

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»



А.А. Федянин
_____ А.А. Федянин

«__» _____ 2018 г.

Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу **Барсуковой Марины Олеговны** на тему «Синтез, строение и свойства металл-органических координационных полимеров на основе гетероциклических лигандов», предоставленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Представленная на отзыв диссертационная работа посвящена поиску новых пористых металл-органических координационных полимеров на основе различных металлов с лигандами разных классов для их использования для сорбции газов. Работа представляет собой законченное исследование и выполнена при поддержке ряда грантов РФФИ, РФФИ, Правительства РФ, стипендией Президента РФ и стипендией Правительства Новосибирской области.

Актуальность работы

Хранение газов является чрезвычайно важной задачей – одной из многих, которые могут быть решены с использованием металл-органических координационных полимеров (МОКП). Это делает соединения этого класса чрезвычайно значимыми, а поиск и исследование новых соединений этого класса – очень важной и актуальной задачей. Особое место среди таких МОКП занимают соединения, содержащие гетероароматические лиганды, что может не только повысить жесткость каркаса, но и способствует улучшенной сорбции за счет дополнительного взаимодействия сорбируемых газов с такими сорбционными центрами.

При этом получение таких соединений является непростой задачей, поскольку в зависимости от условий проведения синтеза возможно образование различных соединений в одних и тех же системах. Различная пористость этих соединений приводит к различным свойствам, что делает чрезвычайно актуальной как задачу по разработке синтеза таких соединений, так и установление их кристаллического строения с целью определения наличия и характера пористости.

Изучение дополнительных функциональных свойств таких соединений, таких как магнитные и люминесцентные, также является актуальным как для выявления среди соединений этого класса новых функциональных материалов, так и для использования этих свойств для отслеживания природы сорбции. Именно поэтому поставленная в диссертационной работе задача поиска новых пористых координационных полимеров и изучения их строения, сорбционных свойств, а также магнитных свойств и люминесценции, представляется чрезвычайно важной. **Перечисленные аргументы свидетельствуют о бесспорной актуальности диссертационного исследования М.О. Барсуковой.**

Цели и задачи работы. Целью диссертационной работы М.О. Барсуковой являлся синтез и определение кристаллической структуры новых МОКП на основе гетероциклических лигандов, разработка методик синтеза стабильных координационных полимеров и изучение сорбционных и люминесцентных свойств полученных координационных полимеров.

Выбор в качестве объектов серии однородно- и разнолигандных координационных соединений различных по своей природе металлов – магния, марганца, цинка, кобальта и скандия, - полностью соответствует целям работы. При изучении сорбционных свойств полученных МОКП также стояла также задача определения их стабильности как в присутствии гостей – молекул растворителя, - так и в их отсутствии. Это не только позволило получить ряд новых высокостабильных материалов для сорбции и хранения газов, но и позволило изучить стабильность полученных соединений в зависимости от их условий синтеза и строения.

В результате проведенного исследования автором получен большой массив новых экспериментальных данных, систематизация и обобщение которых позволили установить закономерности получения МОКП на основе выбранных систем, включающих как один органических лиганд – карбоксилат-анион, - так и два разных лиганда – карбоксилат-анион и нейтральный азот-донорный лиганд. Достоверность и надежность полученных

результатов и установленных корреляций подтверждена совокупностью данных различных физико-химических методов исследования, выбор которых логичен и адекватен поставленным в работе задачам.

В качестве наиболее значимых среди полученных новых результатов можно указать следующие:

- 1) Для ряда систем выявлена зависимость строения образующихся соединений от условий синтеза. Показано, что строение влияет на свойства этих соединений, в частности стабильность и пористость. Подобраны условия синтеза получения в таких системах стабильных пористых МОКП, которые можно использовать как сорбенты.
- 2) Получен сорбционный материал на основе комплекса скандия $\text{Sc}(\text{pzc})(\text{Hpzc})$, демонстрирующий высокое значение фактора селективности и высокую гидролитическую стабильность.
- 3) Получены цинк-содержащие МОКП, которые были успешно использованы для сорбции иода из пара. Показано, что эти МОКП могут быть использованы для длительного хранения иода, причем за счет рециклизации – многократно.
- 4) Получены люминесцирующие МОКП, некоторые из которых демонстрируют высокие квантовые выходы. Так, значение 82%, полученное для $[\text{Zn}(\text{bImB})(\text{sdC})]\text{DMF}$, является чрезвычайно высоким для соединений с лиганд-центрированной люминесценцией, обычно подверженных концентрационному гашению.
- 5) Установлено, что изоструктурные соединения $[\text{Mn}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]$ и $[\text{Mg}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]$ имеют различный характер сорбции, и эти различия были объяснены с использованием совокупности физико-химических методов исследования.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в разработке методик синтеза и установлении строения однородно- и разнолигандных МОКП, некоторые из которых в ходе работы зарекомендовали себя как перспективные материалы для сорбции газов, проявляющие высокие значения факторов селективности и высокую стабильность – как термическую, так и гидролитическую. Среди изученных соединений выявлены люминесцирующие, в том числе с высоким квантовым выходом, что позволит

использовать их как люминесцентные материалы. Установленные кристаллические структуры были включены в структурную базу данных.

Диссертация М.О. Барсуковой включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, выводы, а также список литературы. Изложение и обсуждение полученных результатов проведено на высоком научном уровне.

Общие выводы диссертации достаточно полно отражают результаты выполненного автором исследования.

По тексту диссертации можно сделать следующие замечания:

- 1) Для изучения сорбционных свойств получены соединения с обозначением «а», состав и строение которых в большинстве случаев не приводится и не обсуждается.
- 2) Соединение **1** является очень малостабильным, в том числе термически, что объяснено удалением молекул растворителя. В то же время при описании кристаллических структур полученных соединений вообще отсутствует обсуждение особенностей включения гостевых молекул.
- 3) Приведение спектров люминесценции твердотельных образцов без нормировки лишено смысла. Так, на рис. 102 различная интенсивность вводит в заблуждение: в тексте указано, что более интенсивной люминесценцией обладают соединения **14** и **16**, тогда как на рисунке интенсивность больше для **15** и **16**.
- 4) По ходу диссертации за основу МОКП берется то металл, то лиганд. Например, на стр. 72 подряд указаны два заголовка «Синтез координационных полимеров на основе одного типа лиганда» и «Синтез и свойства МОКП на основе скандия».
- 5) В обзоре литературы описан синтез, строение и свойства большого числа скандий-содержащих МОКП, однако он носит скорее описательный характер. Было бы полезно сделать обобщения, касающиеся взаимосвязи между выбранными лигандами, условиями синтеза и строением и свойствами описанных соединений.

Эти замечания не снижают общего хорошего впечатления от диссертационной работы и ни в коей мере не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы М.О. Барсуковой.

Заключение

Диссертационная работа М.О. Барсуковой является законченным научным исследованием и имеет важное научное и практическое значение. Результаты работы представлены в 5

статьях, которые опубликованы в российских и международных журналах (список ВАК) и доложены на крупных международных конференциях. Содержание автореферата полностью отражает основные положения диссертации.

В работе содержится решение задачи по разработке синтеза и получению новых МОКП, имеющей значение для создания новых сорбентов, что соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а автор работы – Барсукова Марина Олеговна – заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия.

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, протокол заседания № 44 от «23» апреля 2018 г.

Отзыв составлен

Старшим научным сотрудником лаборатории

Химии координационных соединений

Кафедры неорганической химии

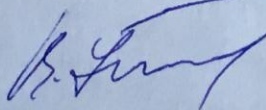
Химического факультета

Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

кандидатом химических наук

по специальности 02.00.01 - неорганическая химия

Уточниковой Валентиной Владимировной



119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1 корп.3

valentina@inorg.chem.msu.ru

+7(495)939-3836

