

«УТВЕРЖДАЮ»

директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института общей
и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук,
чл.-корр. РАН, докт. хим. наук, В.К. Иванов



2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

секции «Координационная химия»

Учёного совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук (ИОНХ РАН)

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 с 2015-2020 гг. соискатель (Чистяков Александр Сергеевич 02.02.1997 года рождения) проходил обучение в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева.

В период подготовки диссертации (2015-2024 гг.) соискатель занимал должность старшего лаборанта-исследователя (2016-2020 гг.), старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием (2020 г) и младшего научного сотрудника (2021-2024 гг.) в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений (ИОНХ РАН). С 2020 по 2024 гг. соискатель обучался в аспирантуре ИОНХ РАН.

Научный руководитель – Зорина-Тихонова Екатерина Николаевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Чистякова Александра Сергеевича носит фундаментальный характер и посвящена синтезу новых координационных полимеров цинка(II), меди(II) и марганца(II) с анионами ряда замещенных малоновых кислот и N-донорными мостиковыми лигандами, а также изучению их фотохимических свойств. Координационные полимеры на основе переходных металлов демонстрируют широкий спектр свойств, включая каталитическую активность, магнитные и люминесцентные свойства, а также способность к селективной сорбции газов и жидкостей, что делает их перспективными материалами для различных применений в науке и технике. Координационные полимеры меди(II) и марганца(II) широко исследуются в связи с проявлением ими магнитных свойств, в то время как координационные полимеры цинка(II) служат основой для получения люминесцентных материалов и могут выступать удобным объектами для изучения фотохимических реакций. В ходе работы проведен детальный анализ литературных источников по вопросам синтеза, структуры и свойств координационных полимеров. Особое внимание уделено влиянию природы заместителей в малоновых кислотах и структурным особенностям мостиковых лигандов на свойства получаемых соединений. Экспериментальная часть работы включает описание методов синтеза координационных полимеров и методов их физико-химического анализа. Впервые синтезирован ряд новых координационных полимеров на основе цинка(II), меди(II) и марганца(II), структура которых была подтверждена методами рентгеноструктурного анализа. Кроме того, были впервые синтезированы гетерометаллические соединения меди(II)-марганца(II) с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты и мостиковыми гетероароматическими N-донорными лигандами (пиразин и 4,4'-бипиридин). Проведены реакции фотохимического твердофазного [2+2]-фотоциклоприсоединения для ряда соединений.

В 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» поставлены и решены актуальные задачи современной неорганической химии. Так, был получен ряд новых металл-органических координационных полимеров и фоточувствительных металл-органических координационных полимеров, которые способны вступать в твердофазные фотохимические превращения с образованием новых координационных полимеров. Предложен перспективный способ синтеза гетеролептических гетерометаллических координационных полимеров, получение которых обычно затруднено вследствие образования гомометаллических комплексов. Исследование топологических сеток полученных соединений вносит значительный вклад в понимание взаимосвязи между образующейся структурой металл-органических координационных полимеров и возможности проведения фотохимических реакций, а также представляют большое значение для синтеза функциональных материалов на основе изоретикулярных металл-органических каркасов, где замена лигандов их структурными аналогами, в частности, гомологами, дает возможность тонкой настройки свойств соединений и материалов на их основе.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

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. Автором выполнен литературный обзор, посвященный теме исследования. Автор принимал участие в интерпретации и анализе полученных данных, разработке задач и плана работы, формулировании выводов.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований, их апробация.

Достоверность результатов проведенных 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 удостоверяющих полученные сведения.

По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликованы 5 статей в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК. Результаты работы были представлены и обсуждались в ходе работы ряда профильных конференций, по результатам чего опубликованы тезисы 14 докладов.

Новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

Разработаны методики синтеза и выделения в виде монокристаллов МОКП 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 (пиразин, 4,4'-бипиридин, 1,2-бис(4-пиридинил)этан, 1,2-бис(4-пиридинил)этилен).

Разработана методика синтеза гетерометаллических смешанных лигандных координационных полимеров Cu(II)-Mn(II) путем постадийной сборки из исходного соединения $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2]$ (где cpdc^{2-} – дианионы циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты).

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

Проведены реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения в твердой фазе по типу «монокристалл-монокристалл» с образованием новых координационных полимеров Zn(II) и Cu(II). Впервые методом рентгеноструктурного анализа было установлено строение продукта для реакции твердофазного кросс-[2+2]-фотоциклоприсоединения.

Вклад в развитие химии гомо- и гетерометаллических координационных полимеров. Синтез и изучение гомометаллических 3d- и гетерометаллических координационных полимеров Cu(II)-Mn(II) расширяет знания о возможностях дизайна и

синтеза материалов с заданными свойствами, обусловленными сочетанием различных металлов в структуре.

Развитие представлений о процессах фотохимических превращений в координационных полимерах. Обнаружение новых примеров двухстадийных фотохимических процессов с потерей растворителя и последующей фотополимеризацией, а также данные о возможности кросс-[2+2]-фотоциклоприсоединения способствуют развитию теории твердофазных превращений в координационных полимерах и пониманию механизмов перестройки структуры под воздействием внешних факторов.

Полученная методика кросс-[2+2]-фотоциклоприсоединения 1,2-бис(4-пиридинил)этоксигидрофторида и аллилмалоновой кислоты является универсальной по отношению к другим органическим соединениям с олефиновыми фрагментами и может быть использована для синтеза широкого круга производных малоновой кислоты, в том числе функционализированных по заместителю.

Расширение базы данных о топологических сетках координационных полимеров. Открытие новых топологических сеток для координационных полимеров на основе малонатов вносит вклад в развитие ретикулярной химии и способствует созданию базы данных для дизайна новых материалов с заданными свойствами.

Полученные фоточувствительные МОКП могут послужить основой для создания материалов с фотоизменяемыми свойствами и синтеза новых органических соединений в виде чистых изомеров.

Установленная фотоактивность аллильного фрагмента указывает на очевидную перспективность поиска соответствующих кристаллических прекурсоров для фотохимического синтеза изомеров продукта димеризации аллилмалоновой кислоты.

Ценность научных работ соискателя заключается в разработке универсальных методик синтеза металл-органических координационных полимеров методом медленного смешения растворов, разработке методики синтеза гетеролептических гетерометаллических металл-органических координационных полимеров с использованием исходного комплекса $[Mn(H_2O)_6][Cu(H_2O)_2(cpdc)_2] \cdot 2H_2O$, проведении фотохимических реакций твердофазного [2+2]-фотоциклоприсоединения и её кросс-вариации, в результате которой строение продукта впервые подтверждено методом РСА, оценке топологических сеток полученных металл-органических соединений и факторов, влияющих на образование определенных сетей, а также на протекание [2+2]-фотоциклоприсоединения.

Научная специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Чистякова Александра Сергеевича соответствует паспорту научной специальности 1.4.1. «Неорганическая химия» (отрасль наук – 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 научные результаты диссертации представлены в 5 статьях в отечественных и зарубежных рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также 14 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня:

Статьи:

- 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.

Тезисы конференций:

- 1) **Чистяков А.С.**, Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Вологжанина А.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Синтез и строение полимерных соединений Zn(II) с анионами замещённых малоновых кислот и мостиковыми N-донорными гетероциклическими лигандами // VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва (Россия). – 2017. СТР. 222-223.
- 2) **Чистяков А.С.**, Зорина-Тихонова Е.Н. Синтез и строение полимерных соединений Zn^{II} с анионами замещенных малоновых кислот и мостиковыми N-донорными гетероциклическими лигандами // XXVII Менделеевская конференция молодых ученых. Уфа (Россия). – 2017. СТР. 27.
- 3) **Chistyakov A.S.**, Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A., Vologzhanina A.V., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Synthesis and structure of zinc(II) malonates with N,N'-bridged

- ligands // IV Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений». Нижний Новгород (Россия). – 2017. СТР. Р155.
- 4) Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Вологжанина А.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Замещённые малонаты цинка(II) с мостиковыми N-донорными лигандами // VIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва (Россия). – 2018. СТР. 89-90.
- 5) Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Вологжанина А.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Синтез и строение замещённых малонатов цинка(II) с фоточувствительными и фотоинертными N-донорными лигандами // II Байкальская школа-конференция по химии. Иркутск (Россия). – 2018. СТР. 87.
- 6) Chistyakov A.S., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Vologzhanina A.V., Eremenko I.L. Synthesis and structure of substituted zinc(II) malonates with photosensitive and photoinert N-donor ligands // VIII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2018». Астрахань (Россия). – 2018. СТР. 245-246.
- 7) Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Вологжанина А.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Ретикулярный синтез координационных полимеров 3d-металлов с анионами замещённых малоновых кислот // IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва (Россия). – 2019. СТР. 129-130.
- 8) Chistyakov A.S., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Vologzhanina A.V., Eremenko I.L. Synthesis and structure of substituted zinc(II) and manganese(II) malonates with photosensitive and photoinert N-donor ligands // Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvayev Lectures). Нижний Новгород (Россия) – 2019. СТР. 18.
- 9) Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Вологжанина А.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Синтез, строение и фотохимические свойства координационных полимеров ZnII с анионами замещённых малоновых кислот и мостиковыми N-донорными лигандами // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва (Россия). – 2020. СТР. 224-225.
- 10) Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Шмелёв М.А., Вологжанина А.В., Ефимов Н.Н., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Новые Mn^{II}-M^{II} (M^{II} = Co, Ni, Cu, Zn) соединения с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Туапсе, Ольгинка (Россия). – 2021. СТР. 218.
- 11) Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Шмелев М.А., Вологжанина А.В., Сидоров А.А., Кискин М.А., Еременко И.Л. Карбоксилаты цинка(II) с фотоактивными и фотоинертными N-донорными лигандами: синтез, структура, фотохимические свойства // IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022». Нижний Новгород (Россия). – 2022. СТР. 121.
- 12) Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Шмелев М.А., Вологжанина А.В., Сидоров А.А., Кискин М.А., Еременко И.Л. Синтез и строение координационных полимеров марганца(II) и меди(II) с замещенными малоновыми кислотами и мостиковыми N-донорными лигандами // XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва (Россия). – 2023. СТР. 232.
- 13) Chistyakov A.S., Zorina-Tikhonova E.N., Shmelev M.A., Vologzhanina A.V., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Design and synthesis of coordination polymers based on transition metals with photosensitive and photoinert ligands // «New Emerging Trends in Chemistry» Conference (NewTrendsChem-2023). Ереван (Армения). – 2023. СТР. 77.
- 14) Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Вологжанина А.В., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Координационные полимеры 3d-металлов с анионами

замещенных малоновых кислот и N-донорными лигандами: синтез, структура и свойства // XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва (Россия). – 2024. СТР. 225.

Таким образом, диссертация Чистякова Александра Сергеевича является научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи для неорганической химии – получена обширная серия из 44 новых МОКП, для которых разработаны методики синтеза, что включают как методы получения гомо- и гетерометаллических металл-органических координационных полимеров на основе Zn^{II} , Cu^{II} , Mn^{II} с двумя типами лигандов в составе (анионы замещенных малоновых кислот и N-донорные лиганды), исследованы фотохимические реакции металл-органических координационных полимеров в твердой фазе, изучено влияние факторов на образование металл-органических координационных полимеров определенного строения, топологии и реализацию твердофазного [2+2]-фотоциклоприсоединения.

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» на соискание ученой степени кандидата химических наук **полностью соответствует** требованиям пп. 2.1-2.5 Положение 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 заседания секции «Координационная химия» Учёного совета ИОНХ РАН постановили:

1. Утвердить положительное заключение секции «Координационная химия» 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.
2. Рекомендовать диссертацию «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.
3. Назначить в качестве научного руководителя к.х.н., с.н.с. Зорину-Тихонову Екатерину Николаевну (ИОНХ РАН) с её письменного согласия.
4. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов (давших на это свое письменное согласие):
 - к.н.х., с.н.с Лысову Анну Александровну, Лаборатория металл-органических координационных полимеров (ИНХ СО РАН);

- д.х.н., в.н.с Илюхина Андрея Борисовича, Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа (ИОНХ РАН)

5. Рекомендовать в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, предоставившую на это письменное согласие.

Заключение принято на заседании секции «Координационная химия» учёного совета ИОНХ РАН от 12 сентября 2024 г. (протокол № 6/3). Присутствовало на заседании 36 человек, в том числе: членов секции «Координационная химия» - 12 (из 24 чел), докторов химических наук – 9, кандидатов химических наук – 18.

Результаты голосования: «за» - 12 человек, «против» - 0 (нет) человек, «воздержалось» - 0 (нет) человек.

Решение принято единогласно.

Председатель секции «Координационная химия» Ученого совета ИОНХ РАН, академик РАН

Еременко И.Л.

Учёный секретарь секции «Координационная химия» Ученого совета ИОНХ РАН, кандидат химических наук

Николаевский С.А.