

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
член-корреспондент РАН, доктор химических наук

В.К. Иванов

24 октября 2024г.

Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу на соискание научной
степени доктора химических наук 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

Представленная работа посвящена получению и комплексному исследованию функциональных свойств ряда ион-молекулярных систем, таких как ионные жидкости и дендримерные азометиновые металлокомплексы. Данные объекты, благодаря своим уникальным физическим, химическим и биологическим свойствам, могут быть полезны для создания полимерпроводящих мембран, молекулярных антенн для поглощения световой энергии, нанопористых материалов, и ряда других «самоорганизующихся» надмолекулярных ансамблей, в том числе с эмиссионными и магнитоуправляемыми свойствами. В этой связи, диссертация М.С. Груздева, посвященная дизайну ион-молекулярных систем на основе апротонных, протонных, полимерных ИЖ, дендримерных азометиновых комплексов двух- и трехвалентных металлов, несомненно является актуальным научным исследованием. Она выполнена в рамках

Государственных заданий и успешно завершенных проектов (РФФИ, РФФИ, Программ Президиума РАН), а также различных международных грантов.

Автор проводил исследования по двум ключевым взаимосвязанным направлениям. Эти разделы связаны с созданием и исследованиями свойств двух типов ион-молекулярных систем: 1) синтез новых ИЖ (апротонных, протонных, полимерных), характеристика их фазового поведения, изучение ряда функциональных свойств; 2) синтез, характеристика, получение и анализ функциональных свойств дендримерных комплексов железа(III) на основе дендронов различных генераций, жидкокристаллических металлокомплексов дендримеров (Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III), Ga(III)), производных полипропиленмина разной генерации.

Яркой стороной диссертации М.С. Груздева является разработанные и реализованные автором подходы получения широкого ряда важных для практики ионных жидкостей и дендримерных азометиновых комплексов. Кроме того, для подавляющего большинства систем и объектов впервые установлены их фазовые характеристики (температуры плавления, кристаллизации, стеклования, границы термической стабильности), жидкокристаллические, люминесцентные и магнитные свойства, ряд других важных физических и физико-химических показателей.

В представленной работе и докладе, который был заслушан в ведущей организации, проанализированы условия проведения экспериментов, методы исследования, дается анализ впервые полученных фазовых характеристик соединений. В публикациях автора все эти экспериментальные данные подробно описаны: использован целый ряд современных физико-химических методов исследования: спектральные (ЭСП, ИК, ЯМР, ЭПР, MALDI, Мессбауэровская спектроскопия), элементный анализ, термический анализ, хроматография, рентгенография, термополяризационные и магнитные измерения. Использовалось оборудование ведущих научных центров Российской Федерации. Методы и подходы, результаты эксперимента, анализ результатов тезисно представлены в диссертационной работе и подробно

рассмотрены в оригинальных публикациях. В этой связи степень обоснованности научных положений и достоверность экспериментального материала не вызывает сомнения.

Диссертация М.С. Груздева является законченным, оригинальным исследованием, в котором автором представлены новые результаты и обобщения. Им получен значимый для развития неорганической и физической химии большой экспериментальный материал. Выводы и заключения, сделанные автором, являются новыми. Публикации и заслушанный в ведущей организации научный доклад позволяют оценить современное состояние проблем в этой области. Например, им впервые синтезированы новые протонные и апротонные ионные жидкости на основе алкил- и винилимидазола, а также моно-, ди- и третичных замещенных катионов аммония с анионами минеральных и органических кислот и изучено их фазовое поведение. Для нескольких примеров дендримерных комплексов железа(III) на основе дендронов (производных циклогексанбензойной, моно- и тризамещенных алкоксибензойных кислот с *N'*-этил-*N*-этилендиамином и 2-аминопиридином) показано существование корреляции между переходом «кристалл – мезофаза» и магнитным фазовым переходом. Важные результаты получены при изучении реакций фотополимеризации полимерных мембран на основе *N*-винилимидазолиевых цвиттерионных протонных ионных жидкостей. В частности, показано, что полученные таким способом сополимеры не растворяются в органических растворителях, находясь в метастабильном застеклованном состоянии. Особую значимость для развития методов получения гибридных нанокмполитов имеет раздел работы по формированию частиц Fe₂O₃ в ППИ-дендримерной матрице, что позволило создать новые примеры композитов с парамагнитными и фотоактивными свойствами.

По работе сделаны следующие замечания и заданы вопросы:

1. Требуется включить в доклад четкую формулировку научной новизны, а также обосновать выбор объектов исследования, в том числе обосновать выбор металлов в качестве комплексообразователей. Необходимо

пояснить связь в работе между ионными жидкостями и дендримерными структурами. Рекомендуется добавить в доклад обобщение представленных результатов, более подробно пояснять рисунки, по возможности улучшить формулировку заключений, а также сформулировать единое обобщающее заключение с основными результатами работы. Желательно внести корректировки в стилистику выступления, более корректно использовать терминологию.

2. Необходимо указать на пересечения с известными из научной литературы данными и привести ссылки на аналогичные работы.

3. Термин «дизайн» подразумевает систему методов, которая позволяет направленно управлять структурой для получения определенных функциональных свойств. Какие функциональные свойства полученных автором соединений и гибридных материалов оптимизированы путём химического дизайна?

4. Каким образом в работах автора была установлена структура синтезированных соединений и какова достоверность полученных результатов?

5. Рекомендуется привести информацию о возможных механизмах фотолюминесценции полученных автором соединений и композитов. Необходимы пояснения: о какой квантовой эффективности (внешней или внутренней) говорит автор?

6. Желательно уточнить взаимосвязь между структурой и фотолюминесценцией исследуемых материалов.

7. Как длина концевой алкильных и спейсерных групп влияет на свойства соединений, полученных автором, и какие закономерности наблюдаются при этом?

8. Необходимо пояснить, зачем использовали импульсный лазер и как ведёт себя материал при данном типе воздействия?

9. Каким образом автор очищал синтезированные вещества и какова их степень чистоты? Проявляется ли влияние примесей мономеров и

дендримеров предыдущих поколений на свойства конечных гибридных композитов?

10. Необходимо уточнить, какие химические превращения происходят в исследуемых процессах. Требуется привести уравнения химических реакций в тех разделах, где приводится информация о химических взаимодействиях.

11. Требуется (в нескольких случаях) корректировка формы записи доверительных интервалов. Необходимо уточнить и объяснить отнесение тепловых эффектов на кривых ДСК, в ряде случаев надо исправить единицы измерения теплоёмкости.

Высказанные замечания носят дискуссионный характер, отражая активный интерес к диссертационной работе, и не влияют на общую положительную оценку работы.

В представленных публикациях полностью отражено содержание диссертации в виде научного доклада. Основные результаты диссертационной работы изложены 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 виде научного доклада, в том числе за последние 10 лет (2014–2024 гг.) опубликовано 54 статьи, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, а также глава в коллективной монографии. Из них: 34 статьи – в научных журналах первого (Q1) и второго (Q2) квартилей; 52 статьи – в научных журналах K1 и K2 категорий ВАК Российской Федерации по научным специальностям 1.4.1. Неорганическая химия и 1.4.4. Физическая химия.

Результаты работы представляют интерес для исследователей, работающих в областях неорганической, физической химии и химического материаловедения. Полученные результаты можно рекомендовать для использования в ИОНХ РАН, ИОХ РАН, Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА, ИГХТУ, РХТУ.

По объёму выполненного синтетического и физико-химического эксперимента, качеству полученных экспериментальных данных, весомости и значимости полученных результатов для науки и практики, диссертационную работу Груздева М.С. можно отнести к высококвалифицированному исследованию в области неорганической и физической химии.

Диссертационное исследование «Дизайн и функциональные свойства ионных жидкостей и дендримерных азометиновых металлокомплексов» по актуальности, новизне, значению полученных результатов, соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук и паспорту специальности **1.4.1. Неорганическая химия** по следующим пунктам: 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** по следующим пунктам: п. 1. “Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик”; п. 2. “Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, в части “... изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов”; п. 5. “Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений” в части “при воздействии на них внешних электромагнитных полей”.

Таким образом, диссертационная работа Груздева М.С. представляет собой законченную научно-квалификационную работу в области неорганической и физической химии, в которой изложены новые научно обоснованные решения крупной научной проблемы неорганической и физической химии, а именно предложена система новых методов получения гибридных материалов на основе координационных соединений дендримеров

и ионных жидкостей, в том числе разработаны методы регулирования функциональных свойств дендримерных металлокомплексов и различных классов ионных жидкостей.

Диссертационное исследование М.С. Груздева по актуальности, новизне, значимости полученных результатов, соответствует требованиям Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 16.10.2024) "О порядке присуждения ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней" в действующей редакции) и требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор, Груздев Матвей Сергеевич заслуживает присуждения искомой степени по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия, 1.4.4. Физическая химия.

Доклад диссертанта заслушан и обсужден на совместном заседании Секций «Неорганическая химия» и «Физическая химия» Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (Протокол заседания №5 от 24 октября 2024 года).

Главный научный сотрудник ИОНХ РАН,
доктор химических наук

Елена Анатольевна Малинина
24 октября 2024г.



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект д.31

Тел: (495) 952-07-87

malinina@igic.ras.ru