

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Мустафиной Асии Рафаэлевны

на диссертационную работу Дубских Вадима Андреевича

«КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ:
СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА», представленную на соискание степени

кандидата химических наук по специальности

1.4.1. Неорганическая химия

Химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) является одной из самых динамически развивающихся областей современной науки. Координационные полимеры привлекают всё большее внимание исследователей в связи с перспективностью их применения в разделении, очистке и хранении газов, люминесценции и изменении люминесцентных свойств при включении гостевых молекул, гетерогенном катализе, проводящих материалах. Большинство пористых МОКП построены на основе ароматических углеводородных лигандов, что связано с их структурной жесткостью и синтетической доступностью. На этом фоне использование лигандов, имеющих в своей структуре тиафеновый гетероцикл, остается весьма ограниченным, несмотря на то, что такой фрагмент может придавать соответствующим координационным полимерам уникальные люминесцентные, магнитные, адсорбционные свойства. Именно поэтому тема кандидатского исследования является **актуальной**.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 128 страницах, содержит 82 рисунков и 10 таблиц. Работа состоит из списка сокращений, введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), результатов и выводов и списка литературы (98 ссылок).

Научная новизна работы. В ходе работы синтезированы и охарактеризованы рядом физико-химических методов 27 новых координационных полимеров на основе тиафенсодержащих лигандов. Установлены взаимосвязи между условиями синтеза МОКП, химическим составом и кристаллическим строением. Для соединений на основе Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} исследованы магнитные свойства. Для перманентно пористых соединений изучены адсорбционные свойства. Исследованы фотолюминесцентные свойства МОКП на основе Pb^{2+} и Cd^{2+} . Структурные особенности МОКП и их функциональные характеристики проанализированы в рамках корреляции «структура-свойство», что позволило автору выявить роль тиенотиафеновых и битиафеновых фрагментов в селективной адсорбции углеводородов и диоксида углерода и получить количественные характеристики селективной адсорбции на уровне лучших литературных примеров.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установление закономерностей синтеза МОКП на основе тиофенсодержащих лигандов имеет важный вклад в фундаментальные знания в области координационной и супрамолекулярной химии. Полученные результаты могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, осуществляющих исследования в области получения новых материалов с заданными свойствами. Перманентно пористые координационные полимеры, обладающие значительными адсорбционными характеристиками, являются перспективными в практических приложениях для очистки природного, сланцевого и попутного нефтяного газа, а также в разделении сложных смесей на ценные индивидуальные компоненты.

Выбор смешаннолигандного комплексообразования в качестве движущей силы формирования МОКП является вполне логичным, поскольку варьирование структуры второго лиганда позволяет получить дополнительный инструмент настройки супрамолекулярной структуры МОКП наряду с природой иона металла и структурой карбоксилатного лиганда. Очевидно, что формирование МОКП происходит на основе комплексных форм, доминирующих в растворах, поэтому при обсуждении структурных параметров МОКП, логичным является обращение автора к известным закономерностям комплексообразования в растворах. В частности, в рамках работы выявлено существенное влияние природы иона металла на формирование ВСБ определенной структуры. При этом, для близких по термодинамическим параметрам комплексообразования ионов металлов (ионов кобальта и марганца или ионов цинка и меди) формирование ВСБ одинаковой структуры приводит к образованию МОКП с одинаковыми структурными параметрами при условии использования одинаковых N-донорных лигандов. Варьирование структуры последних является мощным инструментом влияния на супрамолекулярную структуру. Показано, что даже введение метильных групп в молекулу 2, 2-дипиридила может изменить супрамолекулярную структуру.

Магнитные свойства МОКП соответствуют их структурным особенностям, выявляя АФМ для двухъядерных и трехъядерных ВСБ. Для МОКП, в узлах которых находятся одиночные ионы никеля, его взаимопроросшая структура способствует АФМ между ионами.

Однако, основное внимание автор справедливо уделяет адсорбционным свойствам МОКП, поскольку именно в этих свойствах в полной мере проявляется преимущество тиенотиофеновых и битиофеновых фрагментов, присутствие которых приводит к более эффективному взаимодействию с определенными молекулами газов, что в свою очередь обеспечивает селективность их адсорбции.

На хорошем уровне обсуждены и люминесцентные характеристики МОКП на основе кадмия и свинца. Логичным является отнесение низкоэнергетического сигнала в спектре люминесценции МОКП на основе ионов свинца к лигандам, непосредственно связанным с ионами свинца. Для высокопористых структур, содержащих мостики Cd7, авторы получили субстрат-зависимый люминесцентный отклик МОКП, обусловленный различными типами Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между молекулами гостей и битиофеновыми фрагментами в структуре МОКП. Результаты логично коррелируют с электронодонорными(акцепторными) характеристиками гостей, и могут стать основой для методик их определения.

Методология и методы диссертационного исследования. Данная работа выполнена в области синтетической химии координационных полимеров. Значительной частью работы является получение и оптимизация методик синтеза новых металл-органических координационных полимеров в виде монокристаллов для проведения рентгеноструктурного анализа, в том числе, с использованием синхротронного излучения. Для подтверждения фазового и химического состава использовался набор физико-химических методов. Для изучения оптических свойств проводилась запись спектров люминесценции кристаллических образцов. Для исследования магнитных свойств использовались данные, полученные современными методами измерения магнитной восприимчивости и магнитного момента. Текстуальные характеристики образцов изучались методом адсорбции азота и диоксида углерода. По данным однокомпонентных изотерм адсорбции газов и паров жидкостей рассчитывались изостерические теплоты адсорбции и факторы селективности. Квантово-химические расчеты для пористых каркасов проводились в рамках теории функционала плотности.

По материалам диссертации опубликованы в 10 статьях, из них 6 статьи в российских рецензируемых журналах, и 4 в рецензируемых международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, а также в тезисах 6 докладов на зарубежных и российских конференциях.

Применение современных аналитических и физико-химических методов для характеристики состава, строения и свойств полученных соединений, а также согласованность различных экспериментальных данных свидетельствует о высокой достоверности результатов исследований.

В изложении материала нет значимых недостатков, однако имеются некоторые замечания и вопросы по представленным результатам и их анализу.

- 1) В соответствие с поставленной целью, при выявлении закономерностей формирования МОКП для различных ионов металлов логично использовать

одинаковый набор лигандов. Однако, это не всегда так, и логично предположить, что причиной этого является так называемый отрицательный результат, обсуждение которого полностью игнорируется в данной работе. В этой связи, хотелось бы знать, какие признаки выделяемых продуктов однозначно свидетельствуют об отрицательном результате?

- 2) Автор не обосновывает выбор условий синтеза, хотя температурные условия существенно варьируются от 60 до 130 градусов Цельсия. Что является определяющим при выборе температурных условий?
- 3) На первый взгляд, выбор растворителей должен определяться растворимостью лигандов, но и для одних и тех же лигандов автор использует различные растворители для разных ионов металлов, с чем это связано?
- 4) Интересно, что некоторые кристаллиты, выращенные в ДМФА, активизируются в разных условиях. С чем связан выбор условий для активации кристаллитов?
- 5) Для МОКП на основе кадмия показана роль температурных условий в выращивании пористых структур. В чем причина данной закономерности? Есть ли аналогичные закономерности для других ионов металлов?
- 6) В литературном обзоре автор обсуждает ВСБ 1в ($M_4O(RCOO)_6$) типичный для таких ионов как кобальт и цинк. Кажется, что в синтетической смеси должен быть еще и процесс гидролиза для образования такого ВСБ, так ли это? Почему такой ВСБ не образуется в ваших системах?

Сделанные замечания не носят принципиального характера, не затрагивают сути выводов и положений, выносимых на защиту, и не умаляют высокого в целом качества проделанной работы на всех ее этапах. Автореферат и публикации по теме диссертации в полном объеме и достоверно отражают основное содержание работы.

Диссертационная работа **соответствует** направлениям 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» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

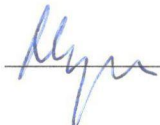
Диссертационная работа Дубских Вадима Андреевича «Координационные полимеры с тиофенсодержащими лигандами: синтез и функциональные свойства» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке 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.

Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент, главный научный сотрудник Лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «ФИЦ КазНЦ РАН». Почтовый адрес: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.,

e-mail: asiya@iopc.ru,

Тел.: +7 (843) 273-93-65

 Мустафина А.Р.

