

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации **Аксенова Сергея Михайловича** "**Модулярность и топология минералов и неорганических соединений со смешанными анионами**", представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия по химическим наукам в виде научного доклада

Диссертационная работа Аксенова С. М. выполнена в рамках нового и перспективного междисциплинарного направления химии – модулярного и топологического анализа сложных неорганических структур. Актуальность работы определяется тем, что такие исследования важны не только для выявления фундаментальных взаимосвязей между составом, структурами и потенциально прикладными свойствами, но и для проведения дизайна и последующего направленного синтеза новых представителей перспективных семейств. Следует отметить, что до настоящего времени дизайн веществ с заданными свойствами для сложных структур представляет собой весьма нетривиальную задачу, решение которой не является рутинной процедурой и требует грамотных подходов с привлечением инструментов физической, неорганической и структурной химии (или кристаллохимии).

Сложность дизайна неорганических структур вызвало в последние десятилетия развитие подходов к новым методам анализа структурных данных. Во-первых, существенную роль стал играть топологический анализ, позволяющий систематизировать структуры на основе полного разбиения пространства на полиэдры Вороного-Дирихле с последующим соотношением полиэдров с особенностями кристаллохимии тех или иных химических элементов (катионов, анионов). Во-вторых, прогрессирует модулярный подход, в основе которого лежит систематизация сложных структур, состоящих из типичных полиэдров, где выделяются повторяющиеся от структуры к структуре крупные структурные фрагменты (иногда называемые вторичными структурными блоками), которые сохраняют устойчивость при переходе от

одного структурного типа к другому и могут быть проанализированы с целью использования в качестве «исходников» для дизайна новых структур. Более того, анализ типичных свойств, за которые отвечают выделенные модули, может привести к разработке методов дизайна структур с заданными функциональными свойствами. Следовательно, совмещение модулярного и топологического подходов обосновывают новизну работы Аксенова С.М. К новизне относится также и распространение одного и того же подхода на неорганические соединения и природные минералы, что важно в свете развивающихся исследований по созданию новых неорганических материалов на основе синтетических аналогов природных объектов.

Определяющим вкладом автора в работу является очень большой объем структурных исследований – более 150 соединений. Результаты проведенных на высоком уровне структурных исследований позволили получить существенно более полную картину особенностей строения для многих рассматриваемых семейств неорганических соединений и минералов. Автором убедительно продемонстрирована работоспособность применяемых подходов – модулярного и топологического – к самым разным классам химических соединений, различных и по составу, и по структуре. Большое внимание в работе уделяется особенностям структур, которые определяют их устойчивость в целом, реализуемый политип или вариант сверхструктуры и т.д., что актуально для прогноза и направленного синтеза новых представителей с заданным составом, структурой и ожидаемыми свойствами. Опубликованные в литературе закономерности имеют достаточно частный характер, однако полученные в настоящей работе результаты вносят заметный вклад в создание основы для последующей разработки более общих подходов к описанию и последующему направленному синтезу различных семейств неорганических соединений. В работе показано, что некоторые подходы, основанные на структурной классификации, применимы к нескольким достаточно крупными семействам минералоподобных или минеральных структур.

Все полученные и обсужденные данные надежны, они получены различными современными методами, как расчетными, так и



экспериментальными, и являются взаимосогласованными. Это указывает на высокую достоверность всех результатов, представленных в диссертационной работе С.М. Аксенова.

Работа защищается в виде научного доклада, поэтому весь текст диссертации представляет собой расширенный автореферат, структура которого заслуживает чуть более подробного описания. Во введении дано обоснование актуальности темы исследования и сформулированы цели и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология исследования. Также представлены положения, выносимые на защиту, и некоторые технические данные, связанные с апробацией работы, личным вкладом диссертанта и соответствием паспорту специальности «физическая химия».

Первая глава автореферата посвящена описанию соединений со смешанными анионами, их модулярности и политипии. В главе рассмотрены некоторые семейства минералов и родственных неорганических соединений, построенных из разным образом чередующихся октаэдров, тетраэдров и более сложных кислородных полиэдров, которые описываются модулярным подходом. Показано, что модулярный подход позволяет установить структурное родство на первый взгляд далеких друг от друга соединений, что является основой для последующего конструирования структур на базе выделенных модулей с целью последующего направленного синтеза фаз с заданными (или ожидаемыми) свойствами. Кроме того, применение формализма «порядок-беспорядок» (теория order-disorder) позволило описывать политипию не только слоистых, но и каркасных структур.

Вторая глава посвящена топологическому описанию структур класса цеолитов со смешанными анионами, который также позволил установить родство между некоторыми семействами изучаемых соединений путем выделения общих строительных блоков – тайлингов.

Завершают автореферат заключение и выводы, список цитируемой литературы и публикаций автора по теме диссертации.

К достоинствам работы следует отнести детальную проработку автором как собственных, так и литературных данных, получение массива кристаллических структур, существенно дополняющих имеющуюся картину, привлечение нескольких подходов к классификации наиболее сложных, в том числе частично разупорядоченных кристаллических структур. Полученные результаты опубликованы в более чем представительной серии научных сообщений, в том числе в ведущих отечественных и международных периодических изданиях.

Несмотря на общее благоприятное впечатление от диссертационной работы, по автореферату имеется несколько замечаний.

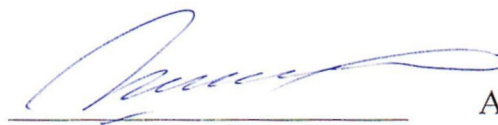
1. Далеко не все кристаллохимические термины расшифрованы. Например (стр. 14), что означает фрагмент DDUU в последовательности для некоего стереоизомера? В частности, символ "D" до 14-й страницы не упоминался.
2. Из автореферата нельзя понять, как автор оценивает преимущества, недостатки или возможность совместного применения модулярного и топологического подходов к описанию сложных кристаллических структур и прогноза создания аналогов или гибридов.
3. Из приведенных в автореферате данных невозможно сделать вывод о достоверности решенных кристаллических структур. Кроме того, графическое представление структур не всегда позволяет разобраться в строении соединений (в частности, рис. 16) без привлечения литературных данных.
4. Вывод 1 по сути своей выводом не является, а только констатирует факт того, что расшифрованы структуры большого числа соединений.

Отмеченные выше замечания и вопросы не затрагивают сути выносимых на защиту положений, поскольку носят частный или уточняющий характер. В целом, по актуальности, новизне, важности и достоверности полученных результатов представленная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в соответствии с п.п. 9-14



Положения о присуждении ученых степеней от 24.09.2013 (в редакции от 01.01.2018, с изменениями от 26.05.2020). В диссертационной работе С.М. Аксенова решена важная задача систематического описания сложных неорганических структур с применением модулярного и топологического подхода с общей целью выделения сложных строительных блоков для последующего конструирования соединений с заданными функциональными свойствами. Решенная задача относится к специальности «физическая химия», что соответствует пунктам 1 и 10 паспорта специальности, введенного Минобрнауки приказом №118 от 24.02.2021. Следовательно, Аксенов Сергей Михайлович заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – «физическая химия» по химическим наукам.

Официальный оппонент



А.В. Шевельков

(Согласен на обработку персональных данных)

Шевельков Андрей Владимирович

Доктор химических наук (1.4.1 – неорганическая химия), член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой неорганической химии и заслуженный профессор МГУ имени М.В. Ломоносова.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова.

Москва, 119991, Ленинские горы д.1, стр.3, +7(495)939-20-74,  
shev@inorg.chem.msu.ru

20.04.2023

«Подпись А.В. Шевелькова заверяю»

И.о. декана химического факультета МГУ, профессор



С.С. Карлов