и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Савченкова Антона Владимировича полностью соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии (пп. 9–14), установленным в «Положении о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции) и предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а соискатель заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв ведущей организации составлен Илюхиным Андреем Борисовичем, доктором химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия),

ведущим научным сотрудником Лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа, и Якушевым Ильей Аркадьевичем, кандидатом химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия), старшим научным сотрудником, заведующим Лабораторией металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Отзыв о диссертационной работе Савченкова А.В. обсужден и одобрен на межлабораторном коллоквиуме Лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН и Лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН (Протокол № 1 от 06.06.2023).


Илюхин Андрей Борисович
«06» июня 2023 г.


Якушев Илья Аркадьевич
«06» июня 2023 г.

Контактные данные: 119991, Москва, Ленинский просп., д. 31, тел. +7 (495) 775-65-85 доб. 461; +7 (495) 775-65-85 доб. 143, +79779018232 (моб.), e-mail: ilyukhin@gmail.com; ilya.yakushev@igic.ras.ru.

Контактные данные организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский просп., д. 31, тел. +7 (495) 952-07-87, e-mail: info@igic.ras.ru.



Илюхин А.В., Якушев И.А.