

«УТВЕРЖДАЮ»  
Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт  
металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук  
д.х.н., профессор, член-корр. РАН Федюшкин И.Л.



6 сентября 2021 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

**Демакова Павла Андреевича**

«Металл-органические координационные полимеры с алициклическими мостиками: строение, синтез и свойства»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Актуальность темы диссертационной работы Демакова Павла Андреевича, посвящённой синтезу новых металл-органических координационных полимеров (МОКП) с конформационно нежесткими органическими лигандами, исследованию особенностей их строения, спектральных и люминесцентных характеристик, а также возможности перестройки подвижного каркаса, обусловлена важностью решения целого ряда практически значимых задач. Пористые металл-органические координационные полимеры такого типа обладают уникальной способностью обратимо изменять топологию своих пор, что определяет перспективу их использования в качестве избирательных сорбентов для разделения и хранения малых органических и неорганических молекул. Высокая прозрачность насыщенной органической матрицы создает условия для применения данных МОКП в качестве материалов для осуществления

различных оптических преобразований и фотокаталитических реакций. Всё это в совокупности с высокой химической и термической стойкостью позволяет уверенно говорить о перспективе дальнейшего развития обозначенной тематики не только с точки зрения фундаментальной науки, но и в прикладных разделах техники и технологии. Несмотря на вышеперечисленные достоинства выбранного направления, необходимо отметить, что в настоящий момент химия координационных полимеров с алициклическими мостиками не имеет систематически проработанных подходов, гарантирующих успех, что однозначно подтверждает своевременность и важность выполненного исследования.

Диссертационная работа П.А. Демакова выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

### **Значимость полученных результатов для науки и практики**

Из представленного диссертантом литературного обзора следует, что исследуемые им типы координационных полимеров изучены еще достаточно мало, а общие представления, позволяющие прогнозировать возможность «дыхания» подобных соединений в настоящий момент не выработаны. Основной идеей диссертации является использование структурно нежестких алициклических фрагментов в органических мостиковых лигандах, что обеспечивает низкие коэффициенты экстинкции в УФ-видимом диапазоне спектра, а также возможность конформационного (структурного) разнообразия образующихся соединений. Синтез металлы-органических координационных полимеров подобного типа является весьма нетривиальной задачей и, как было показано в настоящей работе, представляет собой процесс, требующий достаточно точного и кропотливого подбора условий проведения реакции.

К основным научным и практическим достижениям, полученным в ходе выполнения представленной диссертации, следует отнести нижеперечисленные результаты:

Впервые синтезировано более сорока новых координационных полимеров с использованием органических лигандов с насыщенным алициклическим остовом. Строение большинства полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа. Проведен исчерпывающий анализ свойств новых МОКП, позволяющих оценить их спектральные характеристики, люминесцентные и магнитные свойства, способность к сорбции газов и паров органических соединений. Богатый структурный материал, накопленный в ходе исследования, дал возможность выявить ряд условий и закономерностей, определяющих состав и структуру координационных полимеров на основе транс-1,4-циклогександикарбоновой кислотой и 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-N,N'-диоксидом. Это, в свою очередь, позволило оптимизировать условия реакций синтеза в рамках направленного дизайна топологий каркасов и реализуемых конформаций в конечных соединениях. Как результат, впервые, путем подбора условий синтеза, удалось синтезировать два конформационных изомера металл-органического каркаса, отличающихся конформацией лабильного циклогексанового мостика. Разработана удобная методика получения 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-N,N'-диоксида и впервые получены на его основе прозрачные координационные полимеры цинка(II) и марганца(II), кардинально отличающиеся между собой координационным окружением металлоцентра и, как следствие, характером формируемых в каркасе полостей. Методом спектроскопии диффузного отражения подтверждено низкое поглощение для синтезированных МОКП на основе обоих мостиковых лигандов в видимой и ближней УФ-областях. Выявлена эффективная люминесценция (квантовый выход вплоть до 63%) комплексов некоторых ионов редкоземельных металлов в МОКП с участием 1,4-

циклогександикарбоновой кислоты и фенантролина. В ходе анализа спектров люминесценции семейства соединений со смешанным гетерометаллическим составом установлена зависимость относительного вклада катионов металлов в спектр эмиссии, что позволило управлять цветом испускаемого излучения и создать белый люминофор с квантовым выходом 20%. Установлена возможность структурной динамики металл-органического каркаса 1,4-циклогександикарбоксилата цинка с диазабициклооктаном управляемой гостевым обменом в ходе процессов сорбции-десорбции органических молекул. При этом в процессах адсорбции газов азота, углекислого газа и метана это же соединение проявляет свойства структурно жесткого и перманентно пористого сорбента с высоким удельным объемом пор и площадью поверхности.

### **Структура диссертации**

Диссертация построена по классическому образцу и состоит из трех глав. После содержания приведен список сокращений и условных обозначений. Во введении диссертантом обоснована актуальность и степень разработанности, сформулирована цель и положения, выносимые на защиту. Литературный обзор разбит на три части, в которых обсуждаются общие вопросы «дыхания» металл-органических координационных полимеров, методы исследования структурной динамики в МОКП, а также отдельно рассмотрены строение и свойства МОКП на основе аниона транс-1,4-циклогександикарбоновой кислоты и ее ближайших аналогов. В экспериментальной части приводятся сведения в методиках синтеза координационных полимеров, их характеристики. Описываются использованные в работе методики исследования, приборный парк и методы физико-химического анализа. Обсуждение результатов раскрывает основные научные результаты работы. В завершении работы даются выводы, заключение, список литературы и приложения. Работа изложена на 153 страницах текста и содержит 11 таблиц и 67 рисунков, 40 рисунков дано в приложениях.

## **Достоверность выводов и полученных результатов**

Диссертация выполнена на достаточно высоком научно-методическом уровне. В ходе работы получена серия новых соединений, проанализирован большой материал, полученный с использованием современных физико-химических методов исследования, соответствующих поставленным задачам. Достоверность результатов подтверждается детально описанными в экспериментальной части методиками и подходами и сомнений не вызывает.

## **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы**

Полученные в диссертации результаты, несомненно, являются решением актуальных задач в области неорганической, координационной и физической химии и могут служить стимулом для дальнейших исследований координационных полимеров с применением алифатических и алициклических органических мостиковых лигандов. Результаты могут быть использованы в научной работе, проводимой в ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ФГБУН Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Международный томографический центр СО РАН, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Обособленное структурное подразделение ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН" Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, а также учебных курсах Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов Российской Федерации.

### Замечания по диссертации

- Обсуждая строение координационных полимеров европия (9), гадолиния (10) и иттербия (11) диссертант говорит об изменении координационного окружения атомов лантаноидов и оперирует понятием координационных чисел  $KЧ = 9+1$  и  $8+1$ . Понятна попытка отразить наблюдаемые различия в построении координационного полиэдра. Однако в данном случае хотелось бы видеть более детальный разбор характеристик связи металл – кислород с привлечением табличных и литературных данных, позволяющих говорить о значимом изменении в типе связывания. Особенно это касается соединений иттербия, для которого различия в длинах связей Yb-O не столь существенны. Также хотелось бы отметить, что отличия в геометрии множества координационных полиэдров, отвечающих высоким координационным числам, не всегда очевидны. Поэтому желательно использовать доступные инструменты (одним из них является бесплатная программа Shape), которые позволяют с помощью количественных характеристик определить наиболее подходящий тип полиэдра.

- Одним из наиболее интересных и значимых достижений диссертации является получение белых люминофоров на основе гетерометаллических координационных полимеров. Однако в тексте работы отсутствует строгое обоснование природы этих соединений. Это индивидуальные соединения с хаотически чередующимися различными ионами металлов, либо твердые растворы гомополимеров друг в друге или может их механическая смесь? Возможно, ответ на данный вопрос дают порошковые дифрактограммы. Они получены (приложения, рисунок П16), но не обсуждаются в тексте диссертации. Не было ли попыток смешения гомополимеров в указанных соотношениях с целью получения аналогичных по свойствам материалов?

- Диссертационная работа аккуратно оформлена и написана грамотным языком. Однако автору не удалось избежать ряда опечаток и неудачных выражений, искажающих смысл используемых терминов. Так, например, на

стр. 99 говорится о наблюдаемых контактах O ... O, что «подразумевает наличие водородных связей между атомами кислорода».

### **Заключение**

Диссертационная работа П.А. Демакова на тему «Металл-органические координационные полимеры с алициклическими мостиками: строение, синтез и свойства», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, является законченной научно-квалификационной работой. Имеющиеся замечания не затрагивают основные выводы диссертации. Научные и практические положения работы можно квалифицировать как решение актуальной задачи в области фундаментальной и прикладной химической науки. Методологический подход, научный уровень и объем проведенных исследований соответствуют современным требованиям к диссертационным работам на соискание степени кандидата химических наук. Научные работы, опубликованные по теме диссертации, полностью отражают основные положения диссертационной работы.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации и отвечает требованиям ВАК РФ.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – химия элементоорганических соединений 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.

Таким образом, по актуальности, объему, уровню проведенных исследований и значимости полученных результатов диссертация полностью соответствует п.9 положения «О порядке присуждения ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 года № 748), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Демаков Павел Андреевич**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности **02.00.01** – неорганическая химия.

Диссертационная работа обсуждена, отзыв утвержден и одобрен на Ученом совете ИМХ РАН, протокол № 12 от 31.08.2021.

Я согласен на обработку моих персональных данных

Доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений),

Профессор РАН,

Заместитель директора по научной работе

Института металлоорганической химии

им. Г.А. Разуваева РАН

А.В. Пискунов

Подпись А.В. Пискунова заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН,

кандидат химических наук

К.Г. Шальнова

### **Контактная информация:**

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Адрес: 603137, Российская Федерация, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49

Телефон: +7 (831) 462-7709; факс: +7 (831) 462-7497

Адрес электронной почты: [office@iomc.ras.ru](mailto:office@iomc.ras.ru)

Адрес сайта: <http://iomc.ras.ru>