

## Отзыв официального оппонента

о диссертационной работе Загузина Александра Сергеевича «**Металл-органические координационные полимеры на основе анионов иодзамещенных дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства**», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Загузина Александра Сергеевича посвящена синтезу металл-органических координационных полимеров (МОКП), детальному исследованию их структурных характеристик, а также сорбционных и фотолюминесцентных свойств. Хорошо известно, что химическое конструирование МОКП является одним из наиболее интенсивно разрабатываемых направлений современной координационной химии. Высокий интерес, проявляемый научным сообществом, к соединениям такого типа во многом обусловлен наличием у МОКП специфических сорбционных свойств, практическая полезность которых может быть дополнена парамагнетизмом или люминесценцией металл-органических каркасов. Возможность магнитного или люминесцентного отклика на сорбцию различных веществ (в том числе опасных для человека и окружающей среды) закладывает фундаментальную основу для потенциального использования МОКП в качестве рабочих тел сенсоров и актуаторов. Важнейшую роль в наличии у МОКП сорбционных характеристик играют мостиковые лиганды, связывающие металлоцентры в упорядоченные трёхмерные структуры. По этой причине привлечение новых типов лигандных систем в химию МОКП или поиск нестандартных сочетаний мостиковых лигандов является важным синтетическим инструментом. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

**Научная новизна** этой работы заключается в получении результатов систематического исследования МОКП на основе анионов иодзамещённых дикарбоновых кислот и катионов  $Zn^{2+}$ , а также  $Ln^{3+}$ . Обнаружена превосходящая способность координационного полимера  $[Zn_2(2-I-bdc)_2dabco]$  по скорости сорбции  $I_2$  по сравнению с изоструктурным неиодированным соединением  $[Zn_2(bdc)_2dabco]$ . Определено наличие галогенной связи между атомами иода лиганда и атомами кислорода гостевых молекул ДМФА в МОКП на основе катионов  $Zn^{2+}$  и 2,5-дииодтерефталат-анионов. Обнаружено тушение и разгорание фотолюминесценции МОКП  $[Eu_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4]$  в присутствии нитро- и хлорбензола.

### **Теоретическая и практическая значимость.**

Результаты диссертационного исследования А.С. Загузина вносят важный вклад в развитие химии координационных соединений и супрамолекулярной химии. Разработанные методики синтеза МОКП на основе иодзамещённых дикарбоновых кислот представляют как фундаментальный, так и практический интерес, поскольку координационный полимер  $[Zn_2(2-I-bdc)_2bpe]$  показал высокую селективность в разделении промышленно важной смеси бензол-циклогексан.

### **Объём и структура диссертации.**

Диссертация изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 7 таблиц и 105 рисунков, список литературы включает 197 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, даёт информацию о степени разработанности этой темы, обозначает цель и задачи диссертационной работы, формулирует научную новизну, а также теоретическую, практическую значимость работы, структурирует методологию и методы исследования, а также выносимые на защиту положения, приводит информацию о своём личном вкладе в работу, степени достоверности и апробации результатов проведённого исследования, а также о структуре диссертации и источниках финансирования.

В **литературном обзоре** обобщён и систематизирован представительный набор данных по теории галогенной связи, в том числе по типам контактов «галоген-галоген», физико-химическим методам исследования галогенной связи, влиянию галогенной связи на различные функциональные свойства веществ. Особое внимание в литературном обзоре уделено металл-органическим координационным полимерам с иодзамещёнными карбоксилатными лигандами, в частности показано, что строительными блоками для МОКП могут выступать соединения, являющиеся донорами галогенной связи, однако, эта идея ранее практически не эксплуатировалась. Литературный обзор завершается постановкой задач исследования.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приводится вся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе, а также общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении синтетической части работы и общей технике эксперимента. Методики проведения всех экспериментов по синтезу лигандных систем и комплексных соединений описаны достаточно подробно. Возможность их воспроизведения по этим методикам не вызывает

сомнений. Большинство соединений надёжно охарактеризовано комплексом физических методов исследования (элементный анализ, ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  (для иодзамещённых карбоновых кислот), рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ).

В главе **результаты и их обсуждение** проанализированы и грамотно систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых исследований. Эта глава состоит из двух разделов, каждый из которых делится на несколько подразделов. Первый раздел (3.1) «Синтез и строение металл-органических координационных полимеров» по большей части посвящён обсуждению особенностей строения металл-органических координационных полимеров. Во втором разделе (3.2) проводится подробный разбор результатов исследования сорбционных и фотолюминесцентных свойств МОКП, синтезированных в ходе данной работы. Обсуждение результатов проведено на очень высоком научном уровне с привлечением данных всех необходимых физических методов исследования. Стоит отметить высокое качество и информативность графического материала, приведённого в автореферате и диссертационной работе.

**Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы** А.С. Загузина не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза металл-органических координационных полимеров, изучению химических и физических свойств новых соединений с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **замечания, комментарии и вопросы**:

1. Во введении автор указывает на то, что работы, посвящённые галогенной связи в химии МОКП исчисляются единицами и приводит ссылки [9 – 11]. При этом, в литературном обзоре содержание этих работ не анализируется.
2. На с. 17 диссертационной работы автор говорит о важности метода ИК спектроскопии для обнаружения галогенной связи, однако, в собственных экспериментах автор преимущественно игнорирует использование этого метода. С чем это связано?

3. Из экспериментальной части диссертационной работы видно, что для синтеза МОКП автор предварительно осушает диметилформамид над активированными молекулярными ситами. Неясно, с какой целью автор так тщательно осушал растворитель не так уж легко поддающийся полному осушению, если в дальнейших синтезах использовались кристаллогидраты солей металлов.
4. Во многих случаях наблюдается расхождение между найденными и вычисленными значениями данных элементного анализа на углерод, достигающее 1%. С чем это может быть связано?
5. Желательно было бы указать, по какой причине автор ограничился данными РСА при характеристике МОКП А24 – А28 на основе катионов лантаноидов. Очевидно, что одинаковый состав и очень близкое строение этих соединений свидетельствует об отсутствии значимых проблем с их воспроизводимостью.

Высказанные замечания не снижают качества диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

**Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней.** Диссертация А.С. Загузина является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора в достаточной мере отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Южном федеральном университете.

Проведённое исследование соответствует формуле специальности 1.4.1. Неорганическая химия и направлениям исследований по пунктам 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; и 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

По материалам диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 5 статей в журналах «Polyhedron», «Molecules», «Journal of Molecular Structure», «Inorganics», «Известия Академии Наук. Серия химическая», соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа Загузина Александра Сергеевича «**Металл-органические координационные полимеры на основе анионов подзамещенных дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства**» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 (в действующей редакции), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент – старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Никола́евский Станислав Александрович



02.06.2023 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН.

Телефон: 8(495)775-65-75 (доб. 4-02); E-mail: [sanikol@igic.ras.ru](mailto:sanikol@igic.ras.ru)

