

УТВЕРЖДАЮ

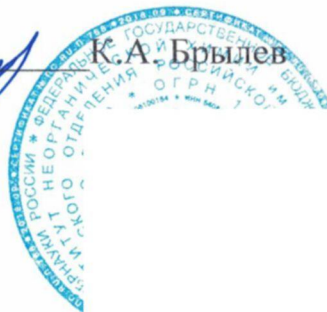
Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН



К.А. Брылев

« 27 » марта 2023 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семинара отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Загузина Александра Сергеевича на тему «Металл-органические координационные полимеры на основе анионов иодзамещенных дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в лаборатории синтеза комплексных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с августа 2020 г. по настоящее время Загузин Александр Сергеевич обучается в очной аспирантуре и работает младшим научным сотрудником в лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН. В 2019 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия. С сентября 2019 года по июль 2020 года Загузин А.С. проходил обучение в аспирантуре Института катализа СО РАН.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов и периоде обучения выдана 6 марта 2023 г. в ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН на основании подлинных протоколов кандидатских экзаменов, хранящихся в архиве института.

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

На семинаре отдела присутствовали: 47 сотрудников отдела, в том числе 7 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.), 5 докторов наук (д.х.н., профессор РАН Адонин С.А., д.х.н. Абрамов П.А., д.х.н. Булавченко А.И., д.х.н. Гушин А.Л., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 20 кандидатов наук (к.ф.-м.н. Берёзин А.С., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Давыдова М.П.,

к.х.н. Демаков П.А., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Кальный Д.Б., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Леднева А.Ю., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Пронин А.С., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Пронина Е.В., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Садыков Е.Х., к.х.н. Чеплакова А.М., к.х.н. Поповецкий П.С.).

Слушали: доклад соискателя Загузина Александра Сергеевича по диссертационной работе «Металл-органические координационные полимеры на основе анионов иодзамещенных дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства».

Рецензент – д.х.н., профессор РАН Дыбцев Данил Николаевич (ИНХ СО РАН).

Вопросы задавали: **к.ф-м.н. Березин А.С.** (Как проводилась запись спектров люминесценции? Зачем показана относительная интенсивность? Можно ли сказать, что по РСА точно определена галогенная связь?); **д.х.н. Федин В.П.** (Достаточно ли одного метода РСА для определения галогенной связи? Проводились ли квантово-химические расчеты? Измеряли ли сорбционную ёмкость? Как она соотносится с МОКП, которые не содержат иод? Какой доступный объем на представленных соединениях?); **д.х.н. Конченко С.Н.** (Как проводили эксперименты по сорбции? Как доказывали полное извлечения субстрата?); **к.х.н. Демаков П.А.** (Как влияет атом галогена на люминесценцию? Проводили ли сравнение с литературными данными? Можно ли называть структуры на основе биспиридилэтана и биспиридилэтилена изоструктурными?); **д.х.н. Потапов А.С.** (Удовлетворяют ли значения углов в ваших соединениях критерию галогенной связи? Есть ли примеры среди ваших соединений, когда было показан первый тип нековалентных взаимодействий между галогенами? Как выбирали соединения для проведения измерений селективности сорбции? Как подтверждали влияние галогенной связи на люминесценцию? Изменяется ли структура соединения при замене гостевых молекул?); **д.х.н. Шестопалов М.А.** (Какой состав газовой фазы в сорбционных экспериментах? Если проводить измерения в жидкой смеси, насколько изменятся результаты?); **Миронова О.А.** (Насколько хорошо видны интенсивности в ЯМР спектрах при добавлении соляной кислоты? Чем обусловлены люминесцентные свойства лантаноидов? Какая длина волны возбуждения? Какой механизм люминесценции?); **к.х.н. Кальный Д.Б.** (Какова погрешность ЯМР измерения? Сколько раз повторяли эксперимент?); **к.х.н. Иванов А.А.** (Как активировали образцы? Как ДМФА влияет на стабильность соединений лантаноидов?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Металл-органические координационные полимеры на основе анионов иодзамещенных дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Загузина А.С. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2020 по 2023 гг.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе» и поддержана грантом Российского научного фонда (проект №21-73-20019).

Личный вклад автора. Диссертантом самостоятельно проводились все описанные в экспериментальной части синтеза, пробоподготовка и интерпретация данных РФА и ЭА, ИК-спектроскопии, ТГА, сорбционных экспериментов. Интерпретация спектров люминесценции проводилась совместно с к.х.н. М.И. Рахмановой. Интерпретация спектров КР проводилась совместно с д.х.н. Б.А. Колесовым. Обсуждение полученных результатов и подготовка текстов публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Актуальность темы исследования. Металл-органические координационные полимеры (МОКП; metal-organic framework, MOF) представляют собой перспективный класс соединений, которые состоят из неорганических «строительных блоков» (катионов металлов либо кластерных ядер), связанных между собой органическими лигандами (линкерами). Эта тематика особенно интенсивно развивается на протяжении последних двух десятилетий. Ежегодное количество публикаций по данной теме, согласно международным базам данных Scopus и Web of Science, исчисляется тысячами и продолжает неуклонно расти. Столь высокий интерес исследователей вызван, в первую очередь, наличием у МОКП разнообразных функциональных свойств и, соответственно, возможностью их применения в различных областях химии и материаловедения. Прежде всего это связано с высокими показателями пористости и площади поверхности некоторых из трехмерных каркасов, благодаря которым МОКП рассматриваются с точки зрения перспективных сорбентов для процессов хранения и разделения газов и различных сложных смесей. Помимо этого, МОКП могут обладать оптическими, сенсорными, магнитными, каталитическими и другими свойствами.

Важным преимуществом МОКП является возможность получения соединений с заданными свойствами. Этого можно достичь за счет использования разнообразных различных «строительных блоков» (как органических, так и неорганических). Важнейшую роль здесь играет выбор линкерных лигандов с той или иной геометрией, стерическими особенностями и функциональными группами. Именно они в значительной степени предопределяют не только строение (топологию каркаса) в целом, но и специфические особенности поведения пор и сорбционные характеристики трехмерных МОКП. Это связано с тем, что они, будучи способными к образованию тех или иных нековалентных взаимодействий, обуславливают селективность взаимодействия (в т.ч. сорбции) МОКП с теми или иными органическими либо неорганическими субстратами, что влияет на такие характеристики, как селективность разделения, активность в качестве сенсоров и т.д.

Следует отметить, что ключевую роль в этих процессах, как правило, играют «классические» нековалентные взаимодействия – водородная связь (ВС) и, обычно в несколько меньшей степени, π -стекинг. Однако в последнее время все большее внимание уделяется контактам иных видов, в частности, галогенной связи (ГС), которая, как было показано в ряде работ, также способна вносить существенный вклад в определение целевых характеристик МОКП. Предполагается, что особенно сильно этот эффект может проявляться при взаимодействии МОКП с галогенсодержащими соединениями (в варианте сорбции либо сенсорики, т.е. распознавания субстратов с физико-химическим откликом, например, люминесцентным). Учитывая же, что многие из этих веществ широко используются или использовались в промышленности (например, перхлорированные бифенилы, 1,2-дихлорэтан и др.) и при этом являются опасными промышленными загрязнителями, разработка веществ, способных селективно удалять их

из смесей, а также выступать в роли сенсоров, является, без сомнения, актуальной задачей.

Среди множества линкеров, способных к образованию ГС, особое место занимают иодсодержащие ароматические карбоновые кислоты, отличающиеся сравнительной простотой синтеза и доступностью. Таким образом, настоящая работа направлена на разработку методов синтеза металл-органических координационных полимеров с соответствующими анионами, установление их строения и изучение сорбционных и люминесцентных свойств.

Научная новизна. Синтезировано и охарактеризовано набором физико-химических методов 30 новых металл-органических координационных полимеров, 29 из которых содержат в своем составе анионы иодзамещенных кислот.

Изучена селективность сорбции органических субстратов из смесей для ряда МОКП на основе Zn(II), моно- и диидотерефталатных линкеров. Показано, что координационный полимер $[Zn_2(2-I-bdc)_2dabco]$ значительно превосходит изоструктурный неиодированный $[Zn_2(bdc)_2dabco]$ в скорости сорбции диоида.

Методом РСА определено наличие галогенной связи в МОКП на основе Zn(II) и 2,5-диидотерефталата, которая связывает атомы иода лиганда с атомами O гостевых молекул ДМФА. Показано, что эти нековалентные взаимодействия играют ключевую роль в стабилизации структур.

Изучены фотолюминесцентные свойства серии образцов $[Ln_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4]$, показана зависимость интенсивности люминесценции каркаса от природы добавляемого аналита, в частности, тушение и разгорание люминесценции в присутствии нитро- и хлораненов, соответственно.

Практическая значимость. Разработка методов синтеза МОКП и установление их строения вносят вклад в фундаментальные знания в области координационной и супрамолекулярной химии.

Полученные данные по селективному разделению промышленно важной смеси бензол\ циклогексан на координационном полимере $[Zn_2(2-I-bdc)_2bpe]$ сопоставимы с наилучшими результатами известными в литературе и представляют большой интерес для получения циклогексана путем гидрирования бензола.

Зависимость фотолюминесценции серии образцов $[Ln_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4]$ от добавляемого аналита показывает возможную перспективность применения данных материалов в разработке сенсоров для детекции токсичных и взрывоопасных веществ.

Методология и методы диссертационного исследования. Данная работа выполнена в области синтетической химии комплексных соединений. Основной частью работы является получение и характеристика новых МОКП комплексом физико-химических методов. Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов проводился для установления строения полученных соединений. Для установления точного состава и подтверждения чистоты полученных соединений были проведены рентгенофазовый анализ (РФА), термогравиметрический анализ (ТГА), элементный анализ (ЭА), ИК- и КР-спектроскопия. Для анализа результатов сорбционных экспериментов была проведена спектроскопия ЯМР в растворе на ядрах 1H . Были получены спектры люминесценции и определены квантовые выходы.

Положения, выносимые на защиту:

- методики синтеза и данные о строении новых металл-органических координационных полимеров;
- результаты изучения сорбционных характеристик серии образцов МОКП на основе Zn(II), содержащих анионы 2-иодтерефталевой и 2,5-дииодтерефталевой кислот;
- результаты изучения фотолюминесцентных характеристик образцов серии $[\text{Ln}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]$ в присутствии различных аналитов.

Степень достоверности результатов исследований. Экспериментальные данные получены с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, они согласуются между собой и воспроизводимы. Основные результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях, а также были опубликованы в рецензируемых журналах, то есть получили положительную оценку научной общественности, что также свидетельствует о признании их достоверности.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Результаты, полученные в ходе работы, соответствуют области исследования специальности п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Полнота опубликования результатов

По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, из них 1 статьи – в российских журналах и 4 статьи – в международных. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 6 докладов.

Ценность научных работ соискателя ученой степени подтверждается статьями, опубликованными в рецензируемых научных журналах, которые входят в международные базы цитирования Web of Science:

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 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ 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. – N. 4. –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. – N. 12. –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 // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – Т. 72. – №. 1. – С. 177.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Загузин А. С. Металл-органические координационные полимеры на основе иодтерефталевой кислоты: синтез, строение и свойства// XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии. 03-08 октября 2021 г. – Туапсе. С. 175.
2. Загузин А.С., Адонин С.А. Металл-органические координационные полимеры на основе иодзамещённых дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства// XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. 5-8 апреля 2022 г. – Москва. С 33.
3. Загузин А.С. Синтез, строение и свойства металл-органических координационных полимеров на основе иодзамещённых карбоновых кислот.// XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022». 11 - 22 апреля 2022. – Москва.
4. Загузин А.С. Металл-органические координационные полимеры на основе иодзамещённых тере- и изофталевой кислот: синтез, строение и свойства.// XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. 16 - 19 мая 2022. – Томск. С 72.
5. Загузин А.С. Синтез, строение и свойства металл-органических координационных полимеров на основе иодзамещённых изо- и терефталевых кислот// XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». 18-23 сентября 2022 г. – Туапсе. С 151.
6. Загузин А.С. Металл-органические координационные полимеры на основе иодзамещённых дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства// VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022. 27-30 сентября 2022 г. – Новосибирск. С 61.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Загузина А.С. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Загузин А.С. является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе и имеет необходимые практические навыки. Загузин А.С. способен решать поставленные научные задачи, планировать и осуществлять исследования, связанные с синтезом и характеристикой МОКП. Александр Сергеевич обладает высокой работоспособностью, дисциплинированностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения работы не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой

степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

В обсуждении работы выступили: научный руководитель д.х.н, профессор РАН Адонин С.А., рецензент д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., к.х.н. Кальный Д.Б., к.ф-м.н. Берёзин А.С., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н. чл.-к. РАН Федин. В.П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Загузина Александра Сергеевича является завершённым исследованием, выполненном на высоком современном экспериментальном уровне. Работа посвящена разработке методов синтеза иодсодержащих металл-органических координационных полимеров, определению их строения, а также изучению их сорбционных и фотолюминесцентных свойств.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

В качестве замечания высказано пожелание расширить и обобщить выводы, привести более подробное описание сорбционных экспериментов в докладе.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация **«Металл-органические координационные полимеры на основе анионов иодзамещенных дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства» ЗАГУЗИНА АЛЕКСАНДРА СЕРГЕЕВИЧА** рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 47 человек. Результаты голосования «за» – 46 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – 1 (один), протокол № 278 от 24 марта 2023 г.

Председатель семинара
г.н.с. Лаборатории химии полиядерных
металл-органических соединений
д.х.н., доцент

Сергей Николаевич Конченко

Секретарь семинара
с.н.с. Лаборатории химии комплексных
соединений
к.х.н.

Евгения Васильевна Макотченко