

**“УТВЕРЖДАЮ”**

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки

Института физической химии

и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

чл.-к. РАН, д.х.н., проф. А.К. Буряк

“09” февраля 2023 г.

**О т з ы в**

ведущей организации на диссертационную работу

**Бурлака Павла Владимировича**

**«Металл-органические координационные полимеры на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Разработка эффективных синтетических подходов к получению новых металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе малоизученных конформационно гибких лигандов, установление особенностей их строения и закономерностей влияния возможных структурных трансформаций на функциональные свойства каркасов является важной задачей неорганической химии, решение которой будет способствовать как расширению и обогащению фундаментальных знаний в данной области, так и применению полученных материалов в технологически важных процессах.

Диссертационная работа Бурлака Павла Владимировича посвящена разработке методов синтеза новых МОКП, содержащих одновременно два типа органических лигандов (ароматические карбоксилаты и N-донорные алифатические молекулы), определению строения полученных каркасов, возможности их структурных изменений и исследованию функциональных свойств. Использование 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана в качестве основного N-донорного органического лиганда при формировании координационных полимеров является оригинальным подходом для получения материалов с потенциально более высокой пористостью и площадью поверхности за счет возможного уменьшения степени взаимопрорастания каркасов, что будет оказывать влияние на проявляемые адсорбционные и(или) люминесцентные свойства.

Несмотря на очевидную необходимость исследования данного класса соединений, сведения о синтезе, структуре и свойствах МОКП на основе  $\alpha,\omega$ -бис(2-

метилимидазолил)алканов с короткой длиной алифатического мостика  $-(\text{CH}_2)_x-$ ,  $x = 2,3$ ) крайне ограничены. Таким образом, диссертационная работа Бурлака П.В. безусловно актуальна.

Научная новизна данного исследования характеризуется следующими основными моментами: автором впервые синтезированы и охарактеризованы 20 новых МОКП, содержащих конформационно подвижный N-донорный лиганд с алифатическим мостиком (1,3-бис(2-метилимидазолил)пропан), строение 13-ти из которых установлено методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах. В результате проведенных экспериментов автором выявлены закономерности между используемыми условиями синтеза и строением образующихся каркасов. Впервые показано, что МОКП на основе моноядерных  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  катионов имеют тенденцию к структурным трансформациям при замене или удалении гостевых молекул. Кроме того, автором установлены структуры и модели структур некоторых полиморфных модификаций МОКП на основе моноядерных соединений  $\text{Cd(II)}$  с лабильными нитро- и бромтерeftалатными лигандами. Получены перманентно пористые МОКП, содержащие одновременно два типа неорганических строительных блоков, а также изучены газоадсорбционные свойства данных материалов; показана высокая эффективность очистки метана от  $\text{C}_2$ -углеводородов.

Структура диссертации является общепринятой и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания результатов и их обсуждения, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

Работа изложена на 140 страницах печатного текста, содержит 85 рисунков и 14 таблиц.

В главе «Введение» автором обоснованы актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулирована цель работы, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также методология работы. Кроме того, приведены положения, выносимые на защиту, сведения о публикациях автора и апробация работы на конференциях различного уровня.

Глава «Литературный обзор» охватывает материал по 98 источникам и состоит из пяти взаимодополняющих частей: основные термины и понятия в области металл-органических координационных полимеров, описание возможных видов структурных превращений МОКП, изучение селективной адсорбции на МОКП в зависимости от различных факторов, обсуждение координационных полимеров с люминесцентными свойствами и описание МОКП на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана. Все части литературного обзора хорошо увязаны с собственными научными изысканиями диссертанта.

В первой части обзора даны определения основных терминов и понятий, используемых в работе.

Вторая часть литературного обзора посвящена подробному обсуждению возможных механизмов, обеспечивающих гибкость металл-органическим координационным полимерам, включая дыхание и набухание каркаса, смещение подсети координационного полимера и вращение линкеров. Обобщение имеющихся литературных данных позволило автору продемонстрировать перспективность использования МОКП для селективной адсорбции газов и паров, а также интересные сенсорные свойства каркасов.

Так, в третьей части обзора представлены примеры селективного поглощения субстратов МОКП в зависимости от наличия у них специфических центров адсорбции, геометрических параметров и т.д. Кроме того, продемонстрированы преимущества гибких МОКП для возможности разделения нескольких типов газов на одном адсорбенте в зависимости от давления газов и температуры, приведены данные по кинетическому разделению газов.

Следующая часть обзора посвящена механизмам возникновения люминесценции в МОКП и возможностям ее изменения в зависимости от внешних факторов – включения гостевых молекул, взаимодействиям пары «гость»-лиганд, температуры. Приведены примеры сенсорных материалов на основе МОКП на различные растворители, использования данных каркасов для детектирования азотсодержащих взрывчатых веществ и тяжелых металлов. Кроме того, представлены примеры создания световых устройств на основе МОКП с настраиваемой люминесценцией путем изменения длины возбуждающего света.

В последней части литературного обзора обобщены немногочисленные данные о возможностях получения гибких МОКП различной мерности на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана, обладающих люминесцентными и фотокаталитическими свойствами.

Проведенный автором анализ имеющихся литературных данных и способ их изложения позволяет составить полное впечатление о современном состоянии исследований в данной области и дополнительно подтверждают актуальность тематики диссертационной работы Бурлака П.В.

В главе 2 «Экспериментальная часть» приведены данные об использованном оборудовании и реактивах, методики синтеза координационных соединений, а также используемых физико-химических методах. Для подтверждения полученных результатов автором использовались современные физико-химические методы анализа, такие как ИК спектроскопия, элементный анализ, термогравиметрия, метод рентгеноструктурного анализа

на монокристаллах и порошках. Анализ пористой структуры образцов проводился с использованием метода адсорбции различных газов при различных давлениях и температурах. Моделирование процессов адсорбции проводилось с помощью расчетов методом Монте-Карло.

Глава «Обсуждение результатов» изложена на 46 страницах и состоит из 3 разделов, в каждом из которых последовательно решаются задачи, поставленные автором для достижения цели работы.

Раздел 3.1 посвящен обсуждению поиска оптимальных условий синтеза, структурных особенностей, стабильности и изучению люминесцентных свойств МОКП, сформированных при взаимодействии катионов цинка(II), немодифицированного жесткого изофталатного лиганда ( $\text{ipb}^{2-}$ ) и гибкого лиганда 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана ( $\text{bmip}$ ). Подбор оптимальных условий синтеза позволило автору получить соединения **1** и **2**, отличающихся от описанного в литературе изомерного соединения **A** большей степенью взаимопрорастания и моноядерными металлическими центрами в отличие от биядерных в соединении **A**. Автором особо подчеркивается возможность направленного получения МОКП с различными конформациями гибкого лиганда внутри одной структуры. Дополнением к этому является проведенное диссертантом изучение люминесцентных свойств полученных каркасов, демонстрирующее чувствительность к наличию конформационных изменений лиганда в структуре.

Для исследования влияния строения используемого жесткого лиганда на функциональные свойства и структуру образующихся каркасов автором впервые были синтезированы МОКП **3-9** на основе модифицированного нитро- и бромтерeftалат-аниона ( $\text{bdc-NO}_2^{2-}$   $\text{bdc-Br}^{2-}$ ) (раздел 3.2). Показано, что взаимодействие нитрата цинка или кобальта с 2-бром- или 2-нитротерeftалевыми кислотами в присутствии  $\text{bmip}$  приводит к образованию МОКП **4-6**, близких по своим структурным параметрам. Несомненным украшением работы является предложенный диссертантом метод пред-синтетической модификации условий проведения реакций, приводящий к получению серии смешаннометаллических МОКП **7-9** с заданным соотношением металлов в структуре. Интересный результат был получен автором при исследовании фотофизических свойств данных каркасов. Показано, что увеличение доли катионов кобальта в полученной серии смешаннометаллических МОКП приводит к появлению дополнительной полосы в спектре люминесценции и контролируемому смещению цветности люминесценции. Раздел 3.2 дополняют данные исследований структурных превращений и дыхания каркасов **10-solv**, **11-solv** (где *solv* – DMF, Et<sub>2</sub>O, EtOH, H<sub>2</sub>O), содержащих катионы кадмия(II), при замене гостевых молекул. Следует отметить подробность и аккуратность описания и сравнения кристаллических структур

синтезированных координационных полимеров, а также широкий набор физико-химических методов, используемых диссертантом для подтверждения собственных предположений. Обнаружено, что удаление соединений **10·DMF** и **11·DMF** из маточного раствора приводит к потере молекул гостей и переходу в другую кристаллическую фазу. При замене растворителя на диэтиловый эфир или этанол наблюдалось превращение в соответствующие каркасы **10·Et<sub>2</sub>O** и **11·Et<sub>2</sub>O** (или **10·EtOH** и **11·EtOH**), структура которых была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. Автором отмечается сохранение кристалличности образцов после замены растворителя и сушки на воздухе, несмотря на значительное растрескивание их во время замачивания. Кроме того, диссертантом установлено изменение степени взаимопроникновения структур при замене растворителя. Показано, что сильное уменьшение доступного растворителю объема при выдерживании образцов в диэтиловом эфире приводит к образованию четырехкратно взаимопроросшей структуры для **10·Et<sub>2</sub>O** и **11·Et<sub>2</sub>O** из двухкратно взаимопроросших каркасов исходных МОКП **10·DMF** и **11·DMF**. В случае с этанолом автору удалось определить модель кристаллической структуры каркаса. Ярким результатом данного раздела работы является исследование адсорбционных свойств соединений **10** и **11**. Диссертантом установлено, что емкость каркасов **10** и **11** по бензолу составляет 2.25 ммоль/г и 1.03 ммоль/г, что является одними из лучших показателей среди известных МОКП. Отмечается при этом, практически нулевая адсорбция данными соединениями молекул циклогексана, что может оказаться решением промышленно важных процессов разделения этих веществ.

На заключительном этапе выполнения диссертационного исследования Бурлак П.В. провел изучение координационных полимеров на основе полиядерных вторичных строительных блоков кадмия(II) и меди(II). Показано, что в случае с кадмием введение в реакционную смесь значительного количества этанола приводит к образованию изоструктурных каркасов **12**, **13** с трехъядерными неорганическими блоками. Примечательно, что изоструктурные каркасы **14** и **15** в случае использования нитрата меди образуются без введения дополнительного растворителя. Автором проведены многочисленные эксперименты по определению адсорбционных характеристик полученных каркасов **14** и **15** и подробно исследованы их свойства для селективного разделения различных газов и газовых смесей. Показано, что соединения **14** и **15** обладают средней емкостью по C<sub>2</sub>-углеводородам по сравнению с литературными данными, однако, обладают высокой селективностью адсорбции этих газов. Выдающимся результатом проведенных диссертантом исследований являются данные об эффективном разделении газов в потоке при использовании в качестве мембраны МОКП **15**. Автором демонстрируется, что производительность получения чистого метана на данном каркасе и очистки газа от всех C<sub>2</sub>-

углеводородов в один шаг превышает наивысшие литературные значения. Данный результат, безусловно, подчеркивает важность проведенного Бурлаком П.В. научного исследования и может стать решением этой важной технологической проблемы.

Полученные в ходе выполнения работы данные согласуются между собой, что подтверждает достоверность результатов работы и основных выводов диссертации. Выводы полно и четко характеризуют основные достижения диссертационного исследования Бурлака П.В.

Список литературы содержит 136 наименования и оформлен согласно правилам.

Выполнено сложное, логически обоснованное исследование, в ходе проведения которого диссертант показал себя высокопрофессиональным химиком, способным ставить и решать сложные научные задачи.

Необходимо обозначить некоторые вопросы и комментарии, возникшие при ознакомлении с работой:

- Неудачной представляется формулировка цели работы. Синтез сам по себе, а также исследования свойств не могут быть целью работы. Корректнее было бы использовать формулировки «разработка подходов к получению..», «определение закономерностей влияния структуры металл-органических координационных полимеров на ..свойства», «сравнительное изучение адсорбционных свойств полученных МОКП» и т.д.

- В тексте диссертации (с. 77) условия получения каркасов **1** и **2** описываются как близкие. Однако, они сильно различны, учитывая соотношение исходных реагентов и их концентрацию. Проводились ли эксперименты при изменении только одного параметра? Что, в таком случае, вносит решающий вклад? Учитывая, что выход соединений не превышает 45%, не наблюдалось ли образование смеси координационных полимеров или их формирование происходит селективно?

- При характеристике соединения **2** автором постулируется нестабильность структуры при извлечении из маточного раствора и высушивании на воздухе и переход в соединение **2a**, чья рентгенограмма совпадает с рентгенограммой соединения **1** (рис. 43). Объясняется данный переход и изменения в дифрактограммах трансформацией структуры соединения **2** после удаления гостевых молекул и переходом в более плотную структуру. При этом, в тексте диссертации и приложениях отсутствует сравнение рассчитанной из монокристалла дифрактограммы соединения **2** с экспериментальной, полученной для соединения **2a**. Представление данного рисунка было бы уместно для наглядности и подтверждения предположений автора.

- В дополнение к предыдущему замечанию: на рис. 43 приведены дифрактограммы соединений **2a**, **1** и симуляция монокристалльного эксперимента. Непонятно, для какого

соединения приведена данная симуляция – **1** или **2**? Визуально теоретическая дифрактограмма совпадает с дифрактограммой соединения **1**, приведенной на предыдущем рисунке. При этом, подпись к рисунку 43 не соответствует подписи дифрактограммы на рисунке 43 – относится она к соединению **2** или **2a**?

- Дифрактограмма соединения **2a** практически идентична таковой для соединения **1**, что может подтверждать их изоструктурность. При этом, автор утверждает, что соединение **2a** не эквивалентно соединению **1** из-за различий в составе. Возможна ли перестройка каркаса соединения **2**, все-таки, в соединение **1** при высушивании (полной или частичной с деструкцией)? Каким дополнительным методом можно подтвердить различие в структурах данных каркасов при полной идентичности их рентгенограмм, и, соответственно, структур? Возможно, информативным оказался бы метод фотоэлектронной спектроскопии, чувствительный к координационному окружению элемента, в данном случае атоме цинка, поскольку в соединении **1** все атомы цинка эквивалентны, а в соединении **2a** – нет.

- На примере соединений кадмия **12** и **13** показано влияние растворителя (этанола) на структуру и, соответственно, свойства образующихся координационных полимеров. При этом, для соединений меди такие эксперименты в работе не обсуждаются. Проводилось ли исследование влияния растворителей на строение образующихся каркасов в случае меди?

- На стр. 81 ошибочно обозначены «комплексы Cd(II)», в то время как в тексте обсуждаются комплексы Zn(II).

Следует отметить незначительное количество опечаток и неудачных выражений в тексте диссертации.

Данные замечания носят частный характер и не влияют на общее прекрасное впечатление о работе. Принципиальных замечаний по работе нет.

Полученные при выполнении работы основные результаты прошли апробацию как в научной печати (опубликовано 2 статьи в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий), так и в материалах российских и международных конференций (2 тезисов докладов). Автореферат диссертации полностью отражает содержание проведенного исследования.

Полученные результаты можно рекомендовать для использования в научных центрах, работающих в области физической химии: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), Российский химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Казанский Государственный университет, Санкт-Петербургский Государственный Университет (г. Санкт-Петербург), Новосибирский Государственный Университет (г. Новосибирск), Государственный химико-технологический Университет (г.



Иваново), Российский Университет Дружбы народов (г. Москва), Ростовский Государственный Университет (г. Ростов-на-Дону) и др.

Резюмируя вышеизложенное, следует заключить, что диссертационная работа Бурлака П.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, при выполнении которой установлены оптимальные условия и закономерности синтеза серии новых координационных металл-органических координационных полимеров на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана различного строения и установлены закономерности изменения фотофизических и адсорбционных характеристик полученных каркасов в зависимости от их строения, что является важным вкладом в фундаментальные знания в области неорганической химии и может способствовать направленному получению новых функциональных материалов с контролируемыми свойствами. Работа выполнена на высоком уровне, по актуальности поставленной задачи, новизне и достоверности полученных результатов полностью соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), а автор работы – Бурлак Павел Владимирович – заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Отзыв ведущей организации на диссертацию Бурлака Павла Владимировича «Металл-органические координационные полимеры на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана» обсужден и утвержден на заседании коллоквиума лаборатории новых физико-химических проблем при Секции «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» Ученого Совета ИФХЭ РАН (протокол № 157 от 9 февраля 2023 г.).

Отзыв составлен:

Ведущим научным сотрудником  
лаб. новых физико-химических проблем  
ФГБУН Института физической химии и  
электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук, к.х.н.  
«09» февраля 2023 г.  
119071, Москва, Ленинский проспект 31,  
E-mail: [yulia.enakieva@gmail.com](mailto:yulia.enakieva@gmail.com)  
Тел. +74959554874



Юлией Юрьевной Енакиевой

Подпись руки Енакиевой Ю.Ю. удостоверяю,

Секретарь ученого совета ИФХЭ РАН,  
к.х.н.



И.Г. Варшавская