

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Бурлака Павла Владимировича на тему: «Металл-органические координационные полимеры на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1- неорганическая химия.

Диссертационная работа Бурлака Павла Владимировича посвящена установлению специфичной роли конформационно подвижного N-донорного лиганда в металл-органических каркасных полимерах. Поэтому **целью** данной работы являлся синтез, исследование строения и свойств новых металл-органических координационных полимеров на основе двух типов лигандов: структурно жестких ароматических дикарбоксилатов и гибкого 1,3-бис(2-метилимидазол-1-ил)пропана.

Актуальность темы. Металл-органические координационные полимеры (МОКП) — активно исследуемый класс соединений в направлениях химического синтеза, материаловедения и других смежных областях. 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 лиганды, в структуру которых входят алифатические мостики, дающие лиганду конформационную гибкость, которая впоследствии может передаваться и МОКП.

Научная новизна. 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-1-ил)пропан) и установлена кристаллическая структура методом РСА монокристаллов для 13 из них. Выявлены связи между условиями синтеза новых соединений и их строением. Показано, что увеличение нуклеарности неорганического строительного блока к большей структурной жёсткости.

Установлено, что моноядерные соединения Cd(II) на основе нитро- и бромтерeftалатных лигандов являются высоко лабильными и претерпевают структурные перестройки при замене или удалении гостевых молекул, при этом некоторые из трансформаций протекают с сохранением монокристаллов. Синтез новых МОКП, на основе двух типов лигандов: структурно гибкого 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана и структурно жестких карбоксилатных лигандов, является важным вкладом в фундаментальные знания в области координационной и супрамолекулярной химии. С помощью рентгеноструктурного анализа изучены взаимные превращения различных полиморфных модификаций $[Cd(bdc-X)(bmip)] \cdot G$ при замене и удалении гостевых молекул. Исследования подобного рода сравнительно редки в литературе. Движущей силой структурных трансформаций являются тенденция к формированию более плотных структур, природа гостевых молекул и их способность образовывать нековалентные взаимодействия с каркасами. Показано, что за высокую структурную лабильность МОКП отвечает конформационно гибкий лиганд *bmip* и моноядерные кадмиевые узлы, для которых сравнительно легко возможны как изменение валентных углов (за счёт искажения координационного полиэдра), так и перекоординации лигандов, находящихся близко друг к другу в кристаллической структуре.

Практическая значимость полученных результатов. Полученные результаты по условиям синтеза могут быть использованы в научно-исследовательской практике организаций, осуществляющих исследования в направлении синтеза и изучения реакционной способности координационных соединений. Исследованы фотофизические свойства синтезированных координационных полимеров Zn(II) и Cd(II). Изучена адсорбция метана, C₂-углеводородов (ацетилен, этилен, этан), а также паров бензола и циклогексана соединениями

Результаты, полученные в рамках работы по теме диссертации докладывались диссертантом на 2 конференциях и опубликованы 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, опубликованы тезисы 2 докладов на международных конференциях.

Степень достоверности результатов исследований. Данные, полученные различными современными физико-химическими методами, согласуются между собой и воспроизводимы. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 141 странице, содержит 86 рисунков и 14 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, заключения и списка литературы. Библиография — 136 ссылок.

Во **введении** раскрыта актуальность выбранной тематики, поставлены цели исследования, сформулирована научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава работы представляет собой обзор литературы, посвященный гибким металл-органическим координационным полимерам, а также функциональным свойствам МОКП. В первой части описаны механизмы гибкости в металл-органических координационных полимерах; во второй раскрыта тема селективной адсорбции на МОКП; в третьей части показаны примеры люминесцентных свойств материалов на основе МОКП; в конце обзора суммированы достижения в области синтеза МОКП на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана. На основе анализа литературных данных проводится заключение об актуальности выбранной тематики диссертации.

Во **второй главе** приведен перечень применённого в работе оборудования и реактивов, описаны использованные методы характеристики полученных соединений, приведены подробные методики синтеза новых координационных соединений, образованных катионами Zn(II), Co(II), Cd(II) и Cu(II), анионами изофталевой и производных (2-нитро- и 2-бром-) терефталевых кислот и 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана (bmip).

Третья глава посвящена описанию полученных результатов и их обсуждению. Эта глава разделена на несколько частей. В первой части обсуждаются строение и свойства МОКП на основе цинка, изофталевой кислоты и bmip; во второй — мооядерные МОКП на основе катионов Zn(II), Co(II) и Cd(II), 2-нитро- и 2-бромтерефталевых кислот и bmip; в третьей — МОКП с полядерными вторичными строительными блоками на основе Cd(II) и Cu(II), 2-нитро- и 2-бромтерефталевых кислот и bmip.

В **заключении** сделано обобщение полученных результатов и сделаны выводы по работе.

Приложение содержит кристаллографические таблицы для соединений, структуры и модели структуры которых были определены методом РСА.

Использование конформационно подвижного лиганда, 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана обеспечило получение соединений, необходимых для решения

поставленных в работе задач. Хотя использование конформационно подвижного аниона какой-либо дикарбоновой кислоты позволило бы получить еще какие-то интересующие диссертанта структурные эффекты, но могло бы существенно осложнить получение кристаллов пригодных для РСА. Поэтому выбор жестких карбоксилатных лигандов был оправдан.

Важной чертой исследуемых объектов была склонность при определенных условиях к взаимопрорастанию получающихся каркасов. Модификация жесткого карбоксилатного лиганда с помощью групп NO_2 и Br , обеспечивала функционализацию внутренней поверхности структуры в целях селективной адсорбции и разделения газов и паров. Введение заместителей может также оказывать влияние на симметрию структуры, а также вносить стерические затруднения и препятствовать явлению взаимопрорастания каркаса.

Переход от 3d-металлов к большему по размеру кадмию (1.09 \AA), способному проявлять большие координационные числа для перехода к более устойчивым структурам за счет бидентатной координации карбоксилатного лиганда. Удаление МОКП с атомами кадмия из маточного раствора ведет к потере гостевых молекул и увеличению кратности взаимопрорастания.

Диссертанту удалось зафиксировать обратимость превращение по типу монокристалл-монокристалл при замене или удалении растворителя. Это, несомненно, является большой экспериментальной удачей и наиболее важным достижением данной работы. Необычные структурные изменения диссертант связывает с двумя факторами: лабильным металлическим узлом, который ведет к легкому изменению координационных углов, и гибкой природой лиганда btpir . Высокая подвижность каркаса, возможность перехода из непористой фазы в пористую позволяет рассматривать данные МОКП для сорбции и разделения газов. Активация кадмиевых МОКП достигается удалением гостевых молекул при вакуумировании, что сопровождается увеличением кратности взаимопрорастания и формированием непористых структур. При сорбции наблюдается эффект открытия окон с возвратом к каркасам с меньшей кратностью прорастания. Понятно, что при циклировании (сорбция-десорбция) будут накапливаться дефекты кристаллической решетки и происходить механическое разрушение кристаллов. Поэтому следует еще раз подчеркнуть успех диссертанта, который смог зафиксировать обратимость изменения кратности взаимопрорастания каркасов.

Переход от моноядерных лабильных блоков к полиядерным может приводить к более жесткой и стабильной структуре. МОКП на основе полиядерных строительных блоков, как правило, более устойчивы к удалению гостевых молекул и более склонны к проявлению перманентной пористости, высокой термической и химической устойчивости. Получить МОКП, построенные на основе не моноядерного, а трехядерного блока $\{\text{Cd}_3\}$ удалось при замене ДМФА на смесь ДМФА и EtOH . Этот результат подтвердил определяющую роль моноядерных блоков в процессе обратимого изменения кратности прорастания кадмиевых каркасов.

Высокая склонность меди образовывать полиядерные строительные блоки позволила получить пористые МОКП на их основе. В этих продуктах специфика конформационно подвижных N-донорных мостиковых лигандов выражена заметно меньше. Таким образом, диссертант успешно исследовал специфическую роль конформационно подвижных мостиковых лигандов в МОКП на примере *1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана* и нашел условия, в которых эта роль проявляется наиболее заметно.

При чтении работы возникли замечания:

1. На рис. 6 на стр. 25, тетрагонально-пирамидальное окружение атома меди увидеть невозможно. Смысла в рисунке нет. Не регламентированный объем диссертации позволяет сделать рисунок такого размера, что в нем можно было показать то, что автор желает проиллюстрировать. Рис. 45 на стр.82 подразумевает исполнение в цвете, в черно-

белом варианте он не понятен. Цвета на рис.9, рис. 12, стр. 32, рис.19стр.40 и еще в нескольких местах подобраны неудачно для черно-белой печати.

3. На стр. 29 в тексте речь о рис. 10, а не 11, а на стр. 30 наоборот: о рис. 11, а не 10

4. На стр.34. неудачное выражение «...интермедиаты характеризуются гетерогенной структурой...», поскольку это должно означать распад гомогенной кристаллической фазы на две, как минимум, разные. Тогда как речь идет о превращении монокристалл-монокристалл. Вероятно, речь идет о формировании метастабильных структур из-за изменения равномерности распределения определенных лигандов в монокристалле. Но дальний порядок, по-видимому, должен сохраняться на достаточно большом протяжении по сравнению с параметром элементарной ячейки. Превращение идет без разрушения монокристалла, вероятно от поверхности к его центру, и это вполне допускает существованию в пределах такого объекта существования в центре одной фазы, на поверхности другой и ряда метастабильных пограничных продуктов между ними.

5. На стр. 117 диссертации говорится о том, что отделение метана от этана и этилена является важной промышленной задачей. В тексте диссертации упоминания важных задач нефтегазовой промышленности встречаются неоднократно. Следует отметить, что это, как правило, крупнотоннажные процессы, и решения, применимые к нескольким граммам, для них не подходят. Наблюдаемые эффекты селективности к различным углеводородам и сорбционные свойства МОКП к самым различным соединениям могут быть, вероятно, перспективны только в аналитических и медицинских задачах. То есть задачах не связанных с большими количествами веществ и с задачами, в которых положительный результат важнее экономического.

6. Поскольку диссертанту удалось зафиксировать превращения типа монокристалл-монокристалл, то было бы интересно сделать рентгеноструктурный эксперимент для стадий потери гостевых молекул ДМФА, начиная с «хорошего», «свежего» кристалла.

Сделанные замечания не снижают положительной оценки работы, никак не касаются новизны и достоверности полученных результатов.

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

Результаты могут быть использованы в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Международном Томографическом центре СО РАН, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 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 Бурлака Павла Владимировича «Металл-органические координационные полимеры на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана» соответствует паспорту специальности «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. 7. Процессы

комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

Диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор Бурлак Павел Владимирович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – 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

13 февраля 2023 г.

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

Я согласен на обработку моих персональных данных.