

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.379.04, СОЗДАННОГО НА
БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 22 декабря 2025 г. № 6

О присуждении Пирожкову Павлу Александровичу, гражданство российское, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Закономерности строения родственных кристаллических структур на примере соединений иона уранила и конформационных полиморфов» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки) принята к защите 17 октября 2025 года (протокол заседания № 5) диссертационным советом 24.2.379.04, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» Министерства науки и высшего образования РФ, 443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34, утвержден приказом Министерства науки и высшего образования РФ № 857/нк 24 сентября 2019 года.

Соискатель Пирожков Павел Александрович, 1998 года рождения, в 2021 году освоил программу специалитета по специальности «Фундаментальная и прикладная химия» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», в 2025 году освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, работает в должности лаборанта кафедры неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика

С.П. Королева» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Савченков Антон Владимирович, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», кафедра неорганической химии, профессор.

Официальные оппоненты:

Буланов Евгений Николаевич, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», кафедра неорганической химии, заведующий кафедрой;

Шорец Ольга Юрьевна, кандидат геолого-минералогических наук, 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, лаборатория структурной химии оксидов, старший научный сотрудник – дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск, в своем положительном отзыве, подписанном Захаровым Борисом Александровичем, доктором химических наук, доцентом, кафедра химии твердого тела, заведующим кафедрой указала, что диссертация «Закономерности строения родственных кристаллических структур на примере соединений иона уранила и конформационных полиморфов», 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. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1. – неорганическая химия (пункты 1, 3, 5) и 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 её автор, Пирожков Павел Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. неорганическая химия.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 18 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы.

Публикации в полной мере раскрывают проблемное содержание исследования, содержат основные концептуальные выводы диссертации, посвящены синтезу, изучению строения и некоторых свойств новых комплексов уранила, а также исследованию особенностей кристаллических структур некоторых конформационных полиморфов.

Общий объем публикаций соискателя составляет 1,26 печатных листа (авторский текст).

В диссертации отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора и (или) источник заимствования, отсутствует использование результатов научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, без ссылок на соавторов.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значимые работы по теме диссертации в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук:

1. Savchenkov A.V., Pirozhkov P.A., Vologzhanina A.V., Zubavichus Y.V., Dorovatovskii P.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Uranyl Coordination Compounds with Alkaline Earth Metals and Crotonate Ligands (*Координационные соединения уранила с щелочноземельными металлами и кротонатными лигандами*) // ChemistrySelect. 2019. V. 4, № 29. P. 8416–8423. 0.50/0.07 п.л.

2. Pirozhkov P.A., Uhanov A.S., Savchenkov A.V. Application of the method for visualization of noncovalent interactions in conformational polymorphs of four organic acids (*Применение метода для визуализации нековалентных взаимодействий в конформационных полиморфах четырех органических кислот*) // Acta Cryst. B. 2023. V. 79, № 3. P. 233–244. 0.75/0.25 п.л.

3. Pirozhkov P.A., Vologzhanina A.V., Savchenkov A.V. New Polymorphic Structures of Uranyl Butyrate and Crotonate (*Новые полиморфные структуры бутирата и кротоната уранила*) // ChemistrySelect. 2024. V. 9, № 18. P. e202401019. 0.69/0.23 п.л.

4. Serezhkin V.N., Pirozhkov P.A., Savchenkov A.V. Quantification and Visualization of the Effect of Pressure and Temperature on Atomic Interactions in Crystal Structures with the Method of Molecular Voronoi–Dirichlet Polyhedra on the Example of ROY Polymorphs (*Количественная оценка и визуализация влияния давления и температуры на атомные взаимодействия в кристаллических структурах методом молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле на примере полиморфов ROY*) // Cryst. Growth Des. 2024. V. 24, № 5. P. 1941–1951. 0.69/0.23 п.л.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

Ведущей организации – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск. В отзыве содержатся следующие замечания: «Неясно, почему в качестве объектов выбраны настолько разные вещества. Причиной данной неясности является неоптимальная компоновка обзора литературы, который следовало закончить постановкой задачи и обоснованием выбора объектов. Вместо этого обзор литературы «обрывается» на примерах анализа межатомных взаимодействий. О недостаточно оптимальном представлении обзора литературы свидетельствует обилие в нём абзацев из одного предложения»; «Представляется неудачной формулировка вывода 1. Указано, что «...среди всех этих кристаллических структур лишь три полиморфа ОР являются упаковочными полиморфами...», хотя из обсуждения результатов следует, что речь идет не о трех разных полиморфах, а об одном при разных давлениях. Таким образом, из вывода следует, что в рамках одной и той же фазы при разных давлениях структуры могут рассматриваться как упаковочные и как конформационные полиморфы»; «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 проявляют межмолекулярные контакты, а не внутримолекулярные невалентные или валентные контакты. Данная часть вывода является очевидной, так как это было продемонстрировано задолго до работы автора»; «Вызывает вопросы правомерность удаления разупорядоченных атомов в β -критонате уранила. Как пишет автор, это сделано для того, чтобы «избежать наличия слишком коротких межатомных расстояний», но при этом не указывается, какие расстояния считаются «слишком короткими». Представляется целесообразным проверить результаты расшифровки кристаллической структуры и проведение анализа для всех возможных комбинаций, поскольку разупорядочение в данной структуре наблюдается по позициям, связанным операциями симметрии»; «В экспериментальной части не приведены реакции получения новых веществ и выходы продуктов реакции»; «Представление данных дифференциальной сканирующей калориметрии является недостаточным для их интерпретации»; «Геометрические параметры ковалентных и водородных связей приведены без указания ошибок»; «В формуле (11) пропущена мнимая единица»; «В тексте диссертации присутствует ряд неудачных выражений и формулировок, например: «кристаллографическая плоскость, от которой детектируется рассеяние», «алгоритм обратного пространства», «расчёты по рентгеноструктурному эксперименту» и др.».

Официального оппонента, доктора химических наук, доцента Буланова Евгения Николаевича. В отзыве содержатся следующие замечания: «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»; «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?»; «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?».

Официального оппонента, кандидата геолого-минералогических наук, Шорец Ольги Юрьевны. В отзыве содержатся следующие замечания: «Из приведённых в Приложении на рис. П2 порошковых рентгенограмм видно, что для β -кротоната уранила экспериментальная и расчётная рентгенограммы соответствуют друг другу, чего нельзя сказать о β -бутирате уранила, поскольку для него описаны не все пики. Возможно ли присутствие примесей?»; «Хотелось бы видеть в работе таблицы с координатами атомов и параметрами атомных смещений»; «Обсуждение потерь масс по результатам термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии для β -полиморфов кротоната и бутирата уранила не подкреплено расчётами и данными о процентах потери массы»; «Интерпретация данных дифференциальной сканирующей калориметрии требует корректировки. Утверждение о «полном отсутствии тепловых эффектов» ниже температуры разрушения противоречит графику: обе кривые демонстрируют плавное изменение удельного теплового потока, что может свидетельствовать о наличии слабых фазовых переходов, процессов стеклования или релаксации. Следует провести более детальный анализ формы кривых»; «В разделе 3.2 высказывается гипотеза, что появление межмолекулярных контактов N...N при давлении способствует изменению окраски полиморфа Y ROY. Однако ссылка на работу Сережкина В.Н. в данном контексте некорректна, поскольку в ней показано, что межмолекулярные N...N взаимодействия, напротив, подавляют фотохромизм».

На автореферат диссертации поступили следующие отзывы.

Кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории

дифракционных методов исследований Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» Файзуллина Роберта Рустемовича. В отзыве содержится следующее замечание: «возможно слишком узко сформулированная цель работы».

Доктора химических наук, ведущего научного сотрудника акционерного общества «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина» Сидоренко Георгия Васильевича. В отзыве содержатся следующие замечания: «Не указано, проводился термический анализ на воздухе или в инертной атмосфере. В связи с этим желательно прокомментировать существенное различие в относительной массе остатка (рис. 2) в случае бутирата и кротоната уранила, которые по содержанию урана практически не различаются»; «Вызывает терминологические вопросы фраза на с. 10: «В соответствии с этим критерием, конформационными полиморфами можно считать кристаллические структуры химически идентичных молекул с неодинаковым числом граней МПВД как минимум одного типа (Н/Н, Н/С, Н/Н или других) внутримолекулярных невалентных контактов». Молекулярные ПВД (МПВД) являются объединением ПВД атомов, входящих в состав молекулы, и их грани по определению могут отвечать только межмолекулярным контактам. Элементы, отвечающие внутримолекулярным контактам, находятся «в глубине» МПВД, а не на его поверхности».

Доктора химических наук, главного научного сотрудника, и.о. заведующего лабораторией арктической минералогии и материаловедения Центра наноматериаловедения федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН» Аксенова Сергея Михайловича и кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории арктической минералогии и материаловедения, Центра наноматериаловедения, федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН» Гришаева Василия Юрьевича. В отзыве содержатся следующие замечания: «В главе 2 на стр. 16 автор пишет: «Инфракрасная спектроскопия β -полиморфов кротоната и бутирата уранила была проведена на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801, а производных иона уранила с катионами Mg, Ca и Sr – на спектрометре PerkinElmer Spectrum 100 FTIR путем прессования в таблетки с KBr». Может ли автор прокомментировать причины выбора разного аппаратного обеспечения для исследования образцов?»; «На рис. 1 на стр. 9 представлены асимметричные части ячеек исследованных соединений. Ссылки на рисунок с описанием приведены в тексте. Может ли автор объяснить, почему были выбраны именно асимметричные части структуры и какую информацию несет данное изображение? Для демонстрации кристаллохимического окружения обычно используют полиэдрическое представление и/или полное кристаллохимическое

окружение при необходимости анализа длин связей»; «В таблице 2 на стр. 17 представлены характеристики щелочноземельных металлов и их полиэдров...». Приведены величины D_A и G_3 , но не приведены расшифровки данных буквенных обозначений. Что они означают?».

Доктора химических наук, главного научного сотрудника лаборатории структурной химии оксидов, филиала 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» Бубновой Риммы Сергеевны и кандидата геолого-минералогических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории структурной химии оксидов, филиала 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» Шаблинского Андрея Павловича. В отзыве содержатся следующие замечания: «Неясно, как проводились синхротронные исследования? В экспериментальном разделе автореферата об этом не упоминается, хотя за проведения синхротронных исследований выражена благодарность. Также неясно, как были получены данные по изменению МПВД под давлением. Проводилась ли полная расшифровка и уточнение кристаллических структур под давлением?».

Доктора химических наук, профессора кафедры инженерии материалов, «Передовая инженерная школа СВЧ-электроники», ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА) Кузьмичевой Галины Михайловны. В отзыве содержатся следующие замечания: «Чем по мнению диссертанта отличаются понятия «изоструктурные» и «изотипные» соединения?»; «Цитата: «Это обуславливает необходимость дальнейшего развития указанных методов и создания новых для поиска взаимосвязей микроскопических характеристик кристаллических веществ и проявляемых ими макросвойств». О каких «микроскопических характеристиках» идет речь в диссертации? Что такое «макросвойства» кристаллических веществ? По аналогии должны быть и «микросвойства»?»; «Замечание: Предмет всегда находится “внутри” объекта, как частное по отношению к общему, а не наоборот»; «Замечание: В цели работы не должно быть слова «изучение», которое предполагает действие, а не результат».

Все отзывы положительные и содержат высокую оценку результатов диссертационного исследования. Во всех отзывах указывается, что диссертационное исследование отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней, что автором решены научные задачи по синтезу и изучению новых координационных соединений урана(VI), имеющих значение для развития неорганической химии, а также по изучению особенностей строения нескольких

семейств конформационных полиморфов, являющихся важными объектами для фармацевтической промышленности.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью, широко известными достижениями в научных исследованиях со схожей тематикой, наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации современных публикаций в рецензируемых журналах.

Выбор Буланова Е.Н. в качестве официального оппонента по диссертации обосновывается тем, что он является специалистом в области неорганической химии, кристаллохимии неорганических соединений.

Выбор Шорец О.Ю. в качестве официального оппонента по диссертации обосновывается тем, что она является специалистом в области исследования структур и свойств минералов и неорганических соединений.

Выбор ведущей организации обосновывается достижениями ее специалистов в области неорганической кристаллохимии, изучении структур и свойств твердых тел.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методики синтеза новых комплексных соединений уранила, **предложена** взаимосвязь между внешними условиями, особенностями межатомных взаимодействий и окраской кристаллов соединения ROY ;

доказано на основании критерия k -Ф, что исследуемые органические кислоты являются конформационными полиморфами;

введен метод визуализации изменения невалентных контактов, позволяющий графически анализировать изменение любых невалентных контактов или их комбинаций при изменении внешних условий.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано на примере комплексных соединений уранила, что систематизация известных к моменту исследования близких по химическому составу соединений позволяет выявлять новые мотивы упаковок;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы современные методы кристаллохимического анализа, опирающиеся на методы пересекающихся сфер и полиэдры Вороного-Дирихле;

изложены все типы межатомных взаимодействий, реализующихся в структурах конформационных полиморфов;

раскрыты причины различных температур полиморфных переходов в кристаллических структурах 2-(фениламино)никотиновой кислоты, которые заключаются в различном парциальном вкладе межатомных контактов, обеспечивающих π -стэкинг молекул;

изучено строение трёх комплексов уранила с кротонат-ионами и внешнесферными катионами щелочноземельных металлов, один из которых, а именно Sr-содержащий аналог, является изотипным ранее синтезированному Ва-содержащему соединению;

проведена модернизация представлений о кристаллоструктурной роли внешнесферных катионов металлов в кристаллических структурах карбоксилатоуранилатов;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены способы выявления ведущего типа полиморфизма: упаковочный или конформационный;

определено на примере комплексных соединений уранила и конформационных полиморфов, что разбиение кристаллического пространства полиэдрами Вороного-Дирихле позволяет выявить параметры структуры, которые коррелируют с физико-химическими свойствами кристаллов;

создана база данных, необходимая для выявления новых мотивов упаковок среди соединений ионов актинила (UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+}) с остатком одноосновной карбоновой кислоты и неорганическими внешнесферными катионами либо без таковых;

представлены фундаментальные структурные, ИК спектроскопические, термические и кристаллохимические характеристики для 5 новых синтезированных соединений уранила, рентгеноструктурная информация зарегистрирована в международном Кембриджском банке структурных данных и может быть использована для анализа взаимосвязи «состав - структура - свойства».

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

для экспериментальных работ результаты получены с использованием сертифицированного оборудования,

теория построена на достоверных, проверяемых данных и согласуется с ранее опубликованными в литературе результатами по теме диссертации,

идея базируется на анализе всех межмолекулярных контактов, что необходимо для выявления роли каждого типа взаимодействия,

использована рентгеноструктурная информация, зарегистрированная в международных банках структурных данных,

установлено хорошее согласие данных, полученных различными методами,

использованы современные, надежные методы физико-химического (дифференциальный термический, термогравиметрический, рентгеноструктурный анализ и ИК спектроскопия) и кристаллохимического анализа для изучения строения впервые синтезированных соединений.

Личный вклад соискателя заключается 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 проведён 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.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи (проблемы) и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием обоснованного и целенаправленного плана исследований, формулировкой цели работы и выводов на основании полученных данных.

Полученные фундаментальные структурные, ИК спектроскопические, термические и кристаллохимические характеристики новых комплексов уранила, могут быть включены в специализированные справочники, атласы, базы данных и использоваться в учебном процессе при преподавании курсов «Неорганическая химия», «Кристаллохимия», «Основы радиохимии» в высших учебных заведениях: Самарском университете, МГУ, СПбГУ, ННГУ, НГУ; в научно-исследовательских учреждениях, занимающихся изучением химии актинидов и разработкой ядерно-химических технологий: ИФХЭ РАН, ИОНХ РАН, ГНЦ РФ НИИАР, НИИ химии ННГУ, ФГУП НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» и ряде других исследовательских и высших учебных заведениях химического профиля. Рентгеноструктурная информация для полученных соединений может быть использована учеными – химиками для анализа взаимосвязи «состав – структура – свойства».

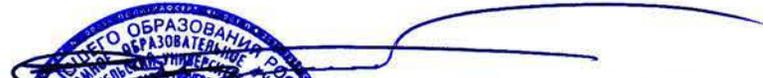
Диссертация Пирожкова Павла Александровича соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия (пункты 1, 3, 5) и отвечает требованиям, предъявляемым «Положением о присуждении ученых степеней» (п. 9, 10, 11, 13, 14) к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

В ходе защиты диссертации членами диссертационного совета не были высказаны критические замечания

На заседании 22 декабря 2025 года диссертационный совет принял решение присудить Пирожкову Павлу Александровичу ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи по синтезу и изучению строения новых комплексных соединений уранила, а также исследованию межатомных взаимодействий в структурах нескольких семейств конформационных полиморфов, что имеет важное значение для развития неорганической химии и кристаллохимии.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав диссертационного совета, проголосовал: за – 14, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель
диссертационного совета


Пушкин Денис Валериевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

Савченков Антон Владимирович

22.12.2025

