

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Барсуковой Марины Олеговны на тему: «СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01–неорганическая химия

Диссертационная работа Барсуковой Марины Олеговны посвящена синтезу и исследованию металл-органических координационных полимеров, в формировании структуры которых участвуют бис-имидазольные мостиковые лиганды. Отличительной чертой этих N-донорных лигандов является то, что имидазольные фрагменты связаны алкильным спейсером различной длины. Химия МОПК в настоящее время находится в стадии лавинообразного развития. Это говорит о безусловной актуальности исследований в этом направлении и о больших перспективах практического использования МОПК для решения широкого круга задач. Именно поэтому важно подчеркнуть, что работа выполнялась в коллективе, который является одним из признанных лидеров в этой области и несомненным лидером в нашей стране. Появление данной диссертационной работы не просто следование за перспективным научным направлением, а активное участие в исследованиях коллектива, формирующего облик этой области химии.

Научная новизна и достоверность полученных результатов подтверждаются публикациями автора, его участием в российских и международных научных конференциях и материалом, приведенным в диссертации и автореферате. Использование бис-имидазолов, в которых имидазольные фрагменты связываются за счет алкилирования пиррольного атома азота демонстрирует возможности использования широкого круга мостиковых N-донорных лигандов со спейсером различной длины и природы. N-донорные мостиковые лиганды, очень часто используются при синтезе МОПК, и, вероятно, бис-имидазольные лиганды позволяют существенно расширить круг используемых гетероциклических соединений, представленных ранее в основном различными дипиридилами. Использование конформационно подвижных лигандов позволит получить МОПК с новыми свойствами, возможно, это окажется эффективным подходом к управлению механическими свойствами и позволит найти способы достижения некоторых характеристик, присущих традиционным органическим полимерным материалам. Несомненным успехом является синтез новых каркасных полимеров, структура которых сохраняется при варьировании природы металлоцентров.

Перспективность практического использования полученных соединений в качестве сорбционных материалов, в качестве сенсоров и катализаторов показывают результаты высокоселективной сорбции некоторых субстратов, фотолюминесцентные свойства ряда синтезированных соединений и получение МОКП с каталитически активными металлами.

Работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 137 страницах, содержит 114 рисунков, 10 схем и 7 таблиц, список цитируемой литературы содержит 174 наименования.

Обсуждение результатов является основной частью диссертации. В этом разделе анализируются полученные результаты, приводятся необходимые сведения, доказательства, делаются обобщения. Выводы в достаточной мере отражают основные достижения диссертанта.

Следует отметить очень интересное содержание литературного обзора. Он посвящен МОКП скандия, соединения которого были одними из объектов исследования в диссертации. В данной работе были синтезированы соединения и других элементов, но рассмотрение их с точки зрения исследования, посвященного синтезу новых МОКП совсем необязательно. Наибольший интерес, по-видимому, представляют либо обзоры, посвященные анализу МОКП конкретного металла или металлов близкой природы, либо специфике определенных структурообразующих мостиковых органических лигандов, либо анализу проблематики МОКП в целом. Литобзор данной диссертации посвящен скандий-органическим координационным полимерам. Этот выбор диссертантом обоснован. Аналитическая направленность обзора литературных данных совершенно очевидна, и это является еще одним аргументом в пользу высокой оценки диссертации. Кроме того, литературные обзоры диссертаций часто носят некий вспомогательный характер по отношению к обсуждению полученных результатов. Несмотря на трудоемкость работы по анализу литературных данных, такие обзоры зачастую остаются неопубликованным. В данном случае литературный обзор является практически готовым к опубликованию.

В экспериментальной части приведены методики синтеза полученных соединений и указаны использованные диссертантом методы исследования.

В главе, посвященной обсуждению полученных результатов, анализируется строение полученных МОКП и результаты исследований их свойств. Данная глава является основной в диссертации и, в полной мере демонстрирует высокий профессиональный уровень автора. Материал изложен в правильной последовательности и демонстрирует решение всех поставленных задач. Содержание работы не оставляет читателя равнодушным и позволяет не только констатировать получение определенных очень интересных и многочисленных результатов, но и обсудить некоторые перспективы, которые открывает данная диссертация.

Очень интересным результатом является получение изоструктурных соединений марганца и магния с анионами 2,4-пиридиндикарбоновой

кислоты. Данный пример убедительно показывает насколько сильно влияет электронное строение на свойства соединений имеющих одинаковое геометрическое строение. Этот результат, вероятно, мог бы быть дополнен (это не поздно будет сделать и позже) получением каркаса на основе вторичного гетерометаллического блока  $\{M_2Mg(OOC^-)_6\}$ , где  $M = Mn^{II}$  или другой 3d-металл в степени окисления +2. Следует отметить, что гидролитическая устойчивость каркаса на основе гетерометаллического блока скорее всего была бы заметно выше, а исследование селективности по отношению к сорбции  $CO_2$  могло бы принести интересный и, возможно, неожиданный результат. Полученные результаты показывают целесообразность выделения и исследования некоторых нестехиометрических составов, поскольку в данном случае ситуация облегчается изоструктурностью марганцевого и магниевого соединений. Причем ввиду перспективности данного типа МОКП такие исследования, вероятно, были бы интересны и для других 3d-металлов, которые с большой степенью вероятности образовывали бы соединения, изоструктурные полученным диссертантом 2,4-пиридиндикарбоксилатным комплексам магния и марганца. Это позволило бы в пределах одного структурного типа, а точнее просто одной конкретной структуры, получить целое семейство МОКП с различным электронным строением и, вероятно разной селективностью к различным субстратам. Несмотря на значительно больший размер атома кадмия, в ряде случаев он может образовывать изоструктурные соединения с 3d-металлами. Поэтому получение кадмиевого МОКП с 2,4-пиридиндикарбоксилатными анионами могло бы принести тоже очень интересные результаты. Это достаточно очевидные перспективные пути продолжения работы, а наличие и очевидность таких перспектив убедительно свидетельствуют в пользу высокой оценки диссертации.

Координационные полимеры меди с хлоридными анионами достаточно тривиальны и предсказуемы, и на первый взгляд в данную работу их можно было бы не включать вообще. Однако это очень нужный эксперимент, поскольку он позволил получить полимерные структуры, построенные только за счет мостиковых молекул бис-имидазолов с конформационно подвижным алкильным спейсером при отсутствии значимых стерических эффектов анионов. Влияние одноатомных анионов является несомненно наименьшим, любой карбоксилатный анион не позволил бы получить такой результат.

Исследование структурообразующей роли гетероциклических N-донорных лигандов применительно к дикарбоксилатным координационным полимерам показывает как сходство, так и специфику этой роли по сравнению с молекулярными системами на основе комплексов с анионами ароматических монокарбоновых кислот. МОКП с незамещенным имидазолом на основе моноядерного вторичного блока показывает аналогию строения с комплексами кадмия с анионами монокарбоновых кислот и производными пиридина, не имеющими углеводородных  $\alpha$ -заместителей и с N-алкилимидазолом. Аналогичные молекулярные комплексы с имидазолом и

анионами монокарбоновых кислот образуются только в определенных условиях, поскольку анион слабой кислоты может выступать как депротонирующий агент по отношению к имидазолу, что будет приводить к образованию карбоксилатно-имидазолатных комплексов. Точно также в случае комплексов с анионами монокарбоновых кислот бензимидазол часто выступает как мостиковый бензимидазолатный анион, в данном же случае он сформировал трехъядерный вторичный блок. Молекулярные комплексы аналогичного строения с анионами монокарбоновых кислот формируют  $\alpha$ -замещенные пиридины и N-алкилбензимидазол. Образования имидазолатных мостиковых анионов в случае реакций, осуществленных диссертантом, не наблюдалось из-за отсутствия подходящих депротонирующих агентов.

В диссертации мы видим использование достаточно широкого круга металлов и органических лигандов. Это позволило автору получить не просто набор новых соединений, но и показать перспективы использования гетероциклических мостиковых лигандов с конформационно подвижным фрагментом и установить для решения каких практически важных задач могут быть полезны получаемые соединения.

При чтении работы возникли замечания:

1. При описании строения соединения 6 желательно было бы указать, что вторичный блок такого строения достаточно типичен для МОКП, образованных атомами двухвалентных металлов, и имеет многочисленные структурные аналоги среди гомо- и гетерометаллических молекулярных комплексов.
2. Логика выбора конкретных металлов в целом понятна, однако может сложиться впечатление, что это делалось достаточно произвольно. Поэтому следовало бы как-то мотивировать тот набор металлов, что представлен в работе.
3. В автореферате два рисунка под номером 11. (опечатка), Рис.7 отсутствует, вместо этого соединение 6 находится на Рис. 8, который должен быть посвящен соединению 7.
4. Следует отметить, что использование бензимидазола и имидазола в качестве модельных соединений для сопоставления их поведения и поведения бис-имидазолов, в которых имидазольные фрагменты были связаны конформационно подвижным мостиком не вполне корректно. Использованные диссертантом бис-имидазолы получены за счет алкилирования по пиррольному атому азота, в результате чего оказываются «лишены» кислых протонов. Скорее их можно сравнивать с производными пиридина.
5. На стр.77 диссертации первый абзац после рисунков является одним из примеров неудачных формулировок «ни о чем», которые иногда встречаются в работе. Бесспорно среди всех возможных МОКП большая часть будет неустойчива по отношению к действию воды,

более того легко представить себе МОКП, которые будут реагировать с водой бурно. Но интерес исследователей (и диссертанта) в первую очередь привлекают соединения, получаемые в хорошо известных конкретных условиях, обеспечивающих высочайшую гидролитическую устойчивость. Не следует делать ненужных не очень содержательных обобщений. Невысокая гидролитическая устойчивость соединений **1** и **2** вполне ожидаема, как и высокая устойчивость соединения **3**, полученного в условиях гидротермального синтеза.

- б. При описании строения полученных соединений, вероятно, излишним является описание строения элементарных ячеек. Фразы типа «Независимая часть структуры содержит четверть катиона Sc(III) и половину молекулы лиганда  $\text{pzc}^{2-}$ » не очень информативны с точки зрения описания строения соединения. Более того строение соединений может быть практически одинаковым, а строение элементарных ячеек (прежде всего их размеров) могут различаться очень сильно.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы и в значительной мере являются пожеланиями.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень.

Результаты могут быть использованы в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Международном Томографическом центре СО РАН, ФГБУН Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Барсуковой Марины Олеговны полностью соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства

Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01– неорганическая химия.

Официальный оппонент  
главный научный сотрудник лаборатории  
химии координационных полиядерных соединений  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
доктор химических наук, профессор

Сидоров Алексей Анатольевич

19991, Москва, Ленинский просп., 31  
Тел.: 8 (495) 952-07-87; e-mail: [sidorov@igic.ras.ru](mailto:sidorov@igic.ras.ru)

12 мая 2018 г.

Я согласен на обработку моих персональных данных.

Подпись руки товарища Сидорова А.А.

УДОСТОВЕРЯЮ \_\_\_\_\_

Начальник протокольного отдела ИОНХ РАН



Зименкова Мария Владимировна