

Экспертное заключение по отчетным материалам и результатам работ за 2020 год

Грант РФФИ 18-73-10116

Эксперт 1

Общее заключение, рекомендации (при наличии): Представленный отчет по проекту 18-73-10116 производит очень благоприятное впечатление. Коллектив проекта изначально ставил перед собой очень амбициозную и интересную задачу – разработка и совершенствование подходов к предсказанию структуры координационных полимеров, а также гибридных наноструктур на их основе. Важно (и особенно ценно), что предполагалась не только теоретическая, но и практическая работа – синтез новых металл-органических координационных полимеров (MOF) и сопоставление их строения и свойств с расчетными. По мнению эксперта, коллективу удалось внести очень существенный вклад в развитие данной области. Установлен ряд ранее неизвестных корреляций типа “структура-свойство”, в том числе влияние нековалентных взаимодействий на проводимость. Помимо чисто фундаментального интереса, эти работы открывают новые возможности для практического использования MOF в материаловедении и сильно упрощают задачу поиска конкретных соединений с целевыми характеристиками, снижая потребность в скрининговых экспериментах. Это – очень востребованные знания. Поэтому нет ничего удивительного в том, что авторам удалось прекрасно опубликовать полученные данные. Так, вышли две статьи в *Journal of the American Chemical Society* – это химический журнал “высшей лиги”; эксперт должен признать, что такой результат для “молодежного” гранта – это выдающееся достижение. Всего же опубликовано 6 работ в журналах первого квартала (в том числе 1 статья в *Chemical Science*, IF = 9.346), что, без сомнения, отличный показатель. Показатели цитирования этих работ (как, прочем, и других статей по проекту) также весьма высоки. Несмотря на то, что работы не очень интенсивно освещались на конференциях, считать это недостатком отчета нельзя – на то были объективные причины, причем те же, что и у всего научного сообщества в целом (пандемия и, как следствие, перенос или отмена многих значимых мероприятий). Эксперт полагает, что работа может на самом деле (!) способствовать решению задач, сформулированных СНТР, поскольку результаты могут быть востребованы наукоемкой промышленностью (применение MOF пока еще довольно ограничено, но уже имеющиеся примеры говорят о том, что эта область будет развиваться далее, причем весьма интенсивно). Нет никаких сомнений в том, что проект реализован успешно; можно поздравить коллектив с прекрасными результатами.

Эксперт 2

Общее заключение, рекомендации (при наличии): В рамках работы над проектом предполагалось выполнение следующих работ: 1. Предсказание и экспериментальная проверка диспергируемости координационных полимеров в наночастицах, наностержнях, нанотрубках, и наночешуек. Расчет стабильности возможных новых координационных полимеров и нанообъектов. 2. Создание многоуровневой топологической модели самосборки полимерных мотивов, предсказание возможности получения новых координационных полимеров с ее помощью. 3. Составление списков координационных полимеров, предположительно обладающих электронной проводимостью, расчет и анализ их электронной структуры. 4. Пополнение базы знаний корреляциями между электронными характеристиками, структурными дескрипторами и электропроводящими свойствами координационных полимеров. 5. Составление списков веществ, предположительно обладающих ионной проводимостью. 6. Составление списка координационных полимеров предположительно склонных к структурным превращениям в одном монокристалле. В рамках выполнения данного проекта были синтезированы и охарактеризованы новые одноядерные гетеролептические дискретные комплексы $[Mn(NCS)_2(HLI)_2(MeOH)_2]$ (1), $[Mn(NCS)_2(HLI)_2(EtOH)_2]$ (2) и $[Mn(NCS)_2(HLII)_2(EtOH)_2]$ (3), полученный из $Mn(NCS)_2$ и N'- (1- (пиридин-4-ил) этилиден) пиколиногидразид (HLI) и N' – (фенил (пиридин-4-ил) метилден) изоникотиногидразид (HLII) в MeOH или EtOH. Было показано, что все полученные комплексы структурно подобны, а комплексы 1 и 2 изоструктурны. Металлический центр во всех структурах является шестикоординированным и имеет геометрию N_4O_2 , образованный двумя монодентатными лигандами HLI или HLII, каждый из которых связан исключительно через атом азота 4-пиридила, двумя N-координированными анионами NCS и двумя O- координированные молекулы MeOH или EtOH. Кристаллическая упаковка 1 и 2 в основном определяется межмолекулярными водородными связями $OAN \cdots O$, тогда как кристаллическая упаковка 3 в основном определяется межмолекулярными водородными связями $OAN \cdots N$. Структуры 1–3 выявляют унодальные одномерные цепи с топологией $2C1$, когда сложные молекулы рассматриваются как узел и $OAN \cdots O$ (в 1 и 2) $OAN \cdots N$ (в 3) рассматриваются водородные связи. . Учитывая оставшиеся нековалентные взаимодействия, полученная топология может быть расширена до четырехсвязной унодальной sql (тетрагональной плоской сети Шубникова) топологии. Многоуровневое топологическое описание молекулярной упаковки 1–3, когда рассматриваются все ван-дер-ваальсовы взаимодействия, показывает, что структуры 1 и 2 собраны из линейной цепочки через квадратную решетку к различным трехмерным каркасам, в то время как структура 3, хотя и начинается с той же линейной цепочки, создает трехмерные каркасы, пропускающие двумерные топологии. Молекулярные поверхности 1–3 в основном описываются межмолекулярными контактами $H \cdots H$, $H \cdots C$, $H \cdots N$, $H \cdots O$ и $H \cdots S$. Различное количество донорных атомов в жестких плоских лигандах гидроксизофталатного

ряда показало хорошую возможность для настройки структуры и функциональности образующихся ими координационных сетей. Координационные свойства гидроксизофталевых кислот изучены с топологической точки зрения. Проведен сравнительный топологический анализ координационных и Н-связанных сетей. Структурные корреляции, выявленные в этом исследовании, могут быть полезны для проектирования координационных сетей на основе гидроксизофтала, включая пористые металлоорганические каркасы, протонные проводники и материалы NLO. Большое разнообразие структурных ансамблей является результатом большого количества способов координации лиганда и различий в содержании координированных молекул растворителей. Однако с увеличением числа структур возникновение простейших топологий растет быстрее, потому что разные режимы координации могут обеспечивать одинаковую связность различных сетей координации. Близкое расположение донорных атомов способствует образованию металлических кластеров, часто стабилизирующих поры. Присутствие воды приводит к образованию водородной сети. Уплотненная геометрия лиганда приводит к их упаковке в уложенные столбцы. Такое наложение часто предотвращает образование пор, но все же может обеспечить заполненные водой каналы, построенные из доноров и акцепторов протонов. Таким образом, план работ по проекту выполнен, опубликовано необходимое количество статей.