

Отзыв официального оппонента

о диссертационной работе Дубских Вадима Андреевича «Координационные полимеры с тиофенсодержащими лигандами: синтез и функциональные свойства», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Дубских Вадима Андреевича посвящена разработке методик синтеза новых координационных полимеров марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца с лигандами, содержащими тиофеновый фрагмент, исследованию их строения в кристалле, а также изучению функциональных свойств. Хорошо известно, что металлоорганические каркасы проявляют уникальные сорбционные свойства и могут быть использованы в качестве наполнителей для хранилищ газа, водородных элементов или применяться в качестве эффективных разделительных сред. Введение в состав координационных полимеров дополнительных атомов серы в тиофеновых фрагментах действительно может привести к проявлению ранее не изученных новых сорбционных эффектов и люминесцентных свойств. При этом важно отметить, что экспериментальная работа по исследованию металлоорганических каркасов сопряжена со сложностью роста монокристаллов больших размеров, подходящих для РСА. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна этой работы заключается в получении результатов систематического исследования строения 27 новых координационных полимеров марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца на основе тиофенсодержащих лигандов. Помимо подбора условий синтеза и анализа структурных данных изучены магнитные, люминесцентные и сорбционные свойства, выявлен необычный эффект для комплекса кобальта при адсорбции углекислого газа.

Теоретическая и практическая значимость.

Результаты диссертационного исследования В.А. Дубских вносят важнейший вклад в развитие химии координационных полимеров с тиофенсодержащими лигандами, так как расширяют теоретические представления о сорбционных процессах. Металлоорганические каркасы с сорбционными и функциональными свойствами представляют как фундаментальный, так и практический интерес: на их основе могут быть изготовлены сенсоры, сосуды для хранения и транспортировки газов. Недавние исследования указывают на высокую перспективность действительного применения металлоорганических

каркасов в водородной энергетике.

Объём и структура диссертации.

Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц, и 82 рисунка, список литературы включает 98 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, даёт информацию о степени разработанности этой темы, обозначает цель и задачи диссертационной работы, формулирует научную новизну, а также теоретическую, практическую значимость работы и выносимые на защиту положения, структурирует методологию и методы исследования, приводит информацию о своём личном вкладе в работу, степени достоверности и апробации результатов проведённого исследования, а также о структуре диссертации и источниках финансирования.

В **литературном обзоре** обобщен и систематизирован представительный набор данных по комплексам металлов с лигандами, содержащими тиофеновые фрагменты. Особое внимание в литературном обзоре уделено изучению методик синтеза и строению соединений в кристалле. Дано основание выбора ионов металлов, используемых в диссертационной работе. Литературный обзор завершается постановкой задачи исследования.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приводится вся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе, а также общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении синтетической части работы и общей технике эксперимента. Методики проведения всех экспериментов по синтезу координационных полимеров описаны достаточно подробно. Возможность их воспроизведения по этим методикам не вызывает сомнений. Все соединения надёжно охарактеризованы комплексом физических методов исследования (элементный анализ, монокристалльный РСА, рентгенофазовый анализ, ТГА).

В **главе результаты и их обсуждение** проанализированы и грамотно систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых исследований. Эта глава состоит из двух разделов, каждый из которых делится на несколько подразделов. Первый раздел посвящен обсуждению подходов к синтезу металлоорганических каркасов с тиофенсодержащими лигандами, изучению строения вещества в кристалле. Далее представлены результаты по изучению магнитных, люминесцентных, сорбционных свойств. Обсуждение результатов проведено на высоком научном уровне с привлечением данных всех необходимых

физических методов исследования.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы В.А. Дубских не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза координационных полимеров, изучению химических и физических свойств новых соединений с помощью современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания, комментарии и вопросы:

1. Во введении при описании достоинств тиюфеновых лигандов автор употребляет фразу «тиофеновый гетероцикл более насыщен электронами по сравнению с бензольным кольцом». Какими электронами более насыщено электронное кольцо тиюфенового лиганда? Если применять общепринятые критерии ароматичности, то молекула бензола более ароматична, чем молекула тиюфена.
2. В литературном обзоре при описании результатов по синтезу триазольных цинковых МОКП автор использует фразу «разумное прогнозирование топологий». Что именно подразумевается под разумным прогнозированием?
3. В литературном обзоре серьезно нарушена система ссылок на рисунки, что затрудняет восприятие изложенного автором материала. Так, например, путаница начинается с рисунка 19, далее отсутствуют ссылки в тексте на рисунки 21 и 22 (по всей видимости должны идти после упоминания о синтезе КП38 и КП39), отсутствуют ссылки на рисунки 23, 24, 25, 26, 29, 30, 31, 32, 33 и 34.
4. В литературном обзоре уделен один абзац выбору ионов металлов. В то время, как именно металл-комплексобразователь играет ключевую роль в функционализации и настройке физических свойств МОКП
5. В экспериментальной части для соединений 4, 5, 8, 16, 17, 18, 19 не приведены данные ИК-спектроскопии, элементного анализа, не указан выход продуктов реакции.
6. С какой целью при синтезе МОКП никеля автор использует ледяную уксусную кислоту?
7. Для большинства соединений, согласно таблице 1, сделан

термогравиметрический анализ. Результаты этого анализа не получили должного внимания в разделе «обсуждение результатов».

8. Сравнивали ли данные рентгенофазового анализа соединений 1 и 4, чтобы подтвердить отсутствие примеси 4 в 1?
9. Анализ содержания металлов в координационном полимере меди 13-ZnCu выполнен с помощью EDX, который по большей части анализирует состав поверхности вещества. Изучали ли авторы замещение ионов во всем объеме вещества количественно? Например, с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS?
10. На с. 69 диссертационной работы сказано: «На основании аналитических данных и того факта, что все кристаллы имели равномерный голубой цвет, при уточнении кристаллической структуры 13-ZnCu было зафиксировано половинное содержание атомов цинков и меди в каждой позиции.» - Равномерный голубой цвет кристаллов вряд ли можно назвать точной мерой замещения ионов цинка ионами меди.
11. В описании магнитных свойств Автор использует фразу «Данные, полученные для соединений 6 и 7, не выявили зависимости от магнитотермической предистории» - термин «магнитотермическая предистория» не является общепринятым. Поясните, пожалуйста, что имелось в виду.
12. Выводы, описанные в главе 3.2.2.2 о фазовом переходе КП кобальта при адсорбции возможно, преждевременные. Действительно, наличие выраженных ступеней на изотермах адсорбции указывает на динамический процесс, но согласно данным рентгеновской порошковой дифракции порошкограммы активированного комплекса и исходного соединения значительно отличаются. Вероятно, уже на стадии активации происходит изменение строения вещества, и влияние CO_2 здесь неочевидно.

Высказанные замечания не снижают качества диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация В.А. Дубских является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора в достаточной мере отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Южном федеральном университете, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Проведённое исследование соответствует формуле специальности 1.4.1. Неорганическая химия и её паспорту в пунктах 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы»

По материалам диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 10 статей в журналах «Журнал структурной химии» (3 статьи), «Координационная химия» (2 статьи), «Nanomaterials» (1 статья), «Molecules» (2 статьи), «Известия Академии наук» (1 статья), «Dalton Transactions» (1 статья), соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа Дубских Вадима Андреевича «Координационные полимеры с тиофенсодержащими лигандами: синтез и функциональные свойства» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 (в действующей редакции), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

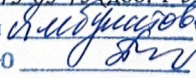
Официальный оппонент – старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», кандидат химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Ямбулатов Дмитрий Сергеевич

26.05.2025 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН.

Телефон: 8(495)775-65-75 (доб. 1-53); E-mail: yambulato@yandex.ru

Подпись руки 
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН

