

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 ЗАГУЗИНА АЛЕКСАНДРА СЕРГЕЕВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 21 июня 2023 года № 15

О присуждении Загузину Александру Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Металл-органические координационные полимеры на основе анионов подзамещенных дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства» в виде рукописи по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 19.04.2023 г. (протокол заседания № 8) 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 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Загузин Александр Сергеевич, 11 марта 1996 года рождения, в 2019 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с августа 2020 г. по настоящее время Загузин Александр Сергеевич обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с августа 2020 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН Адонин Сергей Александрович, ведущий научный сотрудник Лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Постников Павел Сергеевич, доктор химических наук, профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»;

Николаевский Станислав Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук», г. Москва
дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск в своем **положительном** отзыве, подписанном директором института доктором физико-математических наук, профессором РАН Фединым Матвеем Владимировичем, подготовленным Марюниной Ксенией Юрьевной, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником Лаборатории многоспиновых координационных

соединений, указала, что диссертационная работа А.С. Загузина на тему «Металл-органические координационные полимеры на основе анионов иодзамещенных дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, является законченным фундаментальным научным исследованием, которое по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор, Загузин Александр Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании ученого совета МТЦ СО РАН (протокол № 6 от 29 мая 2023 г.).

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе 11 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 статей. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 46 стр. (2,9 печ. л.), личный вклад автора – 1,9 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Kolesov B.A., Sokolov M.N., Fedin V.P., Adonin S.A. Iodinated vs non-iodinated: Comparison of sorption selectivity by $[Zn_2(bdc)_2dabco]_n$ and superstructural 2-iodoterephthalate-based metal-organic framework // Polyhedron. – 2022. – V. 212. – 115587.
2. Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Sakhapov I.F., Fedin V.P., Sokolov M.N., Adonin S.A. Zn(II) and Co(II) 3D Coordination Polymers Based on 2-Iodoterephthalic Acid and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane: Structures and Sorption Properties // Molecules. – 2022. – V. 27. – 1305.
3. Zaguzin A.S., Mahmoudi G., Sukhikh T.S., Sakhapov I.F., Zherebtsov D.A., Zubkov F.I., Valchuk K.S., Sokolov M.N., Fedin V.P., Adonin S.A. 2D and 3D Zn(II) coordination polymers based on 4'-(Thiophen-2-yl)-4,2':6',4''-terpyridine: Structures and features of sorption behavior // J. Mol. Struct. – 2022. – V. 1255. – 132459.
4. Zaguzin A.S., Bondarenko M.A., Abramov P.A., Rakhmanova M.I., Sokolov M.N., Fedin V.P., Adonin S.A. Two-Dimensional and Three-Dimensional Coordination Polymers Based on Ln(III) and 2,5-Diiodoterephthalates: Structures and Luminescent Behavior // Inorganics. – 2022. – V. 10. – 262.
5. Загузин А.С., Спиридонова Д.В., Новиков А.С., Рахманова М.И., Жеребцов Д.А., Федин В.П., Адонин С.А. Двухмерный координационный полимер на основе Zn(II) и 5-иодизофталата: синтез, строение и особенности электронного строения // Изв. Академии наук. Сер. химич. – 2023. – Т. 72. – №. 1. – С. 177–183.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **шесть** отзывов. Все отзывы положительные, все содержат замечания. Отзывы поступили от: **Виль Веры Андреевны**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории исследования гомолитических реакций №13 ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН»; **Ферштата Леонида Леонидовича**, доктора химических наук, заведующего Лабораторией азотсодержащих соединений ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН»; **Кинжалова Михаила Андреевича**, доктора химических наук, доцента Кафедры физической органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский

государственный университет»; **Цымбаренко Дмитрия Михайловича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»; **Горячевой Ирины Юрьевны**, доктора химических наук, профессора, директора Института химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»; **Ахмадеева Булата Салаватовича**, кандидата химических наук, младшего научного сотрудника Лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН. *Замечания и вопросы к автореферату* носят уточняющий и рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов: «Исходя из наличия атомов иода в каркасах полученных металл-органических координационных полимеров, можно ли предположить их возможные селективные сорбционные свойства по отношению к кислородсодержащим соединениям? Чем может быть объяснена высокая степень разделения смеси бензол/циклогексан на МОКП $[Zn_2(2-I-bdc)_2bpe]$? В автореферате отсутствуют сведения о выходах целевых соединений. На стр. 7 автор пишет, что «эмпирическим путем подбирались оптимальные условия». Хотелось бы видеть несколько более развернутый комментарий по оптимизации условий получения металл-органических координационных полимеров. Из текста автореферата не очевидно, получал ли соискатель иод-содержащие кислоты по известным литературным методикам или разработал эти методы в рамках диссертационной работы. По каким параметрам выбирались «оптимальные» условия синтеза МОКП? О каких количествах сорбированных органических соединений идет речь? Соотношение компонентов в равновесной газовой фазе отличается от соотношения в исходной жидкой смеси – как это учитывалось при оценивании селективности сорбции. Насколько корректно говорить о селективности с точностью, например, 166:1? Пробовал ли диссертант подтвердить образование предположительных галогенных связей между МОКП и сорбированными молекулами спектральными исследованиями? В тексте автореферата при анализе кристаллических структур неоднократно встречаются утверждения о наличии галогеновых связей. Например, с. 11. «Следует отметить, что такое расстояние $I \cdots O$ является одним из самых коротких среди известных в литературе МОКП. Это может говорить о высокой силе ГС в данном соединении» или с. 12 «Как и в случае A10, В структурах A11 и A12 присутствует сильная ГС $I \cdots O$ (2,98-3,10 Å) между ДМФА и 2,5-I-bdc» и т.д. Таким образом, анализ галогеновых связей основан на геометрических критериях. Проводили ли топологический анализ электронной плотности (расчетной или экспериментальной) в рамках теории Бейдера? В разделе «Люминесцентные свойства» обсуждаются изменение спектров люминесценции соединения $[Eu_2(2,5-1-bdc)_3(DMF)_4]$ (A18) до активации, после активации и при контакте с хлор- и нитро-бензолом (рис. 8). Из текста автореферата остается неясным, сохраняется ли структура каркаса при активации (удалении гостевых молекул DMF) и обратимы ли изменения. Есть ли структурные данные, подтверждающие вхождение молекул хлор- и нитро-бензола внутрь полостей каркаса? В автореферате не обсуждается несоответствие увеличения квантового выхода A18 в присутствии хлорбензола и увеличения интенсивности эмиссии. В работе приведено изучение сорбции газов полученными МОКП. Какова дисперсность исследуемых порошков, близка ли она в ряду изучаемых МОКП?».

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Загузина Александра Сергеевича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью данных экспертов в области неорганической и координационной химии, подтверждается наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций по данной тематике в профильных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методы синтеза новых металл-органических координационных полимеров (МОКП) с анионами иодзамещенных карбоновых кислот, строение полученных соединений определено методом РСА;

продемонстрировано, что при использовании иодзамещенных кислот могут быть получены соединения как изоструктурные металл-органическим координационным полимерам с неиодированными линкерами, так и координационные полимеры, принципиально отличающиеся по строению;

методом РСА **установлено** наличие галогенных связей в МОКП $[Zn_2(2,5-I-bdc)_2dabco]$, $[Zn(2,5-I-bdc)bpe]$ и $[Zn(2,5-I-bdc)bpen]$, которые могут играть роль в стабилизации данных структур.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получены фундаментальные данные о методах синтеза новых МОКП с анионами иодзамещенных кислот, их строении, кристаллических структурах и стабильности;

определены значения факторов селективности сорбции органических соединений из их смесей пористыми МОКП.

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

показана высокая степень разделения промышленно важной смеси бензол/циклогексан на МОКП $[Zn_2(2-I-bdc)_2bpe]$;

продемонстрировано сильное тушение интенсивности люминесценции в присутствии нитробензола на примере МОКП $[Ln_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4]$, в то время как в присутствии хлорбензола происходит увеличение квантового выхода люминесценции (с 4,5 до 10 %).

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный уровень работы. Воспроизводимость полученных результатов и согласованность данных различных физико-химических методов исследования подтверждают достоверность результатов. Публикации в рецензируемых международных и российских журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке целей и задач исследования. Вся синтетическая часть, включая синтез иодзамещенных дикарбоновых кислот и металл-органических координационных полимеров на их основе, получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, подготовку образцов для аналитических процедур были выполнены автором. Исследования, связанные с изучением селективности разделения смесей органических соединений, сорбционной емкости по I_2 проводилась лично автором. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Обобщение экспериментальных данных, подготовка материалов к публикации, проводилась совместно с руководителем и соавторами.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: при исследовании адсорбции не учтено соотношение компонентов в газовой фазе; из доклада не ясно, что подразумевается под понятием «свободный объем» в структуре МОКП; в докладе

не доказана связь между «дыханием» МОКП и наличием в их структуре галогенных связей; вывод о наличии галогенных связей в работе делается только на основе геометрических критериев, тогда как в рекомендациях ИЮПАК имеется еще ряд других признаков (спектральных, квантово-химических).

Соискатель Загузин А.С. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что соотношение сорбируемых компонентов газовой фазы было оценено из давления их насыщенных паров и приведено на дополнительном слайде; «свободный объем» определялся в процентах от объема элементарной ячейки с помощью программы *Mercury*; предположение о влиянии галогенных связей на дыхание каркаса сделано на основании того, что из всех исследованных соединений обратимое изменение структуры при удалении гостевых молекул («дыхание» каркаса) наблюдалось только при наличии в структуре соединений галогенных связей; каждый из критериев наличия галогенной связи в определении ИЮПАК не является необходимым, поэтому выполнение одного критерия уже является достаточным.

На заседании 21 июня 2023 г., протокол № 15, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное синтезу и исследованию свойств металл-органических координационных полимеров на основе анионов подзамещенных дикарбоновых кислот, являющееся важной научной задачей и вносящее существенный вклад в фундаментальные знания в области координационной химии, результаты которого могут быть использованы для создания селективных сорбентов и новых сенсорных систем, присудить Загузину Александру Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 (двадцати трех) человек, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 22 (двадцать два), против – 1 (один), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

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



Федин Владимир Петрович

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

Потапов Андрей Сергеевич

21 июня 2023 г.



Подпись

ЗАВЕРЯЮ

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИНХ СО РАН

« 21 »

ФЕДИНА В. П.,
ПОТАПОВА А. С.
О. А. ГЕРАСЬКО
06 2023