

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Марины Олеговны Барсуковой «Синтез, строение и свойства металл-органических координационных полимеров на основе гетероциклических лигандов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Координационные полимеры на основе комплексов ионов переходных металлов с органическими лигандами являются перспективными объектами для различных областей химии. Легкость, возможность введения специфических функциональных групп, содержащих гетероатомы, в молекулы лигандов, возможность направленного конструирования материалов с заданным строением и свойствами и создания различных микроструктур твердой фазы варьированием геометрии лигандов открывают широкие возможности использования этих объектов в каталитических процессах, селективного разделения жидкостей и газов, создании сенсоров. Присутствие гетероатомов в структурных полостях координационных полимеров увеличивает энергию взаимодействия «гость»-«хозяин», что позволяет эффективно и качественно разделять газовые смеси. Поэтому актуальность темы диссертации не вызывает сомнений.

Диссертационная работа Марины Олеговны Барсуковой посвящена синтезу и исследованию кристаллической структуры, изучению сорбционных и люминисцентных свойств новых металл-органических координационных полимеров на основе ионов Sc(III), Mg(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II), Co(II) и гетероциклических лигандов. Цели и задачи, поставленные в работе имеют научную и практическую значимость, что подтверждается поддержкой исследования РФФИ, РНФ и грантами Президента и Правительства РФ.

Оформление работы полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Корректно изложены актуальность, цель, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту и личный вклад соискателя. Полно и ясно сформулированы основные результаты работы и выводы. Материал очень хорошо иллюстрирован – на 137 страницах содержится 114 рисунков. Следует также отметить значительный объем списка цитируемой литературы – 174 наименования.

Литературный обзор полностью посвящен координационным полимерам на основе Sc(III). Подробно рассмотрены известные на данный момент структуры и особенности данных соединений, приведено множество примеров их использования в

качестве катализаторов в органических синтезах. Для ряда комплексов приведены данные по сорбции различных газов. Несмотря на это, осталось не совсем понятным, чем отличаются соединения 13 и 20, имеющие одинаковые формулы. Вероятно, они имеют различия в строении каркасных структур, но в тексте работы это сравнение отсутствует. Кроме того, не приведены отличия в синтетических методиках этих комплексов. К недостаткам литературного обзора можно отнести еще один момент. Если соединения на основе Sc(III) рассмотрены достаточно полно, то комплексы с другими металлами почему-то проигнорированы, хотя значительная часть работы посвящена также соединениям Mg(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II) и Co(II).

В выводах из литературного обзора автор указывает на то, что «...имеются ряд проблем, связанных с недостаточной разработанностью синтетических методик и исследованностью этого класса координационных полимеров.» Но в тексте самого обзора об этих проблемах явно не упоминается. Поэтому было бы уместно эти проблемы перечислить конкретно, хотя бы в заключительной части.

Среди наиболее значимых полученных результатов можно выделить следующие:

1. Синтезированный автором комплекс  $[\text{Sc}(\text{Hpzc})(\text{pzc})]$  обладает высокой селективностью сорбции  $\text{CO}_2$  по отношению к смеси  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  ( $\text{SF} > 400$  при 273K), что является одним из наиболее высоких значений, известных в литературе для МОКП.

2. Каркасное соединение  $[\text{Mn}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]$  имеет близкую к рекордной по размеру петлю гистерезиса между кривыми сорбции и десорбции.

3. Полученные в ходе работы скандий(III)-органические каркасы обладают высокой термической (выше  $300^\circ\text{C}$ ) и гидролитической устойчивостью (некоторые сохраняют структуру в водных растворах в широком диапазоне pH от 1,5 до 12 в течение недели). Такая устойчивость, наряду с селективностью сорбции и сохранением структуры при многократных циклах сорбции/десорбции делает синтезированные автором комплексы очень перспективными для широкого практического применения. Но, к сожалению, стоимость скандия на данный момент не позволяет этого.

4. Микропористые соединения  $[\text{Zn}(\text{bImB})(\text{sdC})]$  и  $[\text{Zn}(\text{bImH})(\text{sdC})]$  могут сорбировать до 30 % (по массе)  $\text{I}_2$  и удерживать в течение трех недель при комнатной температуре до 87,5 % от сорбированного, что может быть использовано для удаления радиоактивного  $^{131}\text{I}_2$  и хранения в сорбированном состоянии в течении длительного времени, вплоть до полного распада опасных изотопов.

5. Люминисцентные свойства  $[\text{Zn}(\text{bImB})(\text{sdC})]$  демонстрируют близкий к рекордным значениям для МОКП квантовый выход (82%), что связано с повышением

структурной жесткости стерического окружения стильбендикарбоксилатного аниона при образовании взаимопроросших структур.

Нельзя не отметить обширный набор физико-химических методов исследования полученных автором новых комплексных соединений – рентгеноструктурный анализ монокристаллов, который выполнен практически для всех синтезированных фаз; рентгенофазовый анализ; термический анализ; элементный анализ; ИК- и ЭПР-спектроскопия; сорбционный анализ; термомагнитные и люминисцентные исследования. Поэтому достоверность результатов и надежность сделанных выводов не вызывает никаких сомнений.

Вместе с тем, к диссертационной работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. Ситез, который стоит в названии работы первым, в тексте диссертации упоминается вскользь, оставляя множество вопросов. Отмечу некоторые:

а). В большинстве методик используются тройные смеси растворителей – с какой целью? Нельзя ли было обойтись смесью из двух растворителей? Чем обусловлен выбор именно таких растворителей?

б). При синтезе соединения 5 использовали в качестве одного из компонентов смеси растворителей N-метилпирролидон. Зачем?

в). При синтезе соединений 7 и 8 использовался триэтиламин в качестве основания для депротонирования  $H_2pdc$ , но при этом реакционная смесь подкислялась концентрированной соляной кислотой. Становится непонятной в таком случае роль триэтиламина.

2. Есть ли какие-либо обоснования использования в работе лигандов  $H_2fdc$ ,  $H_2pdc$ ? Если переход от  $H_2bdc$  к  $H_2pdc$  и  $H_2pzc$  логичен, то причину выбора синтеза комплексов именно с  $H_2fdc$  и  $H_2pdc$  хорошо было бы объяснить.

3. Во введении в литературный обзор упоминаются МОКП на основе  $Al(III)$ , которые могут иметь строение и свойства, аналогичные соединениям  $Sc(III)$ . Существуют ли соединения  $Al(III)$ , имеющие схожее строение и свойства с соединениями  $Sc(III)$ , полученными в данной работе?

Отмеченные замечания не влияют на общее положительное впечатление от диссертации. Выполненное Мариной Олеговной Барсуковой исследование существенно расширило круг новых металл-органических координационных полимеров, основные результаты опубликованы в рецензируемых изданиях, в том числе зарубежных. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, достоверность полученных результатов и сделанных выводов не вызывают сомнений и

свидетельствуют о высокой профессиональной подготовке соискателя. Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации. По новизне, значимости для науки и объему полученных результатов, диссертационная работа «Синтез, строение и свойства металл-органических координационных полимеров на основе гетероциклических лигандов» является законченной научно-квалификационной работой и соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатам диссертации, а ее автор – Марина Олеговна Барсукова, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник

Лаборатории многоспиновых координационных соединений  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института «Международный томографический центр»

Сибирского отделения РАН

 Фокин Сергей Викторович

Почтовый адрес:


630090, ул. Институтская За, г. Новосибирск,  
ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН

Тел.: +7(383)330-81-14

e-mail: [fokin@tomo.nsc.ru](mailto:fokin@tomo.nsc.ru)

27.04.2018



Подпись   
заверяю.  
Ученый секретарь МТЦ СО РАН

 д.х.н. Г.В. Розанов  
08.05.2018

