

## Отзыв

Официального оппонента д.х.н., в.н.с. Исаевой В.И. на диссертационную работу Баймуратовой Р.К. «Трехмерные координационные полимеры с неорганическими полиядерными узлами: получение, строение, свойства», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4. 4 «Физическая химия (химические науки)» в диссертационный совет Д 24.1.108.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

**Актуальность темы.** В настоящее время, значительное внимание исследователей уделяется дизайну, разработке и получению полифункциональных пористых материалов. Это связано с их применением, реальным или потенциальным, в практически важных современных приложениях. Примером относительно новых полифункциональных материалов, при этом, «передовых» материалов являются пористые координационные полимеры или металл-органические координационные полимеры, или металл-органические каркасы (МОК, metal-organic frameworks, MOFs). Эти гибридные матрицы образованы неорганическими и органическими блоками – ионами или малыми кластерами металлов и полициклическими органическими молекулами – линкерами. Материалы МОКП отличаются уникальными физико-химическими свойствами, такими как низкая кристаллическая плотность, высокая удельная поверхность и пористость, полностью открытая для субстрата/адсорбата система пор и возможность рационального дизайна их каркаса. Эти свойства обеспечивают потенциальное применение МОКП в традиционных областях, таких как жидкофазная и газофазная адсорбция, гетерогенный катализ, а также современных, включая создание сенсорных устройств, электрохимических

материалов и биомедицинские приложения. Однако синтез конкретного материала МОКП с контролируемыми физико-химическими характеристиками и функциональными свойствами, является сложной задачей из-за непредсказуемой, в значительной степени, конфигурации и связывания неорганических и органических строительных блоков в процессе самосборки каркаса.

Для решения этой проблемы необходима разработка методологии рационального дизайна и направленного синтеза материалов МОКП с предсказуемой структурой и топологией каркаса в сочетании с заданными физико-химическими характеристиками и улучшенными функциональными свойствами для конкретного практически важного процесса. В связи с вышеизложенным, диссертационная работа Баймуратовой Р.К., направленная на разработку методов синтеза, получение, детальную физико-химическую характеризацию и исследование их возможного применения в практически важных приложениях представительной серии изоретикулярных материалов МОКП представляет несомненную актуальность.

**Формальные признаки диссертации.** Представленная автором диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Структура и объем диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к квалификационным работам. Работа изложена на 179 страницах, включает Введение и 3 глав, а именно, обзор литературы, экспериментальную часть, описание результатов исследования и их обсуждение, список сокращений и условных обозначений, заключение, выводы и библиографию, включающую 302 наименования литературных источников. Диссертация содержит 83 рисунка, 17 формул и 32 таблицы.

**Анализ содержания диссертационной работы.** Во введении содержится информация по степени разработанности темы исследования и обоснована ее актуальность, обоснована также теоретическая и практическая значимость выполненной работы, соответствие паспорту научной специальности и степень достоверности результатов, полученных в рамках проведенного

исследования и сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна полученных результатов. Описана методология работы.

В Литературном обзоре (глава 1) диссертационной работы представлены сведения о материалах МОК, их структуре, топологии, стабильности в различных условиях. Значительное внимание уделяется вопросам, связанным с рациональным дизайном структур МОКП, методам их получения и их потенциальному применению в практически важных приложениях.

Вторая глава (Экспериментальная часть) посвящена описанию методик синтеза исследуемых материалов МОКП, включая новые структуры, на основе Cu(II), Fe(III), Zr(IV) и поликарбоксилатных линкеров, а также полиядерных кластеров металлов – прекурсоров вторичных строительных единиц в их составе. Описан способ приготовления палладийсодержащих катализаторов на их основе, а также электрохимического электрода на основе. Приводятся сведения о методах, использованных для комплексного физико-химического исследования синтезированных образцов, таких как рентгеноструктурный анализ (монокристалл) и порошковая рентгеновская дифракция, электронная микроскопия (СЭМ, ПЭМ), ИКС, РФЭС, ТГА-ДСК, ЯМР, ядерного гамма-резонанса, измерение магнитной восприимчивости и измерение низкотемпературной адсорбции азота. Приведены методики определения адсорбционной активности полученных материалов МОКП по метану, а также в процессах удаления красителей из водных растворов. Описаны методы изучения их электрохимических характеристик, а также каталитических свойств палладийсодержащих систем на основе МОКП в реакциях жидкофазного гидрирования, включая парциальное гидрирование.

В третьей главе изложены экспериментальные результаты, полученные при выполнении диссертационной работы и их обсуждение. Изложены результаты исследования влияния методики получения образцов HKUST-1 с ионами Cu<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> на их физико-химические свойства, разработки стратегии получения МОКП на основе оксо-центрированных комплексов железа и циркония, исходя из пред-синтезированных вторичных строительных единиц,

а также по синтезу новых структур на основе малеиновой кислоты и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина. Приведены структурные, спектральные, текстурные, магнитные характеристики, электрохимические свойства, данные по термической устойчивости, химический и фазовый состав, а также морфология синтезированных образцов МОКП. Обсуждаются данные, полученные при исследовании материалов МОКП в процессах газофазной адсорбции метана и удаления органических красителей из водных растворов. Представлены результаты жидкофазного гидрирования представительной серии замещенных алкинов и алкенов с использованием в качестве каталитических систем палладийсодержащие материалы МОКП на основе Zr(IV).

Стоит особо отметить очень большой объем экспериментальной и теоретической работы. На каждом из перечисленных направлений автором получены результаты, которые можно отнести к значимым достижениям как в фундаментальном, так и в практическом отношении.

К наиболее важным **результатам** диссертационной работы Баймуратовой Р.К. относятся

- дальнейшее развитие стратегии формирования материала МОКП с предсказуемой структурой и топологии путем использования предсинтезированных вторичных строительных единиц, в том числе, дизайн и последующий синтез структур МОКП на основе пред-синтезированных вторичных строительных единиц – полиядерных (би-, три- и гексаядерных) комплексов на основе Fe(III) и Zr(IV);

- установление влияния типа строительных блоков в составе МОКП и способа их получения на физико-химические и функциональные свойства

- проведение синтеза и активация материалов МОКП в сверхкритических флюидах;

- получение электродных материалов на основе синтезированных образцов МОКП с перспективой их использования в литий-ионных аккумуляторах;

- достижение высокой эффективности адсорбционного удаления органических красителей из водных растворов на полученных материалах МОКП на основе

- разработкой новых гетерогенных каталитических систем на основе палладийсодержащих материалов МОКП на основе оксо-комплексов Zr(IV), демонстрирующих повышенную активность и стабильность в жидкофазном гидрировании непредельных соединений.

**Обоснованность** научных положений, выводов и рекомендаций не вызывает сомнения и связана с проведением исследований, лежащих в их основе, на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с применением современного сертифицированного оборудования. Экспериментальные данные согласуются как между собой, так и с известными теоретическими и экспериментальными положениями других авторов, опубликованных для аналогичных объектов исследования. Помимо этого, научные положения и выводы, сформулированные в диссертационной работе Баймуратовой Р.К., прошли апробацию в виде устных докладов, представленных автором на всероссийских и международных конференциях.

**Новизна** научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе Баймуратовой Р.К. связана с

- развитием RT-метода для получения представительной серии изоретикулярных материалов МОКП на основе пред-синтезированных вторичных строительных единиц – оксо-центрированных комплексов Fe(III) и Zr(IV);

- направленным синтезом новых материалов МОКП на основе Fe(III) и Zr(IV) и метиленбутандиовой кислоты, установлением их структуры;

- выявлением эффекта хелатирующего лиганда 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина на структуру и топологию формируемого материала МОКП;

- установлением высокой каталитической активности палладийсодержащих материалов МОКП на основе Zr(IV) в реакциях

жидкофазного гидрирования фенилацетилена до стирола и аллилового спирта до пропанола.

**Достоверность результатов диссертационной работы.** Достоверность полученных результатов, интерпретация и выводы, сделанные на их основе, не вызывают сомнения. Они получены с применением комплекса известных и проверенных международной практикой физико-химических методов исследования, а также тем, что результаты работы опубликованы в рецензируемых международных научных журналах, доложены на многочисленных всероссийских и международных научных форумах. Основополагающий вклад автора в выполненную работу также бесспорен.

По диссертационной работе имеются следующие замечания.

1. Имеются стилистические ошибки и опечатки, например, в Оглавлении – «механохимические синтезы». В работе следует придерживаться «однородности» однозначной терминологии. Так, рассматриваются металл-органические координационные полимеры, координационные полимеры, МОКС (неправильное обозначение), MOF, обозначающие одни и те же материалы – металл-органические каркасные структуры. С. 21. Для обозначения «архитектурной стабильности» общепринятым термином является «перманентная пористость». Для обозначения образцов МОКП в некоторых случаях приводится химическая формула, в некоторых – присутствует обозначение линкеров. В обозначении состава некоторых материалов МОКП используется аббревиатура ТФК –терефталевая кислота. Это обозначение неверно, т.к. линкером каркасной структуры является терефталат (бензол-1,4-дикарбоксилат), а не терефталевая (бензол-1,4-дикарбоновая) кислота. В подписях и тексте стоило бы упростить обозначение материалов на основе МОКП, с использованием их общепринятых названий, таких как HKUST-1, MIL. Например, координационный полимер тримезината меди, как правило, обозначается в литературе «HKUST-1». Наноккомпозит  $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_6$  стоит обозначать  $\text{Pd/NH}_2\text{-UiO-66}$ . Это существенно упростило бы сопоставление

физико-химических характеристик синтезированных образцов с литературными данными для этих материалов.

2. С. 43. Название раздела 1.3.2.1 - «Создание каталитических систем гидрирования на базе МОКП», однако далее, по тексту, следует описание катализаторов окисления СО, реакций Сузуки-Мияуры и Ульмана. Там же «...способен катализировать гидрогенизацию и изомеризацию олефинов без каких-либо постсинтетических модификаций в атмосфере водорода...»?

3. Приведенный в разделе 2.4.3.4 Синтез «медленной диффузии» таковым не является. Это – метод медленного выпаривания (растворителя). Метод медленной диффузии предусматривает диффузию паров растворителя, содержащего один из реагентов, в реакционную смесь. В свою очередь, метод осаждения в данной работе представляет собой классический RT-метод. Поскольку в процессе синтеза материалов МОКП, вне зависимости от способа, наблюдается формирование осадка целевого продукта, то любой метод их получения можно рассматривать как метод осаждения.

4. Как подтверждалась структура образцов HKUST-1, синтезированных различными способами? На С. 68. указано: «Рентгеновская дифрактограмма и данные элементного анализа полученного комплекса (оксо-ацетата Fe(III) подтвердили чистоту полученного соединения». Однако дифрактограмма не приведена. С. 84. Название таблицы 3.4 – «Основные рефлексы, наблюдаемые на РФА...». По-видимому, на дифрактограммах. С. 96. С чем связаны отличия экспериментальной дифрактограммы образца оксо-ацетата Fe(III) от теоретической? Авторы справедливо утверждают, что образец неоднородный. На теоретической дифрактограмме присутствуют наиболее интенсивные рефлексы при  $14.24$  и  $16.8^\circ 2\theta$ . На экспериментальной дифрактограмме наиболее интенсивным рефлексом является  $11.05$ . Соответствующий ему рефлекс на теоретической дифрактограмме –  $11.1$  является крайне низкоинтенсивным.

5. Табл. 3.3. С чем связана сниженная удельная поверхность образцов HKUST-1 (тримезинат меди). Так, для литературных образцов,

синтезированных в сольвотермальных условиях, она составляет  $\sim 1600 - 1800 \text{ м}^2/\text{г}$  (БЭТ). Модель расчета удельной поверхности по Лэнгмюру еще менее подходит для характеристики текстурных свойств материалов МОКП, чем модель БЭТ. Табл. 3.14 и 3.25 Удельная поверхность (БЭТ) образцов MIL-100(Fe),  $(\text{NH}_2)\text{-MIL-101(Fe)}$  и  $(\text{NH}_2)\text{-UiO-66(Zr)}$  также снижена. По литературным данным она должна составлять  $1000\text{-}1500 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $800\text{-}1100 \text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно (в зависимости от способа синтеза).

6. Какими взаимодействиями «адсорбат-адсорбент» определяется удаление органических красителей из водных растворов на полученных материалах МОКП на основе Fe(III)? Какой механизм адсорбции является доминирующим?

7. Каково содержания палладия в образце сравнения - промышленном катализаторе Pd/C? В каких-то случаях давление водорода приводится в атмосферах, в каких-то – в мегапаскалях. На какое число молей водорода рассчитывали количество субстрата в каталитических опытах? Чем отличается поглощение водорода от расходования водорода? Почему гидрирование проводили при температуре  $40^\circ\text{C}$ ? При проведении гидрирования в среде легкокипящих растворителей и растворителей с низкой упругостью паров при повышении температуры (выше комнатной) наблюдается разбавление паров водорода парами растворителя. Гидрирование при атмосферном давлении обычно проводят при комнатной температуре. Утверждение «...при низких температурах процесса гидрирования катализатор ... является крайне неселективным.» неверно. Pd-содержащие катализаторы гидрирования полиненасыщенных соединений являются высокоселективными за счет явления «адсорбционного вытеснения» (алкена алкином или диеном). Чему отвечают участки графически представленных зависимостей. Как определяли скорость реакции гидрирования? Что подразумевается под «разработкой» катализатора? По-видимому, речь идет об активации катализатора или насыщение водородом с образованием активных гидридных комплексов. Вероятно, с

«довосстановлением» связано повышение активности некоторых катализаторов в последующих каталитических циклах.

8. С чем связано снижение скорости реакции на системах  $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК})_6$  и  $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$  в повторных циклах? Со смыванием активной фазы?

**Заключение.** Высказанные замечания не являются существенными и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы, которая должна вызывать большой интерес у специалистов как в области разработке и направленного синтеза материалов МОКП и исследования физико-химических свойств, так и в других областях, таких как газофазная и жидкофазная адсорбция, катализ и электрохимия. Результаты диссертационной работы Баймуратовой Р.К. могут найти применение при разработке и практическом внедрении реальных адсорбентов, катализаторов и литий-ионных аккумуляторов на основе полученных и исследованных полифункциональных материалов МОКП, а также могут быть рекомендованы для включения учебные пособия и методические разработки для студентов профильных ВУЗов.

Из представленной диссертационной работы и автореферата следует, что поставленная диссертантом цель выполнена. Автореферат и публикации в рецензируемых журналах с высоким рейтингом (всего 22 печатных работы, включая 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК и одной статьей, опубликованной в рамках доклада на конференции) полностью отражают содержание работы, выводы соответствуют экспериментальным данным и обоснованы диссертантом.

Можно заключить, что диссертационная работа Баймуратовой Р.К. ««Трехмерные координационные полимеры с неорганическими полиядерными узлами: получение, строение и функциональные свойства» является законченной научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с «Положением о

порядке присуждения ученых степеней» установленным пунктами 9-11, 13, 14, утвержденным постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 2013 г., и соответствует паспорту специальности 1.4.4. «Физическая химия (химические науки)», а ее автор, Баймуратова Роза Курмангалиевна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4.

Официальный оппонент

Исаева Вера Ильинична, специальность – 02.00.04 – Физическая химия

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)

Лаборатория разработки и исследования

полифункциональных катализаторов № 14

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

Тел.(раб.): 84991358991; e-mail: [sharf@ioc.ac.ru](mailto:sharf@ioc.ac.ru)

Подпись д.х.н. в.н.с. Исаевой В.И. заверяю.

Ученый секретарь ИОХ РАН

К.х.н.



Коршевец И.К.

18 Сентября 2023