

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию в виде научного доклада

Александрова Евгения Викторовича

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРИНЦИПЫ ДИЗАЙНА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

на соискание ученой степени доктора химических наук

по специальности 1.4.4 - Физическая химия

Диссертационная работа Александрова Евгения Викторовича посвящена разработке и апробации универсального подхода к исследованию и моделированию кристаллических структур координационных полимеров и водородно-связанных органических каркасных соединений, в основе которого лежат методы топологического анализа химической структуры с использованием широкого набора ее топологических дескрипторов. Актуальность работы, в первую очередь, определяется тем, что указанные классы химических веществ в настоящее время исследуются тысячами научных групп во всем мире, что обусловлено чрезвычайным разнообразием атомных структур этих соединений, возможностью контроля структурообразования и их полифункциональностью. Эти особенности делают координационные полимеры и водородно-связанные органические каркасы исключительно перспективными объектами как с теоретической точки зрения, при их использовании для поиска структурных закономерностей и развития методов химического дизайна, так и для практических целей, как материалов будущего, обладающих различными комбинациями полезных свойств. Особый интерес представляет собой подкласс координационных полимеров, так называемые металл-органические каркасы, которые обладают высокой пористостью, что в сочетании с исключительной вариабельностью их состава и структуры делает их перспективными полифункциональными материалами. Несмотря на огромное количество исследований последних 20 лет в этой области, остаются нерешенными проблемы создания методов унифицированного анализа накопленного экспериментального материала, поиска закономерностей вида «состав–структура–свойство» и направленного дизайна структур заданного типа, обладающих требуемыми свойствами. Рецензируемая

диссертационная работа посвящена решению именно этих проблем. Автор поставил весьма амбициозную задачу – проанализировать все известные данные по кристаллическому строению указанных веществ.

Необходимо сразу отметить, что диссертант в этой области достиг существенного прогресса. В первую очередь впечатляет количество исследованных структур – почти 100 тысяч. Эти структуры детально проклассифицированы по ряду топологических свойств, в том числе периодичности координационных группировок, и выявлены наиболее типичные способы их организации (топологические типы). Таким образом, впервые вся накопленная кристаллографическая информация по координационным полимерам упорядочена в виде единой классификационной схемы, установлены структурные группировки и способ их соединения, что формирует прочный базис для последующего дизайна новых веществ этого класса. Эта информация включена в Интернет-сервисы и электронные базы данных и, таким образом, доступна для многочисленных научных групп и исследователей, работающих в данной области.

С теоретической точки зрения очень интересна предложенная характеристика новых топологических типов изомерии координационных полимеров – это вклад в основы химии координационных соединений. Особенно необычна изомерия переплетения – до сих пор никто так детально и строго не рассматривал различия в строении координационных соединений с этой точки зрения. С целью распознавания и классификации такой изомерии диссертант разработал оригинальный метод, основанный на построении кольцевых сеток, и впервые создал топологическую систематику переплетений в двухпериодических координационных полимерах.

Для поиска закономерностей строения и свойств в рассматриваемых структурах диссертантом впервые использованы наборы топологических дескрипторов и установлены многочисленные корреляции «структура–свойство» для конкретных классов координационных полимеров. На основании этих корреляций Е.В.Александров разработал схемы дизайна восьми классов периодических структур координационных полимеров и металл-органических каркасов. С использованием этих схем были получены более 60 новых координационных полимеров и изучены особенности формирования их структур.

Диссертант показал, что предложенный им подход к анализу полимерных структур обладает высокой степенью универсальности – без дополнительной модификации этот подход позволил провести классификация строения другого класса химических веществ – полимеров, в которых молекулы связаны между собой водородными связями.

Прикладная значимость работы в существенной степени также определяется выявленными многочисленными корреляциями химического состава, геометрии и топологии полимерной сетки с различными физическими свойствами кристаллов, такими как механическая анизотропия, топология, состав поверхности и размеры пор, электрическая проводимость, генерация второй гармоники, возможность тушения люминесцентного отклика, селективная адсорбция катионов и анионов из водного раствора и другими.

Чрезвычайно важным представляется тот факт, что разработанный топологический подход был широко использован на практике, в том числе в работе многочисленных сторонних лабораторий Российской Федерации и ряда других стран, и показал свою эффективность. Диссертант выполнил целый ряд совместных работ с различными экспериментальными группами, работающими с различными классами координационных полимеров и водородно-связанных каркасов. Успешный синтез новых веществ различных классов в этих работах является лучшим доказательством универсальности и работоспособности подхода, разработанного Е.В.Александровым.

В целом можно заключить, что в диссертационной работе Александра Евгения Викторовича создано новое научное направление – топологический анализ и дизайн периодических супрамолекулярных структур, мономерными единицами в которых могут являться группировки практически любого состава и сложности, а связи между ними могут иметь различную химическую природу. В рамках этого направления диссертантом разработан и апробирован общий подход к исследованию топологических свойств координационных полимеров и водородно-связанных органических каркасов, в котором используются наборы топологических дескрипторов и строгие алгоритмы их расчета и сравнения для любых кристаллических структур. Автором создана уникальная кристаллохимическая систематика всех известных (более 95000) координационных полимеров. Выявлены многочисленные корреляции структурных и физических свойств, разработаны практические схемы дизайна координационных полимеров и экспериментально доказана их работоспособность.

Предложенный подход и полученные результаты можно рекомендовать к использованию во всех научно-исследовательских организациях, занимающихся дизайном и синтезом полимерных кристаллических материалов. В частности, в Российской Федерации это Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, ФНИЦ

«Кристаллография и фотоника» РАН, Санкт-Петербургский государственный университет и многие другие. Найденные новые типы изомерии координационных соединений могут быть включены в соответствующие учебные пособия высшей школы.

Диссертация написана хорошим языком, при внимательном прочтении не удалось выявить каких-либо погрешностей и опечаток в тексте. Имеющиеся замечания во многом обусловлены тем, что все детали проведенного исследования было сложно изложить в ограниченном формате научного доклада, хотя многие из них описаны в статьях автора.

1. Автор использует термин «металл-органические координационные полимеры», тогда как в литературе обычно применяют два термина «металл-органические каркасы» и «координационные полимеры». Может ли предложенный автором подход отличать металл-органические каркасы от обычных координационных полимеров?

2. Найденные автором закономерности «состав-свойство» доказаны на достаточно ограниченных классах соединений. Насколько эти закономерности являются общими? Можно ли привести пример такой закономерности, которая должна выполняться для широкой группы соединений?

3. Аналогичный вопрос касается предложенных схем дизайна. Можно ли выделить в них элементы или принципы, которые могут быть распространены на другие классы координационных соединений?

4. Какова степень универсальности предложенного подхода? Автор показал его работоспособность на двух обширных классах веществ разной химической природы. Какие имеются ограничения в его применении? Распространим ли он на другие разделы структурной химии, в частности, на неорганические вещества?

Указанные замечания скорее призваны уточнить границы валидности и применимости авторского подхода и, соответственно, границы нового научного направления, созданного диссертантом. Они не снижают общего высокого научного и методического уровня диссертационного исследования, оригинальность, надежность и достоверность результатов и выводов которого подтверждены многочисленными публикациями Е.В.Александрова в научных журналах самого высокого уровня (только первого и второго квартала). Результаты исследования были также представлены и докладывались на 20 международных и отечественных конференциях. Разработанный подход был успешно апробирован в многочисленных экспериментальных исследованиях сторонних научных лабораторий.

Таким образом, диссертация Александрова Евгения Викторовича является научно-квалификационной работой, в которой создано новое научное направление – топологический анализ и дизайн периодических супрамолекулярных структур, изложены

новые научно обоснованные технические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Илюшин Григорий Дмитриевич,
доктор физико-математических наук
(1.3.20. (01.04.18) – Кристаллография, физика кристаллов)
ведущий научный сотрудник
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59
+7 (499) 135-63-11
office@crys.ras.ru



« 19 » сентября 2022 г.

Илюшин Григорий Дмитриевич
доктор физико-математических наук (1.3.20. (01.04.18) – Кристаллография, физика кристаллов)

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ

