

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Заместитель директора Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Института общей и  
неорганической химии им. Н.С.  
Курнакова Российской академии наук  
доктор технических наук, член-  
корреспондент РАН А.А. Вошкин



«27» \* 06 2024 г.

**Заключение расширенного заседания коллоквиума Лаборатории  
химии координационных полиядерных соединений  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук**

Диссертация «Синтез, строение и фотохимические свойства координационных полимеров цинка(II), меди(II) и марганца(II) с анионами замещенных малоновых кислот и мостиковыми N-донорными лигандами» выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2015-2020 гг. соискатель (Чистяков Александр Сергеевич 02.02.1997 года рождения), обучался в Российском химико-технологическом университете имени Д.И.

Менделеева. В период 2016-2020 гг. занимал должность старший лаборант-исследователь Лаборатории химии координационных полиядерных соединений (ИОНХ РАН). В 2020-2024 гг. обучался в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук. В 2020 году занимал должность старший лаборант с ВПО, а с 2021 по настоящее время находится в должности младшего научного сотрудника Лаборатории химии координационных полиядерных соединений (ИОНХ РАН)

Научный руководитель – к.х.н. Зорина-Тихонова Екатерина николаева, старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

**Цель настоящей работы** заключалась в синтезе новых координационных полимеров ( $Zn^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ) с анионами малоновой кислоты и ее замещенными аналогами и мостиковыми гетероароматическими N-донорными лигандами и исследование их физико-химических свойств, таких как магнетизм и возможность протекания фотоиндуцируемой реакции [2+2]-циклоприсоединения в твёрдой фазе. Для ее достижения были решены следующие **задачи**:

- синтез методом медленной диффузии растворов и выделение в виде монокристаллов новых металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе цинка(II), меди(II) и марганца(II) с использованием анионов замещенных малоновых кислот (диметилмалоновая, диэтилмалоновая, аллилмалоновая, циклобутан-1,1-дикарбоновая, бутилмалоновая, бензилмалоновая, циклопропан-1,1-дикарбоновая кислоты) и вспомогательных нейтральных мостиковых N-донорных

гетероароматических лигандов (пиразин, 4,4'-бипиридин, 1,2-бис(4-пиридинил)этан, 1,2-бис(4-пиридинил)этилен);

- комплексное исследование состава и строения полученных координационных соединений. Основными методами, использованными для определения кристаллической структуры, стали рентгеноструктурный анализ и рентгенофазовый анализ, что позволило детально определить положение атомов в структуре, симметрию кристаллической решетки и установить пространственную конфигурацию соединений. Кроме того, с целью уточнения химического состава и выявления функциональных групп, были проведены исследования методом ИК-спектроскопии, позволяющие идентифицировать основные типы химических связей в образующихся продуктах, а также элементный анализ, обеспечивающий количественное определение содержания элементов в соединениях;

- изучение влияния различных условий синтеза на строение и состав получаемых металл-органических координационных полимеров. В рамках данного исследования варьировались исходные соединения металлов (цинк(II), медь(II), марганец(II)), тип растворителя, органические лиганды и концентрация исходных реагентов. Это позволило выявить ключевые факторы, влияющие на процесс кристаллизации и формирование определенных структурных типов. Полученные данные позволили сделать вывод о предпочтительных условиях синтеза для получения кристаллов с заданными структурными характеристиками;

- исследование твердофазных фотохимических реакций, происходящих в кристаллах фоточувствительных координационных соединений. Были проведены последующие эксперименты по облучению кристаллов МОКП с использованием ультрафиолетового излучения с длинной волны 365 нм. Было показано влияние фотохимических реакций на изменение структуры соединений в кристалле, в том числе возможные изменения в симметрии и параметрах элементарной ячейки. Кроме того,

была проведена реакция *кросс-[2+2]*-фотоциклоприсоединения в твёрдой фазе и впервые подтверждено строение продукта с помощью РСА по завершению протекания данной реакции;

### **Степень разработанности темы исследования**

На момент начала исследования существовало значительное количество работ, посвященных металлоорганическим координационным полимерам (МОКП) на основе переходных металлов, включая соединения, содержащие малоновую кислоту. Это обусловлено их высоким потенциалом для применения в различных областях науки и техники, поскольку обладая каркасными структурами, они могут проявлять сорбционные свойства и находить своё применение в таких областях как: разделение и очистка промышленных газо-жидкостных смесей, сорбция и хранение газов, катализ, доставка лекарственных веществ и другие. Однако гетероанионные МОКП, построенные на основе замещенных малоновых кислот, представляли собой достаточно узкую и малоизученную группу, ограничивающуюся, в основном, полимерами меди(II).

В рамках настоящего исследования основное внимание было уделено расширению химии МОКП на основе замещенных малоновых кислот цинка(II). Было выявлено, что такие комплексы существенно отличаются от аналогичных медных аналогов по своим структурным и физико-химическим характеристикам. Несмотря на то, что МОКП цинка(II) не обладают магнитными свойствами, было установлено, что в кристаллах возможно протекание *[2+2]*-фотоциклоприсоединения в твердой фазе при наличии определенных структурных параметров.

К моменту начала работы в химической литературе существовало крайне ограниченное количество примеров твердофазного *[2+2]*-фотоциклоприсоединения. В ходе данного исследования были проведены реакции *[2+2]*-фотоциклоприсоединения в твёрдой фазе, некоторые с изменением размерности упаковки. Была проведена твёрдофазная реакция

кросс-[2+2]-фотоциклоприсоединения, в результате которой, строение продукта, получаемого реакцией кросс-[2+2]-фотоциклоприсоединения, было впервые подтверждено методом рентгеноструктурного анализа, что стало значительным вкладом в развитие химии фоточувствительных координационных соединений.

На момент начала работы большинство МОКП было синтезировано с использованием сольвотермального метода в автоклаве. Однако, данный метод имеет ограничения и не всегда подходит для всех систем, кроме того, он обладает рядом недостатков. В рамках данного исследования был применен метод медленной диффузии растворов, который позволил получать высококачественные монокристаллы с высокой степенью однофазности. Этот подход не только расширил возможности синтеза, но и обеспечил получение продуктов, подходящих для детального структурного анализа.

### **Методология и методы исследования**

Методология исследования включала поиск условий образования новых металл-органических координационных полимеров, кристаллизацию соединений в виде монокристаллов, пригодных для дальнейших исследований физико-химическими методами анализа, выделение монокристаллов из реакционной смеси, очистку или разработку методики синтеза однофазного продукта, исследование магнитных свойств полученных соединений и возможность протекания фотохимических реакций, с последующей характеризацией продуктов. В качестве основного синтетического метода был выбран метод медленной диффузии, который хорошо себя зарекомендовал в синтезе координационных соединений благодаря своей способности минимизировать образование аморфных фаз и обеспечивать контроль над кристаллизацией. Этот метод стал ключевым подходом, обеспечившим получение каркасных МОКП цинка(II) высокой степени чистоты и однофазности. Кроме того, использовались

модифицированные версии медленного смешения, в которых из реакционной смеси заранее удалялись конкурирующие анионы, посредством осаждения в виде сульфата бария из водной среды или нитрата калия, если использовался этанол в качестве растворителя, с последующей фильтрацией. Данный подход позволил дополнительно варьировать условия синтеза и расширить набор получаемых структур.

Для подтверждения чистоты и определения структуры синтезированных соединений использовался комплекс методов. ИК-спектроскопия была применена для установления наличия органических лигандов в составе, что подтверждалось анализом характеристических полос поглощения, присущих данным лигандам. Точная структура и строение МОКП определялись с помощью монокристального рентгеноструктурного анализа (РСА), который позволил детально изучить кристаллическую структуру. Фазовый состав образцов подтверждался данными рентгенофазового анализа (РФА). Также проводился элементный анализ, который служил для подтверждения состава полученных соединений.

Для проведения фотохимических реакций фотоциклизации использовалось облучение ксеноновой лампой (Хе-лазер,  $\lambda = 365$  нм, источник 200 Вт, используемый при 40% полной интенсивности). Степень конверсии продуктов фотохимических реакций определялась с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР, что позволило количественно оценить протекание реакций. Дополнительно, результаты фотохимических преобразований подтверждались данными РФА и РСА, что обеспечило комплексный подход к анализу и верификации структурных изменений.

**Научная новизна** заключается в разработке новых методик синтеза координационных полимеров Zn(II), Mn(II) и Cu(II) с использованием в качестве лигандов анионов замещенных малоновых кислот и мостиковых N-донорных лигандов. Впервые предложен метод синтеза

гетерометаллических координационных полимеров Cu(II)-Mn(II) путем постадийной сборки из исходной двойной комплексной соли  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2]$  (где cpdc – дианион циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты). Установлены закономерности формирования координационных полимеров различной архитектуры в зависимости от исходных солей и сольватных систем. Обнаружено, что для цинковых МОКП возможно образование топологических структур, ранее ненаблюдаемых, или описанных только для медных соединений. Показано, что для комплексов цинка(II) и марганца(II) характерно образование каркасных (3D) структур, тогда как для меди(II) преобладают слоистые (2D) структуры. Продемонстрировано, что использование двойной комплексной соли  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2]$  в реакциях с пиразином и 4,4'-бипиридилом приводит к образованию новых гетерометаллических гетеролигандных координационных полимеров Cu(II)-Mn(II) с одномерной (1D) и двумерной (2D) структурами, соответственно. Также проведены твердофазные реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения для комплексов цинка(II) и меди(II), содержащих фоточувствительные лиганды 1,2-бис(4-пиридинил)этилен и аллилмалоновую кислоту, протекающие по типу "монокристалл $\rightarrow$ монокристалл" и приводящие к образованию новых координационных полимеров с измененными топологиями как с изменением размерности архитектуры координационного полимера, так и без. Впервые было установлено строение продукта реакции *кросс-[2+2]*-фотоциклоприсоединения методом РСА.

**Теоретическая и практическая значимость** заключается во вкладе в развитие химии гомо- и гетерометаллических координационных полимеров через синтез и исследование 3d-гомометаллических и Cu(II)-Mn(II) гетерометаллических координационных полимеров, что расширяет понимание возможностей дизайна материалов с заданными свойствами, основанными на сочетании различных ионов металлов в структуре.

Исследование фотохимических превращений в координационных полимерах привело к обнаружению новых примеров двухстадийных фотохимических процессов с потерей растворителя и последующей фотопреакцией, а также возможности *кросс-[2+2]*-фотоциклизации, что способствует развитию теории твердофазных превращений и пониманию механизмов структурных перестроек под воздействием внешних факторов. Работа также способствует расширению данных о топологических сетках координационных полимеров, особенно на основе малонатов, что вносит вклад в ретикулярную химию и способствует разработке новых материалов с заданными свойствами. Предложенные методы синтеза могут быть использованы для создания новых материалов, а полученные фоточувствительные МОКП могут послужить основой для разработки материалов с изменяемыми под воздействием света свойствами.

**Специальность, которой соответствует диссертация.**

Диссертационная работа Чистякова Александра Сергеевича соответствует паспорту научной специальности 1.4.1- Неорганическая химия (отрасль науки – химические), в пунктах:

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

**Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.** Основные результаты изложены в 5 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ.

### **Апробация результатов**

Результаты были представлены в ходе работы ряда профильных научных конференций всероссийского и международного уровня: Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (г. Москва, 2017-2020 гг., 2023 г., 2024 г.), XXVII Менделеевская конференция молодых ученых (г. Уфа, 2017 г.), Международная Чугаевская конференция (г. Нижний Новгород, 2017 г. и г. Туапсе, 2021 г.), II Байкальская школа-конференция по химии (г. Иркутск, 2018 г.), Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2018» и «Кластер-2022» (г. Астрахань, 2018 г. и г. Нижний Новгород, 2022 г.), Международная конференция «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.).

По материалам диссертации опубликованы 6 статей в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК.

- 1) Zorina-Tikhonova E.N., **Chistyakov A.S.**, Kiskin M.A., Sidorov A.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Voronova E.D., Godovikov I.A., Korlyukov A.A., Eremenko I.L., Vologzhanina A.V. «Exploitation of knowledge databases in the synthesis of zinc(II) malonates with photo-sensitive and photo-insensitive N,N'-containing linkers», *IUCrJ*. 2018. Vol. 5, P. 293-303. DOI: 10.1107/S2052252518001641.
- 2) Volodin A.D., Korlyukov A.A., Zorina-Tikhonova E.N., **Chistyakov A.S.**, Sidorov A.A., Eremenko I.L., Vologzhanina A.V. «Diastereoselective solid-state crossed photocycloaddition of olefins in a

3D Zn(II) coordination polymer», *Chemical Communications*. 2018. Vol. 54, № 98. P. 13861-13864. DOI: 10.1039/C8CC07734G.

3) Ushakov I.E., Goloveshkin A.S., Zorina-Tikhonova E.N., **Chistyakov A.S.**, Sidorov A.A., Eremenko I.L., Volodin A.D., Vologzhanina A.V. «Synthesis, crystal structures and solid state reactions of zinc(II) cyclobutane-1,1'-dicarboxylates containing 1,2-bis(pyrid-4-yl)ethylene», *Mendeleev Communications*. 2019. Vol. 29, № 6. P. 643-645. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.11.012.

4) Zorina-Tikhonova E.N., **Chistyakov A.S.**, Novikova V.A., Knyazev D.A., Gogoleva N.V., Blinou D.O., Efimov N.N., Dorovatovskii P.V., Kiskin M.A., Eremenko I.L., Vologzhanina A.V. «Design and synthesis of copper(II) malonates with N,N'-containing linkers», *CrystEngComm*. 2023. Vol. 25, 2859-2870. DOI: 10.1039/d3ce00081h.

5) **Chistyakov A.S.**, Zorina-Tikhonova E.N., Vologzhanina A.V., Kiskin M.A., Eremenko I.L. «2D Coordination Polymers of Zn(II) with Diethylmalonic Acid Dianions and 4,4'-bipyridine: Synthesis and Structure», *Russ. J. Coord. Chem.* Vol. 50, № 7, 469-475. DOI:10.1134/S1070328424600128.

### **Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.**

Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, включая постановку целей и задач, разработку плана и проведение синтеза, поиске факторов, оказывающих влияние на состав и строение получаемых соединений, выделения и очистки полученных продуктов соединений, поиск оптимальных методик синтеза и корреляций полученных результатов, проведении спектроскопических измерений, интерпретации и анализе полученных данных.

**Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований** и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса высокоточных физико-химических методов исследования, взаимоподтверждающих и дополняющих полученные сведения.

**Ценность научных работ соискателя** состоит в разработке методов синтеза гомо- и гетерометаллических координационных полимеров на основе ряда замещённых малоновых кислот, исследовании закономерностей их формирования и структурных характеристик, а также в изучении фотохимических процессов в этих системах. Важным достижением является создание гетерометаллических координационных полимеров Cu(II)-Mn(II) и раскрытие механизмов твердофазных фотохимических реакций с изменением структуры полимеров. Кроме того, работы соискателя способствовали расширению данных топологических сетей координационных полимеров, что важно для дизайна новых материалов с заданными свойствами.

По докладу Чистякова Александра Сергеевича были заданы следующие вопросы:

- к.х.н. Николаевский С.А.:

1. Из всего многообразия структур какой процент удалось вовлечь в реакции [2+2] циклоприсоединения?
2. Там на каком-то слайде было указано, что реакция циклоприсоединения проходит в течение 6 часов. Насколько это соотносится с литературными данными? Это общий результат или, может быть, существуют примеры протекания таких реакций за более короткое время, скажем, 30 минут?

**- д.х.н. Долгушин Ф.М.:**

1. Можете поподробнее рассказать о реакции циклоприсоединения?  
Она происходит в кристалле?
2. Как вы определяете, осталась ли предыдущая фаза после облучения?  
Вторую конечную структуру вы определяете с того же кристалла?
3. Исходя из названия диссертации, что вы подразумеваете под «свойствами»?

**- акад. РАН Ерёменко И.Л.:**

1. Происходит ли циклоприсоединение под рентгеновскими лучами?  
Меняются ли группа симметрии и параметры ячейки?
2. В чём новизна вашей работы?
3. Были ли исследованы магнитные свойства и спектры ЭПР для комплексов меди? Если да, то их нужно привести на слайде.

**- к.х.н. Шаповалов С.С.:**

1. При обсуждении магнитных свойств соединений прозвучал эпитет «посредственные». Чего вы ожидали от данных объектов?
2. Существует ли метод оценки конверсии облучения образцов?  
Сколько времени их необходимо облучать?
3. Вы растирали образец для фотохимии или использовали большой кристалл?

**- д.х.н., проф. РАН Сидоров А.А.:**

1. Чем был обусловлен выбор таких дикарбоновых кислот, которые не перспективны с точки зрения образования пористых координационных полимеров?
2. Вы не сказали о способах синтеза, насколько они масштабируемые.  
Можно ли наработать больше, чем один монокристалл? Какой был выход ваших синтезов?
3. Какова гидролитическая устойчивость ваших координационных полимеров?

4. Вносит ли ваша работа какой-то вклад в область металлорганических координационных полимеров?

- д.х.н., проф. РАН Кискин М.А.:

1. Поскольку [2+2] циклоприсоединение является основным направлением в данной работе, предлагаю сделать вводный слайд на эту тему, а также слайд о выборе лигандов.
2. Изучалась ли обратимость процесса циклоприсоединения?

На все вопросы соискателем были предоставлены развернутые ответы.

Диссертационная работа 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» полностью соответствует требованиям 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.

**По результатам рассмотрения диссертации постановили:**

1. Утвердить положительное заключение расширенного заседания коллоквиума Лаборатории химии координационных полиядерных соединений по 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» на

соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1- Неорганическая химия.

2. Рекомендовать 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» к защите по специальности 1.4.1- Неорганическая химия (химические науки) на диссертационном совете 01.4.001.91 на базе ИОНХ РАН.
3. Рекомендовать 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» к рассмотрению профильной секцией Учёного совета ИОНХ РАН.

Всего присутствовало 27 человек, из них 5 докторов химических наук и 11 кандидатов химических наук.

Результаты голосования: «за» - 16 чел., «против» - 0 (нет) чел., «воздержались» 0 (нет) - чел.

Решение принято единогласно.

Протокол заседания расширенного коллоквиума Лаборатории химии координационных полиядерных соединений № 112 от 26 июня 2024 г.

Заведующий Лабораторией химии координационных полиядерных соединений

академик РАН

Ерёменко Игорь Леонидович

Секретарь лабораторного коллоквиума Лаборатории химии  
координационных полиядерных соединений

к.х.н., с.н.с.

Сергеевна

Бажина Евгения