

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.437.03, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 26.06.2024 № 48

О присуждении Полозову Максиму Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Структура и термические свойства иодзамещенных терефталевой и аминобензойной кислот» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 19 апреля 2024 г., протокол заседания № 48П, диссертационным советом 24.2.437.03, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель, Полозов Максим Александрович, «25» декабря 1994 года рождения, в 2016 г. окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет) по направлению подготовки 020100 «Химия». В 2018 г. окончил федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению подготовки 05.04.06 «Экология и природопользование». В период с 2018 по 2022 гг. обучался в очной аспирантуре федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению подготовки 18.06.01 «Химическая технология».

В настоящее время соискатель работает по основному месту работы в должности ведущего инженера по эксплуатации химического цеха в филиале

АО «Концерн Росэнергоатом» в Народной Республике Бангладеш, Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом».

С февраля 2024 г. соискатель работает в должности лаборанта-исследователя на условиях внешнего совместительства в ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» в рамках выполнения гранта при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на базе ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» (соглашение №075-15-2022-1135 от 01.07.2022 г.)

Диссертация выполнена на кафедре «Материаловедение и физико-химия материалов» и научно-образовательном центре «Нанотехнологии» в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук Жеребцов Дмитрий Анатольевич, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов», старший научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Черкасова Татьяна Григорьевна, доктор химических наук, профессор, научный руководитель института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева»;

Семушин Василий Владимирович, кандидат химических наук, руководитель лаборатории физико-химических методов анализа Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет», г. Челябинск, в своем положительном отзыве, подписанном Белой Еленой Александровной, кандидатом химических наук, доцентом, заведующим кафедрой химии твердого тела и нанопроцессов и утвержденном Бычковым Игорем Валерьевичем, проректором по научной работе, доктором физико-математических наук, профессором, указала, что диссертационная работа Полозова М.А.

выполнена на высоком научном уровне, содержит новые фундаментальные и практические значимые результаты. Диссертационная работа Полозова Максима Александровича на тему «Структура и термические свойства иодзамещенных терефталевой и аминобензойной кислот» полностью соответствуют требованиям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 7 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 работы. В диссертацию включены результаты, полученные автором лично, авторский вклад в публикации составляет 23 стр. (1,4 п.л.). В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах. Наиболее значимые научные работы соискателя по теме диссертации:

1. Ч.П. Сактхидхаран. Особенности термоллиза малеатов Li, Na и Cd / Ч.П. Сактхидхаран, М.А. Полозов, В.В. Полозова, С.А. Найферт, Д.А. Жеребцов, С.В. Таскаев, С.В. Мерзлов, В.В. Авдин // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, №7. – С. 981–988. (8 с. / 4 с.)

2. Д.А. Жеребцов. 2,4,6-триод-3-аминобензоатные комплексы никеля: синтез, строение и особенности нековалентных взаимодействий в твердом теле/ Д.А. Жеребцов, В.В. Шарутин, М.А. Полозов, С.А. Найферт, К. Раджакумар, С.А. Адонин, А.А. Осипов, А.И. Луценко // Журнал структурной химии. – 2022. – Т. 63, №11. – С. 1-6. – Номер статьи 102097. (6 с. / 3 с.)

3. Д.А. Жеребцов. Водородные и галогенные связи в триодаминобензоатах азотистых оснований / Д.А. Жеребцов, В.В. Шарутин, С.А. Найферт, Р.Л. Регель, К. Раджакумар, С.А. Адонин, М.А. Полозов, Д.В. Спиридонова, А.А. Осипов, А.И. Луценко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2024. – Т. 16, №1. – С. 143-154. (12 с. / 5 с.)

4. М.А. Полозов. Структура 2,3,5,6 – тетраиод – 1,4 – бензолдикарбоновой кислоты и особенности термоллиза иодированных терефталевых кислот / М.А. Полозов, Д.А. Жеребцов, А.А. Осипов, К. Раджакумар, С.А. Найферт, Д.В. Спиридонов, А.С. Загузин, Д.А. Винник // Журнал Структурной химии. – 2024. – Т. 65, № 11. Номер статьи: 128639. DOI: 10.26902/JSC_id128639. (20 с. / 6 с.)

5. М.А. Полозов. Особенности термоллиза малеатов Cu и La / М.А. Полозов, С.А. Найферт, В.В. Полозова, Д.А. Жеребцов, Ч.П. Сактхидхаран, С.В. Мерзлов, В.В. Авдин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, №2. – С. 39-48. (10 с. / 5 с.)

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1) Ситников Петр Александрович, кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории «Ультрадисперсных систем» Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Вопрос: в работе приведен ряд по изменению температур разложения малеатов (стр. 15, вывод 2 по главе 3). Какими факторами обусловлены приведенные данные?

2) Кутепов Борис Иванович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения ФГБНУ Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. Без замечаний.

3) Задошенко Елена Геннадьевна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Химия» ФГБОУ ВО «Донской государственной технической университет». Вопросы: 1) В тексте автореферата на странице 6 имеется предложение «По выращенным монокристаллам решены структуры пяти соединений и проведен анализ связей между молекулами», из которого не понятно какой подход использовался автором для решения структур и на основании чего был проведен анализ связей между молекулами. 2) На странице 10 говорится, что «общей отличительной чертой термического разложения всех кислых малеатов является значительная доля малеинового ангидрида и акриловой кислоты», а в приведенных уравнениях реакция термоллиза кислого малеата меди таких продуктов нет.

4) Исаенко Людмила Ивановна, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории роста кристаллов ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН). Вопрос: не совсем удачно изложено 3 защищаемое положение: 3) особенности термоллиза иодированных моно- и дикарбоновых ароматических кислот и их солей. Оно звучит, как строчка в оглавлении, необходимо раскрыть кратко, что вы защищаете, какие конкретно особенности.

Выбор официальных оппонентов обосновывается наличием у оппонентов публикаций по теме диссертационного исследования, высоким

уровнем компетентности в области исследований галогенных связей в органических молекулах и наличием знаний, компетенций в области исследования молекул с помощью термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещенные с масс-спектрометрией газообразных продуктов термолитиза и способностью определить научную новизну и практическую ценность диссертации. Выбор ведущей организации обосновывается наличием компетентных специалистов, а также тем, что одно из основных направлений научно-исследовательской деятельности соответствует тематике диссертации Полозова Максима Александровича, что подтверждается публикациями.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан способ установления исходного состава малеатов, используя данные термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа. Для установления исходного состава малеатов были произведены расчеты примерно для 10 возможных составов. Достоверность полученных результатов подтвержден сходимостью расчетных и экспериментальных результатов массовых потерь для каждого этапа термического разложения.

предложен механизм термолитиза малеатов Li, Na, Cu, Cd, La, включающий образование твердого стеклоуглеродного композита, малеинового ангидрида и акриловой кислоты. На основании термогравиметрии, совмещенной с масс-спектрометрией, предложены формулы ранее неизвестных малеатов меди и лантана. Показано, что малеаты всех пяти металлов разлагаются без плавления. Самая низкая температура начала разложения у малеата лантана (95 °С), а самая высокая у малеата лития (185 °С);

предложен механизм термолитиза четырех трииодаминобензоатов и трииодаминобензойной кислоты, включающий разрыв связей C–I на ранних стадиях и образование молекулярного иода и полимера, далее превращающегося в стеклоуглерод, содержащий по 1–2 масс. % иода и азота. Показано, что трииодаминобензоаты разлагаются с плавлением. Самая низкая температура начала разложения у трииодаминобензоата 7-метилхинолина (118 °С), а самая высокая у комплекса трииодаминобензоата никеля с γ -пиколином (215 °С);

предложен механизм термолитиза иодтерефталевых кислот, включающий разрыв связей C–I на ранних стадиях и образование иода и полимера, далее превращающегося в стеклоуглерод, содержащий по 1–2 масс. % иода. Показано, что иодтерефталаты разлагаются с плавлением. Самая низкая

температура начала разложения у 2,5-дииодтерефталевой (210 °С), а самая высокая у дигидрата тетраиодтерефталевой кислоты (316 °С). Из трёх изученных иодтерефталевых кислот тетраиодтерефталевая кислота наиболее устойчива, вероятно, благодаря симметричности ее ароматической системы;

доказано, что доля углерода, входящего в образующийся стеклоуглеродный остаток, тем выше, чем выше доля иода в предшественнике, достигая 100%; **предложен** новый способ получения тетариодтерефталевой кислоты с удовлетворительным выходом по основному продукту (34%). Ранее способ применялся для получения дииодтерефталевой кислоты из параксилола.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

показано, что во всех рассмотренных соединениях основной вклад при формировании структуры солей или кислот оказывают ионные и водородные связи, а образование галогенных связей играет второстепенную роль при формировании кристаллической упаковки;

применительно к проблематике диссертации эффективно использованы известные ранее методики синтеза, адаптированные для получения пяти трииодаминобензоатов и моно-, ди и тетраиодтерефталевой кислот, а также стандартные методы физико-химического анализа;

раскрыты факторы, влияющие на формирование структур полученных соединений, в том числе на образование или отсутствие в исследуемых соединениях галогенных связей;

изучено влияние атомов ковалентно связанного иода в органической молекуле на кристаллическую структуру и термическое поведение иодзамещенных моно- и дикарбоновых ароматических кислот и их солей.

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

разработан и внедрен способ установления исходного состава малеатов, используя данные термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа.

впервые определена кристаллическая структура дигидрата тетраиодтерефталевой кислоты, а также трииодаминобензойной кислоты и пяти ее производных;

впервые определено, что при термоллизе трех иодтерефталевых кислот, трииодаминобензойной кислоты и пяти ее производных в интервале 50–270 °С протекает последовательно плавление и/или дегидратация, далее потеря иода в диапазоне 118–500 °С, затем потеря кислорода, азота и остатков иода в интервале 350–700 °С;

представлен новый метод синтеза тетраиодтерефталевой кислоты с выходом 34%. Тетраиодтерефталевая кислота является перспективным термически устойчивым линкером для металл-органических каркасов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: результаты **получены** с применением современных методов и средств оценки состава, структуры и свойств экспериментальных образцов; **установлено** соответствие результатов, полученных в данной диссертационной работе, представленным сведениям в известных работах других авторов; **использованы** современные физико-химические методы: рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, оптическая микроскопия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия, совмещённые с масс-спектрометрией газообразных продуктов термоллиза и инфракрасная спектроскопия.

Личный вклад соискателя состоит в поиске и анализе данных, представленных в литературных источниках, выполнении основной части экспериментальных работ, обработке экспериментальных данных и их обобщении, выполнении работ по установлению влияния галогенных связей на кристаллическую структуру органических соединений, определению механизмов термического разложения исследуемых образцов, формулировке выводов, выступлении с докладами на конференциях. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и другими соавторами.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии, и взаимосвязи выводов с целью работы. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия:

п. 1. – Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик;

п. 6. – Химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах;

п. 9 – Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы.

1. По какой причине в работе были выбраны малеаты, как они связаны с

трииодаминобензойной и тетраиодтерефталевой кислотами?

2. Зачем проводился нагрев иодтерефталевых кислот до 1000 °С?

3. Почему объектами исследований были выбраны иодзамещенные соединения?

Соискатель Полозов М.А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел свою аргументацию:

1. Неиодированными объектами исследований были выбраны малеаты пяти металлов. Малеты представляют интерес по ряду причин:

Во-первых, наличие двойной связи в углеродной части из-за возможности полимеризации;

Во-вторых, наличие двух карбоновых групп, способных образовывать комплексы с металлом.

В-третьих, термические свойства малеатов малоизучены, в литературе имеются только отрывочные данные.

На соединениях малеатов мы отработали механизм термолиза с установлением газообразных продуктов по масс-спектру и нахождением закономерностей. Впоследствии методика применялась для трактовки механизма термолиза иодированных моно – и дикарбоновых иодзамещенных кислот и их солей.

2. Для получения чистого стеклоуглерода. Согласно рентгенофазового анализа конечный твердый продукт – аморфный углерод. Благодаря рентгенофлуорисцентному анализу было установлено что твердый продукт – стеклоуглерод. При нагреве до более низких температур в составе стеклоуглерода могли присутствовать остатки кислорода и водорода.

3. Иодированные лиганды могут применяться для получения металл-органических каркасов. Металл-органические каркасы нашли свое применение в газовых сенсорах, в частности, в определении концентрации газовых примесей в атмосфере и для разделения сложных смесей благодаря взаимодействию адсорбата с внутренней поверхностью, что позволяет разделять молекулы с очень похожими свойствами.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится научно обоснованное решение важной физико-химической задачи – установление особенностей строения кристаллических структур и физико-химических основ процессов термолиза иодзамещенных моно- и дикарбоновых ароматических кислот и их солей, перспективных для создания новых металл-органических каркасов, способных найти применение в газовых сенсорах.

На заседании 26 июня 2024 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, имеющей значение для развития физической химии в части получения новых знаний о влиянии атомов ковалентно связанного иода в органической молекуле на кристаллическую структуру и термическое поведение иодзамещенных моно- и дикарбоновых ароматических кислот и их солей, присудить Полозову М.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 6 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: «за» 19, «против» 3.

Заместитель председателя
диссертационного совета



 Авдин Вячеслав Викторович

Ученый секретарь
диссертационного совета

 Созыкин Сергей Анатольевич

Дата оформления заключения 26 июня 2024 г.