

ОТЗЫВ

Официального оппонента

Корлюкова Александра Александровича

на диссертационную работу (в виде научного доклада)

Александрова Евгения Викторовича «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»

Актуальность темы диссертации

Область материаловедения, связанная с получением новых функциональных материалов на основе периодических (слоистых и каркасных) структур, как координационных, так и органических или пористых неорганических соединений, переживает в последние два десятилетия бурный рост. Исходя из этого возник запрос на классификацию структур в указанной области, который может проводиться единообразно, в автоматическом режиме, систематизацию полученных данных и поиск взаимосвязей между строением и свойствами соединений с использованием методов машинного обучения и методов обработки больших массивных данных, что привело к появлению новой области химии, так называемой ретикулярной или сеточной. Таким образом исследования Александрова Е.В., посвященные как классификации отдельных типов координационных или водородно-связанных каркасов, поиску закономерностей между локальными дескрипторами химических единиц, образующих каркас, и топологией каркаса и свойствами материала на его основе, а также проверке предсказательной силы выявленных закономерностей для широкого ряда соединений, обладают несомненной актуальностью.

Степень обоснованности научных положений и выводов

- Систематизация и классификация топологии металл-органических каркасов, данные о наличии и особенностях их переплетений и кольцевых структур, наличии и типе топологической изомерии проводилась для всех структурно-охарактеризованных координационных соединений. Методика систематизации и классификации успешно применена на ряде пористых водородно-связанных органических каркасов. Поиск кольцевых структур и переплетений потребовал разработки нового алгоритма.

- Сравнением химического состава изоретикулярных серий или топологического строения гомологических рядов проведен поиск структурно-топологических корреляций с целью определения факторов, определяющих итоговое строение, наличие переплетений и размерность координационного полимера или водородно-связанного органического каркаса. Проведен поиск корреляций между различными топологическими дескрипторами сеток и их узлов и практически-важными свойствами (механическая прочность, сорбция, проводимость, нелинейно-оптические свойства) материалов на их основе.

- Полученные структурно-топологические корреляции апробированы в синтезе ряда соединений: на основании химического состава сделано предположение о строении всех возможных и наиболее вероятных представителей таких рядов как цианиды металлов, каркасные соединения на основе гексаядерных единиц состава $\{Zr_6O_8\}$ и тетракарбоновых кислот, стержнесодержащих каркасов с бисазоловыми или тетракарбоксилатными лигандами, малонатов и гидроксизофтальатов d-металлов, молекулярных кристаллов поликарбоновых кислот и тетракарбоновых кислот на основе металлопорфиринов. Для многих из полученных соединений экспериментально подтверждено наличие практически важных механических, оптических, сорбционных и каталитических свойств.

- Впервые продемонстрирована применимость топологического подхода для анализа реакций, протекающих в твердом теле.

Вынесенные на защиту научные положения и результаты обоснованы большим массивом проведенных исследований и применяемых методов, в том

числе разработанных специально для решения поставленных задач. Сделанные выводы можно считать полностью обоснованными, что подтверждается значительным объемом апробации материалов, в том числе на международных и всероссийских конференциях.

Оценка новизны и достоверности

Диссертант впервые провел систематизацию металл-органических координационных полимеров, в том числе полимеров на основе стержневых структурных единиц, взаимопроникающих каркасов, предложил определение топологических изомеров и метод их определения. На основе проведенных исследований созданы регулярно пополняемые базы данных о встречаемости сеток различной топологии, топологических дескрипторах строительных блоков, образующих периодические структуры, предложена система принципов ретикулярного дизайна новых соединений на основании выявленных структурно-топологических корреляций. Помимо систематизации, проведенной для всех металл-органических координационных соединений, были рассмотрены также закономерности, характерные как для отдельных их семейств: координационных полимеров на основе карбоксилатов, имидазолатов, N-оксидов, гексаядерных строительных блоков и других – так и для отдельных типов материалов, например, протонных проводников, анизотропных материалов, сорбентов.

В качестве факторов, определяющих достоверность проведенной работы, отметим следующие. Во-первых, классификация соединений и анализ дескрипторов ведутся в автоматическом режиме, что исключает возможность влияния исследователя на получаемый результат. Во-вторых, при наличии нескольких способов деконструкции соединения до сетки (или усложнения полученной сетки), определения химического состава узла, ее формирующего (атом металла или кластер из атомов, анализ только водородных или все невалентных взаимодействий, анализ самих сеток или пустот, ими сформированных, и т.д.), автором рассматриваются все возможные варианты, что также исключает фактор наблюдателя. Относительно классификации и

систематизации можно отметить, что некоторые из выводов, сделанных автором еще в ходе работы над кандидатской диссертацией, подтвердились повторной обработкой данных о строении координационных соединений, проведенной двадцать лет спустя на значительно большем массиве данных.

Практическая значимость работы

Доступ к регулярно пополняемым базам данных о топологических дескрипторах свободно доступен пользователям всего мира через онлайн сервисы, что дает возможность разработки новых соединений и материалов с использованием принципов ретикулярной химии. Топологическая номенклатура одобрена к применению Международным союзом кристаллографов (IUCr, International Union of Crystallography) и комиссией по номенклатуре международного союза по прикладной химии (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry). С использованием предложенных подходов синтезирован ряд новых соединений и материалов, а именно: цирконий-органические каркасы, перспективные для разделения изомерных алканов, сорбенты на основе имидазолатно-карбоксилатных, алкандитиолатных и металлопорфириновых координационных полимеров, координационных полимеров на основе имидазолатов меди(II), d-металлов с малоновой кислотой и ее производными, La(III) с тетраафульваленттетрабензойной кислотой и других.

Вопросы и замечания

1. В научном докладе указано, что номенклатура периодических сеток и их переплетений разработана для металл-органических координационных соединений и водородно-связанных органических каркасов. Подходит ли разработанная номенклатура для других классов периодически-связанных структур: неорганических соединений, молекулярных соединений, связанных галогенными и пниктогенными связями, стекнинг-взаимодействиями?
2. Отсутствует объяснение причины резкой асимметрии в распределении частоты встречаемости различных сеток и того, что лидеры среди трех- и двух-периодических сеток совпадают для металл-органических каркасов и

водородно-связанных органических каркасов несмотря на разную химическую природу связей, их формирующих.

3. В автореферате не отражено, насколько применим анализ предложенными методами к различным типам супрамолекулярной организации (особенно к таким, когда она построена за счет слабых и ненаправленных взаимодействий, типа ионных связей). Возможно ли предсказание наиболее ожидаемой топологии для соединений с ненаправленными (ионными связями), такими как соли щелочных металлов, или соединений с высокими координационными числами, например, для лантанидов. Существуют ли ограничения для предсказания структурно-топологических корреляций, если структурные единицы, с которыми химик предполагает работать, ранее не были структурно-охарактеризованы и априори не известно, какова будет их связность или тип координации в образующемся каркасе?

Заключение

Диссертация Александрова Евгения Викторовича, «Топологические закономерности формирования и принципы дизайна координационных полимеров и водородно-связанных органических кристаллов», является самостоятельной завершенной научно-квалификационной работой, в которой проведено систематическое исследование особенностей топологии ранее синтезированных одно-, двух- и трехпериодических координационных полимеров и водородно-связанных каркасов, которые легли в основу топологического подхода к поиску структурообразующих мотивов, взаимосвязей между строением и свойствами материалов. Практические аспекты работы состоят в разработке классификации периодических структур, одобренной к применению Международным союзом кристаллографов и Международным союзом по прикладной химии, и вносит значительный вклад в развитие топологического подхода к созданию новых функциональных материалов. Публикации соответствуют основному содержанию работы, изложенному в научном докладе, а их количество в книгах и рецензируемых

научных журналах первого и второго квартилей по Web of Science за последние десять лет в сумме составляет 34 работы.

Диссертационная работа соответствует всем критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями и дополнениями), которым должны отвечать основные положения, предъявляемые к докторским диссертациям в форме научного доклада, а ее автор, Александров Евгений Викторович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:
в.н.с. лаборатории рентгеноструктурных
исследований ИНЭОС РАН
доктор химических наук, профессор РАН

Корлюков А.А.

Дата составления: «19» сентября 2022 г.

ФИО: Корлюков Александр Александрович

Ученая степень: доктор химических наук (по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» и 02.00.08 – «Химия элементоорганических соединений»)

Полное название организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук.

Почтовый адрес: 119334 Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр.1

Телефон: (499) 135-92-02

Электронная почта: alex@ineos.ac.ru

Подпись Корлюкова А.А. заверяю.
Ученый секретарь, к.х.н. Тушкова Е.Н.

