

ОТЗЫВ

официального оппонента Федина Владимира Петровича на диссертацию (в виде научного доклада) Александрова Евгения Викторовича на тему: «ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРИНЦИПЫ ДИЗАЙНА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 - Физическая химия

Установление корреляций «состав-структура-свойства» остается одной из главных задач в химии и науках о материалах. Сравнительно недавно были открыты два класса соединений - металл-органические координационные полимеры (МОКП; metal-organic framework, MOF) и водородно-связанные органические каркасы (ВОК; hydrogen-bonded organic framework, HOF). Изучение их считается одной из «горячих» точек развития современной химии и наук о материалах. Анализ литературы показывает, что интерес к таким соединениям определяется, прежде всего, перспективами их широкого практического применения для разработки нового поколения функциональных материалов с уникальными/улучшенными характеристиками. Изучение таких соединений ведется в сотнях лабораторий во всем мире, что позволило получить большое число соединений, строение которых установлено прямыми структурными методами. Большой массив структурных данных (прежде всего для МОКП) открывает уникальные возможности для разработки методик дизайна таких материалов с кристаллической/периодической структурой. Диссертационное исследование является современным и актуальным поскольку оно направлено на выявление закономерностей формирования периодических супрамолекулярных структур, установление корреляций «состав-структура-свойства», прогнозирование и синтез новых материалов с улучшенными

характеристиками на примере двух классов передовых кристаллических материалов - МОКП и ВОК.

Целью исследования является установление топологических закономерностей формирования сеток МОКП и ВОК, установление взаимосвязей между их химическим составом, структурой и свойствами, а также разработка принципов дизайна материалов с практически значимыми свойствами. Здесь необходимо подчеркнуть, что Самарская научная школа занимает свое самостоятельное, важное и общепризнанное место в исследовании координационных полимеров, прежде всего благодаря развитию топологических методов, направленных на предсказание новых структур и, самое важное, их функциональных свойств. Наиболее широко используемым инструментом кристаллохимического анализа является разрабатываемые под руководством научного консультанта диссертанта профессора В.А. Блатова базы данных по структурным особенностям и свойствам кристаллических материалов. Можно уверенно утверждать, что диссертант внес важный вклад в разработку и развитие общих подходов к исследованию топологических свойств координационных полимеров и водородно-связанных органических каркасов, основанный на расчете и анализе широкого набора топологических дескрипторов кристаллической структуры. Анализ большого числа структур позволил установить наиболее предпочтительные топологические типы каркасных, слоистых и цепочечных МОКП. ВОК стали изучаться позднее, чем МОКП, поэтому число структурно охарактеризованных ВОК существенно меньше. Тем не менее, и в этой части диссертантом выявлены топологические особенности формирования новых ВОК, описанных в совместных статьях с рядом зарубежных групп. Отметим, что обсуждаемые в диссертации соединения часто имеют исключительно сложные структуры. В этой части исследования обнаружена изомерия переплетения, рекордно высокая волнистость и высокая сложность переплетения. Разработан метод определения и топологической классификации переплетений в кристаллических структурах. Важным

является разработка автоматизированного метода распознавания топологического сходства и структурной изомерии координационных полимеров на основе набора топологических дескрипторов. Созданные базы данных, содержащие информацию о геометрических и топологических свойствах большого числа координационных центров металлов и лигандов, были успешно использованы для дизайна важнейших классов координационных полимеров, в частности, цианометаллатов и каркасов, содержащих октаэдрические оксокластеры циркония(IV). Последние особенно важны для практических применений, т.к. обладают высокой гидролитической и термической стабильностью. Выявленные закономерности позволили осуществить дизайн новых цирконий содержащих каркасов. Действительно, такие каркасы на основе ряда тетракарбоксилатных лигандов были успешно получены (сотрудничество с группой проф. Джинг Ли), они имеют различные размеры пор и были использованы для эффективного разделения изомерных гексанов. Большая серия новых гетеролигандные МОКП на основе поликарбоксилатных и полимидазолатных лигандов была получена в сотрудничестве группой проф. Хуадонга Гуо. Топологический анализ позволил выявить закономерности комплексообразования этих лигандов, определить редкие топологии. Под руководством диссертанта выполнен дизайн и успешно осуществлен синтез новых МОКП, например, на основе 4,5,6-тригидроксиизофталатных лигандов, 1-гидроксиимидазол-3-оксида и его производных. Все полученные диссертантом новые соединения надежно охарактеризованы современными физико-химическими методами, их строение надежно установлено.

Особый интерес в диссертации вызывают разделы, посвященные нахождению корреляций топологических свойств МОКП и ВОК с их физическими, химическими и физико-химическими свойствами. В этой части диссертации на многочисленных примерах убедительно показано, что топологический тип и геометрия базовой сетки МОКП и ВОК определяют их функциональные свойства, такие как способность к селективной сорбции,

проводимость, фотофизические и каталитические свойства. Кроме упомянутого выше примера селективного разделения изомерных гексанов, отметим доказательства определяющего вклада топологии сшивания и водородных связей в способности каркасов семейства HCOF сорбировать йод.

Практическая значимость диссертации определяется тем, что в ней разработан широко используемый общий подход к исследованию топологических свойств координационных полимеров и водородно-связанных органических каркасов, позволяющий в том числе идентифицировать уникальные структуры и структурные изомеры. Реализован алгоритм предсказания новых кристаллических структур и, самое важное, их функциональных свойств. Рассмотренные в диссертации соединения изучаются как перспективные материалы для хранения газов, разделения сложных промышленно важных смесей, люминесцентные материалы, сенсоры, материалы с протонной проводимостью, катализаторы.

Результаты и выводы данной работы логичны и полностью обоснованы.

При прочтении диссертации у оппонента возникли следующие замечания и пожелания:

- 1) Во время защиты диссертации в качестве дискуссии полезно будет критически сравнить развиваемые в диссертации подходы и методы с другими подходами и методами по установлению закономерностей формирования и разработке принципов дизайна периодических кристаллических структур с практически значимыми свойствами.
- 2) На стр. 15 автор пишет «В практическом плане выявленные закономерности позволяют осуществлять дизайн новых материалов и сформулировать рекомендации для их синтеза». Здесь не понятно, какого рода рекомендации относятся к синтезу. На одном-двух примерах полезно рассмотреть конкретные рекомендации, которые были использованы для синтеза новых соединений.

- 3) В Таблице 2, в столбике Свойства, непонятно, что означают данные, представленные для каркасов с люминесцентными свойствами.
- 4) Неудачное выражение на стр. 41: «Вода не смогла диспергировать ни одно из пяти соединений».
- 5) Стр. 44. Гашение люминесценции кадмиевого каркаса объяснено доступностью каналов в МОКП для адсорбции нитроароматических соединений. Это экспериментально установленный факт или предположение? Можно ли получить кристаллы типа нитроароматический гость@МОКП?

Вышеизложенные замечания и пожелания не носят принципиального характера, не влияют на значимость диссертационной работы и носят рекомендательный характер.

Высокий уровень исследования подтвержден списком публикаций по теме диссертационной работы. Результаты выполненного исследования полно представлены в 32 статьях, опубликованных в период с 2012 по 2022 год в журналах первого (21 публикация) и второго квартиля (11 публикаций). Особенно необходимо отметить фундаментальные обзоры в журнале Успехи химии и в Chemical Reviews, а также оригинальные статьи, опубликованные в таких высокорейтинговых журналах общего интереса как Angew. Chem. Int. Ed., J. Am. Chem. Soc., Nature Comm., Chem. Comm. и другие. Статьи, опубликованные Е.В. Александровым, активно цитируются. По данным Scopus среднее цитирование на одну статью больше 35. Это высокий показатель. Отметим, что результаты исследования многократно доложены в виде устных докладов и всесторонне обсуждены на профильных международных и всероссийских конференциях высокого уровня.

Выполненное исследование полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4 - Физическая химия по пункту 10. Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой

механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства.

Полученные в диссертации научные результаты и разработанные подходы могут быть использованы в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Москва), Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (Санкт-Петербург), Южном федеральном университете (Ростов-на-Дону), Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва) и в других организациях, где проводятся исследования в области МОКП, ВОК, ковалентно-связанных органических каркасов и других подобных соединений.

На основании проведенного анализа можно уверенно констатировать, что диссертационная работа Е.В. Александрова на тему «Топологические закономерности формирования и принципы дизайна координационных полимеров и водородно-связанных органических кристаллов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой создано новое научное направление – топологический анализ и дизайн периодических супрамолекулярных структур.

Диссертационная работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор - Александров Евгений Викторович – заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия.

Официальный оппонент:
Федин Владимир Петрович

Доктор химических наук по специальности 02.00.01 (1.4.1) – неорганическая химия

Заведующий отделом химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений

Профессор по специальности 02.00.01 (1.4.1) – неорганическая химия

Член-корреспондент РАН

Электронный адрес: cluster@niic.nsc.ru

Телефон: +7-9139350320

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН» (ИНХ СО РАН)

Адрес: 630090, Новосибирск, проспект Лаврентьева, д. 3

Телефон: 8 383 3309490

Электронный адрес: niic@niic.nsc.ru

Web-site: www.niic.nsc.ru

Дата: 26 июля 2022 г.



Подпись Федин В.П.
заверяю [Signature]
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
26" 07 2022 г.