

ОТЗЫВ

официального оппонента

Корлюкова Александра Александровича

на диссертационную работу Шаухина Максима Константиновича
«Синтез хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов изучение свойств и
расчет молекулярных структур олигомерных молекул – предшественников
алюмоиттриевой керамики, модифицированной хромом», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям

1.4.8. Химия элементоорганических соединений и 1.4.7.

Высокомолекулярные соединения

Актуальность темы диссертации

Создание керамических материалов с контролируемой структурой является одной из важных задач материаловедения. Для эффективного решения этой задачи необходимы детальная информация о реакционной способности, структуре и физико-химических свойствах соответствующих прекурсоров, многие из которых являются элементо- и металлоорганическими соединениями, часто олигомерного и полимерного строения. Диссертация Шаухина М.К. посвящена исследованию некоторых аспектов создания керамических материалов на основе оксида алюминия, включающих также иттрий и хром. Прежде всего, это связь структуры и состава материалов со структурой их предшественников. Кроме этого, большая часть работы сосредоточена на детальном описании процессов синтеза предшественников и непосредственного получения керамики. Актуальность диссертационного исследования обоснована, прежде всего, необходимостью наращивания производства керамических материалов аналогичного состава, что подразумевает оптимизацию процессов получения, управление свойствами и снижение затрат.

Оценка новизны и достоверности результатов

В качестве новизны можно указать полученные данные о встраивании хрома и иттрия в олигомерную, преимущественно алюмоксановую матрицу за счет координационных связей с атомом кислорода. Моделирование возможных структур методами квантовой химии позволило получить данные о пространственном строении возможных структурных элементов получающихся соединений. Отдельно следует указать полученный набор данных физико-химических методов, касающихся строения элементооксидных соединений олигомерной структуры.

Оценка практической значимости работы

Диссертантом собран массив экспериментальных и методических данных, который может служить основой для разработки технологии опытного или малотоннажного производства волокнистых материалов на основе полученных соединений олигомерной структуры.

Степень обоснованности научных положений, вынесенных на защиту и заключения

На защиту вынесены результаты, полученные с помощью экспериментальных методов и квантовохимических расчетов. Все результаты физико-химических методов получены на современном оборудовании и характеризуются достаточно высокой точностью. Следует отметить большое число экспериментов ЯМР на различных ядрах и ТГА. Исходя из вышеописанного, можно заключить, что возможность существования соединений, обнаруженных и изученных экспериментальным путем, а затем промоделированных с помощью квантовохимических расчетов (что составляет суть заключения диссертационной работы М.К. Шаухина), обоснована в достаточной мере.

Оценка основного содержания работы

Диссертация изложена на 151 страницах, содержит 27 таблиц, 110 рисунков. Структура диссертации стандартная: введение, три главы (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов) и заключение. Текст написан достаточно простым языком и доступен для понимания

широким кругом специалистов. Во введении сформулирована цель и задачи диссертационного исследования, описана научная новизна, практическая значимость, приведена информация о личном вкладе диссертанта, апробации работы, опубликованных работах. Литературный обзор дает сведения о синтезе олигомеров, близких по строению к соединениям, рассматриваемым в данной работе, их физико-химических свойствах, их строению по данным рентгенодифракционных исследований и квантовохимических расчетов.

В разделе, посвященном обсуждению результатов, с достаточным количеством подробностей описаны экспериментальные методики синтеза исходных и целевых соединений и большое внимание уделено описанию данных мультаядерной спектроскопии ЯМР, включая ^{17}O , использование спектров на этих ядрах является редкостью. Среди физико-химических свойств большое внимание уделено процессам термического разложения целевых соединений и описанию продуктов пиролиза. В отличие от данных экспериментальных методов, описание результатов квантовохимических расчетов заметно короче и сведено, главным образом, к указанию названий методов.

Таким образом, в экспериментальной части приведено подавляющее большинство сведений, позволяющее получить основную информацию, касающуюся методологической части диссертации.

Вопросы и замечания

К диссертации выдвинуты следующие замечания:

1. Обсуждение имеющихся источников в литературном обзоре. Перенос обозначений из оригинальных статей в текст диссертации выполнен небрежно. Можно привести много примеров этого. В частности, фраза «В асимметричной структуре $[\text{Y}(1,3\text{-BDS})(\text{HSA})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ содержится один ион иттрия, бензолдисульфонатная группировка, группа от сукцината и две скоординированные молекулы воды (Рис. 14)». Но из рисунка 14 становится понятным, что структура имеет центр инверсии и ее нельзя назвать асимметричной. В таблицах есть обозначения, не расшифрованные в основном

тексте. Например, в таблице 4 верхние индексы, по-видимому, должны обозначать преобразования симметрии, в тексте диссертации это никак не прокомментировано. В Таблице 6, что такое trans и chelate? В тексте нет изображения структуры, описанной в таблице 6, так что догадаться невозможно. Термины «трехкоординационный» или «четырёхкоординационный» нужно писать без дефиса. Список такого рода мелких замечаний можно продолжить и далее.

2. Оформление иллюстративного материала. Многие рисунки в литературном обзоре очень низкого разрешения, особенно это касается рисунков молекулярных структур. Также можно отметить странное представление результатов ТГА. На некоторых рисунках приведены колонки с экспериментальными значениями, а на других нет (например, рис. 55). Там где есть колонки, можно заметить и знаки вопроса, непонятно что означающие.

3. Подписи к некоторым рисункам малоинформативны. Например, рис. 22. «Структура молекулы $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{16}(\text{OSiEt}_3)_{14}$ [71]» Это не структура молекулы, а структура ее каркаса, этильные группы отсутствуют. Тоже самое можно отнести и к рисунку 27. Аналогичным образом, подписи к рисункам с данными ТГА. Например, на рис. 59 «ТГА х-ИОА-2 с $\text{Al/Y} \approx 20$: а – в спирте; б – в толуоле». Означает ли что во время проведения термогравиметрического анализа образец находился в спирте и, соответственно, в толуоле?

4. Непонятно, что означает фраза на стр. 38 «Однако надо сказать, что наличие углов M-O-C не всегда должно указывать на π -взаимодействие». Создается впечатление, что диссертант удивлен этому. Но если три атома в молекуле связаны химическими связями M-O и O-C , то наличие такого угла логично.

5. Размерность зарядов. В частности, на странице 38 и далее. Заряды должны иметь размерность в долях электрона.

6. Непонятно, что означают синие и красные столбцы на рисунке 49.

7. Для одних и тех же образцов ИК-спектры измерены с помощью методики НПВО и стандартным образом в таблетках KBr . Из текста диссертации

непонятно, зачем это нужно. Если диссертант таким образом пытался изучить возможность разрушения образца при взаимодействии с KBr, то это не отражено в диссертации.

8. Неполное описание квантовохимических расчетов. Отсутствует обоснование выбора метода квантовохимического расчета. Трудно понять, оптимизировалась ли геометрия предполагаемых структур, каковы были численные критерии оптимизации, рассчитывалась ли матрица Гессе.

9. Наличие большого числа опечаток, тавтологии, несогласования падежей.

Высказанные замечания затрудняют восприятие работы, но не отменяют общее положительное впечатление от проделанных исследований.

Заключение

Таким образом, несмотря на сформулированные замечания и вопросы, диссертация Шаухина Максима Константиновича, «Синтез хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов изучение свойств и расчет молекулярных структур олигомерных молекул – предшественников алюмоиттриевой керамики, модифицированной хромом», является самостоятельной завершенной научно-квалификационной работой, в которой описан синтез и охарактеризованы с помощью физико-химических методов и квантовохимических расчетов новые соединения на основе алюмоксановых олигомеров, включающие в свой состав хром и иттрий. Публикации, в которых описаны результаты работы, соответствуют основному содержанию работы, изложенному в тексте диссертации, а их общее количество в журналах, индексируемых в основных научно-информационных базах данных, составило 3, что достаточно при соискании ученой степени кандидата наук. Кроме этого по результатам диссертационного исследования получен патент.

Диссертационная работа соответствует всем критериям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Шаухин Максим

Константинович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений и 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор РАН
ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Корлюков Александр Александрович



13.11.2025

Контактные данные:

тел.: +7(499) 135-92-02, e-mail: alex@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.04 – «Физическая химия» и 02.00.08 – «Химия элементоорганических соединений»

Адрес места работы: 119334 Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Подпись д.х.н. А.А. Корлюкова заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н.



Е.Н. Гулакова

13 ноября 2025 г.