

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
д.х.н., профессор, академик РАН Федюшкин И.Л.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**на диссертационную работу Чистякова Александра Сергеевича
«Синтез, строение и фотохимические свойства координационных полимеров
цинка(II), меди(II) и марганца(II) с анионами замещенных малоновых кислот
и мостиковыми N-донорными лигандами», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.1 – Неорганическая химия.**

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются объектами интенсивного изучения в последние несколько десятилетий. С каждым годом количество полученных МОКП увеличивается на десятки тысяч. Актуальность темы диссертационной работы Чистякова Александра Сергеевича, посвящённой синтезу новых координационных полимеров на основе малонатов переходных металлов, исследованию особенностей их строения, а также фотохимических превращений типа кристалл-кристалл, обусловлена важностью решения целого ряда практически значимых задач. Высокий интерес к данной тематике обусловлен перспективами широкого применения МОКП в качестве

различного рода функциональных материалов. В частности, сами координационные полимеры и композиты на их основе могут быть использованы в качестве различного рода сорбентов, гетерогенных фотокатализаторов, электрохимических или фотофизических сенсоров, люминесцентных, электропроводных и магнитных материалов. Природа катионов металлов и органических лигандов, участвующих в построении координационных полимеров, оказывают непосредственное влияние на структуру, топологию и свойства получаемых производных. При этом возможность постсинтетической модификации полученных каркасных производных открывает новые перспективы по дизайну труднодоступных 3D-структур. Все вышеперечисленные аспекты обуславливают **актуальность** выполненного исследования, целью которого являлся синтез координационных полимеров цинка(II), меди(II) и марганца(II) с анионами замещенных малоновых кислот и мостиковыми гетероароматическими N-донорными лигандами, анализ строения и исследование их фотохимических свойств.

Научная новизна диссертационной работы Чистякова А.С. заключается в разработке оригинальных методик синтеза новых координационных полимеров на основе малонатов переходных 3d-металлов и N-донорных полициклических лигандов. Исследовано строение синтезированных производных. Обнаружено, что для полимерных малонатов цинка(II) возможно образование совершенно новых топологических сеток. Показана возможность протекания фотохимического [2+2]-циклоприсоединения в кристаллах координационных полимеров, приводящая к формированию новых структур.

Значимость полученных результатов для науки и практики

Из представленного диссертантом литературного обзора следует, что исследуемые им типы металл-органических координационных полимеров изучены еще недостаточно хорошо, а универсальные методики получения данного типа комплексов металлов в настоящий момент не выработаны. К основным научным и практическим достижениям, полученным в ходе выполнения представленной диссертации, следует отнести нижеперечисленные результаты.

Разработаны различные подходы к синтезу гомо- и гетерометаллических координационных полимеров металлов 3d-ряда (марганец(II), медь(II) и цинк(II)) с анионами замещенных малоновых кислот и мостиковыми N-донорными гетероциклическими лигандами. Установлено, что в зависимости от условий проведения реакции (рН реакционной среды, природа заместителей в дианионе используемой малоновой кислоты, а также тип нейтрального координирующегося дитопного лиганда) удастся в широких пределах варьировать размерность (1D, 2D, 3D) и топологию МОКП, состав и строение кристаллической структуры, определяющее в конечном итоге возможность дальнейшей фотохимической постсинтетической модификации синтезируемых соединений. Разработана стратегия направленного синтеза гетерометаллических координационных полимеров, содержащих два различных переходных металла (медь(II) и марганец(II)) и включающих дианион замещенной малоновой кислоты и пиразин/4,4'-дипиридин. Проведен большой объем работы по изучению топологии синтезированных в работе металл-органических координационных полимеров и выявлены изоретикулярные серии. Обнаружены примеры ранее не встречавшихся среди малонатов металлов примеры двухпериодических топологий, а также синтезированы соединения с новыми типами сеток (трехпериодическая топология **igc1** и двухпериодическая топология **3,3,4,5-c**) для малонатных производных цинка и меди соответственно. Обнаружена возможность осуществления реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, протекающей в твердой фазе при облучении координационных полимеров, содержащих двойные связи в органических лигандах. Показано определяющее влияние взаимного расположения непредельных фрагментов в кристаллической упаковке на возможность протекания данной реакции. Продемонстрированы примеры управления фотохимической активностью соединений в ходе перестройки кристаллической упаковки при потере сольватных молекул воды. Выполнена реакция по типу «монокристалл-монокристалл» для МОКП, в котором происходит *кросс*-[2+2]-фотоциклоприсоединение между аллильным фрагментом малонатного дианиона и этиленовым мостиком дипиридилного лиганда, что открывает перспективы для формирования новых

подходов к дизайну координационных полимеров с практически важными свойствами.

Структура диссертации

Диссертация построена по классическому образцу и состоит из трех глав. Во введении диссертантом обоснована актуальность и степень разработанности темы, сформулирована цель и положения, выносимые на защиту. Литературный обзор разбит на три смысловых части, в которых обсуждается история становления химии металл-органических координационных полимеров, основные подходы и методы их синтеза, а также рассмотрены структурные особенности известных к настоящему моменту МОКП на основе малонатов переходных 3d-металлов. В экспериментальной части приводятся сведения о методах синтеза исследуемых соединений и их характеристики. Описываются использованные в работе методики исследования, приборный парк и методы физико-химического анализа. Обсуждение результатов раскрывает основные научные результаты работы. В завершении работы даются выводы, приводится список литературы (146 источников) и приложения. Работа изложена на 161 странице текста и содержит 23 таблицы, 119 рисунок и 9 схем.

Достоверность выводов и полученных результатов

Диссертация выполнена на достаточно высоком научно-методическом уровне. В ходе работы получена серия новых соединений, накоплен большой экспериментальный материал, полученный с использованием современных физико-химических методов исследования, соответствующих поставленным задачам. Достоверность результатов подтверждается детально описанными в экспериментальной части методиками и подходами и сомнений не вызывает.

Личное участие соискателя в данной работе является определяющим и заключается в постановке задач данного исследования, анализе литературных данных, разработке методов синтеза исследуемых соединений, а также интерпретации полученных результатов в целом.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Полученные в диссертации результаты, несомненно, являются решением актуальных задач в области неорганической химии и могут служить стимулом для дальнейших исследований в области фундаментальных и прикладных аспектов химии координационных полимеров на основе карбоксилатов металлов. Результаты могут быть использованы в научной работе, проводимой в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Обособленном структурном подразделении "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН" Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, а также учебных курсах Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов Российской Федерации.

Замечания по диссертации

1. В литературном обзоре присутствует почти два десятка таблиц со структурными данными для известных соединений. При этом ни в самом литературном обзоре, ни при обсуждении результатов диссертант не обращается к этим данным. Более того, даже ссылки на эти таблицы (за исключением таблицы 6.1) в тексте отсутствуют. Отсюда возникает вопрос о необходимости включения этих данных в диссертацию.

2. Не так просто придумать, какие именно соединения будут являться гомологами 4,4'-бипиридина. Однако автор взял на себя эту задачу, озаглавил таким образом одну из глав литературного обзора и не очень хорошо справился с проблемой. Так, например, очевидно, что производные анилина, пиразола или имидазола, никак не могут называться такими гомологами, поскольку относятся к другому классу органических соединений.

3. Автор время от времени сообщает читателю о наличии магнитных свойств у рассматриваемых соединений. Делает это не систематически и в ряде случаев просто ограничивается упоминанием факта наличия магнитных свойств. Что, в общем то, тривиально, когда речь идет о комплексах меди(II) или марганца(II). В результате возникает впечатление, что диссертант недостаточно хорошо владеет этой темой. Например, указывает на странице 51 на значение магнитной восприимчивости, измеренной в Кельвинах. Если в качестве цели исследования не было поставлена задача изучения магнитных свойств, то, возможно, и не стоило затрагивать данный аспект в работе.

4. Для целого ряда соединений, синтезированных в данном исследовании, не указаны выходы в экспериментальной части. Как правило это происходит, когда кристаллический образец получен в смеси с аморфным осадком. Проводился ли анализ этого осадка? Можно ли утверждать, что та или иная реакция заканчивается конкретным соединением, если окажется, что основной продукт не охарактеризован?

5. Используя одни и те же лиганды, но различные исходные соли металлов диссертант получает координационные полимеры различного строения и различных топологий (например, 5.2 и 8.2; 9.2, 10.2, 11.2 и 12.2 и т.д.). При этом автор никак не анализирует причины таких различий. В то же время это представляется весьма важным, поскольку такое понимание позволит синтетику управлять кристаллическим строением и свойством синтезируемого материала. Скорее всего, на конечную структуру влияет кислотность среды, тогда стоило контролировать pH реакционной смеси. Являются ли полученные изомерные фазы термодинамически стабильными и возможен ли переход из одной фазы в другую? Проводился ли фазовый анализ образующихся продуктов в поисках изомерных фаз?

6. Всякий раз при описании структуры автор обозначает координационный центр и его ближайшее окружение как «хромофор». Например: «хромофор $ZnNO_5$ » и т.д. При этом электронные спектры ни для одного соединения изучены не были. Отсюда возникает вопрос о необходимости использования данной терминологии.

7. На мой взгляд в диссертации не хватает анализа полученного большого массива структурных данных. Автору стоило попытаться выявить некие корреляции и тенденции. Тогда достаточно очевидную фразу в выводе № 1, о том, что «кристаллическая структура, размерность и топология образующихся МОКП зависит от природы исходной соли и заместителя в анионе замещенной малоновой кислоты» можно было бы заменить заключением о том, какие свойства заместителей и как сказываются на конечной структуре.

8. Диссертация хорошо оформлена и содержит незначительное количество опечаток и ошибок, однако автору не удалось избежать использования некоторых неудачных терминов, таких как «более политопные лиганды», «менее линейный изомер», «стерическая протяженность заместителя» и «реакция взаимодействия в стакане».

Заключение

Диссертационная работа А.С. Чистякова на тему «Синтез, строение и фотохимические свойства координационных полимеров цинка(II), меди(II) и марганца(II) с анионами замещенных малоновых кислот и мостиковыми N-донорными лигандами», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия, является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой вносят значительный вклад в развитие неорганической и координационной химии. Имеющиеся замечания не затрагивают основные выводы диссертации. Научные и практические положения работы можно квалифицировать как решение такой актуальной задачи в области фундаментальной и прикладной химической науки, как разработка синтетических подходов, изучение строения и свойств металл-органических координационных полимеров. Методологический подход, научный уровень и объем проведенных исследований соответствуют современным требованиям к диссертационным работам на соискание степени кандидата химических наук. Основные положения и результаты диссертации опубликованы в пяти научных публикациях в журналах, входящих в перечень изданий, в которых

должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, присуждаемой диссертационными советами ФГБУН ИОНХ РАН. Материал прошел апробацию на 14 конференциях различного уровня. Научные работы, опубликованные по теме диссертации, полностью отражают основные положения диссертационной работы. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия в пунктах:

- 1) Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе;
- 2) Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами;
- 3) Химическая связь и строение неорганических соединений;
- 5) Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы;
- 6) Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационных;
- 7) Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

По актуальности темы, новизне, достоверности экспериментальных результатов и выводов, теоретической и практической значимости диссертационная работа “Синтез, строение и фотохимические свойства координационных полимеров цинка(II), меди(II) и марганца(II) с анионами замещенных малоновых кислот и мостиковыми N-донорными лигандами” соответствует критериям, указанным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции) и пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук от 29 марта 2024 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук.

Считаю, что автор работы, Чистяков Александр Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. - Неорганическая химия (Химические науки).

Заключение по материалам диссертационной работы заслушано и обсуждено на заседании Лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами и утверждено на Ученом совете ИМХ РАН, протокол № 14 от 11.11.2024.

Отзыв ведущей организации составлен Пискуновым Александром Владимировичем – доктором химических наук (шифр специальности – 02.00.08 (1.4.8.) – химия элементоорганических соединений), зав. Лабораторией металлокомплексов с редокс-активными лигандами.

Д.х.н., профессор РАН,
Заместитель директора по научной работе
Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева РАН



А.В. Пискунов

Подпись А.В. Пискунова заверяю
Ученый секретарь ИМХ РАН,
кандидат химических наук



К.Г. Шальнова

Контактная информация:

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Адрес: 603137, Российская Федерация, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д.49

Телефон: +7 (831) 462-7709; факс: +7 (831) 462-7497

Адрес электронной почты: office@iomc.ras.ru

Адрес сайта: <http://iomc.ras.ru>

Контакты Пискунова А.В.: pial@iomc.ras.ru, тел. +7 (831) 462-7709.

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертационной работе Чистякова Александра Сергеевича «Синтез, строение и фотохимические свойства координационных полимеров цинка(II), меди(II) и марганца(II) с анионами замещенных малоновых кислот и мостиковыми N-донорными лигандами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия.

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИМХ РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования РФ
Почтовый индекс, адрес организации	603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, д. 49
Веб-сайт	https://iomc.ras.ru/
Телефон	+7 (831) 462-7709
Адрес электронной почты	office@iomc.ras.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет. (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Maleeva A. V., Trofimova O. Yu., Kocherova T. N., Yakushev I. A., Bogomyakov A. S., Piskunov A. V. Coordination Polymer or Cluster: Zinc Bis(3,5-di-tert-octyl-semiquinolate) with Pyrazine // Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya. 2023. Vol. 49, №11. P. 718-729. 2. Trofimova O. Yu., Ershova I. V., Maleeva A. V., Cherkasov A. V., Khrizanforov M. N., Kovalenko K. A., Bogomyakov A. S., Piskunov A. V. Synthesis and Properties of Manganese(II) and Nickel(II) 1-D Coordination Polymers Based on 2,5-di-hydroxy-3,6-di-tert-butyl-para-quinone // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2024. Vol. 34, P. 2779–2787 3. Trofimova O. Y., Meshcheryakova I. N., Druzhkov N. O., Ershova I. V., Maleeva A. V., Cherkasov A. V., Yakushev I. A., Dorovatovskii P., Aysin R. R., Piskunov A. V. Structural diversity of cadmium coordination polymers based on the extended anilate-type ligand // CrystEngComm. 2024. Vol. 26, №23. P. 3077-3087. 4. Trofimova O. Yu., Maleeva A. V., Arseneva K. V., Klimashevskaya A. V., Cherkasov A. V., Piskunov A. V. Heteroleptic Metal-Organic Frameworks of Lanthanides (La, Ce, and Ho) Based on Ligands of the Anilate Type and Dicarboxylic Acids // Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya. 2023. Vol. 49, №5. P. 276-285. 5. Pashanova K. I., Ershova I. V., Trofimova O. Yu., Rumyantsev R. V., Fukin G. K., Bogomyakov A. S., Arsenyev M. V., Piskunov A. V. Charge Transfer Chromophores Derived

	<p>from 3d-Row Transition Metal Complexes // <i>Molecules</i>. 2022. Vol. 27, №23. P. 8175.</p> <p>6. Ershova I. V., Meshcheryakova I. N., Trofimova O. Yu., Pashanova K. I., Arsenyeva K. V., Rummyantsev R. V., Fukin G. K., Piskunov A. V. Structural diversity of 9,10-phenanthrenequinone molecular complexes with metal halides // <i>Inorganica Chimica Acta</i>. 2022. Vol. 539, P. 121031.</p> <p>7. Trofimova O. Y., Maleeva A. V., Ershova I. V., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Aysin R. R., Kovalenko K. A., Piskunov A.V. Heteroleptic La^{III} Anilate/Dicarboxylate Based Neutral 3D-Coordination Polymers // <i>Molecules</i>. 2021. Vol. 26, №9. P. 2486.</p> <p>8. Kharitonov A. D., Trofimova O. Yu., Meshcheryakova I. N., Fukin G. K., Khrizanforov M., Budnikova Y. H., Bogomyakov A. S., Aysin R.R., Kovalenko K. A., Piskunov A.V. 2D-metal–organic coordination polymers of lanthanides (La(III), Pr(III) and Nd(III)) with redox-active dioxolene bridging ligands // <i>CrystEngComm</i>. 2020. Vol. 22, №28. P. 4675-4679.</p>
--	--

Ученый секретарь
 Федерального государственного бюджетного учреждения
 науки Институт металлоорганической
 химии им. Г.А. Разуваева Российской
 академии наук,
 К.Х.Н.



Шальнова К.Г.

«11» ноября 2024 г.