

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕТА

на диссертацию Полозова Максима Александровича «Структура и термические свойства иодзамещенных терефталевой и аминобензойной кислот», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

### **Актуальность темы диссертационной работы**

Диссертационная работа Полозова Максима Александровича направлено на исследование структур, выявление физико-химических особенностей процесса термолиза иодзамещенных аминобензойной и терефталевой кислот. Металл-органические каркасы с галогенированными линкерными молекулами перспективны для создания сенсоров на вредные вещества. Вместе с тем, такие важные соединения, как иодзамещенные ароматические кислоты и их соли, до сих пор мало исследованы. Основным источником данных о структуре вещества являются данные рентгеноструктурного анализа, полученные при исследовании монокристаллов.

### **Научная новизна и практическая значимость результатов работ**

Новизна научной работы заключается:

- 1) В установлении структур тетраиодтерефталевой кислоты, а также трииодаминобензойной кислоты и ее солей;
- 2) В выявлении особенностей термолиза малеатов Li, Na, Cu, Cd, La;
- 3) В выявлении особенностей термолиза иодированных терефталевых кислот, а также трииодаминобензойной кислоты и ее солей.

Предложенные механизмы термолиза малеатов металлов и иодзамещенных ароматических кислот и их производных, полученные сведения о температурах и теплотах плавления, а также влияние доли атома иода в молекуле на образование галогенных связей имеют прикладной интерес. Результаты проведенного исследования могут быть востребованы в научных и производственных целях, например, при получении нанокompозитных углеродных материалов и синтезе тетраиодтерефталевой кислоты.

### **Оценка содержания и оформления диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 110 страниц, 47 рисунков, 9 таблиц, список литературы, содержащий 191 наименование.

Во **введении** даётся обоснование актуальности работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость результатов, приведены положения, выносимые на защиту, описана методология и методы исследования, приведена апробация работы и личный вклад автора.

В **первой главе** представлен литературный обзор, посвящённый исследованию термического разложения карбоксилатов металлов. Выявлены закономерности образования продуктов, изменения температур плавления, потери массы, в зависимости от исходного соединения. Обсуждены основные подходы к синтезу данных соединений и факторы, влияющие на него. Рассмотрены факторы, влияющие на образование галогенных связей в кристаллах галогенароматических соединений.

Во **второй главе** описаны методы исследования и подходы, применяемые в работе, указаны использованные материалы, а также описаны методы синтеза малеатов Li, Na, Cu, Cd, La, а также иодароматических соединений. Глава состоит из четырех разделов. В первом разделе подробно описаны физико-химические методы исследования использованные в работе. Во втором разделе описан метод получения малеатов Li, Na, Cu, Cd, La. В качестве объектов для выработки методики термического исследования были использованы малеиновый ангидрид, а также малеаты, полученные при реакции  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{CdCO}_3$  с раствором малеиновой кислоты. В третьем разделе рассмотрен метод получения солей трииодаминобензойной кислоты. В четвертом разделе рассмотрены способы получения тетраиодтерефталевой кислоты, проанализирована ее структура. Показано, что максимальный выход (34 %) тетраиодтерефталевой кислоты достигается при окислении 1,2,4,5-тетраиод-3,6-диметилбензола с помощью  $\text{KMnO}_4$  в смеси воды и трет-бутанола.

В **третьей главе** изложены результаты исследования термолиза полученных соединений с применением синхронного термоанализатора, описаны конечные продукты, предложена интерпретация этапов разложения. Глава рассматривает особенности термолиза малеатов Li, Na, Cu, Cd, La, трииодаминобензоатов 7-метилхинолина,  $\gamma$ -пиколина, диметиламмония, никеля с пиридином и никеля с  $\gamma$ -пиколином, а также моно-, ди- и тетраиодтерефталевой кислот. В случае малеатов термический анализ был синхронизирован с масс-спектрометрией газообразных продуктов.

В **заключении** сделаны выводы и обобщены полученные результаты диссертационной работы.

Текст диссертации написан чётким, понятным языком, читается достаточно легко. Все основные результаты, полученные различными физико-химическими методами, в целом согласуются друг с другом и с имеющимися литературными данными.

### **Замечания**

1. Не приведены параметры записи ИК-спектров. Обсуждение рисунка 2.6 – ИК-спектры триодаминобензойной кислоты (6), 7-метилхинолина (7) и триодаминобензоата 7-метилхинолина (8). Авторы идентифицируют соединения по части спектра в интервале  $4000-2911\text{ см}^{-1}$ , но никак не обсуждается область «отпечатков пальцев»  $1600-400\text{ см}^{-1}$ .

2. Наложение пиков дифрактограмм страница 39 рисунок 2.1, затрудняет их прочтение, лучше было бы выделить их разным цветом.

3. В Глава 3 не написано при какой температуре были получены твердые продукты термолиза, которые впоследствии были проанализированы с помощью РФА и микроскопии.

4. При помощи электронной микроскопии невозможно определить ни элементный состав, ни тем более в какой степени окисления находится металл. Тогда как рентгеновский энергодисперсионный микроанализ позволяет определить элементный и количественный состав, но почему-то автор упоминает его, но не приводит данные в тексте диссертации, а делает вывод о составе по данным электронной микроскопии. Страница 61, 85 «Согласно данным электронной микроскопии, продуктом термолиза является композит, представляющий собой частицы  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}$  (Рисунок 3.3а, б), связанные небольшим количеством углерода.»; «Согласно данным электронной микроскопии, продуктом термолиза является композит, представляющий собой частицы  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Рисунок 3.4 в, г)»...

5. При демонстрации данных электронной микроскопии на страницах 62 и 63, следовало бы привести либо результаты микрозондового анализа по участкам, либо картирование.

6. Глава 3.1 на странице 77 абзац напечатан не до конца, часть текста потеряна.

7. В тексте диссертация не соблюдается единая система измерений, где-то температура выражена в градусах Кельвина, где-то Цельсия.

8. Диссертант приводит потери массы на термограммах с точностью до второго знака после запятой. Но иногда в тексте встречается округление до

десятых долей процента. Следует либо указывать погрешность метода, либо привести к единству точность представления результатов.

9. Автору следовало бы привести все представленные в диссертации кривые термического анализа к единообразию.

10. Не указана скорость потока газа при проведении термического анализа. Были использованы тигли с крышками или без? Проводилась ли дополнительная очистка баллонного газа перед экспериментом?

### **Вопросы**

1. В чём заключается практическая значимость работы?
2. Каким методом определяли углерод в соединениях?
3. Чем обусловлен выбор металлов для синтеза исследуемых соединений?

### **Достоверность и обоснованность результатов работы**

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных физико-химических методов исследования и согласованностью экспериментальных данных с литературными. Публикации в полной мере отражают содержание и основные выводы диссертационной работы.

### **Заключение**

Приведённые мною замечания носят частный характер и не снижают высокого уровня работы.

Диссертация М.А. Полозова «Структура и термические свойства иодзамещенных терефталевой и аминобензойной кислот» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу. По актуальности решаемых задач, научной новизне и значимости полученных результатов и сделанных выводов рассматриваемая диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по п. 1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 5. «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях», п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» и п. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Таким образом, диссертация Полозова Максима Александровича «Структура и термические свойства иодзамещенных терефталевой и аминобензойной кислот», представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук, подготовлена на актуальную тему, содержит новые научные результаты и представляет собой законченную научно-квалификационную работу и полностью отвечает требованиям, предъявляемым ВАК при Минобрнауки России к кандидатским диссертациям, и соответствует п. 9–14 Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции от 25 января 2024 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор – Полозов Максим Александрович – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Руководитель лаборатории физико-химических методов анализа Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева - обособленного подразделения федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), кандидат химических наук



Семущин Василий Владимирович

Адрес организации: 184209, Мурманская обл., г. Апатиты,  
ул. Академгородок, д. 26а.

тел.: (81555) 79-549, e-mail: [chemi-office@ksc.ru](mailto:chemi-office@ksc.ru); <http://chemi-ksc.ru/>

Контактные данные оппонента:

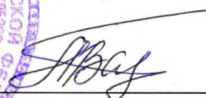
телефон: (81555) 79286

e-mail: [v.semushin@ksc.ru](mailto:v.semushin@ksc.ru)

Дата составления отзыва: «10» июня 2024 года

**Подпись В.В. Семушина заверяю**

Учёный секретарь Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева - обособленного подразделения федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН)



к.т.н. Васильева Т.Н.