


УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт
неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
д.х.н., профессор РАН _____ К.А. Брылев
«17» *октябрь* 2022 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семинара отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Бурлака Павла Владимировича на тему «Металл-органические координационные полимеры на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с 1 октября 2018 г. по 30 сентября 2022 г. Бурлак Павел Владимирович обучался в очной аспирантуре и по настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН. В 2018 г. окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности «Неорганическая химия».

Диплом об окончании аспирантуры 105424 5513678 выдан 27 июня 2022 г. в ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» (ИНХ СО РАН).

Научный руководитель – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНХ СО РАН Коваленко Константин Александрович.

На семинаре отдела присутствовали: 48 сотрудников отдела, в том числе 10 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н. Артемьев А.В., д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н. Булавченко А.И., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Костин Г.А., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н. Шубин Ю.В., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.), 4 доктора наук (д.х.н. Абрамов П.А., д.х.н. Гушин А.Л., д.х.н., профессор Конченко С.Н., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г.) и 24 кандидата наук (к.х.н. Бородин А.О., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Давыдова М.П., к.х.н. Демаков П.А., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Иванова М.Н., к.х.н. Кальный Д.Б., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Колодин А.Н., к.х.н. Кокина Т.Е., к.х.н. Коваленко К.А., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Плюснин П.Е., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Поповецкий П.С., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Садыков Е.Х., к.х.н. Чеплакова А.М., к.х.н. Филатов Е.Ю., к.х.н. Самсоненко Д.Г.).

Слушали: доклад соискателя Бурлака Павла Владимировича по диссертационной работе «Металл-органические координационные полимеры на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана».

Рецензент – д.х.н., в.н.с. лаборатории синтеза комплексных соединений Абрамов Павел Александрович (ИНХ СО РАН).

Вопросы задавали: д.х.н. **Гущин А.Л.** (На основании чего в докладе представлено соединение $11 \cdot \text{H}_2\text{O}$, какие квантовые выходы у исследованных соединений? Как объясняется зависимость максимума люминесценции от длины волны возбуждения? Может ли быть это результатом наличия двух эмиссионных центров? На какую орбиталь садится электрон, гибкого или жесткого лиганда?); д.х.н. **Лавренова Л.Г.** (Соединения выпадают в виде монокристаллов? Выход относится к количеству монокристаллов? 7 соединений не охарактеризованы методом РСА, как устанавливалось строение этих соединений?); д.х.н. **Брылев К.А.** (Какая цель синтеза гетерометаллических соединений? Подтверждали ли состав соединений аналитически?); д.х.н. **Костин Г.А.** (С какой точностью определяются точки на диаграмме цветности? Точно ли меняется цветность при введении кобальта, принципиальна ли разница? По данным РФА определяли состав — это твердый раствор? Насколько сильно отличаются положения рефлексов в крайних точках? Может ли быть это механической смесью двух соединений?); д.х.н. **Потапов А.С.** (Сравнивались ли энергии всех конформеров в газовой фазе для N-донорного лиганда, в каком состоянии находится лиганд в кристалле — энергетически стабильном?); к.х.н. **Пушкаревский Н.А.** (Для чего в лиганд вводили метильные группы? Пробовали ли использовать более объемные заместители? Изменение степени взаимопрорастания происходит с разрывом и образованием новых связей?); к.х.н. **Кальный Д.Н.** (Как построен эксперимент по разделению газов в потоке? С чем связан максимум на графике разделения газов? Как гистерезис свидетельствует о проявлении эффекта открытия окон? С чем связаны S-образные изотермы?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Металл-органические координационные полимеры на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Бурлака П.В. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2018 по 2022 г.г.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», базовый проект лаборатории V.44.4.2. Рентгеноструктурный и рентгенографический анализ, кристаллохимическое, кристаллографическое, топологическое изучение кристаллических структур, определение структурообразующих факторов и значимых корреляций состав – структура – свойства (№ 0300-2017-0002). Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), а также в рамках проектов РФФИ № 19-73-20087 (руководитель В. П. Федин) и РФФИ № 20-33-90207 (руководитель Коваленко К. А.).

Личный вклад автора. Диссертантом самостоятельно проводились все описанные синтезы и оптимизация их методик, интерпретация данных РФА, элементного анализа, ИК-спектров, термограмм, спектров люминесценции, результатов сорбционных измерений. Сорбционные измерения и их интерпретация проводилась самостоятельно. Динамически

сорбционные измерения проводились самостоятельно. Обсуждение результатов и подготовка публикаций велись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Актуальность темы исследования. Металл–органические координационные полимеры (МОКП) — активно развивающийся и исследуемый класс соединений в направлениях химического синтеза, материаловедения и других смежных областях. Использование большого количества неорганических строительных блоков, помноженное на бесконечное количество органических линкеров, вместе с возможностями направлять синтез по необходимому маршруту, позволяют получать МОКП, созданные специально под решаемую задачу, с разнообразными свойствами. Функциональные материалы, построенные на основе металл–органических координационных полимеров могут обладать высокой каталитической активностью, высокой сорбционной ёмкостью и селективностью, оптическими, сенсорными, магнитными и другими свойствами. Большое количество публикаций, лишь увеличивающееся из года в год, подтверждает всё возрастающий интерес к химии металл–органических координационных полимеров. Ведутся работы как в направлении синтеза новых координационных полимеров, так и в изучении функциональных свойств ранее полученных, предпринимаются попытки промышленного внедрения МОКП в технологически важных областях. Таким образом, высокие площади поверхности, доступность исходных реагентов для синтеза, а также достаточная термическая и гидролитическая стабильность МОКП делают их перспективными материалами для разработки передовых функциональных материалов. На данный момент, подавляющее большинство МОКП построено на основе структурно жестких ароматических карбоксилатных и N-донорных лигандов, позволяющих прогнозировать ход синтеза и структуры получаемых продуктов. Перспективными, но изученными в меньшей степени, являются и лиганды, в структуру которых входят алифатические мостики, дающие лиганду конформационную гибкость, которая впоследствии может передаваться и МОКП. Такая подвижность дает совершенно иное свойство полученным материалам на их основе — «конформационная гибкость». Гибкость приводит к вариативности и получению уникальных структур, которые могут быть перспективными в направлениях сорбции и разделения газов и жидкостей, хранения субстратов, изучения фотофизических и других свойств.

Настоящая работа направлена на разработку методов синтеза МОКП, содержащими два типа лигандов одновременно: структурно жёсткие ароматические карбоксилаты и N-донорные лиганды с алифатическими мостиковыми группами, определение их строения, возможности структурных трансформаций и исследование функциональных свойств полученных МОКП.

Научная новизна и практическая значимость проведенного исследования.

Синтезировано и охарактеризовано набором физико-химических методов 20 новых металл–органических координационных полимеров, содержащих конформационно подвижный лиганд с алифатическим мостиком (1,3-бис-(2-метилимидазол)-пропан) и установлена их кристаллическая структура методом РСА. Выявлены связи между условиями синтеза новых соединений и их строением.

Показано, что увеличение нуклеарности строительного блока в целом приводит к большей структурной жёсткости и даже перманентно пористым МОКП с высокой удельной площадью поверхности. МОКП на основе моноядерных Zn(II) и Cd(II) склонны к структурным трансформациям при замене или удалении гостевых молекул.

Установлено, что моноядерные соединения Cd(II) на основе нитро- и бромтерефталевой кислоты являются сильно лабильными и претерпевают структурные перестройки при замене или удалении гостевых молекул, при этом некоторые из трансформаций протекают с

сохранением монокристаллов. Установлены структуры и модели структур некоторых супрамолекулярных изомеров, образующихся при замене растворителя.

На основе Cu(II) получены перманентно пористые МОКП $[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc-X})_5(\text{bmip})_2] \cdot n\text{G}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_2$; $\text{G} = \text{DMF}, \text{H}_2\text{O}$), построенные из двух типов неорганических строительных блоков: сравнительно редком $\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^1)_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{N}})_2(\text{RCOO-}\kappa^1)_2\}$ и $\{\text{Cu}_2(\mu_2\text{-RCOO})_4(\text{L}^{\text{N}})_2\}$ со структурным типом «китайский фонарик».

Синтез новых МОКП, является важным вкладом в фундаментальные знания в области координационной и супрамолекулярной химии. Полученные результаты по условиям синтеза могут быть использованы в научно-исследовательской практике организаций, осуществляющих исследования в направлении синтеза и изучения реакционной способности координационных соединений.

Исследована адсорбция промышленно важных газов: C_2 -углеводородов (ацетилен, этилен, этан), а также паров бензола и циклогексана металл-органического каркасом $[\text{Cd}(\text{bdc-X})(\text{bmip})]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_2$). Изотермы сорбции C_2 -углеводородов согласуются с подвижной природой каркаса. Объем сорбированного бензола из газовой фазы составляет (2.25 ммоль/г) против (0.025 ммоль/г) для циклогексана, что является одним из рекордных значений селективности для металл-органических координационных полимеров.

Исследована адсорбция промышленно важных газов: C_2 -углеводородов (ацетилен, этилен, этан) и метана, а также проведены эксперименты по кинетической адсорбции на соединениях $[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc-X})_5(\text{bmip})_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_2$). Производительность разделения в смесях $\text{C}_2\text{H}_2\text{-CH}_4$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CH}_4$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4$ составляет 22, 21 и 17 ммоль/г соответственно, что является одними из рекордных значений для металл-органических полимеров.

Методология и методы диссертационного исследования.

Данная работа выполнена в области синтеза координационных полимеров. Большая часть работы состояла в разработке и оптимизации методик синтеза металл-органических координационных полимеров, выращивании их монокристаллов для исследования методом рентгеноструктурного анализа (РСА), проводившегося в том числе и с использованием синхротронного излучения. Ряд соединений получали при замене растворителя в уже полученных кристаллах. Для характеристики и доказательства чистоты данных соединений в работе проводились рентгенофазовый анализ (РФА), ИК-спектроскопия, элементный (С, Н, N) анализ, термогравиметрический анализ (ТГА), атомно-эмиссионный (ИСП-АЭС) анализ для определения содержания количества металлов в каркасе. При изучении функциональных свойств использовались методы измерения люминесцентных свойств, сорбция паров и газов, а также разделение смеси газов в потоке.

На защиту выносятся:

- синтез и установление строения 20 новых металл-органических координационных полимеров на основе двух типов лигандов: структурно жестких дикарбоксилатов и гибкого 1,3-бис-(2-метилимидазолил)-пропана;
- результаты исследования структурных превращений и дыхания каркасов на основе Cd(II) при замене гостевых молекул методами рентгеноструктурного анализа и адсорбции газов и паров;
- результаты исследования фотофизических свойств полученных комплексов Zn(II) и Cd(II) в твердом состоянии.

- результаты изучения адсорбционных свойств пористых МОКП на основе Cd(II), Cu(II);
- результаты исследований по прямому разделению бинарных и тройной смеси C₂-углеводородов и метана в потоке с использованием в качестве неподвижной фазы МОКП [Cu₆(OH)₂(H₂O)₂(bdc-NO₂)₅(bmip)₂].

Степень достоверности результатов исследований. Экспериментальные данные получены комплексом современных физико-химических методов анализа. Данные, полученные различными методами, согласуются между собой и воспроизводимы. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, что свидетельствует о признании их достоверности научным сообществом.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Работа соответствует п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Плнота опубликования результатов

Результаты работы представлены в 2 статьях в рецензируемых журналах, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. Опубликовано тезисы 2 докладов на российских конференциях.

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Бурлак П. В., Коваленко К. А., Самсоненко Д. Г., Федин В. П. // Кадмий(II)-органические координационные полимеры, содержащие лиганд 1,3-бис-(2-метилимидазолил)пропан // Коорд. Хим., 2022, т. 48, № 8, сс. 500-509.
2. Pavel V. Burlak, Denis G. Samsonenko, Konstantin A. Kovalenko, Vladimir P. Fedin // Structural diversity and luminescence properties of Zn coordination polymers constructed by V-shaped rigid and flexible ligands // Polyhedron, 2022, V. 222, 115880. (8 с.)

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Бурлак П.В., Коваленко К.А. // Синтез, кристаллическая структура и сорбционные свойства гибких МОКП на основе меди(II) // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», Москва, 10-27 Ноября 2020, С. 632.
2. Burlak P.V., Kovalenko K.A. // Synthesis, crystal structure, and functional properties of cadmium(II)-based flexible MOFs // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev-2021», St. Petersburg, 6–10 September, 2021, P. 203.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации П.В. Бурлака. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Ценность научных работ соискателя заключается в получении фундаментальных знаний о строении и кристаллических структурах новых металл-органических координационных полимеров на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана, установлении их физико-химических свойств, демонстрации их адсорбционных и фотолюминесцентных характеристик. Значимость подтверждает тот факт, что материалы работы опубликованы в высокорейтинговых зарубежных и русских журналах, а устные доклады поощрялись дипломами.

Решение о рекомендации работы к защите.

Автор диссертации Бурлак П.В. является сложившимся исследователем и квалифицированным работником, способным успешно проводить сложные и разносторонние исследования, имеет отличные практические навыки, хорошо ориентируется в научной литературе, способен к критическому анализу и оценке современных научных достижений. Павел Владимирович самостоятельно решает поставленные научные задачи по разработке новых методов синтеза металл-органических координационных полимеров и исследованию их свойств. Бурлак П.В. характеризуется целеустремленностью, настойчивостью, трудолюбием, ответственностью и способностью довести исследование до логического конца. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Бурлаком П.В., не вызывают сомнения. Диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

В обсуждении работы выступили: научный руководитель к.х.н. Коваленко К.А., рецензент д.х.н. Абрамов П.А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н., профессор Конченко С.Н, д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Бурлака Павла Владимировича является важным исследованием, выполненном на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. Работа является полноценным научным исследованием и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. В ходе работы получен ряд новых соединений, которые могут быть перспективными в области создания материалов для адсорбции и селективного разделения газов и паров. Соискатель выполнил самостоятельно как синтетическую часть, так и некоторые анализы, в том числе сорбционные измерения и эксперименты по динамическому разделению газов в потоке, а также занимался обработкой данных и интерпретацией результатов, полученных широким набором физико-химических методов. Диссертация содержит достаточный объем материала и посвящена синтезу и исследованию металл-органических координационных полимеров на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана, анализу их структурных изменений и изучению их адсорбционных и люминесцентных свойств.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

В качестве замечания высказано пожелание скорректировать выводы и доклад.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «Металл-органические координационные полимеры на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана» БУРЛАКА ПАВЛА ВЛАДИМИРОВИЧА рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 48 человек. Результаты голосования «за» – 48 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 271 от 14 октября 2022 г.

Председатель семинара

зав. отделом химии координационных, кластерных
и супрамолекулярных соединений

д.х.н., чл.-к. РАН

Секретарь семинара

с.н.с. лаборатории химии комплексных
соединений

к.х.н.

Владимир Петрович Федин

Евгения Васильевна Макотченко