

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Аксенова Сергея Михайловича

### МОДУЛЯРНОСТЬ И ТОПОЛОГИЯ МИНЕРАЛОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СО СМЕШАННЫМИ АНИОНАМИ,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук

в виде научного доклада по научной специальности 1.4.4. Физическая химия

Традиционная кристаллохимия (фундаментальная, описательная, генетическая, сравнительная, энергетическая, обобщенная), с ее подходами и положениями, основанными на анализе результатов дифракционных методов анализа, позволяет установить корректную фундаментальную связь «состав – строение – (условия получения) – свойство», объяснить природные кристаллизационные процессы (в случае минералов) либо сущность проявляемых явлений. Однако быстрый темп жизни, постоянное развитие инструментальной базы, появление новых соединений и вовлечение их в инновационный процесс требует обращения к информационным технологиям и их ресурсам. Это подразумевает переход от детального, с точки зрения традиционной кристаллохимии, структурного анализа отдельных соединений или группы соединений, к большим выборкам соединений различных композиций и более общим конструкциям в описании их строения. В этом случае компьютерные алгоритмы и программы применяются не только для визуализации структур, но и для их исчерпывающей проработки, что дает возможность анализировать детали строения известных соединений, предсказывать новые, а в ряде случаев, с условиями синтетической реализации конкретной кристаллической структуры для прогнозируемого соединения с его физическими свойствами, а также позволяют освободиться от субъективизма в формулировке результатов и находить общие закономерности строения в больших группах разных соединений (компьютерная кристаллохимия). Программы, предназначенные для компьютерной кристаллохимии, используют разные подходы: вычислительные методы (молекулярная механика, молекулярная динамика, Монте-Карло, квантово-химические методы) и методы моделирования систем.

С этих позиций, диссертационная работа С.М. Аксенова, посвященная *топологическому* и *модулярному* анализу большого количества разных кристаллических структур минералов и неорганических соединений с системой разносортных тетраэдров и гетерополиэдрических каркасов, нахождению кристаллохимического родства между отличающимися структурными типами с выделением общих строительных *блоков*, представляется пионерской с точки зрения охвата рассматриваемых объектов и перспективности.

Работа состоит из введения и двух глав: «Модулярность и политипия соединений со смешанными анионами» и «Топологические особенности соединений со смешанными анионами». Во введении С.М. Аксенов коротко перечислил имеющееся в настоящее время программное обеспечение, математический аппарат которых основан или на первых

принципах, или на топологических моделях, или на разных способах представления либо разбиения кристаллических структур на кластеры, модули, полиэдры, синтоны, тайлы. Возможны и известны комбинации нескольких подходов. В основе диссертационной работы С.М.Аксенова – кристаллохимический анализ структур минералов и неорганических соединений, решенных автором диссертации или заимствованных из банков неорганических кристаллических структур ICSD и Hypothetical Zeolite Database, с использованием возможностей программы ToposPro. Данная программа позволяет решить довольно много задач структурной химии, в частности, выполнить топологическую классификацию и поиск топологических мотивов с их соотношениями и преобразованиями в структурах с путями миграции ионов в твердых электролитах. Именно этими потенциальностями программы и воспользовался автор диссертации с последующим анализом полученных данных и констатацией новых результатов и положений, представленных в каждом из двух глав, разделах и подразделах.

Из материалов главы «Модулярность и политипия соединений со смешанными анионами» важно отметить предложенную С.М.Аксеновым альтернативную иерархическую схему классификации минералов, родственных лампрофиллиту, в основе которой лежат кристаллохимические принципы (координационное число 5 для  $L$  катионов в  $H$  сетках и отсутствие ряда анионных группировок и/или молекул воды в межпакетном пространстве). Далее на основании симметрии и параметров элементарных ячеек эти минералы разделены автором диссертации на пять структурных типов, а в соответствии с различными способами объединения  $H$ -сеток и  $O$ -слоев на две подгруппы с дальнейшим разграничением на серии в соответствии с преобладающим катионом в  $L$ -позиции структуры и подсерии на основе заселения  $M3$ -позиции.

Теоретический топологический анализ каркасных представителей надгруппы астрофиллита, выполненный С.М.Аксеновым, позволил выявить разной мерности каналы проводимости ионов с формальным зарядом  $1+$  в зависимости от их размеров, причем впервые найдено присутствие двух типов каналов в структуре вебленита, наиболее широких из известных к настоящему времени среди представителей семейства гетерофиллосиликатов. Для соединений с ураном и нептунием разработан способ описания и классификации слоев на основе топологии их анионных мотивов, высказано предположением, что топология  $\beta$ - $U_3O_8$  является геометрически одной из наиболее оптимальных для кристаллизации смешанных соединений, содержащих одновременно несколько разных ионов.

На основании детального изучения диссертантом влияния геометрии органических темплатов на топологию слоистых селенитов, смешанных селенит-селенатов и сульфатов установлены принципы самоорганизации органической и неорганической подструктур, основанные на балансе гидрофильных и гидрофобных взаимодействий в органических блоках и гибкости неорганического комплекса. Дополнительно выполненный анализ вклада ряда органических темплатов в слоистых уранил сульфатов дал возможность автору диссертации выявить связь между межслоевым пространством и зарядовой плотностью уранил-сульфатных слоев.

Кроме того, в данной главе С.М.Аксеновым детально рассмотрен ряд слоистых структур с разными типами укладки слоев и наборами пустот с критическим анализом

имеющегося описания и своего видения, в частности, на примере структурного типа  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Большое внимание в диссертации уделено упорядоченным и разупорядоченным OD-структурам. С использованием формализма OD-теории выполнен симметричный анализ кристаллических структур нескольких семейств минералов и синтетических соединений с выделением OD-слоев, образованных разными блоками.

Из результатов работы С.М.Аксенова, представленных во второй главе «Топологические особенности соединений со смешанными анионами», необходимо отметить применение принципов блочного изоморфизма для выделения 12 типов возможных гетеропоэдрических *MT*-каркасов эвдиалитового типа – прекрасный пример топологического анализа с использованием тайлов. Именно выделение одинаковых тайлов позволило найти топологическое родство гетерополиэдрических каркасов науязкитового типа и тетраэдрического каркаса ATV-типа, выявить набор тайлов в структурах соединений общего вида  $\text{K}_{7+x}[\text{Ln}_3(\text{Si}_{12}\text{O}_{32})]\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с составной строительной единицей, топологически близкой к таковой в структурах классических цеолитов. Далее С.М.Аксеновым для ряда структур разных групп соединений или отдельных соединений с ионами 5f элементов детально представлено описание гетерополиэдрического каркаса с выявлением общих тайлов и топологического родства.

Наиболее интересным, на мой взгляд, представляется в этой главе разделы 2.6. и 2.7. В разделе 2.6. показаны топологические особенности смешанных каркасов, образованных разносортными тетраэдрами и треугольниками, со смешанными гетерополиэдрическими TrTTT-каркасами, тетраэдрическими TTT-каркасами с выявлением в структурах борофосфатов необычной анионной функции катионов лития при одновременном присутствии в тетраэдрическом каркасе тетраэдров бора и фосфора, что топологически объединяет их с классическими цеолитами. В разделе 2.7. С.М.Аксенов представил критерии структурных и топологических особенностей октаэдрических и «антицеолитных» каркасов, что дало возможность однозначно отделить надгруппу колумбита от оксидов со структурным типом рутила, выделить структурные семейства и описать топологические особенности соединений с «антицеолитным» каркасом –  $\text{Yb}_3(\text{VO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ba}_8\{\text{Ni},\text{Mn}\}_4[\text{BP}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_2]_4$  – и оценить их сложность.

#### **Научная и практическая значимость работы.**

С.М.Аксенов получил новые знания не только в области физической химии, но и неорганической химии, ретикулярной химии, кристаллохимии (фундаментальной, описательной, сравнительной, компьютерной), минералогии, химии твердого тела, которые могут быть квалифицированы как научное достижение. При анализе глав диссертации я уже перечислила научные результаты, полученные в рамках данной диссертационной работы для конкретных групп соединений. Общая научная значимость диссертации С.М.Аксенова: доказательная демонстрация перспективности модулярного подхода в неорганической кристаллохимии, который представляется действенным инструментом, позволяющим детально анализировать известные структуры и находить между ними структурное и топологическое родство и не исключаящим прогноз новых структур. Последнее можно отнести и к практической значимости работы, которая неразрывно связана с научной. Не менее важным практическим результатом работы С.М.Аксенова видится возможность

использования разделов диссертации в учебном процессе (естественно, при разрешении диссертанта!) при чтении лекций по курсам неорганической химии, кристаллохимии и дифракционными методами исследования.

**Актуальность, научная новизна и прикладная значимость** работы С.М.Аксенова подтверждается участием соискателя в конкурсах и получении грантов и проектов в рамках Государственных заданий, Совета по грантам Президента РФ молодых российских ученых, Российского фонда фундаментальных исследований (4 гранта) и Российского научного фонда (3 гранта). Материалы выполненных работ С.М.Аксеновым опубликованы в 65 статьях, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, включая 3 обзора и 34 статьи в научных изданиях Q1 и Q2, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science за последние 10 лет (2013–2022 гг.)

С.М. Аксенов лично представлял свои работы на многочисленных Российских и Международных конференциях, что, включая и личные беседы, позволило оценить его высокую квалификацию соискателя, прекрасное владение русским и научным языком, теоретическим и экспериментальным материалом, тонкое понимание рентгеновских методов исследования, умение переходить от частных к обобщениям, постоянное повышение своего профессионального потенциала.

#### **Замечания:**

1. *Задача:* «Предсказание новых структурных типов на основе комбинации модулей различного типа». Хотелось бы увидеть в работе или услышать примеры предсказанных структур или структурных типов.

2. В настоящее время к цеолитам относят тетраэдрические оксидные структуры с плотностью скелета не менее 20 атомов  $T$  на 1000 Å независимо от химического состава материала [McCusker L.B., Liebau, F., Engelhardt, G. «Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001)». Pure Appl. Chem. 2001, 73, 381–394]. Неплохо было бы дать подобное определение для цеолитоподобных структур, избегая слова «каркасные», что в данном случае представляется слишком общим.

3. В работе очень часто встречается словосочетание «микропористые соединения характеризуются наличием каркасов», «микропористые тетраэдрические каркасы, содержащие пустоты различной топологии» и т.д. в которых объединены два принципиально разных понятий с разными уровнями размерности: микропористость относится к текстурным характеристикам образца (размерность мкм), а каркасы с внекаркасной пустотой к структурным характеристикам соединения (размерность Å или нм). Поры и пустоты определяются разными методами анализа.

4. В подразделе 2.3.1. речь идет о структуре соединений, содержащих ионы меди, однако в тексте отсутствуют данные о формальных зарядах ионов меди, их координационных числах и координационных полиэдрах, не отмечены ян-теллеровские ионы, которые вносят своеобразие в строение и свойства соединений. Отсюда вопрос: О замене какого иона меди на ион  $Al^{3+}$  идет речь на стр.29? Сразу же хочу обратить внимание, что в диссертации для некоторых ионов отсутствуют формальные заряды, а это принципиально для ионов Яна-

Теллера, понятие «ионы» заменяются понятием «атом», что не одно и то же в данном контексте; путаются понятия «степень окисления», «валентность», «формальный заряд».

5. *Цитата*: «Еще одним параллельным развитием современной компьютерной кристаллографии является детальный анализ кристаллических структур, а именно топологических особенностей катионных сеток, формирующих каркасы» (стр. 4). Как «детальный анализ кристаллических структур» можно быть уравнен с «топологическими особенностями...»?

*Цитата*: «..... треугольники могут быть основанием для катионов с координационным числом, равным 3, ....., а также катионов с координационным числом 4 и тетраэдрическим окружением (SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsO<sub>4</sub>, CrO<sub>4</sub>, MoO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>-тетраэдры и т.п.)». (стр. 14)». Пояснить возможность у тетраэдров основания в виде треугольника.

*Цитата* (стр.32): «Каналы заполнены атомами натрия, которые могут частично замещаться как молекулами воды, так и оксонием (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)» (См. замечание 4). Кроме того, не согласована по зарядам схема  $2\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}^0 + \text{OH}^-$ : слева два иона натрия, справа один (куда делся еще один?), хотя и соблюдена электронейтральность.

*Цитата*: «Теоретическая значимость работы связана с более глубоким пониманием принципов строения природных и синтетических неорганических соединений, что позволяет выявлять основные кристаллохимические закономерности» (стр. 6). Необходимо объяснять, о каком «более глубоком понимании принципов строения» идет речь?

6. Хотелось бы подробнее узнать, каким способом были получены координаты атомов у необнаруженных соединений со структурой MDO<sub>2</sub>-политипа (стр. 18)?

7. На стр. 24 в тексте и на рис. 8 присутствует понятие «некристаллографическая  $m^*$ -псевдоплоскость симметрии». Судя по рисунку, это плоскость антисимметрии  $m'$ . Если это так, то может быть очень красивое описание строения этого соединения с переходом к группам антисимметрии и гомеотипным структурам.

8. Довольно интересный результат, представлен на стр.34: «Природные и синтетические представители группы литидионита являются изотипными [40], в то время как внедрение дополнительных молекул воды в структуру кальцинаксита делает его гомеотипным по отношению к другим представителям группы [125]». В конечном счете, «они являются топологически эквивалентными». Нужно объяснить, как изотипные соединения переходят в гомеотипные?

9. Стр. 29: О каких «микроскопических расчетах» идет речь?

Стр.34: «Средние расстояния в Er<sub>1</sub>O<sub>6</sub>- и Ln<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-октаэдрах (<Er1–O> = 2.250 Å; <Ce2–O> = 2.381 Å; <Er2–O> = 2.70 Å) находятся в хорошем соответствии с ионными радиусами Ln-ионов (<sup>61</sup>rEr<sup>3+</sup>~2.240 Å, <sup>61</sup>rCe<sup>3+</sup>~2.236 Å) (?????)

Стр. 37 : «Кроме того, наличие дополнительного пика, а присутствие дополнительного пика с химическим сдвигом ~ 1.45 ppm.....»????

Стр. 39: «Соединение **1** (Cs[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>))] изоструктурно синтетическим соединениям с общей формулой  $A\{(^{181}\text{U}^{6+}\text{O}_2)_2(\text{HGe}_2\text{O}_7)\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $A = \text{Ag}$  [142],  $\text{H}_3\text{O}$  [143])». ....«С учетом особенностей изоморфизма и заполнения широких каналов различными катионами и молекулами воды».... Чтобы принять этот вывод, надо дать определение структурного типа и пояснить, о каких «особенностях изоморфизма» идет речь. Может быть,


это топологический структурный тип?

Я прекрасно понимаю, что из-за ограниченного объема автореферата не все можно подробно описать, но некоторые моменты нуждаются в объяснении для более глубокого понимания выполненного исследования.

Диссертационная работа С.М.Аксенова на тему «Модулярность и топология минералов и неорганических соединений со смешанными анионами» является законченной научно-квалификационной работой, имеет очевидную научную новизну и практическую значимость. Диссертация в виде научного доклада соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (пп.1 и 10) и отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 № 842 (редакция от 01.10.2018, с изменением от 26.05.2020), предъявляемым к докторским диссертациям, а также Постановления Правительства РФ от 20.03.2021 №426. Автор диссертации в виде научного доклада С.М. Аксенов показал себя высококвалифицированным специалистом и безусловно заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук (специальность 02.00.04 Физическая химия), профессор кафедры цифровых и аддитивных технологий института перспективных технологий и индустриального программирования федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА).

**Кузьмичева Галина Михайловна**

  
« 28 » 04 2023 г.

**Контактные данные:**

тел.: +7 (495) 246 05 55 (IP 434), e-mail: [kuzmicheva@mirea.ru](mailto:kuzmicheva@mirea.ru)

**Адрес места работы:**

119454, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д.78, «РТУ МИРЭА»

Подпись сотрудника

ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет» Г.М. Кузьмичевой  
удостоверяю:

Первый проректор



Н.И. Прокопов