

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Демакова Павла Андреевича

«МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С АЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ МОСТИКАМИ: СТРОЕНИЕ, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.01 – неорганическая химия

Получение и исследование металл-органических координационных полимеров (МОКП) является одной из наиболее развивающихся и перспективных областей на стыке неорганической химии, науки о материалах и физической химии. Благодаря возможности варьирования состава, кристаллической структуры и текстурных характеристик каркасов МОКП открываются неограниченные возможности для настройки их оптических, сорбционных, магнитных, электрических и сенсорных свойств.

Актуальность исследования. В настоящее время в литературе представлено существенное число публикаций, посвященных синтезу и исследованию МОКП на основе ароматических и N-донорных лигандов, в то время как полимеры на основе алифатических и алициклических мостиков изучены в существенно меньшей степени. Тем не менее, МОКП на основе данных лигандов представляют значительный интерес, как с фундаментальной (в частности, благодаря развитию методологии целенаправленного дизайна новых функциональных МОКП), так и с прикладной точки зрения, поскольку алифатические и конформационно-лабильные мостики придают структуре ряд уникальных свойств: оптическая прозрачность в УФ диапазоне, структурная перестройка, изменение характеристик при воздействии внешних стимулов. В связи со всем вышеперечисленным, работа, посвященная синтезу и исследованию новых металл-органических координационных полимеров с алициклическими мостиками, безусловно, является **актуальным и перспективным** направлением в неорганической химии и материаловедении.

Научная новизна полученных соискателем результатов заключается в синтезе, характеристике с использованием современного комплекса физико-химических методов и исследовании функциональных свойств серии, состоящей из 41 нового металл-органического координационного полимера. В частности, в работе разработаны и оптимизированы методы синтеза МОКП на основе катионов Zn(II), Co(II), Mn(II) и лантаноидов(III). Установлены закономерности влияния условий реакционной среды – pH, природы и состава растворителя, температурного эффекта, что позволило впервые получить ряд МОКП с уникальными свойствами. Полученные МОКП охарактеризованы доступными физико-химическими методами, включая рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ,

элементный анализ, ИК, оптическую спектроскопию и масс-спектрометрию, и, в отдельных случаях, термический анализ. Среди полученных соединений выявлены наиболее перспективные и проявляющие полезные функциональные свойства: для цинк-содержащих МОКП с лигандами на основе циклогександикарбоксилата и диазабициклооктандиоксида продемонстрировано минимальное поглощение света в УФ диапазоне (до 270 нм); для соединений на основе лантаноидов выявлена яркая люминесценция с высокими для данного класса соединений квантовыми выходами; для $[Zn_2(chdc)_2(dabco)]$ показан эффект дыхания металл-органического координационного каркаса, исследованы процессы абсорбции и гостевого обмена.

Теоретическая и практическая значимость диссертации заключается в развитии новых направлений синтеза и исследования МОКП с «гибкими» мостиками и разработке инструментария для управления их функциональными свойствами. В перспективе, полученные результаты могут послужить основой для целенаправленного молекулярного дизайна новых функциональных материалов для оптоэлектроники, сенсорики и спинтроники.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа изложена в классическом стиле на 176 страницах и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, заключения, списка литературы, включающего 159 наименований, и приложения.

Во **введении** четко сформулированы актуальность исследования, его научная новизна, степень разработанности темы, цель и задачи работы. В данном разделе изложены также теоретическая и практическая значимость исследования, краткая методология, положения, выносимые на защиту, апробация работы и указан личный вклад автора.

Литературный обзор в основном посвящен функциональным свойствам МОКП их строению и методам исследования. В первой части обзора подробно описана классификация процессов дыхания МОКП и его механизмы. Детально изложены структурные перегруппировки, лежащие в основе процессов дыхания. Во второй части литературного обзора хорошо описываются современные методы исследования каркасов, включая рентгеновские исследования, EXAFS-спектроскопию, сорбционные измерения, термический анализ, ЯМР в твердом теле и ЭПР спектроскопию; что дает читателю представление о доступных методиках исследования МОКП. Заключительная часть литературного обзора посвящена строению МОКП на основе алициклических мостиков и их функциональным характеристикам. Таким образом, литературный обзор дает достаточно обширное представление о строении и свойствах МОКП, однако, в качестве **замечания** к литературному обзору можно выделить отсутствие описания методов и подходов к синтезу

МОКП, что позволило бы читателю более полно вникнуть в современное состояние исследований по данной теме. Тем не менее, следует отметить, что литературные данные о получении многих МОКП обсуждаются в разделе с результатами, где проводится непосредственное сравнение с экспериментальными данными, полученными диссертантом.

Вторая глава диссертационной работы содержит подробное описание синтетических методик и первичные данные характеристики соединений. Представленные результаты в полной мере отражают объем проделанной работы, хорошо структурированы и систематизированы. В начале данной главы также приведена информация об использованных физико-химических методах анализа и оборудовании. На мой взгляд, автору можно было бы немного подробнее изложить измерительные методики и приготовление образцов. В частности, не совсем ясно, что представляли из себя образцы для измерения люминесценции в твердом теле, были ли это монокристаллы или поликристаллические порошки, и каковы характерные размеры частиц/образца.

Третья глава диссертации является самой объемной и содержит два раздела, посвященных синтезу МОКП и исследованию их функциональных свойств. В начале первого раздела приводятся сводные данные о полученных соединениях и методах их характеристики. Далее подробно описываются используемые подходы к синтезу исследуемых соединений, их структурные особенности и оптимизация реакционных условий. Следует отметить, что диссертантом был проделан большой объем экспериментальной работы, получена достаточно обширная библиотека новых МОКП, выявлены их структурные особенности и их корреляция с условиями и методом получения. Для многих соединений детально обсуждаются условия получения, эффект растворителя, темплатный эффект, влияние кислотности среды, кроме того, проводятся аналогии с имеющимися литературными данными и их сравнительный анализ. Второй раздел посвящен исследованию функциональных свойств полученных соединений. В частности, диссертантом с соавторами изучены магнитные свойства, в том числе при низкой температуре, МОКП на основе катионов кобальта(II) и марганца(II), установлены значения эффективного магнитного момента, но не обнаружено каких-либо фазовых переходов. Предполагается, что вклад лиганда с алициклическим остовом опосредованный и заключается в структурообразующей роли за счет способности образовывать упаковки с гидрофобными взаимодействиями. В следующем разделе исследованы спектры диффузного отражения (ДО) для каркасов на основе цинка, показана оптическая прозрачность в УФ диапазоне, что перспективно для использования МОКП на основе алициклических лигандов в качестве прозрачных матриц. С помощью метода интегрирующей сферы исследована фотолюминесценция полученных соединений на основе катионов лантаноидов, показана

эффективная люминесценция с высокими квантовыми выходами, предложен механизм влияния фенантролинового лиганда, заключающийся в переносе излучения на катионы металлов (эффект «антенны»). Для гетерометаллических образцов установлена зависимость относительного вклада катионов в излучаемый свет. В качестве применения и возможности использования данного эффекта получен достаточно интересный и красивый результат – синтезирован и исследован люминофор на основе гетерометаллического МОКП с белым светом излучения и цветовой температурой 6126 К, что несомненно имеет практическую значимость. Последняя часть посвящена исследованию процессов дыхания и сорбции каркаса $[Zn_2(chdc)_2(dabco)]$. Для данного соединения обнаружены структурные переходы за счет изменения конформации мостиковых лигандов. Установлены высокие значения количества адсорбированного бензола в порах данного МОКП. Кроме того, показано, что в процессах адсорбции низкомолекулярных газов (N_2 , CO , CH_4) данное соединение проявляет свойства структурно-жесткого пористого сорбента, также с высокими значениями площади поверхности и удельного объема пор.

Выводы диссертации основываются на полученных результатах, **достоверность которых сомнений не вызывает.**

Диссертация производит общее положительное впечатление: текст диссертации написан простым и понятным языком, содержит незначительное количество опечаток, а литературный обзор и сравнительное обсуждение результатов хорошо отражают достижения современной науки в исследуемой области, а также четко обозначает место и значимость проведенных исследований.

Помимо отмеченных выше замечаний к литературному обзору и уточнению формы образцов для оптических измерений, можно выделить следующее:

- 1) Поскольку мольное соотношение катионов в гетерометаллических образцах было определено с помощью ИСП-МС анализа, не совсем ясно, можно ли утверждать, что полученные гетерометаллические образцы являются индивидуальными соединениями, а не смесью (изоструктурных) фаз различного состава (либо комбинацией первого и второго).
- 2) В дополнение к предыдущему замечанию, возникает вопрос, о воспроизводимости результатов оптических измерений: сколько образцов всего было измерено, и есть ли разброс значений квантового выхода и положений спектральных полос фотолюминесценции?
- 3) В работе исследованы спектры ДО МОКП на основе цинка, однако данные измерения, по всей видимости, не проводились для светоизлучающих образцов на

основе лантаноидов. Возможно эти данные помогли бы более детально разобраться в люминесцентных свойствах исследуемых соединений.

- 4) Низкий квантовый выход соединения 13γ (по сравнению с практически изоструктурным 12γ) объясняется автором разупорядоченностью фенантролинового лиганда, приводящей к безызлучательной релаксации возбужденного состояния. На мой взгляд, было бы уместно показать это с помощью низкотемпературных и/или время-разрешенных измерений. Также, данные время-разрешенной фотолюминесценции были бы полезны и для гетерометаллических образцов, что, возможно, позволило бы разделить разные спектральные компоненты и более детально разобраться в механизмах и «переключениях» цвета фотолюминесценции.
- 5) На рисунке 62в приведены спектры люминесценции при различной длине волны возбуждения, нормированные на квантовый выход. Однако для выявления тенденции и демонстрации увеличения вклада синих компонент при увеличении длины волны, более показательным было бы привести спектры, нормированные на максимум.
- 6) На стр. 127 автор приводит рассуждения о наилучшей кристалличности МОКП 8Δ -ацетон и низкой кристалличности $8_{\text{акт}}$, однако не совсем понятно, на основании каких данных делаются такие выводы.

Указанные замечания не снижают качества и значимости работы, во многом носят дискуссионный характер и могут послужить, скорее, направлением для дальнейших исследований соискателя и соавторов.

Публикации. Результаты диссертации представлены в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в список изданий, рекомендованных ВАК, при этом 2 статьи в престижных международных журналах и 4 статьи в российских журналах. Кроме того, автором опубликованы 6 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

В заключение хотелось бы отметить высокое качество не только экспериментальной работы, но и подготовки диссертации. Работа Демакова Павла Андреевича на тему «Металл-органические координационные полимеры с алициклическими мостиками: строение, синтез и свойства» представлена в виде завершенной научно-квалификационной работы, изложена хорошим литературным языком и снабжена понятными схемами, рисунками и таблицами. **Выводы** к работе соответствуют поставленной цели и решаемым задачам, подкреплены детальным описанием выполненных синтетических и физико-химических экспериментов, **достоверность которых сомнений не вызывает.** Автореферат диссертации достаточно полно отражает содержание исследования. Таким образом, в научно-квалификационной

работе Демакова Павла Андреевича решается задача разработки подходов к синтезу и целенаправленному дизайну функциональных материалов, что безусловно имеет важное значение для развития неорганической химии и современной науки о материалах. Представленная работа по новизне, научной и практической значимости, объему и полученным результатам **соответствует** требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., а ее автор, Демаков Павел Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент

Кандидат химических наук,

Заведующий лабораторией органической электроники

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9

Тел. +7(383)3307387

e-mail: kazancev@nioch.nsc.ru

31.08.2021

Казанцев Максим Сергеевич

Подпись Казанцева М.С. заверяю
Ученый секретарь НИОХ СО РАН, к.х.н.



Бредихин Р.А.

« 31 » августа 2021 г.