

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.147.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИИ РАСТВОРОВ
ИМ. Г.А. КРЕСТОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА
НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело N _____

решение диссертационного совета от 12.12.2024 г. № 14

О присуждении Груздеву Матвею Сергеевичу, гражданину России, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Дизайн и функциональные свойства ионных жидкостей и дендримерных азометиновых металлокомплексов» по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия, 1.4.4. Физическая химия принята к защите 02.09.2024 г. (протокол заседания № 9) диссертационным советом 24.1.147.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1, приказ Минобрнауки России №105/нк от 11 апреля 2012 г.

Соискатель Груздев Матвей Сергеевич, 06 ноября 1979 года рождения.

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Влияние молекулярной структуры дендримерных комплексов и нанокompозитов - производных поли(пропилен имина), на их мезоморфные свойства» защитил в 2006 году в диссертационном совете, созданном на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,

работает старшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в научно-исследовательском отделе № 1 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный консультант – доктор химических наук Колкер Аркадий Михайлович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, научно-исследовательский отдел № 1, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Белоглазкина Елена Кимовна, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», лаборатория биологически активных органических соединений, заведующая лабораторией;

Вацадзе Сергей Зурабович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им.

Н.Д. Зелинского Российской академии наук, лаборатория супрамолекулярной химии, заведующий лабораторией;

Князев Андрей Александрович, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра физической и коллоидной химии, профессор кафедры дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), г. Москва в своем положительном отзыве, подписанном Малининой Еленой Анатольевной, доктором химических наук, главным научным сотрудником ИОНХ РАН, утвержденным Ивановым Владимиром Константиновичем, доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН, директором ИОНХ РАН, указала, что «диссертационная работа Груздева Матвея Сергеевича «Дизайн и функциональные свойства ионных жидкостей и дендримерных азометиновых металлокомплексов» по актуальности, новизне, теоретической и практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук. Результаты данного диссертационного исследования представляют интерес для научных организаций и учреждений, занимающихся проблемами неорганической, физической химии и химического материаловедения и могут быть рекомендованы для использования в ИОНХ РАН, ИОХ РАН, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА, ИГХТУ, РХТУ.».

Соискатель имеет 125 опубликованных статей, по теме диссертации опубликовано 89 статей в рецензируемых научных изданиях, из них за последние 10 лет (2014–2024 гг.) опубликовано 54 статьи, из которых 34 статьи – в научных журналах первого (Q1) и второго квартилей (Q2), в том числе 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 (Химические науки), а также главу в коллективной монографии по тематике ионных жидкостей. Все материалы, составляющие основу опубликованных работ, получены при личном участии автора как исполнителя и научного руководителя исследований по экспериментальному и теоретическому направлениям.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Gruzdev, M. S. Thermal properties of protic ionic liquids derivatives triethanolamine-based salts of mineral and organic acids / Gruzdev M. S., Kolker A. M., Krestyaninov M. A., Safonova L. P. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2019. – V.138. – P. 703–712.
2. Gruzdev, M. S. Magnetocaloric behaviour of liquid crystalline symmetric Co(II) and Ni(II) complexes of poly(propylene imine) dendrimers of the second generation / Gruzdev M. S., Ramazanova A. G., Korolev V. V., Chervonova U. V. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2023. – V. 370. – 120986.
3. Gruzdev, M. S. Azomethine Fe³⁺ coordination compounds containing carbazole units: Synthetic approach, spectral characterization, and magnetic studies / Gruzdev M. S.,

Chervonova U. V., Starichenko D. V., Vorobeva V. E., Bichan N. G., Alexandrov A. I., Pashkova T. V., Korolev A. V. // Applied Organometallic Chemistry. – 2024. – e7419.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:

- Асланова Леонида Александровича, доктора химических наук, профессора кафедры общей химии Федерального государственного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», без критических замечаний;
- Майзлиша Владимира Ефимовича, доктора химических наук, профессора, профессора кафедры технологии тонкого органического синтеза Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», вопросы: «В результате выполнения работы были получен значительный ряд новых соединений, в том числе и имеющих практически ценные свойства. Почему не имеется патентной защиты? Диссертант получил мембраны на основе полимеров имидазольных цвиттер-ионных жидкостей. Где они могут найти практическое использование?»
- Остроушко Александра Александровича, доктора химических наук, профессора, заведующего отделом химического материаловедения, главный научный сотрудник НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», вопросы: «Нельзя ли в принципе продемонстрировать для каких-либо образцов из исследованных систем жидкокристаллические свойства с точки зрения реологических характеристик, характерных для мезоморфных образований? Мог бы автор диссертации сформулировать, имеются ли преимущества и какие у полученных им материалов, исходя из их функциональных характеристик, по сравнению с существующими в мире аналогами?»
- Федина Владимира Петровича, доктора химических наук, профессора, член-корреспондент РАН, главного научного сотрудника Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, без замечаний;
- Щербакова Владимира Васильевича, доктора химических наук, профессора, профессора кафедра общей и неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», замечания: «1. В таблицах 1 и 4 приводятся погрешности некоторых измеренных и расчетных величин. Желательно было бы представить погрешности в первую очередь расчетных величин и в остальных таблицах автореферата. 2. В тексте, однако, не указано в каком растворителе проводились синтезы [VMim]Br в цитируемых работах [24, 25] и в используемом в данной работе модифицированном методе синтеза [VMim]Br. 3. Не совсем понятно достоинство предложенного в работах автора [26, 27] подхода, который заключается в снижении «влажности конечного продукта, что делает его удобным для дальнейшего применения в физико-химических исследованиях без предварительного высушивания», с. 15. В работе также не приведены условия (время, температура) осушки ИЖ. 4. В таблице 4 автореферата приведены кинетические параметры реакции взаимодействия смолы ЭД-20 с отвердителем ИМТГФА под

действием солей 1-бутил-3-метилимидазолия. Завышенной, по нашему мнению, является абсолютная величина приведенной в этой таблице погрешности энергии активации (E , кДж/моль) этой реакции. 5. Некоторые из представленных на с. 24, 41, 45, 46, 50, 56, 60 рисунки следовало бы увеличить, чтобы стали лучше различимы приведенные на них графические формулы соединений».

– Черкасова Дмитрия Геннадиевича, доктора химических наук, доцента, профессора кафедры общей и неорганической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», вопросы: «1. В таблице 2, стр. 18, представлен изомерный состав бромэтилбензолов, полученных при бромировании этилбензола в различных растворителях. Как объяснить тот факт, что суммарный выход продуктов в среде 70%-ной уксусной кислоты равен 100.3%, а в среде 85%-ной уксусной кислоты всего 37.57%? 2. Возможно ли проведение синтеза металлокомплексов дендримеров в среде ионных жидкостей?»

– Кустова Леонида Модестовича, доктора химических наук, профессора, заведующий лабораторией Федеральнго государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, замечания: «1. Отнесение полос в ИК-спектрах ионных жидкостей вызывает определенные сомнения, например, отнесение полосы в области $3100-3200\text{ см}^{-1}$ к комплексам с водородной связью С-Н...F. Отнесение полосы при 3640 см^{-1} к комплексу с водородной связью между протонами имидазольного кольца и фторид-ионами вообще неверно. Эту полосу можно объяснить примесями воды в ионной жидкости. Сдвиг широкой полосы поглощения воды (?) в районе 3435 см^{-1} на 14 см^{-1} не может рассматриваться как имеющий существенное значение. 2. Величина $\lg(2n/o)$ в Табл. 2 не обсуждается в тексте и не объясняется ее значение. Табл. 4 названа «Кинетические параметры», хотя никаких кинетических параметров (скорости реакции или константы скоростей реакции) в таблице не приводится. 3. В диссертации имеется раздел II.1.2, но отсутствует раздел II.1.1. 4. Имеются неудачные выражения: стр. 15, «нечетко выраженный характер» (о полосы поглощение в ИК-спектре); толуол не принято называть «метилбензолом» (Табл. 3); «1-бутил-3-метилимидазолиум» в Табл. 4 следовало бы написать по-русски: 1-бутил-3-метилимидазолий; «растягивающие колебания» вместо общепринятых валентных колебаний (с. 26).»;

– Милаевой Елены Рудольфовны, доктора химических наук, профессора, заведующая кафедрой медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», без замечаний;

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, значимыми работами и выдающимися результатами, широко известными в области физической и неорганической химии макроциклических тетрапиррольных соединений.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методология, позволившая получить ряды протонных ионных жидкостей на основе катионов моноэтаноламмония, диэтаноламмония, триэтаноламмония, триизоэтаноламмония и N-алкилимидазола с минеральными и органическими кислотами, ряда апротонных и полимерных ионных жидкостей и установить закономерности в фазовом поведении изученных систем;

предложен подход, позволивший направленно синтезировать разветвленные полииминные лиганды различной генерации и получить дендримерные комплексы переходных металлов, а также гибридные органо-неорганические материалы на их основе, в том числе, с переключением спиновых состояний;

доказано наличие жидкокристаллических, люминесцентных и магнитных свойств у полученных комплексов дендримеров, важных для их практического применения.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

изложены новые данные, характеризующие физико-химические свойства и структурные особенности протонных и апротонных ионных жидкостей, монохелатных азометиновых металлокомплексов бихелатных азометиновых комплексов железа (III), содержащих аминопиридин, дендримерных билигандных азометиновых систем и дендримерных азометиновых комплексов железа (III) с алкоксибензойными сложными эфирами, фотоактивной периферией металлокомплексов, содержащих карбазольный хромофор и нанокomпозитов дендримеров полипропиленimina с иммобилизованным оксидом железа.

раскрыта закономерность фазового поведения изученных систем: ионные жидкости разделены на три типа в зависимости от температуры фазовых переходов, обусловленных природой катиона и аниона; для металлокомплексов дендримеров обосновано образование стабильных надмолекулярных форм, проявляющих магнитокалорический эффект;

изложены модельные представления о структуре координационных соединений: для монохелатных комплексов – октаэдрическое окружение иона железа (III), образованное за счет донорных атомов азометина и анионов или молекул воды; для бихелатных комплексов – октаэдрическое окружение иона Fe^{3+} , образованное донорными атомами лиганда;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных физико-химических методов исследования, включающий рентгенофазовый и термогравиметрический анализы, дифференциальную сканирующую калориметрию, оптическую термомикроскопию, ИК, ЯМР, ЭПР - спектроскопию, гель-вытеснительную хроматографию, магнитную восприимчивость;

изучены особенности переключения спиновых состояний магнитоактивного центра молекул в зависимости от типа и степени генерации дендронов, внешнесферных анионов, типа самоорганизации жидкокристаллической матрицы.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

представлены результаты успешного использования синтезированных ионных жидкостей в реакциях бромирования алкилбензолов в качестве растворителей и

