

## ОТЗЫВ

официального оппонента О.Ю. Шорец на диссертационную работу Пирожкова Павла Александровича **«Закономерности строения родственных кристаллических структур на примере соединений иона уранила и конформационных полиморфов»**, представленную диссертационному совету 24.2.379.04, на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертационная работа П.А. Пирожкова направлена на синтез, изучение особенностей межатомных контактов в кристаллических структурах комплексных соединений уранила и конформационных полиморфов. Несомненная актуальность представленной диссертационной работы П.А. Пирожкова обусловлена тем, что уран и его соединения играют важнейшую роль в атомной энергетике. Научная новизна исследований и полученных результатов заключается в том, что впервые были синтезированы комплексные соединения иона уранила с кротонат- и бутират-ионами, определены их кристаллические структуры, охарактеризованы ИК-спектры, проведен подробный кристаллохимический анализ, в том числе и с выявлением межмолекулярных взаимодействий. Целью работы являлась разработка подхода для описания межатомных взаимодействий в кристаллических структурах координационных соединений уранила с кротонат- и бутират-ионами. Для решения поставленных в работе задач автор активно применяет кристаллохимический подход, основанный на построении полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД).

Практическая значимость работы Пирожкова П.А. определяется тем, в работе были представлены методики синтеза 5 новых соединений урана (VI) и получены их структурные данные, информация о которых может быть использована в различных курсах по кристаллохимии преподаваемых в высших учебных заведениях. Подтверждением актуальности, достоверности и значимости полученных данных является их публикация в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, включенных в международные базы данных Web of Science и Scopus, доклады на 14 научных конференциях, а также участие автора в гранте финансируемом РНФ.

Диссертационная работа Пирожкова П.А. состоит из введения, 3 глав, выводов, списка использованных источников и приложения. Общий объем

диссертации составляет 138 страниц машинописного текста, включая 17 таблицы, 26 рисунков. Список цитируемой литературы включает 194 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** обоснованы актуальность исследования, автор ставит цели и задачи работы, обсуждает значимость и научную новизну полученных результатов, формулирует защищаемые положения.

**Первая глава**, представляет собой обзор литературы. В ней автор дает подробную информацию о комплексных соединениях урана. На основе сведений, содержащихся в Кембриджском банке структурных данных, автор приводит данные о строении описанных в литературе комплексных соединений иона уранила с карбоксилат-ионами. Особое внимание уделено изложению основ метода пересекающихся сфер, а также методу построения молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле.

**Вторая глава** представляет собой экспериментальную часть, которая состоит из пяти параграфов. Первый посвящён синтезу 5 новых соединений, полученных упариванием водных растворов. Во 2-4 параграфах подробно изложены методы исследования (ИК спектроскопия, термический и рентгеноструктурный анализы), приведены все полученные экспериментальные данные, а также приборы, которые при этом использовались. В пятом параграфе кратко изложено описание теоретического исследования, которое раскрывается в 3 главе.

**Третья глава** посвящена обсуждению результатов. В этой главе автор очень подробно анализирует полученные структурные данные, уделяя внимание особенностям кристаллического строения полученных соединений и роли межмолекулярных взаимодействий.

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

Однако, несмотря на общее положительное впечатление, к работе имеется ряд вопросов:

1. В Приложении на рис. П2 приведены порошковые рентгенограммы  $\beta$ - кротоната и  $\beta$ -бутирата уранила. Из рисунка видно, что для  $\beta$ - кротоната уранила экспериментальная и расчётная рентгенограммы соответствуют друг другу, чего нельзя сказать о  $\beta$ -бутирате уранила. Отчётливо видно, что на рентгенограмме  $\beta$ -бутирата уранила описаны не все пики. Возможно ли такое, что в образце присутствуют примеси?
2. К большому сожалению в работе не приводятся таблиц, содержащих координаты атомов и параметров атомных смещений. Конечно, эту информацию можно взять из Кембриджской базы структурных данных, но хотелось бы видеть эти таблицы в приложении к диссертации.
3. На стр. 58, Рисунке 5 (слева) представлены результаты термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии для  $\beta$ -полиморфов кротоната и бутирата уранила. Также приводится обсуждение возможных потерь масс на каждом этапе. Однако эти данные не подкреплены расчетами для доказательности предположения. Также не приводятся количественные данные, указывающие на то, сколько процентов массы теряется. Для усиления обоснованности интерпретации необходимо рассчитать теоретические потери массы на каждой стадии, основываясь на молярной массе исходного соединения и предполагаемых продуктов разложения, и сопоставить их с экспериментальными данными ТГА, указав процентные значения потерь.
4. Интерпретация данных дифференциальной сканирующей калориметрии (Рисунок 5, справа) требует корректировки. Утверждение о «полном отсутствии тепловых эффектов» ниже температуры разрушения противоречит представленному графику: обе кривые демонстрируют плавное изменение удельного теплового потока в диапазоне  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что может свидетельствовать о наличии слабых фазовых переходов, процессов стеклования или релаксации. Следует провести более детальный анализ формы кривых (например, определить точки перегиба, оценить изменения теплоёмкости) и сопоставить их с данными ТГА и литературными данными для уточнения природы наблюдаемых явлений.
5. В разделе 3.2 (с. 85–86) высказывается гипотеза, что появление межмолекулярных контактов  $N^{\cdots}N$  при давлении способствует изменению окраски полиморфа  $Y\text{ ROY}$ .

Однако ссылка на работу Serezhkin et al. (Acta Cryst. B, 2012, 68, 305–312) в данном контексте некорректна. В указанной публикации показано, что межмолекулярные N $\cdots$ N взаимодействия, напротив, подавляют фотохромизм. Таким образом, наблюдаемый в полиморфе Y пьезохромный переход на фоне появления N $\cdots$ N контактов противоречит приведённой аналогии. Для корректной интерпретации необходимо пересмотреть формулировку или причинно-следственную связь.

Вместе с тем, перечисленные замечания не влияют на общую высокую положительную оценку работы и не снижают ценности основных результатов и положений, защищаемых в диссертации. Изложенный в диссертации материал представляет собой результаты законченного исследования. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Пирожкова П.А. на тему «Закономерности строения родственных кристаллических структур на примере соединений иона уранила и конформационных полиморфов» соответствует всем требованиям и критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в Положении о присуждении ученых степеней (пп. 9-11, 13), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (ред. от 01.10.2018 г.), и ее автор, Пирожков Павел Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Кандидат геолого-минералогических наук,  
старший научный сотрудник лаборатории СХО,

Шорец Ольга Юрьевна

26 ноября 2025 г.

Место работы: 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  
Почтовый адрес: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2  
Тел. (812)328-85-96;  
e-mail: ichs@pnpi.nrcki.ru

Я, Шорец Ольга Юрьевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного Совета, и их дальнейшую обработку

Подпись Шорец О.Ю.  
удостоверяю

Заведующий  
отделом кадров



О.В. Круглова