

ОТЗЫВ

на диссертационную работу ГРУЗДЕВА Матвея Сергеевича на тему «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 и 1.4.4. Физическая химия

Представленная к рассмотрению работа посвящена разработке методов синтеза и исследования прикладных свойств двух больших видов материалов – ионных жидкостей (ИЖ) и дендримеров. Характеризуя *актуальность* выбранных направлений исследования, нельзя не отметить, прежде всего, большое количество работ в обеих этих областях химии, что связано, очевидно, с явными перспективами использования новых (и управляемых) материалов в различных областях науки и техники.

Структура работы. Диссертация представлена в виде научного доклада, который состоит из Введения, Содержания работы, Заключения, списка цитируемой литературы, Публикаций автора по теме исследования за последние 10 лет и Благодарностей.

Цель работы диссертационной работы Груздева М.С. сформулирована как: дизайн ион-молекулярных систем на основе апротонных и протонных ИЖ, а также полимерных протонных ионных жидкостей; получение характеристик и анализ фазовых переходов, закономерностей в изменении эмиссионных, мезоморфных и магнитных свойств азометиновых комплексов двух- и трехвалентных металлов в линейном и разветвленном окружении оснований Шиффа, а также металлокомплексов и нанокомпозитов на основе модифицированных дендримеров полипропиленimina.

Для достижения поставленной цели автором работы решались следующие *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 катионов моноэтаноламмония, диэтанолламмония, триэтанолламмония и триизоэтанолламмония с минеральными и органическими кислотами.
2. Установить фазовые характеристики ионных жидкостей методами термического анализа (температуры плавления, кристаллизации, стеклования и термодеструкции).
3. Реакцией фотополимеризации сформировать устойчивые полимерные мембраны на основе N-винилимидазолиевых цвиттер-ионных протонных ионных жидкостей.
4. Показать возможность применения реакции Стеглиха в синтезе линейных и разветвленных соединений в случае сложных эфирных групп на основе ароматических кислот. Синтезировать мезоморфные разветвленные и линейные полупродукты (органические кислоты и альдегиды, производные моно- и

тризамещенных алкоксибензойных кислот). 5. Предложить и осуществить схемы синтеза дендронов, содержащих карбазольный хромофор на периферии и активную функциональную группу в фокальной точке молекулы, обладающих люминесцентными свойствами. 6. Синтезировать парамагнитные дендримерные комплексы железа (III) на основе дендронов, производных циклогексанбензойной, моно- и тризамещенных алкоксибензойных кислот с *N'*-этил-*N*-этилендиамином и 2-аминопиридином. 7. Установить модель структуры координационных соединений для монохелатных и бисхелатных металлокомплексов (Fe^{3+} , Ga^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+}). Выявить факторы (противоион, наличие функционального фрагмента в молекуле лиганда и его степень разветвления), оказывающие влияние на фазовые переходы и физические свойства полученных соединений. 8. Синтезировать жидкокристаллические металлокомплексы дендримеров (Fe(II) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cr(III) , Ga(III)), производных модифицированного полипропиленimina (ППИ). На основе Fe(III) содержащих комплексов получить наноразмерный Fe_2O_3 , инкапсулированный в ППИ-дендримерную матрицу.

По сути, **обсуждение достижений работы** можно разделить на две части – одна, посвященная ионным жидкостям, и вторая, направленная на исследование дендримерных систем.

В первой части работы автору удалось получить гомологические ряды новых протонных и апротонных ионных жидкостей на основе алкил- и винилимидазола, катионов моноэтаноламмония, диэтанолламмония, триэтанолламмония и триизоэтанолламмония с минеральными и органическими кислотами. Важно отметить, что многие синтезы проводились без участия органических растворителей в инертной среде. Далее, после получения и характеристики новых ИЖ, были исследованы особенности фазовых переходов и термодинамические характеристики ионных жидкостей, определенные методами термического анализа (температуры плавления, кристаллизации, стеклования и термодеструкции). И, наконец, ИЖ были успешно применены как катализаторы реакции отверждения эпоксидных смол. Нельзя также не отметить, что на основе *N*-винилимидазолиевых цвиттер-ионных протонных ионных жидкостей реакцией фотополимеризации были получены устойчивые полимерные мембраны и изучены их фазовые характеристики.

Достижения второй части работы можно кратко изложить следующим образом. Разработана методология синтеза мезоморфных разветвленных и линейных полупродуктов (органических кислот и альдегидов, производных моно- и тризамещенных алкоксибензойных и *ди-трет*-бутил-замещенной карбазолбензойной кислот) как архитектурных фрагментов в построении дендримерных лигандов. Проведен дизайн и синтез дендронов, обладающих люминесцентными свойствами, содержащих карбазольный хромофор на периферии и активную функциональную группу в фокальной точке молекулы. Предложены структуры и исследованы характеристики жидкокристаллических

металлокомплексов дендримеров (Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III), Ga(III)), производных полипропиленimina (ППИ). Исследованы магнитные и фотоактивные свойства нанокомпозитов Fe₂O₃, встроенных в ППИ-дендримерную матрицу.

Таким образом, можно утверждать, что задачи работы выполнены (сложно, правда, оценить выполнение Задачи №7, а именно – «установить модель структуры»), а цели достигнуты. 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. Таким образом, можно однозначно заключить, что работа Груздева М.С. прошла многоэтапную апробацию на разных уровнях, а представленные в докладе результаты являются объективными и обоснованными.

При чтении доклада возникли некоторые **вопросы и замечания**, которые требуют ответов автора работы:

Актуальность работы, постановка задачи, выбор объектов исследования – на взгляд оппонента, выбор объектов исследования – ионные жидкости и дендримерные системы – обоснован во вводной части работы недостаточно; иными словами, слово «дизайн» в названии работы должно иметь существенное значение;

В разделах Научная новизна и Практическая значимость присутствуют повторы;

Данные по проведению экспериментальных работ – на стр. 15 говорится, что «вещества сушили под вакуумом», учитывая возможную гигроскопичность ИЖ, имело бы смысл привести конкретные значения; также нельзя не отметить отсутствие в тексте доклада большого количества экспериментальных данных – графиков, спектров – которые могли бы более объективно указывать на произносимые характеристики и следующие из них выводы;

Список литературы – в вопросах, касающихся ионных жидкостей, оппонент рекомендовал бы процитировать классические работы академика Ананикова В.П., которые остались «за кадром»; например, можно попытаться найти ответ на вопрос, поставленный автором на стр. 15 об однозначном ответе на расположение аниона относительно гетероцикла; также в разделе про ИЖ важным было бы привлечение данных ядерного магнитного резонанса, а не только ИК-спектров;

Раздел 1.1.2 – непонятно, какое количество брома (если он вообще был) использовалось в экспериментах с трибромидом;

Раздел 1.1.3, стр. 21 – чем доказывается возможность ИЖ «встраиваться» в структуру растущего полимера?

Там же, стр. 22 – полученные производные бензимидазола в докладе охарактеризованы только ИК-спектрами; характеристики методом ЯМР-спектроскопии можно найти в оригинальных статьях автора;

Там же, стр. 23 – «наблюдаются дополнительные относительно слабые взаимодействия Br^- с атомами углерода боковой углеродной цепи» - требуется пояснение этой фразы;

Стр. 26 – что такое «растягивающие колебания» в ИК-спектрах?

Рис. 5 – полоса при 3153 см^{-1} относится к ОН или все-таки к NH колебаниям?

Рис. 9 и текст на стр. 30 – требуется пояснение вывода о делении веществ на водородно-связанные комплексы и протонные ИЖ; откуда взяты структуры на Рис. 9?

Стр. 35 – требует пояснение фраза «в N-алкилимидазолиевых ионах геометрическая упаковка стесняет планарное расположение имидазольного кольца»;

На стр. 35 говорится о винилимидазоле, однако, откуда бралось такое соединение, в тексте пояснений не найдено;

Стр. 39 – в чем различие «магнетика» и «парамагнетика»?

Схема 11 и связанный с ней текст – отсутствуют доказательства предлагаемых структур комплексов железа; в целом, характеризуя авторское описание строения октаэдрических комплексов железа, оппонент выражает удивление отсутствию таких терминов, как *меридиональный* и *плоскостной* изомеры (англ. *mer* и *fac*), хотя в статьях автора такие описания встречаются;

Раздел II.1.2.2. – на мой взгляд, убедительные доказательства существования монокелатных комплексов типа приведенных на Схеме 12 в тексте отсутствуют;

Стр. 45 – если синтез ведется в растворе, при чем тут привлечение «трехкомпонентного азеотропа бензол-этанол-вода» к объяснению «смещения равновесия вправо»?

Требуют пояснения следующие фразы на стр. 47 – «Димерная структура в упаковке данных комплексов формируется за счет π - π стэкинга между пиридиновыми кольцами соединения» и «Элементный анализ и данные масс-спектрометрии позволяют построить схематическую модель комплекса, приведенную ниже»;

Магнитные свойства комплексов – анализ проведен оппонентом только на одном примере из работы [40]. В работе обсуждается синтез комплексов Fe(III) состава

$[L_2Fe]X$, где L - 3,6-бис(3',6'-ди(трет-бутил)-9-карбазол)-9-карбазол]бензоилокси-4-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамин, $X = NO_3^-, PF_6^-, Cl^-$, для которых изучены магнитные свойства в широком диапазоне температур. В работе обсуждается явление спин-кроссовера Fe(III) HS –LS для трех соединений, однако не представлено никаких данных о кристаллической структуре комплексов (кроме рисунков молекул), а также о фазовой чистоте исследуемых образцов. В работе [40] приведены экспериментальные дифрактограммы комплексов с низким разрешением и высоким фоновым сигналом без указания параметров обработки. Справедливо ли обсуждать тонкие эффекты спин-кроссовера при возможном наличии нескольких фаз в системе? Кроме того, согласно данным магнетометрии при высоких температурах для соединения с анионом Cl^- наблюдается сильно завышенный магнитный момент 7.25 μB , по сравнению с теоретическим 5.91 μB для Fe(III) (HS, октаэдр), при том, что при учете спин-орбитальных взаимодействий и наличия LS компоненты можно ожидать только его занижения.

Рис. 24 и Схема 14 – слишком мелкие структуры, имело смысл сделать крупнее; *Рис. 26* – неудачно выбран масштаб, не видно обсуждаемых в тексте «молекул вытянутой асимметричной изомерной формы»;

На стр. 66 автор пишет про «достаточно полярные среды», относя к ним «тетрагидрофуран, дихлорметан, хлороформ и бензол» - последний растворитель никак нельзя отнести к полярным;

Редакторские: есть достаточно много опечаток по тексту; нельзя не отметить такие неудачные выражения, как «сложные эфирные группы»; «на защиту выносятся» (пропущено слово *положения*); «имидазолиум» - по-русски принято писать *имидазолий*; «бензойных альдегидов»; «Сигналы резонанса групп...имеют тонкую структуру»; «что обусловлено объемным (то есть большим по геометрии) заместителем»; «карбонильный углерод» вряд ли можно отнести к функциональным группам (стр. 32); «каламитная мезоморфная периферия для металлокомплексов»; «фрагментарные ионы» - должно быть *фрагментные ионы*.

Несмотря на все приведенные замечания и вопросы, оппонент считает, что работа выполнена огромная, и она по своим базовым результатам может быть принята как работа, соответствующая уровню диссертации на соискание ученой степени доктора наук.

Характеризуя научный доклад в целом, можно сказать, что в рецензируемой научно-квалификационной работе на основании выполненных автором исследований разработаны положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области синтеза и исследования ионных жидкостей и дендримеров.

Работа соответствует паспортам заявленных научных специальностей в направлениях исследований: 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...”.

Диссертация «Дизайн и функциональные свойства ионных жидкостей и дендримерных азометиновых металлокомплексов» соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении диссертационных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук. Таким образом, Груздев М.С. заслуживает присуждения ученой степени *доктора химических наук* по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия и 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук, профессор Сергей Зурабович Вацадзе
ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук» (ИОХ РАН),
заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№2)

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47
тел: +7(903)748-78-92
e-mail: vatsadze@ioc.ac.ru
25.11.2024 г.

Подпись Вацадзе С.З. заверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.  Коршевец И.К.

