

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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 к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия»

Одним из подходов для создания металл-органических координационных полимеров (МОКП) с заданными свойствами является использование методов ретикулярной химии, при которых замена лигандов их структурными аналогами позволяет проводить «тонкую настройку» структуры, а как следствие, свойств координационных полимеров (структурная жёсткость, размер пор и т.д.). В результате образуются соединения разного химического состава, но с одним мотивом кристаллической упаковки.

В качестве такого набора лигандов могут выступать анионы замещенных малоновых кислот, которые интересны тем, что при сохранении фрагмента $\{HO_2C-CR_1R_2-CO_2H\}$ возможно варьирование размера и природы заместителей R_i . Особый интерес представляют гетеролигандные МОКП, построенные на основе анионов замещенных малоновых кислот в сочетании с мостиковыми гетероароматическими N-донорными лигандами. К моменту начала исследования существовали работы, посвященные МОКП на основе переходных металлов, включая соединения, содержащие анионы малоновой кислоты. Однако, МОКП, построенные на основе замещенных малоновых кислот, представляли собой достаточно узкую и малоизученную группу, ограничивающуюся, в основном, полимерами меди(II).

Цель настоящей работы заключалась в синтезе координационных полимеров цинка(II), меди(II) и марганца(II) с анионами замещенных малоновых кислот и мостиковыми гетероароматическими N-донорными лигандами, анализе их строения и исследовании фотохимических свойств.

В результате выполнения работы были получены координационные соединения цинка(II), меди(II) и марганца(II) с анионами замещенных малоновых кислот (диметилмалоновая, диэтилмалоновая, аллилмалоновая, циклобутан-1,1-дикарбоновая, бутилмалоновая, бензилмалоновая, циклопропан-1,1-дикарбоновая кислоты) и N-донорными гетероароматическими лигандами (4,4'-бипиридин, 1,2-бис(4-пиридил)этан, 1,2-бис(4-пиридил)этилен). На момент начала работы большинство малонатных МОКП было синтезировано с использованием сольвотермального метода. В рамках данного исследования был применен метод медленной диффузии растворов, который существенно облегчал получение монокристаллов и последующее масштабирование синтеза.

Установлены закономерности формирования малонатных координационных полимеров различной архитектуры в зависимости от исходных солей, сольватных систем и заместителя в анионе малоновой кислоты. Обнаружено, что для полимерных малонатов цинка(II) возможно образование как совершенно новых топологических сеток, так и ранее ненаблюдаемых в данном классе, или описанных только для малонатов меди(II).

Проведены реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения в твердой фазе по типу «монокристалл-монокристалл» с образованием новых координационных полимеров цинка(II)

и меди(II). Впервые методом рентгеноструктурного анализа было установлено строение продукта для реакции твердофазного *кросс*-[2+2]-фотоциклоприсоединения, протекающей между лигандами МОКП.

Строение всех новых соединений установлено методом РСА, синтетические методики приводят к хорошо воспроизводимым результатам. Полученные данные не противоречат друг другу и хорошо воспроизводятся.

Результаты работы были представлены на шести Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2017-2020 гг., 2023 г., 2024 г.), XXVII Менделеевской конференции молодых ученых (г. Уфа, 2017 г.), двух международных Чугаевских конференциях (г. Нижний Новгород, 2017 г. и г. Туапсе, 2021 г.), II Байкальской школе-конференции по химии (г. Иркутск, 2018 г.), двух всероссийских конференциях по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2018» и «Кластер-2022» (г. Астрахань, 2018 г. и г. Нижний Новгород, 2022 г.), Международной конференции «Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures)» (г. Нижний Новгород, 2019 г.), «New Emerging Trends in Chemistry» Conference (NewTrendsChem-2023) (Армения, г. Ереван, 2023 г.).

Основные результаты работы изложены в 19 публикациях, включая 5 статей в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий и/или индексирующихся в международных базах цитирования Scopus и Web of Science.

Автореферат диссертации хорошо отражает содержание диссертации, однако имеется ряд замечаний:

1) Неудачно сформулировано: «Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема синтетической экспериментальной работы: проведение синтеза, подбора условий синтеза, направленных на получения МОКП различного строения, выделения и очистки полученных соединений, поиска оптимальных методик синтеза, а также проведения ИК-спектроскопических исследований.» Фактически одно и то же, только тремя разными фразами.

2) Хорошо подобран стиль представления структур полученных соединений, однако шрифт на рисунках можно было сделать крупнее. Например, рис. 2. наглядно это отображает.

3) Неудачная формулировка: «Обнаружено, что для полимерных малонатов цинка(II) возможно образование как совершенно новых топологических сеток, так и ранее ненаблюдаемых в данном классе, или описанных только для малонатов меди(II).»

4) Не приведены условия для фотохимических реакций. Можно было добавить одно предложение с конкретикой.

5) В работе очень активно используются типы топологических сеток, однако стоило добавить информацию о том, как они были найдены.

Однако эти замечания носят несущественный характер и никак не снижают уровень работы. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой и соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации 24

сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции) и таковым, изложенным в пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Чистяков Александр Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
Синтеза комплексных соединений,
Институт неорганической химии им. А.В.
Николаева СО РАН
14.11.2024

Контактные данные:
тел.: 7(952)9014053,
e-mail: abramov@niic.nsc.ru

Адрес места работы:
630090, г. Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 3
ФГБУН Институт неорганической химии им.
А.В. Николаева СО РАН
Тел.: +73833309490; e-mail: niic@niic.nsc.ru

Абрамов Павел Александрович



Подпись ЗАВЕРЯЮ
Уч. секретарь ИОНХ СО РАН
О.А. Герасько
« 14 » 11 2024