

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Федерального государственного
автономного образовательного учреждения
высшего образования «Новосибирский
национальный исследовательский
государственный университет»

акад. РАН, д.ф.-м.н., проф. Федорук М.П.



4 ноября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Пирожкова Павла Александровича «Закономерности строения родственных кристаллических структур на примере соединений иона уранила и конформационных полиморфов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – неорганическая химия

Диссертационная работа П.А. Пирожкова посвящена проблеме поиска закономерностей в строении кристаллических веществ, а также выявлению взаимосвязи между составом, строением и свойствами веществ. Данная проблема является актуальной в связи с необходимостью прогнозирования свойств химических веществ и создания материалов с заданными свойствами. Для поиска закономерностей в строении кристаллических веществ был выбран метод молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле, который позволяет охарактеризовать межмолекулярные контакты в кристаллических структурах. В качестве объектов исследования были выбраны несколько разных классов соединений: комплексные соединения уранила с кротонат- и бутират-ионами, а также конформационные полиморфные модификации органических соединений - 2-(фениламино)никотиновой, (2-(2-метил-3-хлорфенил)амино)никотиновой, N-(2-метил-3-хлорфенил)антрапиловой, 2-(метилфениламино)никотиновой кислот и 5-метил-2-(2-нитрофенил)аминотиофен-3-карбонитрила (ROY). Рассмотрение в данной работе разных классов соединений с единых позиций иллюстрирует универсальность используемого подхода.

В ходе выполнения работы был получен ряд новых результатов. Были синтезированы новые комплексные соединения уранила с кротонат- и бутират-ионами (первая группа объектов). Полученные соединения охарактеризованы методом ИК-

спектроскопии, с помощью рентгеноструктурного анализа расшифрованы их кристаллические структуры, выполнен термический анализ. Для этих новых соединений, а также для ряда конформационных полиморфных модификаций органических соединений (выбранных в качестве второй группы объектов) был проведён кристаллохимический анализ в рамках метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (МПВД). На основании критерия k-Ф подтверждено, что кристаллические структуры исследуемых органических кислот действительно являются конформационными полиморфными модификациями. Возможность количественного описания межмолекулярных контактов с помощью метода МПВД позволила выявить корреляцию окраски полиморфной модификации Y соединения ROY с изменениями в конкретных межатомных взаимодействиях при увеличении давления, что не было обнаружено ранее. Обнаружена взаимосвязь между парциальными вкладами парных межатомных контактов, обеспечивающих π -стэкинг молекул, и температурами полиморфных переходов в кристаллических структурах 2-(фениламино)никотиновой кислоты. Систематизация близких по химическому составу соединений актинилов позволила обнаружить, что совокупная кристаллохимическая роль структурных фрагментов в соединениях с катионами Mg^{2+} и Ca^{2+} привела к формированию двух ранее не описанных мотивов упаковок.

Результаты работы имеют теоретическое и практическое значение. Проведена систематизация родственных кристаллических структур комплексов уранила с монокарбоксилатными лигандами и соединений с большим числом известных полиморфных модификаций, созданы модельные группы объектов, предназначенных для поиска закономерностей их строения и последующего поиска корреляций со свойствами. На основании исключительно геометрических соображений показано, что в кристаллических структурах рассматриваемых конформационных полиморфных модификаций каждая независимая по симметрии молекула обладает уникальным набором невалентных контактов. Получены и опубликованы количественные данные о межатомных контактах в кристаллических структурах конформационных полиморфных модификаций. Эти данные могут использоваться для установления корреляций с проявляемыми физико-химическими свойствами объектов. Кристаллические структуры новых комплексных соединений уранила задепонированы в Кембриджский банк структурных данных CSD.

Вместе с тем, к диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. Из текста диссертации не до конца ясно, почему в качестве объектов исследования выбраны настолько разные классы веществ (комплексы уранила, органические

кислоты, органический амин ROY). Вероятно, причиной данной неясности является неоптимальная компоновка обзора литературы. Автору следовало закончить литобзор постановкой задачи исследования и обоснованием выбора объектов исследования, что как раз должно естественным образом следовать из обзора имеющихся на данный момент сведений в литературе. Вместо этого обзор литературы «обрывается» на примерах анализа межатомных взаимодействий, оставляя осмысление представленной в обзоре информации на совести читателя. О недостаточном оптимальном представлении обзора литературы свидетельствует также обилие в нем абзацев, состоящих из одного предложения, что создает впечатление отрывочности и несвязанности представляемой автором информации.

2. Представляется неудачной формулировка Вывода 1. Автор указывает, что «...среди всех этих кристаллических структур лишь три полиморфа ОР являются упаковочными полиморфами...», в то время как из текста обсуждения результатов следует, что на самом деле речь идет не о трех разных полиморфных модификациях, а об одной (ОР) при разных значениях давления, и фазовых переходов в ней нет. Таким образом, из вывода следует, что в рамках одной и той же фазы (!) при разных значениях давления и отсутствии фазовых переходов, структуры при разных давлениях могут рассматриваться как упаковочные, так и как конформационные полиморфные модификации. Данный вывод представляется противоречивым и нуждается в дополнительном комментарии.
3. Представляется неудачной формулировка Вывода 2. В первой части вывода автор указывает, что по сравнению с температурой давление оказывает более сильное влияние на межатомные контакты, а большую чувствительность к изменению внешних условий проявляют межмолекулярные контакты, а не внутримолекулярные невалентные или валентные контакты. Данная часть вывода является очевидной, так как это было продемонстрировано задолго до работы автора и не является принципиально новым выводом. В то же время, ценность конкретно в работе автора представляет именно вторая часть вывода о разном отклике отдельных межмолекулярных контактов на изменение температуры и давления. Первую же часть вывода, как следующую из диссертационной работы, приводить не следовало.
4. Вызывает вопросы правомерность удаления атомов из позиций, по которым наблюдается разупорядочение в β -кротонате уранила, для анализа межатомных контактов. Как пишет автор, это сделано для того, чтобы «избежать наличия слишком коротких межатомных расстояний», но при этом не указывается, какие расстояния считаются «слишком короткими». Исходя из того, что разупорядочение в

данной структуре наблюдается по позициям, связанным операциями симметрии пространственной группы, то полностью исключить наличие «слишком коротких» расстояний в некоторых областях кристалла нельзя, и представляется целесообразным проведение анализа межатомных контактов для всех возможных комбинаций заселенных позиций. Также представляется целесообразным дополнительная проверка результатов расшифровки кристаллической структуры на предмет корректности определения пространственной группы симметрии кристалла, что позволит исключить завышение симметрии кристалла.

5. В экспериментальной части не приведены химические реакции получения новых веществ, а также не указаны выходы продуктов реакции, что является общепринятым в химии при описании методик синтеза.
6. Представление данных дифференциальной сканирующей калориметрии является недостаточным для их интерпретации, так как на графике (рис. 5) не указано направление экзо/эндо.
7. Геометрические параметры ковалентных и водородных связей приведены без указания ошибок их определения.
8. В формуле (11) пропущена мнимая единица в показателе степени.
9. В тексте диссертации присутствует ряд неудачных выражений и формулировок, например: «кристаллографическая плоскость, от которой детектируется рассеяние», «алгоритм обратного пространства», «расчёты по рентгеноструктурному эксперименту» (судя по контексту, имелась в виду расшифровка и уточнение кристаллических структур, а не расчеты на основе экспериментальных данных) и др.

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и результатов работы. В целом, обоснованность, достоверность и научная новизна сформулированных в диссертации научных положений, выносимых на защиту, и выводов не вызывают сомнений и принципиальных замечаний. Диссертация П.А. Пирожкова на соискание ученой степени кандидата химических наук является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с синтезом новых объектов исследования, поиском закономерностей строения кристаллических структур выбранных объектов исследования и корреляцией структуры с физико-химическими свойствами. Решение данной задачи имеет значение для развития неорганической химии, кристаллографии, кристаллохимии, а также поиска корреляций «структура-свойство». Результаты могут быть использованы в работе научных коллективов ряда научных организаций и университетов: МГУ, СПбГУ, НГУ, ИОНХ РАН, ИНХ СО РАН, НИЦ КИ, ИОФХ им. А.Е. Арбузова и др. Выводы по настоящей

диссертации основаны на достоверных экспериментальных данных и данных кристаллохимического анализа, обобщениях собственного материала и данных, имеющих в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные статьи и тезисы докладов на конференциях отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 4 статьях в рецензируемых изданиях, индексируемых базами данных *Web of Science* и *Scopus*, а также в 14 тезисах докладов на международных и национальных конференциях. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1. – неорганическая химия (пункты 1, 3, 5). Представленная диссертационная работа отвечает требованиям ВАК РФ и Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 16.10.2024) "О порядке присуждения ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Пирожков Павел Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – неорганическая химия.

Настоящий отзыв рассмотрен и обсужден на заседании кафедры химии твердого тела 14.11.2025, протокол № 5.

Отзыв ведущей организации составлен Захаровым Борисом Александровичем, доктором химических наук, доцентом, заведующим кафедрой химии твердого тела Факультета естественных наук НГУ.

Д.х.н., доцент., зав. кафедрой ХТТ ФЕН НГУ



Дата: 14.11.2025

/ Захаров Б.А.

Контактная информация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», 630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2.

Тел.: +7 383 363-40-00, e-mail: rector@nsu.ru, адрес сайта: <https://www.nsu.ru>

Контакты д.х.н., доц. Захарова Б.А.: b.zakharov@g.nsu.ru, тел. +7 383 363-42-72

Подписи Захарова Б.А. заверяю:

Ученый секретарь НГУ, к.х.н.



/ Тарабан Е.А.