

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной и
исследовательской деятельности

ФГАОУ ВО

«Южный федеральный
университет»,

доцент, д. х. н.

Метелица А. В.

«20» сентября 2023 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Баймуратовой Розы Курмангалиевны **«ТРЕХМЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ПОЛИЯДЕРНЫМИ УЗЛАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия (химические науки)

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) и, особенно, металл-органические каркасные структуры (МОКС) привлекают активный исследовательский интерес в различных сферах современной химии и материаловедения. Благодаря регулярному пространственному расположению ионов металлов, регулярной внутренне присущей пористой структуре, они являются потенциальными носителями интересных и востребованных каталитических, фотофизических, магнитных, адсорбционных и прочих свойств, допуская при этом широкое варьирование строения и полезных характеристик за счет изменения природы и геометрии координационных узлов (координационных кластеров) и соединяющих их органических линкеров.

Совершенствование методов управления структурой (и свойствами) МОКП за счет использования «рационального» метода синтеза изоретикулярно-расширенного семейства пористых координационных полимеров, предполагающего использование полиядерных молекулярных комплексов с точно известной координационной геометрией в качестве источника вторичных строительных блоков (ВСБ), и определение влияния способа синтеза на целевые функциональные свойства получаемых МОКП является, безусловно, **актуальным** направлением исследований.

С помощью разработанного низкотемпературного подхода к получению изоретикулярно-расширенных МОКП с использованием предсинтезированных полиядерных комплексов железа/циркония в качестве источников ВСБ в работе были получены и охарактеризованы новые пористые МОКП на основе метиленбутандиовой кислоты и ионов Fe(III)/Zr(IV) , получены и исследованы каталитические системы гидрирования на основе МОКП, состоящих из оксо-гидроксо комплексов циркония, обладающие высокой активностью, селективностью и стабильностью в реакции жидкофазного гидрирования фенилацетилена и аллилового спирта, для МОКП на основе трехъядерных оксо-комплексов железа(III) и ароматических кислот установлена обратимость окислительно-восстановительных процессов и показана перспективность полученного МОКП для использования в качестве электродного материала в литиевых источниках тока, что составляет **научную новизну** работы.

Структура и содержание работы

Диссертации изложена на 179 страницах и имеет традиционную структуру: включает в себя введение, три главы, заключение, выводы и список цитируемой литературы, содержащий 302 источника.

Во **Введении** приводится обоснование актуальности и научной новизны диссертационной работы, степень разработанности тематики, сформулированы цели и задачи исследования, освещается теоретическая и практическая значимость полученных результатов, охарактеризован личный вклад автора и перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 представляет собой обзор литературы, посвященный анализу и систематизации публикаций по теме диссертационной работы, и состоит из четырех разделов. В первом разделе приведены общие сведения о строении, классификации МОКП, их механической, термической и химической стабильности и предлагаемых в современной научной литературе основах и принципах дизайна МОКП. Во втором разделе представлена информация об используемых методах синтеза и активации координационных полимеров. В третьем разделе систематизированы основные области применения МОКП, в том числе, использование модифицированных МОКП в качестве катализаторов гидрирования, адсорбционных материалов и сред для хранения газов. В заключении к литературному обзору сделаны необходимые обобщения и намечены цели диссертационного исследования. Литературный обзор весьма обширен (цитируется более 240 источников) и является прекрасным введением в предмет диссертационного исследования.

Глава 2 (Экспериментальная часть) содержит описание методов синтеза полученных в рамках работы органических, координационных соединений, методики получения МОКП и модифицированных МОКП, характеристики используемых реагентов и растворителей. Приведено описание физико-химических методов исследования, использованных в работе для идентификации полученных соединений и изучения их свойств.

Глава 3 посвящена обсуждению полученных результатов, разбита на разделы, каждый из которых содержит подробное изложение результатов для соответствующих координационных полимеров. Интерес представляет сравнение методик синтеза и активации МОКП на основе тримезината меди(II). На основе данных методов ИК-спектроскопии, элементного анализа, ТГА/ДСК, РФА, низкотемпературной адсорбции азота было продемонстрировано, что использование в качестве вторичного структурного блока биядерного ацетата меди(II) в предложенной автором рациональной методике получения МОКП позволяет получить материал с наибольшей удельной поверхностью $\sim 1500 \text{ м}^2/\text{г}$. Применение в качестве ВСБ трехъядерного μ_3 -оксо ацетата железа(III) и набора

би- и три-карбоновых кислот позволило получить МОКП с интересными магнитными, электрохимическими свойствами и высокой адсорбционной емкостью. Строение одного из МОКП было установлено методом рентгеноструктурного анализа. Использование в качестве ВСБ гексаядерного оксо-гидроксоацетатного кластера Zr(IV), синтезируемого без выделения на первом этапе получения МОКП, позволило получить металлополимеры с высокой термической стабильностью и мезопористой структурой с высокой удельной поверхностью. Для модифицированных наночастицами Pd МОКП была изучена каталитическая активность по отношению к реакции гидрирования фенилацетилена и аллилового спирта, установлено, что они демонстрируют стабильную каталитическую активность в реакции гидрирования в повторных циклах и способны эффективно и селективно работать в мягких условиях с сопоставимыми скоростями гидрирования в сравнении с промышленным Pd/C катализатором.

Представленные в разделах «**Заключение**» и «**Выводы**» обобщения изложенного материала согласуются с поставленными задачами, результатами анализа литературных данных и, несомненно, являются взвешенными и обоснованными.

Область исследования диссертационной работы соответствует пунктам 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств», 7. «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов», 8. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» **паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия.**

Достоверность результатов исследований, проведённых автором, подтверждается следующим: для идентификации, определения структуры и измерения свойств полученных соединений использован комплекс современных физико-химических методов исследования; в работе использованы общепризнанные и современные экспериментальные методики и сертифицированное оборудование АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН; работа выполнена в известной школе лаборатории металлополимеров Отдела

полимеров и композиционных материалов АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН в рамках темы «Комплексные фундаментальные исследования новых процессов получения конструкционных и функциональных полимеров, олигомеров и создания высокоэффективных каталитических систем для этих процессов» и при частичной поддержке РФФИ в рамках конкурса «Аспиранты».

По тексту диссертационной работы возникает ряд вопросов и замечаний:

1. Проводилось ли выделение вклада внутренней и внешней пористости в удельную поверхность образцов адсорбентов?
2. Почему синтез гексаядерного комплекса $Zr(IV)$ проводился “in situ”, без его выделения и контроля чистоты? В растворе при различных pH могут образовываться разнообразные оксо-гидроксоциркониевые комплексы различного строения и состава, что может влиять на чистоту синтезируемого МОКП.
3. Проводилось ли сопоставление магнитных свойств МОКП на основе оксоцентрированного трехъядерного комплекса $Fe(III)$ со свойствами близких по строению молекулярных комплексов?
4. В экспериментальной части не описана методика получения мессбауэровских спектров, в обсуждении результатов (таблица 3.12) не описаны параметры спектров (IS, QS, LW). Чем может быть вызвано наблюдаемое расщепление линий спектра на две компоненты с соотношением интенсивности 1:2?
5. В табл. 3.13, в которой представлены кристаллографические параметры $Fe_3O(NDKK)_3$ не приведено значение R-фактора, характеризующего степень уточнения структуры.
6. Имеется ряд недочетов при оформлении диссертации. Например,
 - а) В ряде случаев полосы поглощения в области 1300-1400 и 1550-1650 cm^{-1} ошибочно отнесены к валентным колебаниям карбонильной группы - $\nu(C=O)$, а не к групповым симметричным и антисимметричным колебаниям карбоксильной группы (см., например, стр. 69, стр. 78, табл. 2.4, табл. 3.2);
 - б) использованы нестандартные классификаторы групповых колебаний – например, колебания растяжения, асимметричные колебания;

- в) в системе химических уравнений, приведенных на рис. 3.48, не соблюден закон сохранения заряда;
- г) в тексте используется смесь англо- (MOF) и русскоязычных (МОКС) аббревиатур для обозначения металл-органических каркасных структур; SBU/СБУ – для обозначения вторичных структурных единиц;
- д) используется нерасшифрованная аббревиатура НЧ (стр. 51 и стр. 146);
- е) в Экспериментальной части после подраздела 2.3.2 следует подраздел 2.4.2, раздел 2.4 и подраздел 2.4.1 отсутствуют.
- ж) Разделы 3.1 и 3.2 содержат по одному подразделу – 3.1.2 и 3.2.1, соответственно.

Заключение

Приведенные выше замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, т. к. автором решены все поставленные в работе задачи, сделаны интересные теоретические обобщения и получены ценные практические результаты, которые могут быть использованы для проведения дальнейших исследований в области МОКП в профильных научных организациях. Диссертация представляет собой **законченную научно-квалификационную работу**, вклад диссертанта в работу является определяющим.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 6 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 1 статье в материалах конференции, реферируемой в Scopus. Полученные в рамках диссертационного исследования результаты активно представлялись на профильных научных конференциях международного и национального уровня, о чем свидетельствует публикация 15 тезисов докладов в материалах конференций. Опубликованные труды достаточно полно отражают выносимые на защиту положения. Текст автореферата Р. К. Баймуратовой полностью соответствует содержанию диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Р. К. Баймуратовой на тему
«ТРЕХМЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С
НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ПОЛИЯДЕРНЫМИ УЗЛАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ,

СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА» по своей актуальности, достоверности выводов, научной новизне и практической значимости соответствует критериям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор работы, **Баймуратова Роза Курмангалиевна**, без сомнения заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Диссертация Р. К. Баймуратовой и отзыв на нее рассмотрены и одобрены на заседании кафедры физической и коллоидной химии им. профессора В. А. Когана Южного федерального университета 5 сентября 2023, протокол № 2 от 5 сентября 2023.

Я согласен на обработку моих персональных данных:



Щербаков Игорь Николаевич,

Доктор химических наук

(специальность 02.00.04 – физическая химия), доцент,

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,

кафедра физической и коллоидной химии им. профессора В. А. Когана,

заведующий кафедрой

(адрес: 344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, тел. +7(863)2975151, e-mail

shcherbakov@sfedu.ru)

