

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию 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) известны много десятилетий, но только в последнюю четверть века наблюдается экспоненциальный рост числа публикаций по синтезу и изучению их свойств. **Актуальность** этих работ определяется возможностью использовать МОКП для очистки и разделения промышленных газо-жидкостных смесей, транспортировки и хранения газообразных топлив, биологической активностью некоторых из них, потенциальной возможностью их использования для доставки лекарственных веществ внутрь организма. Использование в синтезе металл-органических координационных полимеров атомов парамагнитных металлов открывает возможности для получения материалов с магнитными свойствами. Диссертационная работа Александра Сергеевича Чистякова посвящена получению и идентификации металл-органических координационных полимеров двухвалентных Zn, Cu и Mn.

Научная новизна работы заключается в разработке методик синтеза смешаннолигандных координационных соединений цинка(II), меди(II) и марганца(II) с анионами замещенных малоновых кислот и N-донорных гетероароматических лигандов.

В ходе работы соискатель А.С. Чистяков

- разработал методики синтеза гетерометаллических смешаннолигандных координационных полимеров Cu(II)-Mn(II) путем постадийной сборки из исходного соединения $[Mn(H_2O)_6][Cu(H_2O)_2(L)_2]$ (H_2L – циклопропан-1,1-дикарбоновая кислота);

- установил закономерности формирования карбоксилатных (малонаты и их производные) координационных полимеров различной архитектуры в зависимости от исходных солей, сольватных систем и природы кислоты;

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

Проведенная работа и сделанные на ее основе выводы имеют **теоретическую и практическую значимость**. Автор внес значительный вклад в развитие химии гомо- и гетерометаллических координационных полимеров. Синтез и изучение

гомометаллических (Zn, Cu, Mn) и гетерометаллических координационных полимеров Cu(II)-Mn(II) расширяют знания о возможностях дизайна и синтеза материалов с заданными свойствами, обусловленными сочетанием различных металлов в структуре.

А.С. Чистяков расширил представления о процессах фотохимических превращений в координационных полимерах; обнаружил новые примеры двухстадийных фотохимических процессов с потерей растворителя и последующей фотореакцией; расширил базу данных о топологических сетках координационных полимеров и обнаружил в синтезированных им соединениях новые топологические сетки МОКП. Полученные автором фоточувствительные координационные соединения могут послужить основой для создания материалов с фотоизменяемыми свойствами.

Результаты работы А.С. Чистякова приведены в классической форме. На 161 странице представлено введение, литературный обзор (глава I), экспериментальная часть (глава II) и обсуждение результатов (глава III). В завершении сформулированы выводы, приведены 146 ссылок на рассмотренные литературные данные. В приложении приведены графики уточнения дифрактограмм полнопрофильным анализом и ^1H ЯМР спектры некоторых полученных автором соединений.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, обозначает цель и задачи диссертационной работы, формулирует научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, а также выносимые на защиту положения, приводит информацию о степени достоверности и апробации результатов проведенного исследования, своем личном вкладе в проделанную работу и структуре диссертации.

В **литературном обзоре** А.С. Чистяков напоминает правила IUPAC по номенклатуре координационных полимеров, приводит краткую историю этого класса соединений. Автором подробно рассмотрены работы по получению гомометаллических (Zn, Cu, Mn) и гетерометаллических координационных полимеров Cu(II)-Mn(II), особое внимание уделено методикам синтеза и кристаллическому строению этих комплексов. Обзор завершается логично сформулированными целями и задачами диссертационного исследования.

Экспериментальная часть включает краткое описание использованных физико-химических методов исследования, характеристик реагентов. Описаны методики синтеза новых соединений, однофазные продукты охарактеризованы методами химического анализа и ИК спектрами, приведен их выход.

В главе **обсуждение результатов** проанализированы и систематизированы данные, полученные автором в результате проведенных исследований. Главное внимание А.С. Чистяков уделит влиянию исходной соли (использованы ацетаты, сульфаты и нитраты двухвалентных Zn, Cu, Mn) и природы карбоновой кислоты (малоновая и ее близкие аналоги) на кристаллическое строение продукта – 1D, 2D или 3D металл-органические координационные полимеры. Автором проведен топологический анализ

всех выделенных им полимеров, при этом были обнаружены новые виды 2D- и 3D-архитектур. Кристаллохимический анализ изученных методом РСА соединений позволил диссертанту выявить потенциально пригодные для фотохимической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения МОКП. А.С. Чистяков выявил влияние “геометрических” размеров N-донорных лигандов на строение металл-органических координационных полимеров.

Обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов обеспечена применением современных физико-химических методов идентификации соединений. Представленный материал прошел апробацию на всероссийских и международных конференциях. Результаты работы представлены в 5 публикациях в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы.

Таким образом, диссертационное исследование Чистякова А.С. является законченной научно-квалификационной работой, которая содержит новые решения задач, имеющих значение для развития современной неорганической и координационной химии.

При прочтении работы возникли некоторые **замечания, комментарии и вопросы:**

- топологическая номенклатура возникает на стр.98 фразой “ В 4.2 реализуется трехмерная архитектура с топологической сеткой **zst**.” без всякого, хотя бы краткого, описания данного формализма, при этом ссылка на рис.8.2, где показана рассматриваемая сетка, приведена в фразе, которая не имеет никакого отношения к топологии;
- нет ссылки на используемое программное обеспечение для топологического анализа, обычно после “Структурный ресурс ретикулярной химии (RCSR)” добавляют адрес <http://rcsr.net/>;
- на стр.99 отмечено, что новая топологическая сетка “была зарегистрирована в коллекции ToposPro TTD”, однако ссылки на комплекс Topos нет. Вызывает удивление отсутствие упоминания работ В.А.Блатова с коллегами;
- приложения неинформативны. Для результатов полнопрофильного уточнения дифрактограмм не приведены значения χ^2 . Данные ^1H ЯМР спектроскопии показаны только в виде картинок (учитывая, что на стр.90, 91 интегральные интенсивности сигналов тетракис(4-пиридил)циклобутана приведены как 2:2:4 вместо ожидаемых 2:2:1) это может вызвать сомнения в правильности отнесения хим.сдвигов.
- в работе присутствует большое количество опечаток и несогласованных фраз. Уже на стр.2 в оглавлении встречается “Координационные соединения металлов 3d-ряда на основе малонатов с бициклическим N-донорными лигандом 4,4'-бипиридином.”. Используются термины: более политопный лиганд, короткий лиганд пиразин, вторая кристаллографическая ось, шестичленный хелатный угол и т.д.

Высказанные замечания не затрагивают выносимых на защиту положений и выводов.

Полученные А.С. Чистяковым результаты могут быть использованы специалистами в области координационной химии в институтах академического профиля: ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, ИНХ им. А. В. Николаева СО РАН, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН и др; на кафедрах неорганической химии университетов.

По объёму выполненных исследований, научной новизне, актуальности и практической значимости полученных результатов, их достоверности, диссертационная работа **Чистякова Александра Сергеевича** полностью соответствует критериям, 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 соискатель, **Чистяков Александр Сергеевич**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Официальный оппонент - ведущий научный сотрудник Лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), доктор химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.


Илюхин Андрей Борисович



«11» ноября 2024 г.

Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31
Телефон	+7(495)775-65-85, доб. 4-61
Адрес электронной почты	ilyukhin@gmail.com

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертационной работе **Чистякова Александра Сергеевича**
 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»,
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
 по специальности 1.4.1 — неорганическая химия (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Илюхин Андрей Борисович
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	02.00.01 – неорганическая химия
Ученая степень и отрасль науки	доктор химических наук
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента, структурное подразделение	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Занимаемая должность	ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31
Телефон	+7(495)775-65-85, доб. 4-61
Адрес электронной почты	ilyukhin@gmail.com
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	<p>1. Koroteev, P.S., Ilyukhin, A.B., Babeshkin, K.A., Belova, E.V., Gavrikov, A.V., & Efimov, N.N. (2021). Linear Tetranuclear Lanthanide Cymantrenecarboxylates with Diethylene Glycol Ligand: Synthesis, Magnetism, and Thermolysis. <i>European Journal of Inorganic Chemistry</i>, 2021(2), 147-155. doi: https://doi.org/10.1002/ejic.202000700</p> <p>2. Kotov, V.Y., Buikin, P.A., Ilyukhin, A.B., Korlyukov, A.A., Ananyev, I.V., Gavrikov, A.V., & Medvedev, M.G. (2021). Hybrid iodobismuthates code: adapting the geometry of Bi polyhedra to weak interactions. <i>Mendeleev Communications</i>, 31(2), 166-169. doi: https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.007</p> <p>3. Gavrikov, A.V., Belova, E.V., Ilyukhin, A.B., Koroteev, P.S., & Sadovnikov, A.A. (2021). Preparation and properties of uncommon Cd-Mn carboxylate complexes—per se and as precursors for CdMn₂O₄-based ceramics. <i>Applied Organometallic Chemistry</i>, 35(5), e6190. doi: https://doi.org/10.1002/aoc.6190</p> <p>4. Kotov, V.Y., Buikin, P.A., Ilyukhin, A.B., Korlyukov, A.A., & Dorovatovskii, P.V. (2021). Synthesis and first-principles study of structural, electronic and optical properties of tetragonal hybrid halobismuthates [Py₂(XK)]₂[Bi₂Br_{10-x}I_x]. <i>New Journal of Chemistry</i>, 45(39), 18349-18357. doi: https://doi.org/10.1039/D1NJ00000A</p>

<https://doi.org/10.1039/D1NJ02390J>

5. Koroteev, P.S., Dobrokhotova, Z.V., Ilyukhin, A.B., Belova, E.V., Yapryntsev, A. D., Rouzières, M., Efimov, N.N. (2021). Tetranuclear Cr–Ln ferrocenecarboxylate complexes with a defect-dicubane structure: synthesis, magnetism, and thermolysis. *Dalton Transactions*, 50(46), 16990-16999. doi: <https://doi.org/10.1039/D1DT02562G>

6. Petrosyants, S.P., Babeshkin, K.A., Ilyukhin, A.B., Koroteev, P.S., & Efimov, N.N. (2023). Something You Need Might Be under Your Feet: Molecular Magnetism of Heavy Kramers Lanthanide Hydrated Chlorides and Their Complexes with Polydentate Terpy Ligand. *Magnetochemistry*, 9(1), 31. doi: [doi:10.3390/magnetochemistry9010031](https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9010031)

7. Petrosyants, S.P., Ilyukhin, A.B., Babeshkin, K.A., Efimov, N.N., & Koroteev, P.S. (2023). New chain polymer [Yb(tpa)(H₂O)₂Co(CN)₆]_n·7nH₂O: synthesis, structure, and magnetic characteristics. *Mendeleev Communications*, 33(1), 45-46. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.01.013>

8. Koroteev, P.S., Babeshkin, K.A., Ilyukhin, A.B., Petrosyants, S.P., & Efimov, N.N. (2024). Novel lanthanide complexes with quinoline-2-carboxylic acid: Structural variety and magnetism. *Polyhedron*, 251, 116858. doi: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2024.116858>

9. Gavrikov, A.V., Ilyukhin, A.B., Taydakov, I.V., Metlin, M.T., Datskevich, N.P., Buzoverov, M.E., Efimov, N.N. (2023). Novel stable ytterbium acetylacetonate–quinaldinate complexes as single-molecule magnets and surprisingly efficient luminophores. *Dalton Transactions*, 52(47), 17911-17927. doi: [10.1039/D3DT03253A](https://doi.org/10.1039/D3DT03253A)

10. Gavrikov, A.V., & Ilyukhin, A.B. (2024). Union is strength: π – π stacking interactions are capable of preventing solid-state racemization of tris-chelate complexes. *CrystEngComm*, 26(12), 1677-1682. doi: [10.1039/D4CE00104D](https://doi.org/10.1039/D4CE00104D)

«Верно»

Официальный оппонент, д.х.н.

Илюхин А.Б.

«11» ноября 2024 г.

