

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию в виде научного доклада Груздева Матвея Сергеевича «Дизайн и функциональные свойства ионных жидкостей и дендримерных азометиновых металлокомплексов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям

1.4.1. Неорганическая химия, 1.4.4. Физическая химия

Одним из популярных и востребованных направлений современной химии является разработка и исследование ион-молекулярных систем, в частности, ионных жидкостей и комплексов неорганических катионов с полифункциональными органическими лигандами, которые находят применение в синтезе органических соединений различных структурных типов, а также при создании новых материалов с перспективными физико-химическими характеристиками. С этой точки зрения особый интерес представляют полимерные электролиты и комплексы дендримерных органических лигандов с различными металлами, способные проявлять уникальные физико-химические свойства. Для более точного понимания и настройки этих физико-химических характеристик очень важно понимание структурной организации и самоорганизации таких соединений. При этом небольшие варьирования их структуры позволяют проводить тонкую настройку физико-химических свойств образующихся макромолекул и супрамолекулярных ассоциатов. Исследования таких соединений находятся на стыке неорганической, органической, физической и коллоидной химии и требуют большого экспериментального мастерства и владения теоретическими представлениями в различных областях химии и физики.

Работа М.С. Груздева является успешным примером применения стратегии комплексного подхода к синтезу и исследованию полифункциональных молекул, базирующегося на особенностях химического поведения апротонных и протонных ионных жидкостей, а также дендримерных и более простых (родоначальных) комплексов азометинилидов и полипропилениминов и подробному исследованию свойств получающихся ион-молекулярных соединений. Данная стратегия

была успешно реализована на базе двух принципиально отличающихся систем: протонных и апротонных ионных жидкостей на основе солей имидазолия и дендримерных молекул полиилидов и полииминов и их координационных соединений, что является **важным** и **актуальным** как с точки зрения развития методологии получения данных ион-молекулярных систем, так и для выявления практически полезных свойств получаемых соединений. Учитывая недостаточную разработанность данного научного направления, можно считать, что представленные в диссертации данные характеризуются значительной научной **новизной**.

В первом (вводном) разделе диссертации представлены общие сведения об актуальности темы исследований, её степени разработанности, формулируются цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Описана методология проведения исследования, степень достоверности и апробация результатов, а также положения, выносимые на защиту. На основании представленных данных сделан вывод о важности проведения исследований, связанных с реакционной способностью ионных жидкостей и созданием полимеризованных ионных жидкостей, а также поиском и созданием новых многофункциональных самоорганизующихся дендритоподобных координационных соединений с целью управления магнитными, эмиссионными свойствами и жидко-кристаллическим состоянием за счет внешних воздействий. Сформулированы **цели** исследования, среди которых в качестве основных следует отметить следующие:

- дизайн и последующее исследование закономерностей изменения физико-химических свойств ион-молекулярных систем на основе апротонных и протонных ионных жидкостей, а также мембран на основе полимерных протонных ионных жидкостей;

- получение и исследование свойств азометиновых комплексов двух- и трехвалентных металлов в линейном и разветвленном окружении оснований Шиффа;

- синтез и изучение металлокомплексов и нанокомпозитов на основе модифицированных дендримеров полипропиленimina.

Для достижения поставленных целей автором последовательно решались следующие *основные задачи*:

1. Синтезировать в инертной среде ряд протонных и апротонных ионных жидкостей на основе алкил- и N-винилимидазола без участия органических растворителей. Получить гомологические ряды протонных ионных жидкостей на основе различных катионов аммония, диэтаноламмония, триэтаноламмония и триизоэтаноламмония с широким кругом различной силы кислот и установить их фазовые характеристики.

2. Синтезировать серию линейных и разветвленных мезоморфных органических соединений (кислоты, сложные эфиры, альдегиды, производные моно- и тризамещенных алкоксибензойных кислот).

3. Разработать схемы синтеза дендронов, содержащих карбазольный хромофор на периферии и активную функциональную группу в фокальной точке молекулы, обладающих люминесцентными свойствами.

4. Синтезировать парамагнитные дендримерные комплексы железа (III) на основе производных циклогексанбензойной, моно- и тризамещенных алкоксибензойных кислот с N'-этил-N-этилендиамином и 2-аминопиридином. Установить структуру координационных соединений и выявить факторы (противоион, наличие функционального фрагмента в молекуле лиганда и его степень разветвления), оказывающие влияние на фазовые переходы и физические свойства полученных соединений.

5. Разработать методы получения жидкокристаллических металлокомплексов дендримеров (Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III), Ga(III)), производных модифицированного полипропиленimina (ППИ) и наноразмерного Fe₂O₃, инкапсулированного в ППИ-дендримерную матрицу.

Наиболее яркими **научно-практическими достижениями** работы представляются получение фундаментальных знаний об особенностях структуры и физико-химических свойствах двух классов ион-молекулярных

соединений (протонных и апротонных ионных жидкостей и металлокомплексов оснований Шиффа и полииминов), а также разработка общей универсальной методологии, позволяющей получать гомологические ряды протонных ионных жидкостей на основе катионов моноэтаноламмония, диэтаноламмония, триэтаноламмония, триизоэтаноламмония и N-алкилимидазола с минеральными и органическими кислотами и установление закономерностей в фазовом поведении изученных систем. Предложенные в работе методы дают возможность получать дендримерные комплексы переходных металлов и направленно синтезировать разветвленные полииминные лиганды различной генерации, а также гибридные органо-неорганические материалы на их основе. Полученные в работе вещества могут найти применение как материалы для устройств с магнитным принципом хранения информации, а также как соединения с откликом на внешнее воздействие.

Следует отметить высокий теоретический и экспериментальный уровень работы. В публикациях по теме диссертации подробно обсуждаются детали установления достаточно сложных структур получаемых объектов с применением очень широкого круга физико-химических методов, как традиционных для неорганической химии (электронные спектры поглощения и флуоресценции, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, калориметрия и др.), так и используемых для характеристики нанообъектов (электронная, зондовая микроскопия, электрон парамагнитный резонанс, магнитная восприимчивость).

Достоверность полученных результатов и выводов обоснована применением для установления структуры продуктов реакций комплекса современных экспериментальных физико-химических методов.

Основное содержание исследования изложено в 89 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Российской Федерации для публикации результатов диссертационных исследований на соискание

учёной степени доктора наук, в том числе за последние 10 лет (2014–2024 гг.) опубликовано 54 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, из них: 52 статьи – в научных журналах K1 и K2 категорий, 34 статьи – в научных журналах первого (Q1) и второго (Q2) квартилей. Полученные результаты неоднократно докладывались на профильных российских и международных конференциях.

На основании анализа текста работы и публикаций автора можно заключить, что **цель** работы, сформулированная в постановочной части, автором **достигнута**, а сопутствующие ей **задачи выполнены**. Представленные в работе **научные положения, выводы и рекомендации** являются обоснованными. Имеющиеся публикации и автореферат **полностью отражают** содержание диссертации.

Работа практически лишена методических, синтетических и серьезных оформительских недостатков. Тем не менее, по диссертации имеются некоторые вопросы и частные замечания:

1. Раздел I.2.2: есть ли какое-то предположение, почему в среде ионной жидкости степень мета-замещения в реакции бромирования этилбензола падает практически до нуля, в отличие от реакций, проводимых в уксусной кислоте или нитрометане?

2. С чем связан высокий вклад свободнорадикального механизма замещения при бромировании этилбензола в среде трибромида 1-бутил-3-метил-N,N'-имидазолия?

3. Раздел I.1.4: в начале раздела при описании синтеза N-монозамещенных бензимидазолов отмечено, что алкилирование проводилось в присутствии катализаторов межфазного переноса, однако они не указаны в Схеме 4.

4. Тот же раздел: с чем связано различное поведение соединения **5** в нескольких последовательных циклах нагревания и охлаждения? Желательно было бы обсудить это в работе.

5. Раздел II.1.2.2, Схема 12: некорректно представлены структуры монохелатных металлокомплексов, по рисунку создается впечатление о тригональной координации ионов железа, хотя из текста последующего обсуждения и оригинальных статей, на которые ссылается автор, становится ясно, что металл дополнительно координирует молекулы воды, растворителя или противоион.

6. Для металлокомплексов с салицилатными лигандами желательно было бы изобразить в работе структуры, возникающие при электронном переносе между металлом и органическим фрагментом, с образованием лиганд-центрированного радикала.

7. Раздел II.4, с.52 взаимодействие противоиона (борфторид-аниона) с азометиновым протоном лиганда требует дополнительного подтверждения помимо данных ИК-спектроскопии.

8. С. 57: что имеется в виду под «тетранаправленными координационными соединениями»?

Высказанные замечания и вопросы носят скорее уточняющий характер, и не влияют на общее положительное впечатление от работы. В целом диссертационное исследование Груздева Матвея Сергеевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой разработаны экспериментальные и теоретические положения по синтезу, особенностям строения и функциональным свойствам ион-молекулярных систем двух структурных типов: апротонных и протонных ионных жидкостей на основе солей аминоспиртов, имидазолия, а также дендримерных комплексов азометинилидов и полипропилениминов. Полученные результаты расширяют границы знаний в неорганической и физической химии.

Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия по областям исследований: п. 2. “Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами”; п. 5. “Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические

наноструктурированные материалы”; а также паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в: п. 1. “Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик”; п. 2. в части “Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, ... изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов”; п. 5. в части “Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений...при воздействии на них внешних электромагнитных полей”.

Работа соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук в виде научного доклада согласно пп. 9-12, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор, Груздев Матвей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия, 1.4.4 Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук по специальности
1.4.3. (02.00.03) Органическая химия,
доцент, профессор кафедры органической химии
химического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова»

14 10 2024 г.

Белоглазкина Елена Кимовна

Контактные данные: раб. тел.: +7(495)9391234; e-mail: bel@org.chem.msu.ru
Адрес места работы: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Подпись Белоглазкиной Е.К. заверено
И.о. декана химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова
профессор РАН



Карлов С.С.