

## ОТЗЫВ

официального оппонента ЛЫСЕНКО Константина Александровича на диссертационную работу ДЕМАКОВА Павла Андреевича

«Металл-органические координационные полимеры с алициклическими мостиками: строение, синтез и свойства», представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Металло-органические координационные полимеры и металло-органические каркасы являются крайне перспективным классом соединений с точки зрения создания материалов нового типа. МОКП представляют собой очень важный класс мультифункциональных гибридных материалов из-за сочетания преимуществ входящих в их состав органических линкеров и ионов металлов, а также из-за варьируемой пористости и возможности изменения функциональных свойств в широком диапазоне. В частности, комбинация люминесцентных свойств ионов лантанидов совместно с уникальными свойствами МОКП обеспечивает уникальную возможность дизайна новых люминесцентных материалов. Очевидно, что поиск новых лигандных систем и разработка общих подходов синтеза МОКП на их основе является актуальной задачей. Исходя из этого, поставленная автором **цель работы** - разработка методик синтеза, установление строения и исследование функциональности новых МОКП с алициклическими лигандами, безусловно, является **актуальной задачей** неорганической химии.

В *задачи* исследования входили:

- получение и установление кристаллических структур новых координационных полимеров на основе транс-1,4-циклогександикарбоновой кислоты  $H_2chdc$  и  $N,N'$ -диоксида 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана odabco.
- установление взаимосвязи между различными факторами при синтезе новых МОКП, содержащих данные конформационно подвижные линкеры, и строением образующихся продуктов.
- исследование оптических свойств получаемых координационных полимеров.
- исследование сорбционных свойств получаемых пористых координационных полимеров.

### **Общая структура и апробация работы**

Диссертационная работа П.А. Демакова построена по классической схеме: состоит из введения, целей и задач исследования, обзора актуальной литературы по теме исследования, описания экспериментальной части, представления полученных результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 176

страницах, включает 159 ссылки цитируемой литературы. Работа опубликована в 6 научных статьях, доложена на 6 научных конференциях.

В *введении* обоснована актуальность темы исследования. Рассматриваются потенциальные преимущества использования ациклических дикарбоновых кислот для дизайна МОКП. Отдельным пунктом вынесена формулировка целей и задач исследования.

В *литературном обзоре* (41 страница) рассмотрено понятие «дыхания» МОКП, а также известные в литературе данные по строению и свойствам МОКП на основе циклогександикарбоновой кислоты и её ближайших аналогов. На основе приведенного обзора автор обосновывает как цели и задачи исследований, так и степень разработанности данной темы. Отдельно отмечается, что такие интересные потенциальные физико-химические свойства, как оптическая прозрачность или конформационное дыхание, являются отличительной и уникальной чертой МОКП, построенных на основе алифатических и алициклических лигандов.

В *экспериментальной части* диссертации (11 страниц) подробно описаны методики и детали работы. При хроматографической очистке указаны не только элюенты, но даже факторы удерживания целевых продуктов. Подтверждение структуры и чистоты не вызывает сомнений, поскольку приведены все необходимые данные: рентгенофазовый анализ (РФА), элементный (С, Н, N, Cl, редкие земли) анализ, термогравиметрический анализ (ТГА), ИК-спектроскопия. При дальнейшем исследовании физико-химических свойств использовались данные РФА и ТГА, современные методы измерения магнитной восприимчивости и магнитного момента, запись спектров диффузного отражения и люминесценции в твердом теле, сорбция газов и углеводов из газовой фазы, термодинамические расчеты.

В *обсуждении результатов* (52 страниц) детально проанализированы полученные диссертантом экспериментальные результаты. В первую очередь, необходимо отметить очень большой объем работы (автором были получены и исследованы 4 новых МОКП, для 36 из которых было установлены кристаллические структуры, принадлежащие к 24 различным типам. Во-вторых, приятно удивляет тщательность проделанной работы, что существенно повышает ее научную значимость. В данной главе есть две части: первая посвящена получению и обсуждению структур МОКП chdc2- с двухзарядными катионами металлов и редкоземельными ионами, а также МОКП odabco с двухзарядными катионами, вторая рассматривает функциональные свойства полученных соединений. Таким образом, это глава четко свидетельствует, что работа может быть отнесена к очень важному направлению поиска корреляций «строение-свойства». Среди красивых результатов, полученных автором, можно отметить полученный им гетерометаллический МОКП со

смешанным составом, включающим Y, Eu и Tb. Варьированием состава в работе удалось получить белый люминофор с цветовой температурой 6126 К. Данный результат обладает не только фундаментальной значимостью, но может представлять и практический интерес при усовершенствовании системы и повышении квантового выхода люминесценции

В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Демакова Павла Андреевича можно однозначно заявить, что поставленные **задачи** полностью **выполнены**. Автору удалось осуществить все запланированные превращения и иные идеи и получить ряд важных и перспективных результатов. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

При тщательном анализе работы появилось некоторое количество вопросов и замечаний, которые, надеюсь, станут основой плодотворной дискуссии:

- Обзор литературы.

1) Я понимаю, что термин «дыхание» введен не автором данной диссертации, но из представленного на стр. 14-18 обсуждения не понятно, что именно сам автор понимает под термином «дыхание». Пассажи «указывает на смещение расстояний на 0.8» (стр. 15) не добавляют понимания. Было бы неплохо, учитывая неоднозначность термина, четко сформулировать для себя, что есть «дыхание» МОКП, или все-таки лучше придерживаться бритвы Оккама, и описывать перестройку структуры, обратимую или нет.

2) Также в литературном обзоре встречаются неудачные термины и выражения: «спрямления исходно довольно искаженного координационного окружения» (стр. 22) «негативное дыхание» (стр. 22), «не обладает заметным дыханием в формате элементарной ячейки» (стр. 28) и т.д.

3) На мой вкус, раздел 1.2 написан излишне кратко, и в таком виде был бы более уместен для дипломной или курсовой работы. Хотелось бы отметить на всякий случай, что при дифракции электронов оперируют понятием электростатического потенциала, а не электронной плотности, как в случае РСА.

4) При рассуждении о барьерах в  $H_2chdc$ , наверно было бы неплохо отдавать себе отчет, что разница в энергии конформеров и барьер не совсем одинаковое понятие (стр. 47). Также неплохо было оценить, насколько на величину разности в энергии оказывает влияние полярность среды, учитывая различия в дипольных моментах.

- Экспериментальная часть.

5) В качестве замечания по экспериментальной части я бы отметил на удивление краткое описание процедуры РФА. Также весьма интригующе смотрится утверждение «Процедура

SQUEEZE в программе PLATON [122] использовалась для уточнения неупорядоченного гостевого состава структур **15** и **24**.» Это напоминает лечение болезни патологоанатомом.

- Обсуждение результатов

6) Хотелось бы отметить, что в разделе 3.1 для разных структур наблюдается некоторый разнобой в описании. Так в ряде случаев авторы приводят тип топологии, а для других структур нет. Непонятно, зачем авторы приводят пространственную группу, если они это нигде не обсуждают это далее. При том, что все остальные кристаллографические параметры, в частности  $Z$  и  $Z'$  (необходимые для определения симметрии позиций) в тексте отсутствуют. Для информации хотелось бы отметить, что некоторые из структур, закристаллизовавшиеся в нецентросимметричных пространственных группах, могут обладать триболоминесценцией и многими другим важными свойствами (например NLO, сегнетоэлектричество, пьезо-эффект и т.д.), о чем авторы (приводя пространственную группу) не указывают в своей работе.

7) Я не понял, что авторы понимают под объемом пор в мл/г и мл/мл? (стр. 79)

8) Описание 9+1 координации в  $9\text{Eu}$  и  $9\text{Gd}$  не совсем удачно. Интересно было узнать соотношение позиций разупорядоченных кислородов, вовлеченных в координацию. Сравнение типа полиэдра для различных КЧ и типов металлов в **9**. Оценку наличия данной координации в терминах параметров полиэдров Вороного-Дирихле. Мне кажется, что для данных соединений было бы также интересно оценить влияние допирования комплексов европия гадолинием на строение кристаллов.

9) Не совсем понятно каким образом оценивали расстояние между разупорядоченными фенантролинами в **12**, учитывая, что не очевидно какое из трех положений с каким из трех положение будет взаимодействовать.

10) Локальный вывод на стр. 117 ставит в тупик и его смысл от меня ускользает. «Данный вывод, хотя и ожидаемый из общих естественнонаучных соображений, заслуживает внимания, поскольку соответствующая работа была проведена впервые, а основанные на соответствующих результатах публикации являются удобным местом отсылки при подготовке и планировании будущих работ в области алифатических МОКП.» Хотелось бы отметить, что в литературном обзоре на стр. 40 для аналога получен сходный ожидаемый результат, который является также удобным для «отсылки»?

11) Я не согласен с интерпретацией автором роли разупорядочения фенантролина в падении квантового выхода (стр. 118). В работе отмечается, что значение для **12** как раз обычно, а вот величина для **13** требует объяснения. Неизвестно, что именно происходит в кристалле. Является ли данная разупорядоченность статистической или динамической. Появление

вибронного крыла может указывать только на вклад фенантролина в процессы сенсibilизации (что и так не вызывает сомнения).

12) Также хотелось бы отметить, что в работе весьма неудачно используются (а вернее почти не используются) данные РФА. Все-таки визуальное сравнение дифрактограмм это неправильно. В особенности, имея информацию о строении фазы, правильно проиндцировать дифрактограмму и уточнить по методу Паули.

Указанные вопросы и замечания не снижают общей высокой оценки проделанного автором труда. В результате проведенного оппонентом тщательного и детального анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Демакова П.А. можно заявить, что **цели работы достигнуты**. Представленные в работе **научные положения, выводы и рекомендации** являются обоснованными.

Изложенный материал и полученные результаты диссертационного исследования соответствуют формуле специальности 02.00.01 – неорганическая химия и областям исследования (п. 1 Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; п. 5 Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы; п. 7. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные).

В целом диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой успешно решается ряд важных задач неорганической химии, а именно разработка методов синтеза металл-органических координационных полимеров, содержащих ациклические линкеры для дизайна материалов с заданными оптически, магнитными и/или адсорбционными свойствами и особенностями динамических конформационных процессов в твердом теле.

На основании вышеизложенного можно заключить, что представленная диссертационная работа «Металл-органические координационные полимеры с алициклическими мостиками: строение, синтез и свойства» представляет собой научно-квалификационную работу, которая по уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов полностью **соответствует** требованиям пунктов 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемых к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, полностью соответствует паспорту специальности ВАК 02.00.01 - неорганическая химия, а

ее автор, Демаков Павел Андреевич, **заслуживает** присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 -неорганическая химия.

**Официальный оппонент:**

доктор химических наук,  
профессор кафедры физической химии  
Химического факультета МГУ, профессор РАН  
Лысенко Константин Александрович



Подпись Лысенко К.А. удостоверяю:  
декан Химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова,  
член-корреспондент РАН, профессор  
Калмыков Степан Николаевич



Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация,  
г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,  
Химический факультет

Телефон: +7-495-939-3571

Адрес электронной почты: [klyssenko@gmail.com](mailto:klyssenko@gmail.com) «10» сентября 2021 г