

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Назарчука Евгения Васильевича на тему:
«Кристаллохимия хроматов, молибдатов уранила и родственных им соединений»,
представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по
специальности 25.00.05 – Минералогия, кристаллография

Диссертационная работа Назарчука Е.В. посвящена изучению особенностей кристаллического строения, кристаллообразования и генетических связей в структурах соединений уранила с рядом тетраэдрических оксоанионов и другими схожими по координации и структурной роли сложными анионами. Данная тематика обладает непреходящей актуальностью по крайней мере более 60 лет вследствие важности соединений урана для промышленности. Важна она и для минералогии, так как уран образует почти 300 различных минералов; богатые месторождения урана находятся и в Российской Федерации. Особенно обширно разнообразие именно минералов шестивалентного урана, основную часть которых составляют соединения уранила. Многочисленные работы по получению синтетических аналогов минералов уранила, соединений схожего строения, но содержащих другие оксоанионы или органические лиганды, привели к формированию большого объема кристаллохимической информации по данному классу соединений. Обобщение этой информации, поиск структурных взаимосвязей между различными соединениями, выяснение особенностей их образования и, наконец, получение новых соединений уранила, безусловно, имеют большое значение, в связи с чем работы в данной области можно только приветствовать.

Рассматриваемая диссертационная работа построена не по традиционной схеме «обзор литературы – экспериментальная часть – обсуждение», а состоит из шести глав, посвященных строению различных классов соединений уранила, а также главы, в которой рассмотрены особенности строения и фазовых превращений соединений уранила при высокой температуре. В каждой главе рассмотрено современное состояние данного раздела кристаллохимии уранила, особенности синтеза новых соединений, проведенного диссертантом, и детально проанализировано их кристаллическое строение. Такая организация материала имеет свои достоинства – в каждой главе полностью рассмотрена одна из частей работы, что облегчает ее восприятие. Недостатком является то, что не всегда хорошо видно, что именно сделано автором, а что было сделано до него.

Основным результатом работы можно считать синтез и структурное исследование большого числа новых неорганических соединений уранила – всего получены и охарактеризованы 82 индивидуальные фазы. Следует отметить, что во всех случаях вещества можно считать неорганическими соединениями уранила, хотя в ряде случаев в них также присутствуют органические молекулы и ионы, так как комплексные уранил-содержащие группировки органической компоненты не содержат. Это также усиливает

работу, так как, во-первых, большинство известных комплексов уранила включают органические лиганды, а во-вторых, однородность химического состава комплексных группировок позволяет корректно проводить сравнение их структур и поиск соответствующих корреляций.

Именно детальный сравнительный кристаллохимический анализ всего массива кристаллоструктурной информации по рассматриваемым классам соединений является «визитной карточкой» данной работы и определяет ее научную ценность. Автор широко использовал приемы топологического анализа атомных сеток, охарактеризовал топологические типы синтезированных соединений и проклассифицировал их на этой основе. Используя модульный подход, автор выделил основные структурные элементы в уранил-содержащих группировках и установил генетические взаимосвязи между ними. В ряде случаев дано обсуждение возможных химических факторов, влияющих на образование группировок и лигандов (в частности, хромат-ионов) различной топологии. Построенные схемы модульной топологической сборки структурных группировок расширяют понимание структурообразования и генезиса рассматриваемых веществ и могут помочь при изучении минералообразования уранильных соединений.

Высокотемпературная кристаллохимия является особенно важной для понимания минералообразования, поэтому данная часть диссертационной работы представляет особый интерес. Автор изучил особенности термического полиморфизма хроматов и молибдатов уранила; впервые экспериментально подтвердил и исследовал фазовые переходы в цезий-содержащих комплексах, доказано различное протекание высокотемпературных превращений для хромата и молибдата, показаны пути топологических трансформаций кристаллических каркасов для молибдата.

Интересным является раздел диссертации, посвященный исследованию соединений уранила с краун-эфирами. Показано, что ионы уранила не координируются молекулами краун-эфира, однако эти молекулы стабилизируют упаковки новых молекулярных уранил-содержащих комплексов необычного состава и топологии.

Наконец, важным достижением диссертанта следует считать получение нанотрубок на основе комплекса сульфата уранила, построенных исключительно из ионов уранила и сульфат-ионов в соотношении 3:5, а также полусферических комплексов сложных хроматов уранила. Данный результат показывает, что в комплексах уранила могут реализовываться наноструктуры различной формы и топологии. Оригинальной является интерпретация образования нанотрубок сворачиванием соответствующих фрагментов слоистых группировок. Автором также синтезирован ряд микропористых соединений уранила и показано, что металл-неорганические каркасы могут служить альтернативой популярным в настоящее время металл-органическим каркасам.

В целом полученные результаты вносят существенный вклад в кристаллохимию соединений уранила, расширяют представления о возможностях получения новых неорганических соединений урана и понимания процессов минералообразования в месторождениях урана.

Высокий уровень полученных результатов и оригинальность их представления и обсуждения не освобождают диссертацию от определенных недостатков, а богатство представленного материала порождает и определенные вопросы.

Основное замечание касается использованных методик топологического анализа. Автор использует достаточно традиционное для современной кристаллохимии описание топологических мотивов в виде графических схем, изображающих способ соединения структурных группировок. Это рассмотрение можно считать оправданным в рамках обсуждаемого материала, однако оно затрудняет его практическое использование сторонними пользователями. Ситуация осложняется тем, что автор использует собственные обозначения для топологических типов. Каким образом, исследователь, синтезировавший новый комплекс уранила, сможет определить, относится ли этот комплекс, например, к топологическому типу L_1 ? Для этого исследователю необходимо будет обратиться к соответствующему рисунку из диссертации и визуально сравнить его со своей структурой. В случае сложных топологий такое сравнение может оказаться весьма затруднительным. Вместе с тем существуют доступные программные средства и базы топологических типов, которые позволяют проводить такое сравнение в автоматическом режиме, не требующем визуального анализа. Скорее всего, все или, по крайней мере, большинство слоистых топологических мотивов, описанных автором, уже содержатся в базах данных и имеют принятые наименования. Автору следовало бы использовать этот инструментарий, что существенно бы усилило работу и сделало бы полученные результаты более доступными.

Еще одно важное замечание касается степени обобщения полученных результатов. Как уже было отмечено, автор разбил весь материал на относительно независимые разделы, однако хотелось бы видеть заключительный обобщающий раздел, в котором рассмотрены структурные взаимосвязи между различными классами синтезированных соединений. Можно ли проследить такие взаимосвязи на основе модульного подхода и найти структурные группировки, обладающие высокой степенью универсальности, реализующиеся в различных классах? Даже в случае отрицательного ответа этот вопрос следовало бы обсудить.

Другие замечания носят более частный характер. Так как в диссертации примененные методы анализа описаны очень кратко, возникают вопросы по некоторым используемым параметрам. В частности, как рассчитывается параметр LD и что означает термин «близкая топология» (стр. 45)? Некоторые утверждения являются спорными. Так, на стр.

119 утверждается: «Большинство структур с катионом UO_2^{2+} centrosymmetricны, из-за симметричной природы катиона уранила.» Как часто центр инверсии находится в атоме урана? В частности, этого не должно быть ни в одной из структур диссертанта ввиду $KЧ=5$ уранила. На стр. 129 указано: «Дальнейшее испарение кристаллизационного раствора не приводит к растворению PuU_2S_3 , а лишь полностью высушивает экспериментальную среду» - каким образом испарение растворителя может приводить к растворению уже выпавшей в осадок фазы? На стр. 81 обсуждается бидентатная координация хромат-ионов – имеется в виду бидентатно-циклическая или бидентатно-мостиковая? На рис. 4.18 видны оба типа координации. Наконец, представляется неудачным введенный термин «органонеорганический композит» - все-таки термин «композит» используется для характеристики материалов и подразумевает композицию нескольких фаз.

Однако сделанные замечания не умаляют отмеченной научной значимости работы, которая широко освещена в публикациях автора, в том числе в международных журналах высокого уровня, а также представлена на многочисленных научных конференциях различного ранга.

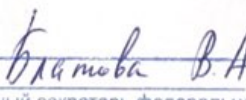
Диссертация Назарчука Евгения Васильевича на тему: «**Кристаллохимия хроматов, молибдатов уранила и родственных им соединений**» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Назарчук Евгений Васильевич заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – Минералогия, кристаллография. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета
доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой «Общая и неорганическая химия»
ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет»

Блатов В.А.

15 сентября 2021 г.



Ю.А. Малиновская
здесь  заверяю
Учёный секретарь федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Самарский государственный
технический университет»
Ю.А. Малиновская