

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.377.03 (Д 212.217.05),
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18 октября 2022 г. № 8

о присуждении Александрову Евгению Викторовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Топологические закономерности формирования и принципы дизайна координационных полимеров и водородно-связанных органических кристаллов» в виде научного доклада по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 05.07.2022 г. (протокол заседания № 5) диссертационным советом 24.2.377.03 (Д 212.217.05), созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Александров Евгений Викторович, 4 декабря 1986 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Кристаллохимические закономерности формирования каркасных координационных полимеров на примере цианокомплексов *d*- и *f*-металлов» защитил 26 февраля 2014 года в диссертационном совете Д 003.051.01, созданном на базе федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук. Работает старшим научным сотрудником в Самарском филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук.

Диссертация в виде научного доклада выполнена в Международном научно-

исследовательском центре по теоретическому материаловедению ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Научный консультант – Блатов Владислав Анатольевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Официальные оппоненты: **Федин Владимир Петрович**, д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН, заведующий отделом химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Института неорганической химии имени А. В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск); **Илюшин Григорий Дмитриевич**, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (г. Москва); **Корлюков Александр Александрович**, д.х.н., профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), **дали положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация – **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), г. Москва**, в своем положительном заключении, подписанном Григорьевым Михаилом Семеновичем, д.х.н., главным научным сотрудником, и.о. заведующего лаборатории анализа радиоактивных материалов и утвержденном директором, д.х.н., профессором, членом-корреспондентом РАН Буряком Алексеем Константиновичем, указала, что практическая значимость работы заключается в использовании предложенных в работе принципов дизайна МОКП и ВОК и базы данных при разработке новых материалов более 5000 учеными всего мира. Разработанная система дескрипторов и обозначений топологических типов принята IUPAC и IUCr. Международные базы данных ICDD, ICSD, CSD используют эту номенклатуру. Топологический подход позволяет снизить затраты вычислительных ресурсов в моделировании сорбентов. Для изученных впервые МОКП и ВОК показаны высокая эффективность разделения газов, паров, красителей, ионов, высокая анизотропия механических свойств, люминесцентные свойства, детектирование нитроароматических веществ, каталитическое

циклоприсоединение CO₂, отшелушиваемость, возможность сшивки, структурные трансформации.

Соискатель имеет 84 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 78, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 44 работы (32 в журналах первого и второго квартилей WoS и Scopus), 17 свидетельств на интеллектуальную собственность РФ, 2 главы в монографиях, 20 работ опубликованы в трудах международных и всероссийских конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах. Суммарный объем опубликованного материала составляет 86.58 печатных листов, из них 18.54 печатных листа – **личный вклад** автора.

Основные работы, опубликованные в рецензируемых научных изданиях:

1. Е. В. Александров, А. П. Шевченко, Н. А. Некрасова, В. А. Блатов. Топологические методы анализа и дизайна координационных полимеров // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 4, RCR5032. С. 1–30. Q1.

2. E.V. Alexandrov, Y. Yang, L. Liang, J. Wang, V. A. Blatov. Topological transformations in metal-organic frameworks: a prospective design route? // CrystEngComm. 2022. Vol. 24. P. 2914–2924. Q2.

3. E.V. Alexandrov, V. A. Blatov and D. M. Proserpio. How 2-periodic coordination networks are interweaved: entanglement isomerism and polymorphism // CrystEngComm. 2017. Vol. 19. P. 1993–2006. Q2.

4. E.V. Alexandrov, A.P. Shevchenko, A.A. Asiri, V.A. Blatov. New knowledge and tools for crystal design: local coordination versus overall network topology and much more // CrystEngComm. 2015. Vol. 17. P. 2913–2924. Q2.

На диссертацию и автореферат поступило 10 положительных отзывов:

1. **Отзыв ведущей организации.** Замечания: 1) В докладе стоило более полно и подробно описать результаты, посвященные МОКП на основе шестиядерных кластеров циркония(IV) и карбоксилатных лигандов (раздел 4.2). 2) В разделе 5.5 указано, что 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 $\pi \cdots \pi$ взаимодействий. Может ли

это приводить к электрической проводимости по аналогии с описанными каркасами на основе тетраафульваленттетрабензойной кислоты? 3) В разделе 6.1 описана изомерия переплетения нескольких ВОК. Не поясняется, влияет ли сложность переплетения на устойчивость каркасов. 4) В разделе 6.3 следовало привести структурные формулы двух мономеров для облегчения восприятия. 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? 5) Проводилась ли экспериментальная проверка спрогнозированных дышащих МОКП изоретикулярной серии CAU-10-H: NOTT-401, CAU-10-OCH₃, CAU-10-CH₃ и CAU-10-Br? 6) В разделе 8 для разделения целой и десятичной части используются запятые, тогда как во всех остальных разделах – точки.

2. Отзыв официального оппонента, д.х.н., профессора, член-корреспондента РАН Федина В.П. Замечания: 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. 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?

3. Отзыв официального оппонента, д.ф.-м.н. Илюшина Г.Д. Замечания: 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 подход отличать металл-органические каркасы от обычных координационных полимеров? 2) Найденные 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. 4) Какова степень универсальности предложенного подхода? Какие имеются ограничения в его применении? Распространим ли он на другие разделы структурной химии, в частности, на неорганические вещества?

4. Отзыв официального оппонента, д.х.н, профессора РАН Корлюкова А.А. Замечания: 1) 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? 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) Не отражено, насколько применим анализ предложенными методами к различным типам супрамолекулярной организации и возможно ли предсказание наиболее ожидаемой топологии для соединений с ненаправленными (ионными связями).

5. Отзыв д.х.н, профессора Таланова В.М. (ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», г. Новочеркасск). Замечания отсутствуют.

6. Отзыв д.ф.-м.н., профессора РАН Оганова А.Р. (Сколковский Институт Науки и Технологий, г. Москва). Замечания отсутствуют.

7. Отзыв д.ф.-м.н., профессора РАН Федина М.В. и к.х.н. Порываева А.С. (ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН, г.

Новосибирск). Замечание. Диссертантом было исследовано диспергирование монокристаллов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{ImO}_2)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{MeImO}_2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{ImO}_2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{MeImO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием наночешуек. Подтверждался ли размер полученных наночешуек традиционными методами характеристики наночастиц: динамическое светорассеяние и методом сканирующей электронной микроскопии?

8. Отзыв д.х.н., доцента Барташевич Е.В. (ФГАОУ ВО «Южно-уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Челябинск). Замечание. При изучении галогенсодержащих соединений основное внимание уделяется водородным связям, тем не менее, вероятность формирования галогенных и тетрельных связей в таких соединениях не менее вероятна. Топологические закономерности формирования таких нековалентных связей не менее важны в оценке свойств кристаллов и понимании структурообразующих взаимодействий.

9. Отзыв д.г.-м.н., академика РАН Кривовичева С.В. и к.г.-м.н. Аксенова С.М. (ФИЦ Кольский научный центр РАН, г. Апатиты). Замечания отсутствуют.

10. Отзыв д.х.н., профессора РАН Дыбцева Д.Н. (ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН). Замечания отсутствуют.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации основан на их компетенции в области дизайна, синтеза, структурных и физико-химических методов исследований координационных полимеров и водородно-связанных органических кристаллов. Критерием выбора также являлось наличие публикаций в ведущих изданиях по научной специальности «Физическая химия» и способность дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований **разработана** научная концепция топологического анализа и дизайна координационных полимеров и водородно-связанных органических кристаллов, позволившая **выявить** структурно-топологические корреляции, определяющие строение кристаллов 95 878 металл-органических координационных полимеров (МОКП) и переплетения в 1319 МОКП, схемы дизайна периодических структур

восемью рядами известных МОКП, топологические особенности формирования семи рядов новых МОКП, топологические особенности формирования пяти рядов новых водородно-связанных органических каркасов (ВОК) и **повысить точность** нового метода распознавания топологического сходства и структурной изомерии МОКП, **предложены** оригинальные подходы о геометрико-топологических особенностях, **доказано** наличие корреляций топологических свойств МОКП с механической анизотропией, отшелушиваемостью, реконструктивными трансформациями, электрической проводимостью, генерацией второй оптической гармоники, люминесценцией, величиной и селективностью сорбции, каталитической активностью, корреляций топологических свойств ВОК с адсорбцией газов и паров, фотокаталитической активностью, сорбцией растворителей и иода, **введено новое понятие** изомерии переплетения периодических сеток.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что **доказаны положения** о взаимосвязях геометрико-топологических характеристик строительных единиц и периодических сеток МОКП и ВОК, применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) **использован** комплекс структурно-топологического анализа, всех доступных в кристаллографических базах данных сведений о МОКП и ВОК, методов синтеза и физико-химического исследования 61 новых МОКП и 21 ВОК, **изложены** номенклатура и систематика периодических сеток и их переплетений для одно-, двух- и трехпериодических МОКП и ВОК в рамках теории графов, **раскрыты** проблемы топологического описания и дизайна многокомпонентных МОКП и ВОК, **изучены** зависимости химических, физических и физико-химических свойств от геометрических и топологических характеристик МОКП и ВОК, **проведена** модернизация алгоритмов топологического анализа МОКП с кластерными, стречневыми и переплетающимися структурными группировками.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что **разработаны и внедрены** общий топологический подход для идентификации уникальных структур и структурных изомеров, номенклатура, систематика и принципы дизайна кристаллических структур МОКП и ВОК, **созданы** базы знаний структурных особенностей и свойств

изученных кристаллических материалов, которые используются при разработке новых кристаллических материалов с практически значимыми свойствами: адсорбция, хранение и разделение молекул и ионов, катализ, люминесценция, превращения в твердом теле, отшелушиваемость. **Представлены** методические рекомендации по использованию номенклатуры, систематики, принципов дизайна и баз знаний в дизайне новых МОКП и ВОК.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в учебном процессе при чтении курсов по дисциплинам «Физическая химия», «Координационная химия», «Кристаллохимия» на химических факультетах МГУ имени М.В. Ломоносова, НГУ, КФУ, СПбГУ, ЮФУ, и для ознакомления основных научных центров, занимающихся вопросами синтеза, структурного анализа, моделирования из первых принципов и изучения свойств МОКП и ВОК в ИИХ СО РАН, ИОНХ РАН, ИОФХ, ИОХ, ИНЭОС РАН, ФИАН. Практические результаты **представляют интерес** для широкого круга исследователей, работающих в области изучения кристаллов, сорбции, катализа, сенсоров, оптики, нефтепереработки.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: экспериментальные результаты получены с применением современных методов синтеза, физико-химического и структурного анализов и квалифицированной обработки результатов полученной информации о строении, физико-химических, физических и химических свойств кристаллических материалов; **теория** построена на достоверных, воспроизводимых экспериментальных данных и современных методах компьютерного кристаллохимического анализа, моделирования из первых принципов и статистической обработки данных; **идея** базируется на анализе экспериментальных данных и обобщении передового опыта геометрико-топологического анализа строения кристаллов МОКП и ВОК; **использовано** сравнение авторских данных с накопленной в литературе информацией о строении и топологических, физико-химических, физических и химических свойствах МОКП и ВОК; **установлено**, что результаты, полученные автором, не противоречат общепринятым теоретическим представлениям в данной области; **использованы** все доступные в кристаллографических базах данных сведения о МОКП и ВОК и их

выборки с требуемыми композиционными, структурными или физико-химическими свойствами в соответствии с поставленными задачами исследования.

Личный вклад соискателя состоит в определении цели, постановке задач, планировании и проведении теоретических и экспериментальных исследований, анализе полученных данных и обобщении результатов, подготовке публикаций и апробации материалов работы.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: существенных замечаний высказано не было.

Соискатель Александров Е.В. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

На заседании 18.10.2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Александрову Евгению Викторовичу ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия за создание научного направления – топологический анализ и дизайн периодических супрамолекулярных структур, которое вносит весомый вклад в развитие кристаллохимии координационных полимеров и водородно-связанных органических кристаллов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 20, против – нет.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета
18 октября 2022 г.



Климочкин Юрий Николаевич

Ивлева Елена Александровна