

## ОТЗЫВ

официального оппонента 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 (химические науки).

Координационные полимеры на основе комплексов ионов переходных металлов с органическими лигандами являются перспективными объектами для различных областей химии. Легкость, возможность введения специфических функциональных групп разнообразного строения и 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. Введение функциональных групп в структурные полости координационных полимеров увеличивает энергию взаимодействия «гость»-«хозяин», что позволяет эффективно и качественно разделять газовые смеси, которые невозможно разделить иными путями. Большие площади поверхности и значительная термическая и стабильность МОКП делают их перспективными материалами для разработки передовых функциональных материалов. Поэтому актуальность темы диссертации не вызывает сомнений.

Диссертационная работа Бурлака Павла Владимировича посвящена синтезу и исследованию функциональных свойств новых металл-органических координационных полимеров на основе ионов переходных металлов и двумя типами лигандов одновременно – структурно жесткими ароматическими карбоксилатами и 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропаном, N-донорным лигандом с алифатическим мостиком, обеспечивающем лиганду конформационную гибкость, которая передается и координационному полимеру в целом, что может приводить к получению уникальных структур, перспективных в направлениях сорбции и разделения газов и жидкостей, хранения субстратов, изучении фотофизических и других свойств. Поставленные в работе цели и задачи несомненно имеют не только научную, но и прикладную значимость. Важность проблематики работы подтверждается также тем, что исследования были поддержаны грантами РФФИ и РФФ.

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.

Литературный обзор посвящен гибким металл-органическим координационным полимерам и их функциональным свойствам. Важным достоинством этого раздела является то, что автор в начале приводит определения терминов и понятий, которые используются в работе, что безусловно облегчает чтение и понимание материала читателем, для которого данное направление в химии не слишком близко. В заключении литературного обзора автор указывает на немногочисленность данных о соединениях, содержащих в качестве лигандов-линкеров  $\alpha,\omega$ -бис(2-метилимидазолил)алканы с алифатическим мостиком  $-(CH_2)_x-$ , где  $x = 2$  и  $3$ , что и обусловило выбор объектов исследования.

Среди наиболее значимых полученных результатов можно выделить следующие:

- в результате проведенного исследования количество охарактеризованных координационных соединений с гибким донорным лигандом 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропаном удвоилось;
- показано, что конформационная лабильность лиганда позволяет получать как гибкие МОКП, обладающие эффектом открытия окон, так и перманентнопористые МОКП с высокой удельной площадью поверхности;
- установлено, что соединения  $Zn(II)$  и  $Cd(II)$  на основе моноядерных вторичных строительных блоков и 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана являются лабильными и легко претерпевают структурные перестройки при замене или удалении гостевых молекул, при этом некоторые из трансформаций протекают с сохранением монокристаллов, несмотря на изменение степени взаимопрорастания каркасов. Высокая структурная лабильность для соединений  $Cd$  приводит к высокой селективности адсорбции бензола по отношению к циклогексану;
- показано, что увеличение нуклеарности вторичных строительных блоков приводит к большей структурной жёсткости и перманентно пористым МОКП. Полученные соединения демонстрируют селективную адсорбцию и разделение газов и паров, благодаря особому строению каркасов и наличию функциональных групп внутри него;
- экспериментально подтверждена высокая эффективность соединений  $[Cu_6(OH)_2(bdc-X)_5(H_2O)_2(bmip)_2] \cdot nG$  ( $X = Br, NO_2$ ;  $G = DMF, H_2O$ ), содержащих тетраядерный и биядерный строительные блоки в разделении бинарных газовых смесей, а также тройной газовой смеси этилен/ацетилен/метан.

Основные научные положения и выводы, изложенные соискателем в диссертации, достаточно обоснованы полученным экспериментальным материалом. Результаты

исследовательской работы отражены в 2 публикациях в рецензируемых журналах, а также апробированы на 2 международных конференциях.

В целом, диссертационная работа представляет собой исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с привлечением современных физико-химических методов исследования веществ, что свидетельствует о достоверности полученных результатов, сделанных выводов и вносит заметный вклад в область химии и дизайна металл-органических координационных полимеров. Автореферат и приведенные публикации отражают содержание диссертации полностью. В диссертационной работе ясно прописаны все положения, выносимые на защиту: актуальность, степень разработанности темы исследования, цель, научная новизна, личный вклад соискателя, выводы и практическая значимость. Выводы аргументированы, экспериментально обоснованы и соответствуют полученным результатам.

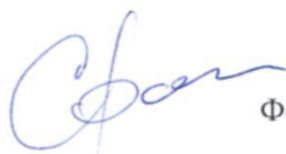
Существенным недостатком оформления бумажных версий диссертации и автореферата являются черно-белые иллюстрации, несмотря на то, что автор активно использует цветографические схемы. Это делает практически неинформативными большинство рисунков и сильно затрудняет восприятие материала. Ситуацию спасают только электронные версии работы.

Присутствуют в диссертации и неточности – на стр. 29 в тексте есть ссылка на рис. 11, хотя должна быть на рис. 10. И наоборот, на стр. 30 ссылка на рис. 10 должна быть заменена на рис. 11.

Отмеченные замечания не влияют на общее положительное впечатление от работы. Выполненное Бурлаком Павлом Владимировичем исследование является заметным вкладом в химию 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 достаточной профессиональной подготовке соискателя. Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации. По новизне, значимости для науки и объему полученных результатов, диссертационная работа «Металл-органические координационные полимеры на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана» является законченной научно-квалификационной работой и соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в действующей редакции и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским

диссертациям, а ее автор – Бурлак Павел Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки).

Кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Лаборатории многоспиновых  
координационных соединений  
ФГБУН Института  
«Международный томографический центр»  
Сибирского отделения РАН



Фокин Сергей Викторович

09.02.2023

630090, г. Новосибирск,  
ул. Институтская 3а;  
Тел.: +7(383)330-81-14  
e-mail: fokin@tomo.nsc.ru

Подпись Фокина С.В. заверяю  
Ученый секретарь Института  
«Международный томографический центр»  
СО РАН  
Кандидат химических наук



Л.В. Яньшолё

09.02.2023