

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
«Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии наук,
доктор физико-математических наук



М.В. Федин

«29» апреля 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Института «Международный томографический центр» СО РАН на диссертационную работу Дубских Вадима Андреевича **«КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА»**, представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертационная работа Дубских Вадима Андреевича посвящена синтезу и исследованию новых координационных полимеров на основе тиофенсодержащих лигандов, а также установлению взаимосвязей между условиями синтеза МОКП с химическим составом, кристаллическим строением и функциональными свойствами полученного материала. Введение мостиковых лигандов, содержащих тиофеновые фрагменты, представляет собой перспективное направление синтеза МОКП с целью оптимизации их функциональных характеристик. По сравнению с бензольным циклом, тиофеновый гетероцикл обладает повышенной электронной плотностью, что теоретически может оказывать значительное влияние на люминесцентные, электронные и магнитные свойства соответствующих МОКП. Однако систематические исследования в данной области до настоящего времени отсутствуют, что указывает на необходимость разработки синтеза новых МОКП с тиенотиофеновыми и битиофеновыми лигандами, а также установления взаимосвязей между условиями синтеза, структурой и функциональными свойствами.

Перед автором настоящей диссертационной работы были поставлены новые и достаточно непростые задачи по разработке и исследованию функциональных свойств МОКП на основе тиофенсодержащих лигандов, а также по выявлению взаимосвязи между структурой и сорбционными, магнитными, люминесцентными свойствами полученных пористых материалов, позволяющих расширить структурное разнообразие и обогатить возможности направленного дизайна функциональных МОКП. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

В результате выполнения обширной серии последовательных экспериментов В.А. Дубских синтезированы и охарактеризованы рядом физико-химических методов 27 новых координационных полимеров на основе тиофенсодержащих лигандов. Установлены взаимосвязи между условиями синтеза МОКП, химическим составом и кристаллическим

строением. Впервые показана зависимость магнитных свойств от структурных особенностей для координационных полимеров на основе Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Впервые изучены адсорбционные свойства МОКП $[Co_3(btdc)_3(2,2'-bpy)_2]$ и $[Mn_3(btdc)_3(2,2'-bpy)_2]$, в результате чего были выявлены значительные показатели селективности для газовых смесей CO_2/N_2 , CO_2/CO и CO_2/O_2 . Изучены газоадсорбционные свойства пористого МОКП $[Zn_2(ttdc)_2(4,4'-bpy)]$, что позволило выявить селективность данного МОКП по отношению к углекислому газу и этану, а также с помощью теоретических расчетов выявить определяющую роль серосодержащих фрагментов в обеспечении селективности сорбции. Впервые продемонстрированы высокие значения удельной площади поверхности и объема пор для МОКП $[Cu_2(ttdc)_2(dabco)]$, а также осуществлено постсинтетическое замещение катионов $Zn(II)$ в соединении $[Zn_2(ttdc)_2(dabco)]$ на ионы $Cu(II)$. Изучены фотолюминесцентные свойства МОКП на основе Pb^{2+} и Cd^{2+} . Для МОКП на основе ионов кадмия(II) продемонстрирован селективный люминесцентный отклик на пиридин с увеличением квантового выхода. Всё это определяет **научную новизну** диссертационной работы В.А. Дубских.

Теоретическая и практическая значимость.

На основе результатов комплексного изучения условий и закономерностей синтеза металл-органических координационных полимеров, включающих в свой состав тиофенсодержащие лиганды, были получены перманентно пористые материалы. В результате систематического исследования сорбционных свойств полученных МОКП была выявлена высокая селективность по отношению к углекислому газу. Обнаруженные свойства показывают перспективность использования МОКП с тиофенсодержащими лигандами для очистки природного, сланцевого и попутного нефтяного газа, что является актуальным для дальнейшего промышленного применения разработанных пористых материалов.

Объём и структура диссертации.

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

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, приводит информацию о степени разработанности темы исследования, формулирует цели и ставит конкретные задачи работы, обозначает научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, описывает методологию и методы исследования, выдвигает выносимые на защиту положения.

В **литературном обзоре** в сжатой форме приведены сведения о металл-органических координационных полимерах и наиболее часто встречающихся вторичных строительных блоках в структуре МОКП. Подробно обсуждены строение, свойства и основные области применения МОКП на основе 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты, тиено[3,2-b]тиофен-2,5-дикарбоновой кислоты и их производных. Приведены основные методики синтеза, использованные ранее с данными линкерами. Проанализированы литературные данные по применению МОКП на основе данных тиофенсодержащих лигандов для адсорбции газов, органических молекул и ионов металлов. Проиллюстрированы люминесцентные свойства МОКП на основе 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты в зависимости от состава МОКП, а также от присутствия органических молекул и ионов металлов различной природы.

В **экспериментальной части** диссертации приведены структурные формулы использованных тиофенсодержащих линкеров, а также хелатных и мостиковых N-донорных

лигандов. Приведены методики синтеза образцов МОКП с тиено[3,2-*b*]тиофен-2,5-дикарбоновой кислоты и 2,2'-бифтиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты и серией ионов металлов, а также методики активации полученных образцов. Описаны использованные физико-химические методы анализа, а также ключевые аспекты квантово-химических расчетов, выполненных в работе. Детально описаны условия монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Представлены описания экспериментов по жидкофазному разделению углеводородов с помощью МОКП, а также по заполнению образцов МОКП молекулами гостя для записи спектров фотолюминесценции. В данной части диссертационной работы также приводится необходимая информация о научном оборудовании, использованном в работе.

В разделе **«Синтез и строение металл-органических координационных полимеров»** представлено описание способов синтеза и детально проанализированы структуры 27 новых МОКП с тиофенсодержащими линкерами; данные монокристалльного рентгеноструктурного анализа для полученных соединений позволили установить корреляции между условиями синтеза, составом МОКП и формированием определенных структурных мотивов. В частности, продемонстрировано, что вторичными строительными блоками в большей части полученных МОКП являются биядерные $\{M_2(RCOO)_4\}$ и трехъядерные $\{M_3(RCOO)_6\}$ карбоксилатные комплексы; при этом введение вспомогательных N-донорных лигандов оказывает влияние на состав этих блоков, а также на строение и размерность координационных полимеров.

В разделе **«Функциональные свойства полученных соединений»** изучены магнитные, адсорбционные и люминисцентные свойства для серии новых координационных полимеров с тиофенсодержащими линкерами.

В подразделе **«Магнитные свойства»** детально охарактеризованы магнитные свойства полученных соединений. Показано, что магнитная восприимчивость возрастает с понижением температуры для МОКП на основе ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Для соединений с $\{Mn_2(btdc)_2\}$, $\{Mn_3(btdc)_3\}$ и $\{Co_3(btdc)_3\}$ обнаружены антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами металлов внутри строительных блоков, а использование короткого мостикового лиганда (пиразина) в $[Co_3(btdc)_3(pz)(dmf)_2]$ приводит к появлению антиферромагнитных взаимодействий между строительными блоками.

В подразделе **«Адсорбционные свойства»** представлены результаты исследования адсорбционных свойств серии МОКП с большим доступным свободным объемом. В частности, было определено, что $[Mn_3(btdc)_3(2,2'-bpy)_2]$ демонстрирует высокую селективность адсорбции для бинарных газовых смесей CO_2/N_2 , CO_2/CO и C_2H_6/CH_4 , тогда как дважды взаимопроросший каркас $[Zn_2(ttdc)_2(4,4'-bpy)]$ демонстрирует селективную адсорбцию этана в бинарной смеси C_2H_6/CH_4 и углекислого газа в смеси CO_2/N_2 . Обнаружено, что МОКП $[Cu_2(ttdc)_2(dabco)]$ обладает значительным объемом пор и площадью поверхности, равной $1870 \text{ м}^2/\text{г}$, а также демонстрирует высокую адсорбционную емкость по отношению к C_2 -углеводородам. Выполнены квантовохимические расчеты, которые позволили подтвердить ключевую роль тиенотиофенового фрагмента в адсорбции C_2H_6 и CO_2 за счет межмолекулярных контактов $S \cdots H$ и $C-O \cdots S$ соответственно.

В подразделе **«Люминесцентные свойства»** изучены люминесцентные свойства для координационных полимеров на основе ионов тяжелых металлов Cd^{2+} и Pb^{2+} , обладающих заполненными электронными оболочками. На основании полученных результатов было продемонстрировано, что фотолюминесцентные свойства координационных полимеров на основе Pb^{2+} и Cd^{2+} обусловлены внутрилигандными переходами. Обнаружено, что

координационные полимеры на основе фрагментов $\{Cd_7\}$ демонстрируют селективный люминесцентный отклик на пиридин.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы В.А. Дубских не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к планированию и постановке экспериментов, а применение современных физико-химических методов обеспечивает достаточную точность и надежность в анализе состава, строения и свойств полученных соединений. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме, а также согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы дополнительно обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **замечания и комментарии**:

1. В тексте работы на страницах 52 и 53 описан синтез МОКП на основе Mn^{2+} и тиофенсодержащих линкеров, в котором указан перхлорат марганца в качестве источника ионов марганца; однако данное соединение марганца не является наиболее доступным среди других солей марганца. В связи с этим вызывает вопрос причина выбора данного соединения марганца вместо более доступного хлорида, нитрата или ацетата марганца(II).
2. На странице 68 описан перспективный метод получения смешанометаллических МОКП посредством постсинтетического обмена ионов металлов. В частности, образец МОКП $[Zn_2(ttdc)_2(dabco)]$ был пропитан раствором нитрат меди, а полученные образцы были охарактеризованы методом РФА и энергодисперсионной спектроскопии. На основании данных, полученных методом энергодисперсионной спектроскопии, был сделан вывод о замещении ионов цинка ионами меди. Целесообразно уточнить, как именно было определено, что ионы меди заместили ионы цинка в структуре МОКП, а не расположились в каналах пористой системы в качестве адсорбированных ионов, что, вероятно, могло бы привести к уменьшению удельной площади поверхности образца.
3. В подразделе 3.2.2 приведены значения теплоты адсорбции $Q_{st}(0)$, однако не обнаружено подробного описания способа расчета данного параметра. Хотелось бы уточнить, как именно были определены значения теплоты адсорбции и точность представленных значений. Также хотелось бы уточнить несколько частных моментов, связанных с данным параметром:
 - a. В Таблице 2 на странице 91 представлены данные о количестве газа, адсорбированного МОКП $[Co_3(btdc)_3(2,2'-bpy)_2]$, и значения $Q_{st}(0)$. Что является движущей силой адсорбции метана на данный МОКП, если количество адсорбированного монооксида углерода примерно в 3.3 раза меньше чем метана, а теплота адсорбции для данных газов различается лишь на 14% в соответствии с данными, представленными в Таблице 2?
 - b. В Таблице 5 на странице 98 представлены данные о количестве газа, адсорбированного МОКП $[Mn_3(btdc)_3(2,2'-bpy)_2]$, и значения $Q_{st}(0)$. Что является движущей силой адсорбции ацетилен на данный МОКП, если количество адсорбированного ацетилена больше количества адсорбированного этана, а теплота адсорбции для ацетилена меньше чем для этана, в соответствии с

данными представленными в Таблице 5?

4. В таблицах 3, 6, 8, 10 на страницах 93, 99, 103, 107 определены значения коэффициентов селективности адсорбции компонента из бинарной смеси, рассчитанной с использованием методов IAST, а также с использованием иных подходов, которые позволяют получить значения K_{H_2}/K_{H_1} и V_2/V_1 . Это приводит к достаточно большому разбросу предлагаемых к рассмотрению значений селективности, что, например, указано на странице 92: “коэффициенты селективности адсорбции для смеси CO_2/CO ($7.9 \div 20.8$ при 273 К, $7.2 \div 15.1$ при 298 К)”. Следует уточнить, как именно были определены значения K_{H_2}/K_{H_1} и V_2/V_1 , а также предоставить расшифровку обозначений K_{H_2} , K_{H_1} , V_2 , V_1 . Также было бы полезным уточнить, какой из методов является наиболее точным для оценки селективности адсорбционного разделения бинарных смесей и отметить ограничения в применении описанных подходов.

Высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления от прочтения 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 полностью отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте «Международный томографический центр» СО РАН, Институте Катализа СО РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Южном федеральном университете, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Проведённое исследование соответствует пункту 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.

По материалам диссертации опубликовано 10 статей, из них 4 статьи в рецензируемых международных журналах и 6 статей в российских рецензируемых журналах, соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы представлены на 6 российских и зарубежных 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.

Отзыв на диссертационную работу В.А Дубских был заслушан и утвержден на заседании ученого совета МТЦ СО РАН (протокол № 5 от 29.04.2025 г.).

Отзыв подготовил:

Старший научный сотрудник Лаборатории ЭПР спектроскопии МТЦ СО РАН, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Порываев Артем Сергеевич *А.Тор*

630090, Новосибирск, улица Институтская 3а, МТЦ СО РАН
+7(383)330-75-47; poryvaev@tomo.nsc.ru
интернет сайт: <https://www.tomo.nsc.ru/>

Подпись Порываева А.С. заверяю
Ученый секретарь Института
«Международный томографический центр»
Сибирского отделения РАН
доктор химических наук



Романенко Г.В.