

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО
ДИССЕРТАЦИИ ДЕМАКОВА ПАВЛА АНДРЕЕВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 29 сентября 2021 года № 14

О присуждении Демакову Павлу Андреевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Металл-органические координационные полимеры с алициклическими мостиками: строение, синтез и свойства» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 02.06.2021 г. (протокол заседания № 9) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2021 г. № 105/нк.

Соискатель Демаков Павел Андреевич, 30 декабря 1993 года рождения, в 2017 году окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В июле 2021 г. окончил очную аспирантуру ИНХ СО РАН. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН.

Диссертация выполнена в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, Дыбцев Данил Николаевич, работает в ИНХ СО РАН в должности заместителя директора по научной работе.

Официальные оппоненты:

Лысенко Константин Александрович, доктор химических наук, профессор РАН, профессор кафедры физической химии, химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»;

Казанцев Максим Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией органической электроники ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН», г. Нижний Новгород в своем положительном отзыве, подписанном Федюшкиным Игорем Леонидовичем, д.х.н., членом-корреспондентом РАН, директором

института, составленным Пискуновым Александром Владимировичем, д.х.н., профессором РАН, заместителем директора института указала, что диссертационная работа П.А. Демакова на тему «Металл-органические координационные полимеры с алициклическими мостиками: строение, синтез и свойства», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, является законченной научно-квалификационной работой. Научные и практические положения работы можно квалифицировать как решение актуальной задачи в области фундаментальной и прикладной химической науки. Методологический подход, научный уровень и объем проведенных исследований соответствуют современным требованиям к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук. Имеющиеся замечания не затрагивают основные выводы диссертации. Таким образом, по актуальности, объему, уровню проведенных исследований и значимости полученных результатов диссертация полностью соответствует п. 9 положения «О порядке присуждения ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 года № 748), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Демаков Павел Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия».

Соискатель имеет 21 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации опубликовано 12 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 6 статей. Все журналы входят в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science, Scopus. Общий объем опубликованных работ составляет 49 стр. (6.1 печ. л.), личный вклад автора – 39 стр. (4.9 печ. л.). Недостоверные сведения об опубликованных автором диссертации работах отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Demakov, P. A., Poryvaev, A. S., Kovalenko, K. A., Samsonenko, D. G., Fedin, M. V., Fedin, V. P., Dybtsev, D. N., Structural Dynamics and Adsorption Properties of the Breathing Microporous Aliphatic Metal–Organic Framework // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59, No. 21. – P. 15724–15732.

2. Demakov, P. A. Bogomyakov, A. S., Urlukov, A. S., Andreeva, A. Y., Samsonenko, D. G., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P. Transition Metal coordination polymers with trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate: Acidity-controlled synthesis, structures and properties // *Materials.* – 2020. – V.13, No. 2. – P. 486.

3. Демаков, П. А., Романов, А. С., Самсоненко, Д. Г., Дыбцев, Д. Н., Федин, В. П., Синтез и строение координационных полимеров марганца(II) с N,N'-диоксидом 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана: влияние растворителя и темплатов // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2020. – Т. 69, № 8. – С. 1511–1519.

4. Демаков, П. А., Сапченко, С. А., Самсоненко, Д. Г., Дыбцев, Д. Н., Федин, В. П., Гадолиниевый излом в ряду трехмерных транс-1,4-циклогександикарбоксилатов редкоземельных элементов // Журн. структур. хим. – 2019. – Т. 60, №5. – С. 849–856.

5. Демаков, П. А., Сапченко, С. А., Самсоненко, Д. Г., Дыбцев, Д. Н., Федин, В. П., Координационные полимеры на основе цинка(II) и марганца(II) с 1,4-циклогександикарбоновой кислотой // Изв. АН. Сер. Хим. – 2018. – Т. 67, № 3. – С. 490–496.

6. Демаков, П. А., Юдина, Ю. А., Самсоненко, Д. Г., Дыбцев, Д. Н., Федин, В. П., Кристаллическая структура координационных полимеров цинка на основе N,N'-диоксида 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана: влияние гидрофобности карбоксилатных лигандов // Журн. структур. хим. – 2021. – Т. 62, №3. – С. 429–438.

На диссертацию и автореферат диссертации поступили 5 отзывов. Все отзывы положительные, один – с замечаниями. Отзывы поступили от: **д.х.н., доцента Мустафиной Асии Рафаэльевны**, главного научного сотрудника, заведующей Лабораторией физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН ФИЦ «Казанский научный центр РАН», **к.х.н. Зориной-Тихоновой Екатерины Николаевны**, старшего научного сотрудника Лаборатории химии координационных и полиядерных соединений ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», **д.х.н. Пономаревой Валентины Георгиевны**, ведущего научного сотрудника ФГБУН «Институт химии твердого тела и механохимии» СО РАН), **д.х.н. Бокач Надежды Арсеньевны**, профессора кафедры физической органической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», **д.х.н., профессора РАН Вацадзе Сергея Зурабовича**, заведующего Лабораторией супрамолекулярной химии ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского» РАН. Замечания к автореферату носят уточняющий и рекомендательный характер. Рекомендуют уточнить, что автор имел в виду под конформационно подвижными линкерами, «... конформационная подвижность линкера (тогда это некорректно для диоксида dabco) или подвижность образуемого супрамолекулярного координационного каркаса?»; «В выводе 2 говорится «проанализированы факторы», но не приводится результат этого анализа».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью данных экспертов в области синтетической координационной химии, подтверждается наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методики синтеза 41 нового металл-органического координационного полимера (МОКП) на основе конформационно гибких алициклических лигандов;

доказана их кристаллическая структура методом РСА монокристаллов;

впервые получены МОКП цинка(II) и марганца(II), содержащие N,N'-диоксид 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана в качестве единственного мостикового лиганда, и *охарактеризованы* их оптические свойства;

получены в различных условиях три конформационных изомера металл-органического каркаса $[Zn_2(chdc)_2(dabco)]$ ($chdc^{2-}$ = *транс*-1,4-циклогександикарбоксилат, *dabco* = 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан) и *исследованы* его сорбционные свойства;

получены серии индивидуальных и гетерометаллических МОКП состава $[Ln_2(L)_2(chdc)_3]$ (L = 2,2'-бипиридил или 1,10-фенатролин), детально *исследованы* их стабильность и фотолюминесцентные свойства.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлены корреляции между условиями синтеза, строением и физико-химическими свойствами МОКП на основе конформационно гибких алициклических лигандов;

изучены многоступенчатые конформационные переходы в новом металл-органическом каркасе $[Zn_2(chdc)_2(dabco)]$ в процессах гостевого обмена, активации и адсорбции;

показано, что пористые МОКП Zn(II), содержащие алициклические лиганды *odabco* или $chdc^{2-}$, обладают крайне низким поглощением в УФ/видимой области, что делает их перспективными системами для фотохимических, фотокаталитических и люминесцентных исследований.

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

определены параметры адсорбции промышленно важных газов: углекислого газа, метана, азота, а также паров бензола и циклогексана металл-органическим каркасом $[Zn_2(chdc)_2(dabco)]$. Рассчитанные факторы селективности для бинарных газовых смесей согласуются с алифатической природой внутренней поверхности этого сорбента. Объем сорбируемого из газовой фазы бензола (125 см³/г или 5.58 ммоль/г при 298 К) является одним из рекордных для координационных полимеров со сходными геометрическими характеристиками пор;

установлены высокие квантовые выходы фотолюминесценции (от 46 % до 63 %) индивидуальных соединений $[Ln_2(bpy)_2(chdc)_3]$, их устойчивость к нагреванию до 300 С и возможность изменения цвета эмиссии в широком диапазоне путем получения гетерометаллических фаз переменного состава;

получен белый люминофор с эффективной цветовой температурой более 6100 К и квантовым выходом 20 % при длине волны возбуждающего света 360 нм.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: экспериментальные данные получены комплексом современных физико-химических методов анализа, согласуются между собой и воспроизводимы, эксперименты спланированы и проведены на высоком методическом уровне. Публикации в рецензируемых журналах, в том числе в ведущих зарубежных изданиях, показывают признание достоверности полученных результатов научным сообществом.

Личный вклад соискателя состоит в разработке методик синтеза новых соединений, проведении рентгеноструктурного анализа, интерпретации данных физико-химической характеристики соединений, участии в сорбционных измерениях. Анализ литературных данных, планирование экспериментов выполнены лично автором. Обсуждение результатов и подготовка публикаций велись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

В ходе защиты диссертации были высказано следующие критическое замечание: в докладе отсутствуют данные о магнитных измерениях, тогда как информация, что были проведены магнитные измерения, выносятся в вывод 1. Соискатель согласился с замечанием. В докладе были упомянуты магнитные измерения лишь один раз. При помощи магнитных данных для комплекса кобальта была подтверждена степень окисления Co^{2+} . Вся информация о магнитных измерениях соединений кобальта и марганца приводится в диссертации. Соискатель ответил на ряд уточняющих вопросов, задаваемых ему в ходе заседания.

На заседании 29 сентября 2021 г., протокол № 14, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование корреляций синтез-строение-свойства для координационных полимеров с конформационно подвижными алициклическими лигандами, которое является важной научной задачей и существенно расширило знание о химии металл-органических координационных полимеров, присудить Демакову Павлу Андреевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 28 (двадцати восьми) человек, из них 8 (восемь) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 28 (двадцать восемь), против присуждения ученой степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-корр. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

29 сентября 2021 г.

Подпись

ЗАВЕРЯЮ

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

« 29 »

ФЕДИНА В. П.

ПОТАПОВА А. С.

О. А. ГЕРАСЬКО

ИНХ СО РАН

09 2021

