

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института неорганической химии имени А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО

ПО ДИССЕРТАЦИИ **Барсуковой Марины Олеговны**

НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 30 мая 2018 года № 9

О присуждении *Барсуковой Марине Олеговне*, гражданке Российской Федерации ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*Синтез, строение и свойства металл-органических координационных полимеров на основе гетероциклических лигандов*» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 14 марта 2018 г., протокол № 4 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), ФАНО (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк).

Соискатель Барсукова Марина Олеговна, 1991 года рождения, в 2014 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности – химия. С 2014 года по настоящий момент соискатель является аспирантом ИНХ СО РАН и работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории металл-органических координационных полимеров.

Диссертация выполнена в лаборатории металл-органических координационных полимеров в ИНХ СО РАН.

*Научный руководитель* – доктор химических наук, профессор РАН Дыбцев Данил Николаевич работает в ИНХ СО РАН в должности заместителя директора по научной работе.

*Официальные оппоненты:*

– *Сидоров Алексей Анатольевич*, гражданин России, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва;

– *Фокин Сергей Викторович*, гражданин России, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений ФГБУН Института «Международный Томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

дали **положительные** отзывы на диссертацию.



*Ведущая организация*, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, в своем **положительном заключении**, утверждённом проректором д.ф.-м.н., проф. Федяниным Андреем Анатольевичем и подписанном к.х.н., старшим научным сотрудником лаборатории химии координационных соединений Кафедры неорганической химии Химического факультета Уточниковой Валентиной Владимировной, указала, что «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, имеющих значение для создания новых сорбентов, что соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения учёных степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 года. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а автор работы – Барсукова Марина Олеговна – заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия».

Отзыв на диссертацию Барсуковой Марины Олеговны заслушан и утвержден на заседании кафедры Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, протокол заседания № 44 от 23 апреля 2018 года.

По теме диссертации соискатель имеет 5 публикаций (3 в зарубежных и 2 российских рецензируемых журналах); одна из работ опубликована в электронном научном издании. Все журналы входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных работ составляет 41 стр. (2,6 печ. л.), 8 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций;

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

- 1. Barsukova M., Goncharova T., Samsonenko D., Dybtsev D., Potapov A. Synthesis, crystal structure, and luminescent properties of new zinc(II) and cadmium(II) metal-organic frameworks based on flexible bis(imidazol-1-yl)alkane ligands // Crystals – 2016. – V. 6, N 10. – 132;**
- 2. Barsukova M.O., Samsonenko D.G., Sapiyanik A.A., Sapchenko S.A., Fedin V.P. Influence of synthetic conditions on the formation of thermally and hydrolytically stable Sc-based metal-organic frameworks // Polyhedron – 2018. V. 144. – P. 219-224;**
- 3. Barsukova M.O., Sapchenko S.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Potapov A.S., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Exploring the multifunctionality in metal-organic frameworks materials: how do the stilbenedicarboxylate and imidazolyl ligands tune the characteristics of coordination polymers? // New J. Chem – 2018. V. 42. – P. 6408-6415.**



На диссертацию и автореферат диссертации поступило 4 отзыва. Все отзывы положительные, 4 – с замечаниями, без замечаний нет. Отзывы поступили от: *д.х.н., доцента Потапова Андрея Сергеевича* профессора Научно-образовательного центра Н.М. Кижнера ФГАОУ ВО «Национального исследовательского Томского политехнического университета» (г. Томск); *к.х.н., Николаевского Станислава Александровича* научного сотрудника лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (г. Москва); *д.х.н., профессора РАН Пискунова Александра Владимировича* заместителя директора по научной работе ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (г. Нижний Новгород); *д.х.н., профессора Кустова Леонида Модестовича* заведующего лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов и *д.х.н. Исаевой Веры Ильиничны* ведущего научного сотрудника ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (г. Москва).

Большинство замечаний к автореферату носят уточняющий характер. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа М.О. Барсуковой **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор М.О. Барсукова заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в области физико-химических процессов, протекающих в рассматриваемых и подобных системах. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- получены и охарактеризованы физико-химическими методами 22 новых металл-органических координационных полимера с использованием гетероциклических лигандов на основе фурана, имидазола, пиразина, пиридина;
- показана перманентная пористость трехмерных координационных полимеров на основе 2,5-пиразиндикарбоновой, 2,4-пиридиндикарбоновой кислот, гибких имидазолильных лигандов;
- рассчитаны факторы селективности (SF) для бинарных газовых смесей  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  по различным моделям для соединений  $[\text{Sc}(\text{Hpzc})(\text{pzc})]$ ,  $[\text{Mn}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]$ ,  $[\text{Mg}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]$ ;
- показано, что  $[\text{Sc}(\text{Hpzc})(\text{pzc})]$  обладает высокой селективностью сорбции  $\text{CO}_2$  по отношению к смеси  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  ( $\text{SF} > 400$  при 273K);
- обнаружено существенное различие в сорбционных свойствах изоструктурных соединений  $[\text{Mn}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]$  и  $[\text{Mg}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]$  по отношению в  $\text{CO}_2$ . Показано,



что для соединения  $[\text{Mn}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]$  при 195К значительный вклад в сорбцию молекул  $\text{CO}_2$  вносят взаимодействия «гость»-каркас, а для  $[\text{Mg}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]$  доминирующее влияние оказывают взаимодействия «гость»-«гость»;

– *показана* высокая термическая и гидролитическая устойчивость скандий(III)-органических координационных полимеров. *Определен* диапазон pH (от 1,5 до 12), в котором соединение  $[\text{Sc}(\text{Hpzc})(\text{pzc})] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  сохраняет структуру в водных растворах;

– *показано* предпочтительное образование алмазоподобных взаимопроросших структур для серии смешанно-лигандных металл-органических координационных полимеров  $[\text{M}(\text{L})(\text{xdc})]$  (L – гибкий бис-имидазолильный лиганд, xdc – терефталат или стильбендикарбоксилат), причем степень взаимопроростания определяется длиной гибкого лиганда L.

– *показано*, что микропористое соединение  $[\text{Zn}(\text{bImH})(\text{sdc})]$  может сорбировать до 15 % (по массе)  $\text{I}_2$  и удерживать в течение трех недель при комнатной температуре до 87,5 % от сорбированного;

– *обнаружено*, что для соединений  $[\text{M}(\text{L})(\text{xdc})]$  с  $\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$  и  $\text{Cd}(\text{II})$  спектры люминесценции имеют лиганд-центрированную природу, причем соотношения интенсивностей компонент спектра зависит от длины алкильного мостика лиганда L.

– *обнаружена* люминесценция для систем  $[\text{M}(\text{bImB})(\text{sdc})]$  и  $[\text{M}(\text{bImH})(\text{sdc})]$  с высоким значением квантового выхода до  $\text{QY} = 82\%$ , что связано с повышением структурной жесткости стерического окружения стильбендикарбоксилатного аниона при образовании взаимопроросших структур.

#### **Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

– *определены* зависимости методик синтеза, структуры и свойств металл-органических координационных полимеров на основе гетероциклических лигандов;

– *предложена* гипотеза влияния длины алкильного мостика бис-имидазолильного лиганда на люминесцентные свойства полученных соединений.

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

– полученные данные о закономерностях изменения люминесцентных свойств от длины мостикового лиганда *позволяют* в дальнейшем синтезировать металл-органические координационные полимеры с высокими фотофизическими характеристиками;

– *показана* возможность использования полученных пористых соединений в качестве селективных сорбентов для улавливания паров и газов.

#### **Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:**

Достоверность *подтверждается* использованием современных методов исследования, для изучения свойств полученных соединений. Использовался комплекс независимых современных физико-химических методов (рентгеноструктурный анализ на монокристалле и на порошках, термогравиметрический и элементный анализы, ИК-

спектроскопия, азотная порометрия, регистрация люминесцентных). Полученные данные согласуются и дополняют друг друга;

проведена апробация работы на 8 научных конференциях различного уровня, включая международные по тематике исследования; результаты работы успешно прошли рецензирование в высокоуровневых научных журналах.

**Личный вклад автора состоит в том, что:** автор совместно с научным руководителем участвовал в постановке задач и планирование экспериментов. Синтезы всех указанных в экспериментальной части соединений, интерпретация их ИК-спектров, спектров люминесценции, термограмм, дифрактограмм, пробоподготовка для элементного анализа и сорбционных экспериментов выполнены диссертантом. Определение и уточнение кристаллических структур, проведение и обработка данных сорбционных экспериментов полученных соединений выполнены самостоятельно либо совместно с соавторами. Обсуждение полученных результатов и подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Диссертационный совет Д 003.051.01. на заседании 30 мая 2018 г., протокол № 9 пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой проведено исследование структуры и свойств металл-органических координационных полимеров на основе гетероциклических лигандов. В ходе исследования синтезирован ряд новых металл-органических координационных полимеров, определена их структура и проведена характеристика люминесцентных и сорбционных свойств; принято решение присудить Барсуковой Марине Олеговне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 27 (двадцати семи) человек, из них 8 (восемь) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 27 (двадцать семь), против присуждения ученой степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета  
чл.-к. РАН

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.ф.-м.н.

30 мая 2018 г.

  
В.А. Ладолинный

  
. Федин

