

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
«Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии наук,
доктор физико-математических наук, профессор



М.В.Федин

«29» мая 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Загузина Александра Сергеевича
**«Металл-органические координационные полимеры на основе анионов
иодзамещенных дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства»,**
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки)

Диссертационная работа Загузина Александра Сергеевича посвящена разработке методов получения и исследованию сорбционных и люминесцентных свойств металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе иодзамещенных ароматических дикарбоксилатных лигандов и ионов $3d$ и $4f$ металлов. Проводимые исследования имеют поисковый характер и направлены на изучение влияния на структуру и свойства материалов возможности образования галогенных связей, как между строительными блоками образующихся МОКП, так и между каркасом и гостевыми молекулами. В связи с этим разработка подходов к созданию материалов на основе галогензамещенных компонентов с разнообразной архитектурой в долгосрочной перспективе после накопления необходимого массива данных должна привести не только к пониманию роли галогенных связей в их самосборке, но и к предсказуемому управлению их функциональными свойствами за счет модификации молекулярной структуры лигандов. Поскольку введение галогензамещенных фрагментов может изменять как линейные размеры пор так и их физические свойства, то это открывает дополнительные

возможности эффективной настройки сорбционных свойств МОКП за счет повышения липофильности и/или возможности образования галогенных связей с гостевыми молекулами. Также наличие галогензамещенных фрагментов и галогенных связей служит тонким инструментом воздействия на люминесцентные свойства материалов. В связи с этим представленная диссертационная работа, посвященная разработке синтетических подходов к получению новых МОКП на основе иодзамещенных строительных блоков, проявляющих селективные сорбционные свойства и люминесценцию, **актуальна и практически значима.**

Научная новизна данной работы заключается в том, что были получены 29 новых металл-органических координационных полимеров на основе иодзамещенных ароматических дикарбоксилатов и неиодированный аналог одного из соединений. Все они охарактеризованы методом РСА, для 18 из них удалось подобрать условия получения в виде однофазных поликристаллических образцов, что позволило паспортизировать их набором физико-химических методов (рентгенофазовый анализ, термогравиметрия, ИК и КР спектроскопия, элементный анализ), для наиболее перспективных были исследованы сорбционные и люминесцентные свойства. Необходимо отметить, что описанные в работе два комплекса на основе 4,8-дииодонафталин-2,6-дикарбоксилата – первые примеры МОКП с данным лигандом. При изучении сорбционных свойств для изоструктурных координационных полимеров с производным терефталевой кислоты и ее иодозамещенным аналогом, показано, что последний демонстрирует более высокую скорость сорбции диода. Для МОКП на основе Zn(II) с 2,5-дииодотерефталатом методом РСА было доказано наличие галогенной связи между каркасом и гостевыми молекулами ДМФА. Для серии соединений на основе ионов Ln^{3+} и 2,5-дииодотерефталата продемонстрировано усиление люминесценции в присутствии хлораренов в качестве аналита.

Диссертация построена по традиционному принципу и состоит из разделов: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, основные результаты и выводы и списка цитируемой литературы, включающего 197 источников. Работа изложена на 131 странице машинописного текста и содержит 105 рисунков и 7 таблиц.

В главе «**Введение**» автором обоснована актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулирована цель и постановка конкретных задач для ее достижения, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а

также методология и методы диссертационного исследования, приведены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, сведения о публикациях и апробации работы на научных конференциях и степени достоверности результатов исследования.

В главе «**Литературный обзор**» присутствуют две смысловые части и обобщающее заключение. В первой части изложены основы современного рассмотрения природы галогенных связей, их особенностей и методов исследования, тогда как во второй приводятся литературные данные по строению и свойствам МОКП с иодзамещенными ароматическим производными дикарбоксилатов. В обобщающем заключении автором сделан вывод о том, что, несмотря на высокий потенциал дополнительной функционализации МОКП производными, способными к образованию галогенных связей, такие возможности еще недостаточно изучены, что предопределяет актуальность и цели диссертационной работы.

В главе «**Экспериментальная часть**» приведены данные об использованном оборудовании и реактивах, методики синтеза иодзамещенных ароматических дикарбоновых кислот и металл-органических координационных полимеров на их основе. Описание экспериментов достаточно детально, чтобы убедиться в достоверности полученных результатов и корректном использовании привлеченной приборной базы.

Глава «**Результаты и обсуждение**» состоит из двух частей. Первый раздел начинается с краткого обобщения особенностей разработанных методик синтеза, затем автором последовательно обсуждается строение полученных координационных полимеров с каждым из пяти выбранных автором иодзамещенных ароматических карбоксилатных лигандов. Вторая часть посвящена описанию функциональных свойств полученных в ходе исследования МОКП и разделена на два подраздела: по исследованию их сорбционных характеристик и люминисцентных свойств.

В конце диссертации приведены «**Основные результаты и выводы**», сформулированные диссертантом по результатам проведенного им исследования. Они вполне обоснованы и отражают основные достижения диссертационной работы А.С. Загузина.

В целом диссертационная работа производит положительное впечатление как по объему и новизне полученных результатов, так и по качеству их изложения. Однако при ознакомлении с текстом работы возникли **вопросы и замечания**:

- Во введении к главе **«Результаты и обсуждение»**, обсуждение разработки методов синтеза МОКП с галоген-замещенными ароматическим дикарбоксилатами изложено слишком лаконично. В частности, хотелось бы прояснить некоторые детали, касающиеся того с каким набором ионов металлов автор пытался проводить тестовые эксперименты с каждым из дикарбоксилатных лигандов, чем обусловлен выбор использованных в работе дикарбоксилатов и азопроизводных; какие растворители или их смесь, температурные режимы, соотношения исходных реагентов были использованы при эмпирическом подборе условий для получения однофазных образцов. Также автор упоминает о том, что разрабатываемые им методики основываются на хорошо зарекомендовавшем себя методе синтеза МОКП, но не приводит ссылки на какие-либо литературные источники.
- В главе **«Экспериментальная часть»** для ряда соединений результаты элементного и рентгенофазового анализов имеют некоторые расхождения с расчетными данными и теоретическими значениями. Необходимо дать соответствующий комментарий о приемлемости такого качества экспериментальных данных и чем могут быть вызваны наблюдаемые отклонения. Не дано пояснения как проводилась пробоподготовка образцов перед проведением элементного анализа.
- В начале разделов **«Сорбция и разделение смесей»** и **«Люминесцентные свойства»** главы **«Результаты и обсуждение»** необходимы комментарии и пояснения, каким образом осуществлялся выбор исследованных данными методами МОКП среди множества полученных в работе комплексов.
- В разделе **«Сорбция и разделение смесей»** главы **«Результаты и обсуждение»** не указано, из каких соображений производился подбор компонентов смесей растворителей для проверки селективности сорбции; почему не использовались полные структурные аналоги галогензамещенных алифатических растворителей, чтобы исключить эффект размера гостевой молекулы. Поскольку давление паров компонентов использованных смесей растворителей может существенно отличаться от состава раствора, то учитывалось ли отличие составов газовой фазы и исходной испаряющейся жидкой смеси? С помощью каких методов производился контроль степени заполнения пор? Так, в разделе **«Оборудование и реактивы»** упоминается, что удаление гостевых молекул подтверждалось данными элементного анализа, но сами данные анализа после проведенной процедуры не приводятся.

- Наличие схематического обозначения молекулярного строения использованных в работе и упоминаемых в литературном обзоре ароматических карбоксилатов и азопроизводных в дополнение к списку использованных сокращений и условных обозначений существенно облегчило бы понимание, как организовано строение образующихся на их основе МОКП. Приведение ссылок на опубликованные работы автора в таблице 1, отражающей список соединений, полученных в работе и методов их характеристики, могло бы способствовать более ясному отображению апробации работы; также, в данной таблице отсутствует информация, какие из полученных МОКП были исследованы сорбционные свойства.

Следует отметить незначительное количество опечаток, неудачных выражений и формулировок в тексте диссертации.

Приведенные замечания и вопросы носят частный характер и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы А.С. Загузина.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах (Polyhedron, Molecules, J. Mol. Struct., Inorganics, Изв. Академии наук Сер. Химич.). Все они индексируются базами данных Web of Science и Scopus и соответствуют требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным изданиям. Результаты диссертационного исследования были представлены на 6 российских и международных тематических конференциях.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования в таких научных центрах как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Казанский Государственный университет, Московский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Новосибирский государственный университет, Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, Южный федеральный университет и других НИИ и ВУЗах, специализирующихся на поисковых работах в области неорганической химии и смежных научно-исследовательских сферах.

Таким образом, диссертационная работа А.С. Загузина представляет собой актуальное и законченное исследование, выполненное на высоком современном уровне. Автореферат отражает содержание диссертации, а ее оформление соответствует

требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Данная диссертационная работа по новизне, теоретической и практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335, 02.08.2016 г. № 748, 29.05.2017 г. № 650, 20.03.2021 г. № 426), а ее автор Александр Сергеевич Загузин заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Диссертационная работа А.С. Загузина была заслушана на общеинститутском семинаре МТЦ СО РАН 26 мая 2023 года, отзыв на диссертационную работу заслушан и утвержден на заседании ученого совета МТЦ СО РАН (протокол № 6 от 29.05.2023 г.).

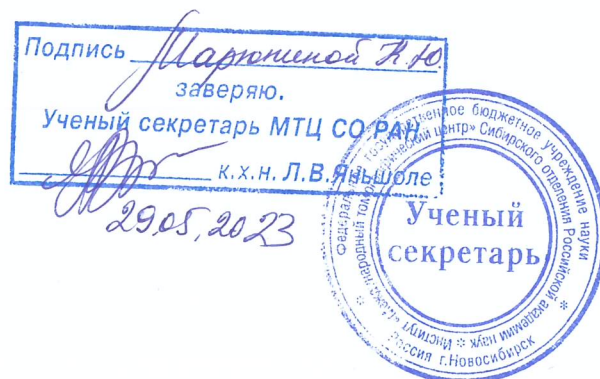
отзыв составлен:

кандидат химических наук
(02.00.01 – неорганическая химия)



Марюнина Ксения Юрьевна

старший научный сотрудник
Лаборатории многоспиновых
координационных соединений
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
«Международный томографический
центр» Сибирского отделения Российской
академии наук (МТЦ СО РАН)
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3а
Телефон: +7(383)-333-19-45
e-mail: mks@tomo.nsc.ru
интернет сайт: <https://www.tomo.nsc.ru/>



29 мая 2023