

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Р.К. Баймуратовой «Трехмерные координационные полимеры с неорганическими полиядерными узлами: получение, строение и функциональные свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия

Металл-органические пористые координационные полимеры (МОКП) — это кристаллические соединения, состоящие из ионов металлов, координированных мостиковыми органическими лигандами. В зависимости от координационной геометрии металла и направленности связи донорных атомов, а также от геометрии мостикового лиганда, формируются 1D-, 2D- или 3D полимерные структуры. Растущий интерес к таким соединениям обусловлен перспективами их практического применения для разделения и хранения газов, разделения и тонкой очистки различных веществ, а также как сенсорных материалов и катализаторов. Характерные черты металлоорганических каркасов — низкая плотность, высокая пористость и кристалличность, развитая удельная поверхность от 500 до 4500 м²/г.

Для описания строения МОКП часто используют понятие «вторичные структурные единицы», в качестве которых рассматривают простые геометрические фигуры, отражающих структуру координационных сфер ионов металлов, связанных в каркас посредством органических фрагментов.

Задача синтеза МОКП состоит в создании определенных условий реакций для формирования *in situ* вторичной структурной единицы заданной конфигурации. Кроме того, при разработке методик получения рассматриваемых соединений необходимо сохранять в ходе синтеза атомы металла в координационно ненасыщенном состоянии, что должно увеличивать реакционную способность создаваемых систем, особенно в каталитических и сорбционных процессах.

Несмотря на значительный прогресс в области конструирования металл-органических каркасов, остаются открытыми вопросы их

гидролитической и термической стабильности, к тому же многие МОКП подвержены коллапсу структуры при удалении из них растворителя.

Диссертационная работа Р.К. Баймуратовой весьма актуальна, поскольку посвящена получению координационных полимеров с неорганическими полиядерными узлами и установлению влияния типа структурообразующих и органических фрагментов на их строение, физико-химические и функциональные свойства, включая разработку методов синтеза МОКП в ряду переходных металлов Cu, Fe, Zr и органических кислот (тримезиновой, терефталевой, итаконовой, муконовой, малеиновой, 2-аминобензол-1,4-дикарбоновой, и 2,6-нафталин-дикарбоновой кислоты) и изучению их каталитических и адсорбционных свойств. Следует отметить, что рецензируемая работа выполнена в рамках систематических исследований карбоксилатов широкого ряда переходных металлов и моно- и дикарбоновых кислот, включая их непердельные производные, проводимых в лаборатории металлополимеров ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии и является их логичным развитием.

Научная новизна диссертационной работы Р.К. Баймуратовой определяется тем, что предложен и развит новый подход к получению МОКП состоящий в использовании предсинтезированных полиядерных комплексов железа и циркония в качестве источников вторичных строительных блоков. Применение предложенного метода позволило впервые получить и охарактеризовать новые каркасы на основе итаконовой кислоты и полиядерных узлов Fe_3O и Zr_6O_4 . Примечателен тот факт, что введение дополнительного хелатирующего лиганда 4'-фенил-2,2':6',2"-терпиридина в структуру каркаса позволяет получать кристаллические цепочечные материалы со стэкинг-стабилизацией, а исходный биядерный ацетатный комплекс меди(II) переходит в моноядерный под действием сильного хелатирующего лиганда в получаемом МОКП, т.е. появляется дополнительный фактор целенаправленного воздействия на строение формирующихся МОКП. Показано, что направленный выбор органических

лигандов (использование жестких ароматических фрагментов и сильных хелатирующих лигандов) и полиядерных кластеров позволяет увеличить термическую стабильность каркасов. Установлены кинетические закономерности и термодинамические характеристики процесса адсорбции органических красителей на примере Fe_3O -МОКП. Разработаны новые Pd-полимер нанесенные катализаторы на основе пористых матриц МОКП, эффективные и селективные в реакциях гидрирования непредельных соединений, что определяет высокую **научную и практическую значимость** анализируемой диссертационной работы.

Диссертация включает введение, литературный обзор (Глава 1), экспериментальную часть (Глава 2), полученные результаты и их обсуждение (Глава 3), заключение и выводы, список цитируемой литературы (302 наименования). Литературный обзор посвящен подробному анализу практически всех аспектов интенсивно развивающейся области металл-органических координационных полимеров, включая общие сведения о МОКП и их классификацию, стратегии целенаправленного дизайна трехмерных МОКП с неорганическими полиядерными узлами, преимущества и недостатки основных способов получения МОКП, анализ последних достижений в синтезе катализаторов и адсорбентов с использованием пористой матрицы МОКП. Анализ литературы позволил выявить основные проблемы и насущные задачи в области МОКП.

В экспериментальной части работы изложены стратегия направленного дизайна и методики синтеза получаемых каркасов, а также их характеристика с помощью комплекса современных инструментальных методов исследования, а также методы изучения функциональных свойств МОКП. Приведенной информации достаточно для воспроизведения результатов в других лабораториях.

Полученные в работе результаты и их интерпретация описаны в третьей главе. В разделе 3.1 обсуждается влияние методов синтеза и способа активации координационного полимера на его структуру и функциональные

свойства. В качестве методов синтеза использованы сольвотермальный синтез, «синтез медленной диффузией», метод осаждения при комнатной температуре, синтез в сверхкритическом диоксиде углерода, модифицированные методы получения с использованием неионогенного ПАВ. Выявлено, что предложенный в работе низкотемпературный метод синтеза на примере получения тримезината Cu(II) (20°C, 1ч, H₂O) позволяет получать МОКП кристаллической структуры с развитой удельной поверхностью (до 1495 м²/г) и количественным выходом.

Дополнительная возможность создания принципиально новых каркасов продемонстрирована на примере впервые полученных координационных полимеров малеиновой кислоты и хелатирующего лиганда и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина, кристаллическая структура которых была установлена методом РСА (раздел 3.2). Интересным фактом является установление *цис-транс*-изомеризации малеинового лиганда при формировании МОКП на основе ZnMaleatePhtpy, что, как показано, также отражается и на повышении термической стабильности координационного полимера.

Предложенный метод получения МОКП успешно реализован при создании серии мезопористых координационных полимеров на основе предсинтезированного Fe₃O-оксоацетатного комплекса и органических многоосновных кислот (раздел 3.3). Для полученных МОКП данного типа (6 образцов) систематически изучены их состав, строение и физико-химические свойства. Обнаружено, что полученные мезопористые Fe₃O-МОКП демонстрируют эффективную способность удаления органических красителей (метиленовый синий и конго красный) из водных сред. На основе кинетических уравнений псевдовторого и псевдопервого порядка рассчитаны константы скорости адсорбции и равновесные значения адсорбции (R² = 0.92-0.99).

Интересны результаты изучения магнитных и электрохимических свойств Fe₃O-МОКП. Установлен преимущественно антиферромагнитный

обмен внутри трехъядерного кластера, что подтверждено отрицательными значениями констант Вейсса и снижением величин эффективных магнитных моментов. С помощью ЦВА исследований показана обратимость окислительно-восстановительных процессов, протекающих в трехъядерном кластере МОКП, что позволяет рассматривать такие системы в качестве активного материала в литий-ионных аккумуляторах.

Концепция синтеза МОКП на основе предсинтезированных полиядерных комплексов, предложенная в анализируемой работе, успешно развита в случае создания каркасов на основе полиядерных кластеров циркония (раздел 3.4). Обоснованием выбора Zr_6 -кластерных комплексов служили их известная высокая химическая и термическая стабильность, что особенно важно при создании на их основе каталитически активных каркасов. Показано, что использование высоковалентного катиона $Zr(IV)$ в анализируемых МОКП значительно повышает термическую стабильность, так, например, максимальные скорости разложения координационных полимеров на основе итаконовой кислоты наблюдаются при 284 и 433°C для Fe_3O -МОКП и Zr_6 -МОКП соответственно.

Разработанные материалы можно рассматривать в качестве перспективных гетерогенных носителей–стабилизаторов для инкапсуляции каталитических нанокластеров и наночастиц металлов в полость металл–органического каркаса. Показано, что каталитические системы на основе мезопористых $Pd/Zr_6O_4(OH)_4(ТФК)_6$ и $Pd/Zr_6O_4(OH)_4(НДКК)_6$, демонстрируют начальные скорости гидрирования циклогексена, превышающие, а в случае $Pd/Zr_6O_4(OH)_4(ТФК-NH_2)_6$ – сопоставимые со скоростями гидрирования промышленного аналога Pd/C . $Pd/Zr_6O_4(OH)_4(ТФК-NH_2)_6$ обнаруживает наибольшую скорость в реакции гидрирования аллилового спирта. Важными представляются результаты по селективному гидрированию фенилацетилена на катализаторе $Pd/Zr_6O_4(OH)_4(НДКК)_6$ в присутствии стирола; селективность такого процесса по фенилацетилену составила 89.5 % при конверсии 71.3%.

Выводы по диссертационной работе обоснованы, они базируются на достоверных результатах и полностью соответствуют его целям и задачам.

Автореферат работы полностью отражает содержание диссертационной работы. Основные положения, выносимые на защиту, опубликованы в 22 печатных работах, включая 7 статей в журналах, индексируемых Scopus, из них 6 рекомендованных ВАК, и 15 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Замечания

1. Я не разделяю оптимизма диссертанта (как и ряда других исследователей) в отношении богатой перспективы использования каркасов в реальных каталитических процессах. Относительно небольшие преимущества каркасов в активности и селективности по сравнению с известными катализаторами, к сожалению, компенсируются сложностью синтеза каркасов. Но в дальнейшем было бы интересно приготовить и исследовать системы «плёнка каркаса на минеральном носителе» в процессах тонкого органического синтеза.
2. Автор обходит молчанием вопрос о возможности регенерации каркасов после сорбции красителей, а для практического применения это очень важно.
3. Вызывают некоторое сомнение полученные автором удивительные данные об эндотермичности процесса адсорбции красителей. Следовало бы привести примеры такого рода результатов из литературы (если они имеются).
4. Проблема стабильности каркасов как анодных материалов литий-ионных аккумуляторов заслуживает большего внимания, чем его уделено в диссертации.
5. Текст работы не свободен от довольно многочисленных редакционных погрешностей.

Понятно, что отмеченные замечания не снижают ценность основных результатов и научных положений представленной диссертации. Работа отличается большим объёмом выполненного эксперимента, заметно превышающим «среднюю» кандидатскую диссертацию по физической

химии, тщательностью его выполнения, современным уровнем аппаратного оформления.

Таким образом, диссертационная работа Р.К. Баймуратовой «Трехмерные координационные полимеры с неорганическими полиядерными узлами: получение, строение и функциональные свойства» полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 со всеми последующими изменениями, а ее автор, Баймуратова Роза Курмангалиевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент профессор, д-р хим. наук

Г.В.Лисичкин

20 сентября 2023 г.

Лисичкин Георгий Васильевич

Доктор химических наук, 02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»; 02.00.13 «Нефтехимия»; профессор 02.00.21 «Химия твердого тела»; главный научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета ФГБОУ ВО "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова"

Адрес: 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; Тел: +7 495-939-46-38; E-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru

Подпись профессора Г.В. Лисичкина заверяю:

и.о. декана химического факультета МГУ

профессор РАН



С.С. Карлов