

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Пирожкова Павла Александровича на тему

**"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 (химические науки)

Диссертационная работа Пирожкова П.А. посвящена экспериментальным исследованиям в области синтеза новых координационных соединений иона уранила и теоретическим исследованиям в области изучения невалентных взаимодействий в кристаллах на примере конформационных полиморфов ряда органических соединений.

Работа состоит из введения, трех глав («Обзор литературы», «Экспериментальная часть», «Обсуждение результатов»), выводов, списка использованных источников, который включает 194 наименования, и приложения.

Во Введении обозначена проблема, которой посвящено данное исследование, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, обсуждены ее актуальность, теоретическая и практическая значимость, научная новизна.

В главе «Обзор литературы» диссертантом дан достаточно информативный материал как по координационной химии урана и ее состоянию на текущий момент, т.е. по уже изученным аналогичным координационным соединениям, так и по наиболее известным и широко применимым методам анализа межатомных взаимодействий в структурах кристаллов, к которым относятся квантовая теория атомов в молекулах, метод поверхностей Хиршфельда и стереоатомная модель. Также приводятся сведения о конформационных полиморфах органических соединений, у которых изучено методами рентгеновской дифракции большое количество модификаций, что и побудило интерес диссертанта к данным объектам. Приводятся некоторые примеры анализа межатомных взаимодействий соединений разных классов, когда применение стереоатомной модели строения

Входящий № 206-10956
Дата 08 ДЕК 2025
Самарский университет

кристаллов позволило получить новые данные, недоступные другим методам и подходам.

В главе «Экспериментальная часть» приведена информация по проведенному синтезу новых кротонат- и бутиратсодержащих комплексов иона уранила. Приводятся условия проведения дифракционных исследований, инфракрасной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа, а также соответствующие таблицы и графики с результатами проведенных экспериментов. Кроме того, последний параграф в этой главе посвящен краткому описанию теоретических подходов и методов, использованных диссертантом в данной работе.

Наиболее объемной в диссертационной работе является следующая глава «Обсуждение результатов». Ее можно разделить на 2 части: первые два параграфа посвящены результатам исследования конформационных полиморфов, вторые два параграфа посвящены описанию комплексных соединений иона уранила. Остановимся далее подробнее на этих результатах.

В плане конформационного полиморфизма были изучены соединения, имеющие близкое флуфенамовой кислоте молекулярное строение: 2-(фениламино)никотиновая, (2-(2-метил-3-хлорфенил)амино)никотиновая, N-(2-метил-3-хлорфенил)антраниловая и 2-(метилфениламино)никотиновая кислоты. Они были отобраны потому, что кристаллизуются в четырех или более полиморфных структурах. Для всех независимых молекул в данных соединениях были определены характеристики всех межатомных взаимодействий, которые подверглись дальнейшему анализу, что является наиболее интересной частью. Так, была обнаружена взаимосвязь между парциальными вкладами парных межатомных контактов, обеспечивающих π -стэкинг молекул, и температурами полиморфных переходов в кристаллических структурах 2-(фениламино)никотиновой кислоты. Этот результат отлично подчеркивает взаимосвязь микроструктурных параметров с результирующим макросвойством кристалла, что очень ценно для химических наук, таких как материаловедение, кристаллохимия, химия твердого тела.

Другим безусловно интересным и заставляющим задуматься результатом является анализ изменения межатомных взаимодействий при изменении внешних

условий – температуры и давления. Здесь, с одной стороны, конечно, результаты получены за счет уникальности самого объекта, для которого в прецизионном качестве изучены кристаллические структуры большого количества модификаций в широких диапазонах температур и давления, что не является достижением диссертанта. С другой стороны, диссертантом был обнаружен этот уникальный объект, и еще и изучен методом, который позволил выявить интересные закономерности и особенности. В частности, им было продемонстрировано, что по сравнению с температурой давление оказывает более сильное влияние на межатомные контакты. Количественно было показано, что большую чувствительность к изменению внешних условий проявляют межмолекулярные контакты, а не внутримолекулярные невалентные или валентные контакты. Кроме того, было найдено, что отдельные единичные контакты по-разному откликаются на изменение давления и температуры: характеристики полиэдров Вороного-Дирихле соответствующих контактов могут увеличиваться, уменьшаться или же демонстрировать постоянство. Эти результаты воистину являются уникальными, так как ранее не было ни объектов, позволяющих провести такую оценку, ни методов, позволяющих обрабатывать такие массивы данных.

В плане исследования новых координационных соединений иона уранила диссертантом также получены принципиально новые результаты. В частности, это подтверждается пополнением Кембриджского банка структурных данных пятью новыми записями, соавтором которых является диссертант. Новые соединения изучены разными современными физико-химическими методами, в связи с чем достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. В некоторых случаях, требующих проверки гипотез, применялись дополнительные методы исследований, в частности, дифференциально сканирующая калориметрия для определения наличия фазовых переходов при изменении температуры.

Особо хочу отметить, что в рамках традиций научной школы, к которой относится диссертант, новые структуры не просто описаны единично, а изучены в контексте ранее полученных аналогичных структурных данных, что, безусловно, приводит к накоплению имеющихся данных о взаимосвязях между составом, строением и свойствами веществ. В частности, систематизация известных к

настоящему моменту близких по химическому составу соединений актинилов позволила обнаружить, что совокупная кристаллохимическая роль структурных фрагментов в соединениях уранила с катионами Mg и Ca привела к формированию двух ранее не описанных мотивов упаковок.

В связи со всем вышесказанным отмечу, что *актуальность* диссертационного исследования определяется тем, что объем структурной информации стремительно накапливается и уже надежно перевалил за 1 миллион изученных структур, а всеобщего консенсуса по поводу методов описания кристаллических структур, а более конкретно – межатомных взаимодействий в них – пока не имеется. При этом все описанные в данной работе случаи изучения межатомных взаимодействий были опубликованы автором впервые, что однозначно характеризует *научную новизну* данной работы. *Прикладная значимость* диссертационной работы заключается в получении новых координационных соединений уранила, которые расширяют наше знание химии урана и могут оказаться ценными в переработке урансодержащих руд.

Диссертационная работа Пирожкова П.А. написана грамотно, хорошо отредактирована и отформатирована, содержит наглядные графические иллюстрации. Материал изложен логично и последовательно.

В порядке дискуссий к диссертационной работе есть несколько вопросов и уточнений:

1. Не совсем точным представляется название диссертации, т.к. из него не следует, что конформационные полиморфы рассматриваются у соединений другого класса, не относящихся к комплексам уранила.

2. С учетом сильной разупорядоченности структур кротоната и бутирата уранила, какие есть экспериментальные подтверждения того, что существуют и получены именно разные модификации (альфа и бета) этих соединений? Известны ли методики синтеза, позволяющие надежно получать конкретные модификации данных соединений?

3. При анализе межатомных взаимодействий по ходу работы достаточно часто приводятся величины, имеющие очень низкие значения для определенных контактов, в частности, в сравнении с таковыми для других контактов (например, рис. 9г, 15, 16). В особенности это касается контактов, N...N на рис. 17, для

которых в тексте работы отмечен «стабильный рост парциального вклада при повышении давления», однако из рис. видно увеличение площади данного контакта в пределах 0.1 \AA^2 . Насколько правомерно оперирование такими данными и, в частности, формулирование предположений о влиянии настолько малых изменений характеристик межатомных взаимодействий на цвет кристаллов?

Отмеченные в отзыве вопросы и незначительные замечания не изменяют весьма положительную оценку рецензируемой работы, они носят в основном рекомендательный характер. Содержание диссертационной работы полностью отражено в автореферате и соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки). Основные результаты работы изложены в 4 статьях в журналах, индексируемых в базах данных WoS и Scopus. Результаты работы докладывались на 8 научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Личный вклад соискателя в диссертационную работу заключался в разработке методик синтеза и получении новых комплексных соединений уранил-иона, их исследовании методом инфракрасной спектроскопии, а также участии в расшифровке результатов рентгеноструктурного эксперимента. Соискателем был проведен кристаллохимический анализ нескольких семейств конформационных полиморфов и полученных в рамках настоящей работы соединений. Соискатель принимал участие в подготовке публикаций с результатами исследований, выступал с устными и стендовыми докладами на всероссийских и международных конференциях.

Диссертационная работа Пирожкова П.А. «Закономерности строения родственных кристаллических структур на примере соединений иона уранила и конформационных полиморфов» – законченная научно-квалификационная работа, имеет очевидную научную новизну и практическую значимость. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки) в части пунктов «1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», «3. Химическая связь и строение неорганических соединений» и «5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» и отвечает требованиям «Положения о

присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 № 842 в действующей редакции. Автор диссертации Пирожков П.А. показал себя высококвалифицированным специалистом и несомненно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент
заведующий кафедрой неорганической химии
ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Буланов Евгений Николаевич

bulanoven@chem.unn.ru

+79030608736

Нижний Новгород, 603022, пр. Гагарина, 23, корпус 5, к. 216.

Наименование организации: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,

Адрес: г. Нижний Новгород, 603022, пр. Гагарина, 23, корпус 5.

Телефон: +7 (831) 462-30-03.

E-mail: unn@unn.ru.

Сайт: <http://www.unn.ru/>

27.11.2025 года

Подпись Буланова Е.Н. заверяю

Ученый секретарь ученого совета

ННГУ им. Н.И. Лобачевского



 Баранова Н.В.