

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт физической химии и
электрохимии им. А. Н. Фрумкина

Российской академии наук (ИФХЭ РАН),



А.К. Буряк

«31» августа 2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации 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 (химические науки)

Актуальность выбранной темы.

Направление дизайна и изучения взаимосвязей структура-свойства металлоорганических координационных полимеров (МОКП) и водородно-связанных органических каркасов (ВОК) появилось недавно в физической химии материалов. Анализ баз данных Web of Science и Scopus за последние десять лет показывает экспоненциальный рост публикаций по этому направлению (более 70000 статей). При этом публикации диссертанта имеют цитирования на уровне ведущих научных центров (1440 цитирований), что говорит о том, что они стоят у истоков зарождения топологического дизайна МОКП и ВОК. Высокий интерес к топологическим методам анализа и дизайна обусловлен широкими возможностями для настройки свойств кристаллических материалов посредством подбора компонентов с требуемыми геометрическими и топологическими характеристиками для построения полимерных сеток требуемой архитектуры. Такой подход в дополнении к термодинамическим закономерностям позволяет сформулировать набор топологических и геометрических правил для конструирования новых материалов. Так получают серии МОКП и ВОК с

одинаковой формой строительных блоков и различными размерами, которые позволяют контролировать размеры пор при сохранении одного топологического мотива связывания в каркасе. Благодаря этому получены мезопористые и микропористые каркасы с рекордными сорбционными характеристиками для компактного хранения трудноожимаемых газов (низкомолекулярное топливо), очистки (экологические загрязнения) и разделения (биологически активные соединения) сложных смесей, гетерогенного катализа (восстановление CO₂), контроля фармакокинетики и доставки лекарственных средств на клеточном уровне (противоопухолевые препараты), разработки сенсоров (детектирование токсичных и взрывчатых веществ). Развитие автоматизированных средств анализа строения и дизайна МОКП и ВОК приводит к возможности прогнозирования возможности синтеза и потенциальных свойств еще не полученных материалов в зависимости от требований к их строению и функциональности. В перспективе разработка единой системы прогнозирования может привести к ускорению на порядок разработок перспективных материалов. На этом пути необходима полная систематизация топологических типов МОКП и ВОК, формирование математического аппарата для поиска закономерностей «состав-структура-свойство», наполнение баз данных дескрипторов структуры и свойств и разработка алгоритмов для систем искусственного интеллекта в материаловедении. Отдельного внимания заслуживает поиск функциональных материалов с рекордными показателями свойств или их необычным проявлением: механическая анизотропия, отшелушиваемость, реконструктивные трансформации в твердом теле, настраиваемая электрическая проводимость, генерация второй оптической гармоники, люминесценция, селективная сорбция красителей и канцерогенных веществ, допиривание катионами лантаноидов, разделение изомеров гексана, улавливание углекислого газа, каталитическое циклоприсоединение углекислого газа к органическим эпоксидам.

Научная новизна.

В представленной работе совершенно явно видно появление нового самостоятельного научного направления дизайна новых МОКП и ВОК, основанного на топологических подходах к описанию и генерации периодических супрамолекулярных структур. Эти подходы впервые реализованы с участием доктора физико-математических наук (постановка задачи, планирование и проведение теоретических и экспериментальных исследований, анализ полученных данных и обобщение результатов, подготовка публикаций и апробация материалов работы, представление докладов по полученным результатам на российских и зарубежных семинарах и конференциях, формирование научного коллектива для выполнения работ) в виде алгоритмов расчета структурно-топологических дескрипторов

(в комплексе структурно-топологических программ ToposPro и сопутствующих онлайн сервисах topcrys и mofbuilder). С использованием разработанных алгоритмов впервые рассчитаны в больших масштабах параметры доменов (полиэдров Вороного) для атомов и полостей, внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий, координационных свойств атомов и строительных блоков, топологических мотивов сеток связей (периодических графов) и их переплетений (число сеток и последовательность их плетения). Созданы наиболее полные базы данных структурных дескрипторов для 593879 кристаллических структур (одно-, двух- и трехпериодических) координационных соединений. Базы данных топологических дескрипторов были впервые использованы для нахождения корреляций между параметрами координации металл/лиганд и топологией сетки и построения схем дизайна периодических структур. С использованием выявленных схем дизайна синтезированы и исследованы 61 новый МОКП и 21 новый ВОК. Предложенный новый метод построения кольцевых сеток позволил различить способы катенации всех известных (1319 структур) переплетающихся двухпериодических МОКП и 7 ВОК. Впервые изучены топологические закономерности формирования частных выборок МОКП с карбоновыми кислотами, имидазолатными лигандами, N-оксидными лигандами, гексаядерными строительными единицами, стрежневыми строительными единицами. Исследовано структурообразование 21 нового ВОК. Впервые предложены и проверены на практике схемы дизайна этих классов материалов. Впервые выявлены взаимосвязи состава и структуры МОКП с механической анизотропией, электрической проводимостью, отшелушиваемостью, величиной и селективностью сорбции, а также каталитической активностью. Для новых ВОК определены корреляции топологии и состава каркасов и пор с сорбционной емкостью и каталитической активностью.

Практическая значимость.

Предложенные в работе принципы дизайна МОКП и ВОК и базы данных используются при разработке новых материалов более 5000 учеными всего мира. Разработанная система дескрипторов и обозначений топологических типов принята в качестве стандарта международным союзом по чистой и прикладной химии и международным союзом кристаллографов. Международные базы кристаллоструктурных данных The International Centre for Diffraction Data, Inorganic Crystal Structure Database и Cambridge Structural Database успешно используют эту номенклатуру. Топологический подход позволяет снизить затраты вычислительных ресурсов в моделировании сорбентов. Для спрогнозированных диссертантам и синтезированных с его участием МОКП показано: высокая эффективность разделения изомеров C₆ алканов, высокая анизотропия механических свойств (необходима для хранения и разделения газов под высоким

давлением), быстрая и селективная сорбция токсичных красителей, высокая эффективность удаления канцерогенных дихромат-анионов из водного раствора, поглощение из водного раствора катионов редкоземельных элементов, люминесцентные свойства в приложении к детектированию нитроароматических веществ, эффективное улавливание CO_2 и его каталитическое циклоприсоединение к эпоксидам в мягких условиях, отшелушиваемость в доступных растворителях. Спрогнозирована и синтезирована серия ВОК для улавливания CO_2 и его каталитического фотовосстановления до CO при комнатной температуре. Спрогнозирована и осуществлена сшивка ВОК с образованием новых полимеров, для которых, в свою очередь, обнаружена рекордная емкость обратимой сорбции иода.

Достоверность полученных результатов.

Исследования в первую очередь опираются на применении алгоритмов кристаллохимического анализа, реализованных в комплексе программ ToposPro. Высокие надежность и достоверность получаемых с помощью ToposPro результатов основаны на постоянной работе по обновлению программного кода, баз данных и его использовании более 5000 исследователями из различных научных групп. Моделирование из первых принципов осуществлено с использованием общепринятого пакета VASP. Установление кристаллической структуры и состава полученных соединений осуществлено рутинными и прецизионными методами рентгеноструктурного анализа, рентгенофазового анализа, спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H и ^{13}C , элементного анализа, инфракрасной спектроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Свойства изучены с использованием известных методов высокоэффективной жидкостной хроматографии, газовой хроматографии, измерения равновесной адсорбции, порометрии низкотемпературной адсорбцией азота, электрохимических измерений, УФ-видимой спектроскопии. Кроме того, полученные результаты опубликованы в высокорейтинговых журналах, а также были представлены на российских и международных конференциях. Уровень цитирования диссертанта также подтверждает достоверность результатов, которые широко используются научным сообществом.

Соответствие работы заявленной научной специальности и отрасли науки.

Направленность и содержание работы демонстрируют химические закономерности в структурной организации и проявлении свойств полученных химическим синтезом МОКП и ВОК. В связи с этим, диссертация соответствует пунктам «1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ.», «3. Определение термодинамических характеристик процессов на

поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.», «10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.» паспорта специальности 1.4.4 – «Физическая химия», отрасль наук – химические науки.

Полнота изложения основных результатов работы в научных публикациях и соответствие содержания доклада ранее опубликованным соискателем работам.

По теме диссертации опубликовано 39 статей, 2 главы в монографиях и 17 свидетельств на интеллектуальную собственность (программы для ЭВМ и базы данных). Диссертация в виде научного доклада в основном содержит результаты исследований, опубликованных за последние десять лет (2012-2022 гг.) в 2 научных обзора и 30 научных статьях в рецензируемых международных научных журналах первого квартиля (21 публикаций) и второго квартиля (11 публикаций), индексируемых Scopus и WoS. Содержание доклада полностью соответствует тематике и содержанию ранее опубликованных соискателем 39 работ, на которые приводятся ссылки в тексте.

Уровень аprobации основных положений работы, выносимых на защиту.

Диссертант докладывал о результатах исследования на 20 международных и отечественных конференциях. Результаты обсуждались на семинарах в 16 специализирующихся на данном направлении исследования российских и зарубежных авторитетных организациях.

Рекомендации по возможности использования результатов в конкретных научно-исследовательских организациях и вузах.

Описанные в диссертации разработки имеют высокий потенциал для практических приложений в адсорбционных, каталитических, сенсорных, оптических технологиях. Выявленные сорбционные свойства важны для решения экологических проблем, в части газовых ловушек и фильтров. К ним уже проявлен интерес в ИНЭОС РАН, ИОНХ РАН, ИНХ СО РАН, ФИАН, МГУ, СамГМУ, СамГТУ, Самарском университете, Миланском университете, Массачусетском технологическом институте, Чанчуньском педагогическом университете, Ратгерском университете, Университете Балеарских островов, Фуцзяньском институте исследований структуры вещества, Дартмутском колледже. Потенциально также могут быть заинтересованы ведущие в Российской Федерации центры по работе с МОКП и ВОК: ИОХ РАН, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ИПХФ РАН, ИФХЭ РАН, СПбГУ, ЮФУ.

Вопросы и замечания.

Несмотря на положительные стороны работы, могут быть высказаны следующие вопросы и замечания.

Очень важным является раздел 4.2, посвященный МОКП на основе шестиядерных кластеров циркония(IV) и карбоксилатных лигандов. Однако в докладе стоило более полно и подробно описать эти результаты, которые могут заинтересовать широкий круг читателей. Например, к каким свойствам может приводить та или иная базовая сетка, реализуемая в зависимости от выбранного лиганда?

В разделе 5.5 указано, что под руководством диссертанта выполнен дизайн и синтез пяти новых МОКП, однако все соединения содержат щелочные или щелочноземельные металлы в узлах. Можно ли отнести такие каркасы к истинным МОКП? Кроме того, для этих соединений выявлено наличие упаковки анионов в колонны в результате π···π взаимодействий. Может ли это приводить к электрической проводимости по аналогии с описанными в работе каркасами на основе тетратиафульвалентрабензойной кислоты?

В разделе 6.1 описана изомерия переплетения нескольких ВОК. В то же время не поясняется, влияет ли сложность переплетения на устойчивость каркасов.

В разделе 6.3 следовало привести структурные формулы двух мономеров для облегчения восприятия. Кроме того, остается не совсем ясно, все ли обнаруженные на практике структуры можно предсказать теоретически из топологий сшивания мономеров в ковалентно-связанные полимеры? Или только 4 топологии могут быть предсказаны, а остальные наблюдаемые структуры не были спрогнозированы топологическим подходом? Если это так, то как объяснить, что они не могут быть предсказаны, но наблюдаются на практике?

В разделе 7.1 указано, что автору удалось спрогнозировать «дыхание» для каркасов изоретикулярной серии CAU-10-H: NOTT-401, CAU-10-OCH₃, CAU-10-CH₃ и CAU-10-Br. Проводилась ли кем-либо экспериментальная проверка спрогнозированных дышащих МОКП?

В разделе 8 для разделения целой и десятичной части используются запятые, тогда как во всех остальных разделах – точки.

Тем не менее, замечания носят рекомендательный (редактируемый) характер и не оказывают влияния на общую положительную оценку диссертационной работы. Таким образом, проведенное Александровым Евгением Викторовичем научное исследование можно охарактеризовать как завершенное, а совокупность его результатов – как большое научное достижение в области физической химии.

По своему объему, новизне, теоретическому и практическому значению представленная диссертация в виде научного доклада отвечает всем критериям для диссертаций на соискание ученой степени доктора наук пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК Министерства образования и науки Российской

Федерации, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 в действующей редакции (от 20.03.2021 г. №426), а ее автор, Е.В. Александров, заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Высокий уровень научных достижений соискателя подтвержден 32 публикациями в научных изданиях первого и второго квартилей базы данных Scopus, большим числом цитирований работ (в 1440 публикациях, индекс Хирша – 15), и по совокупности научных достижений в соответствии с пунктом 13 раздела «Критерии, которым должны отвечать диссертации на соискание ученых степеней» Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 20.03.2021 г. №426) «О порядке присуждения ученых степеней» представление диссертационной работы в виде научного доклада можно считать обоснованным.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании Секции Ученого совета ИФХЭ РАН «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем», протокол № 140 от 23 августа 2022 г.

доктор химических наук
(1.4.4 (02.00.04) - физическая химия,
1.4.13 (02.00.14) – радиохимия),
главный научный сотрудник, ИО зав. лабораторией
анализа радиоактивных материалов ИФХЭ РАН

119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4.
Электронная почта: mickgrig@mail.ru
Тел.: +7 499 793 58 77

Подпись М.С. Григорьева заверяю:
Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.

М.С. Григорьев



Н.А. Гладких