

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРТИЗЫ ОТЧЁТА ПО ПРОЕКТУ №18-73-10116 (продление) ЗА 2021 ГОД

Руководитель: Александров Евгений Викторович

Название: Методы топологического дизайна координационных полимеров

Эксперт 1

Общее заключение, рекомендации(при наличии):

Проект, выполняемый под руководством к.х.н. Е.В. Александрова (Самарский государственный технический университет), направлен на развитие методов топологического дизайна металл-органических координационных полимеров (МОКП). Отчет включает результаты, полученные в первый год выполнения продленного проекта. Самарская школа занимает свое самостоятельное, важное и общепризнанное место в исследовании координационных полимеров, прежде всего благодаря развитию топологических методов исследования, направленных на предсказание новых структур и, самое важное, их функциональных свойств. Исследования по рецензируемому отчету выполнялись в соответствии с пунктами плана работ на отчетный год. Разработанные ранее методы анализа структур координационных полимеров были существенно развиты, что позволило разработать новый метод так называемого грубозернистого представления структур МОКП. Разрабатываются новые концепции кристаллохимического дизайна переплетающихся структур и нанотрубок для МОКП. Важной особенностью исследования в данном проекте является то, что авторы проекта кроме описания и дизайна кристаллических структур изучают также синтез новых МОКП, прежде всего, для проверки своих теоретических выводов и концепций. Проведены эксперименты для подтверждения предсказательной силы разрабатываемых подходов. Так получены новые МОКП на основе 3,4,5-тригидроксibenзойной кислоты (19 соединений). Оптимизированы условия синтеза, проварьированы концентрации реагентов, соотношения реагентов, растворители, время реакции, соли металлов. Начаты эксперименты по получению электропроводящих пленок МОКП на подложках различной природы. Результаты исследования были представлены и обсуждены на международных конференциях и на конференциях в России. По результатам работы за год опубликовано 5 статей, четыре из них в журналах первого квартиля. Отметим статью с китайскими коллегами в топовом журнале *Angew. Chem. Int. Ed.*, а также статью в *Chemistry of Materials*. Это высокий показатель публикационной активности. Статьи в топовых журналах опубликованы в сотрудничестве с сильными зарубежными группами, каждая статья содержит благодарности зарубежным фондам, но также указана благодарность РФ за финансовую поддержку данного проекта (Геометрический и топологический анализ строения кристаллических структур выполнен в рамках данного гранта). Оцениваю вклад руководителя проекта РФ в эти статьи как важный. План работы на следующий год написан в соответствии с общим планом работы над проектом и с учетом полученных ранее результатов. План составлен подробно, планируется как теоретический анализ и описание структур, так и выполнение экспериментов по получению новых МОКП. Будут исследованы состав, структура и свойств полученных материалов, в том числе смешаннолигандных. Финансовые траты на следующий год хорошо обоснованы. Планируется оснащение спектрофлуориметра дополнительным оборудованием. Запланировано участие в работе ряда конференций высокого уровня. Таким образом, проект РФ успешно выполняется.

Эксперт 2

Общее заключение, рекомендации(при наличии):

Авторы представили работу очень высокого уровня. План работы на 2021-2022 г. полностью выполнен, были получены ряд важных результатов, опубликованных в ведущих мировых журналах. В частности, в работе выполненной в рамках гранта были развиты новые вычислительные подходы для количественного описания корреляций структура-свойство в металло-органических каркасах (MOF). Было показано как структурные схемы грубой детализации и встраивания могут дать новое представление о геометрическом разнообразии структур MOF. На основе полученного набора данных из 1262 зарегистрированных экспериментальных структур были генерированы крупнозернистые и масштабированные представления. Этот подход позволяет визуализировать широту геометрического разнообразия в рамках отдельных топологий и количественно оценить распределение локальных и глобальных сходств в структурном пространстве MOF. Методология реализована в общедоступном пакете Python и, несомненно, будет полезна в будущих высокопроизводительных исследованиях. Кроме того, из сравнения геометрических и топологических дескрипторов новых координационных сетей с данными для ранее зарегистрированных 623 структур были сделаны выводы о длине связи Cu–O, валентном угле \angle Cu–O–N и торсионном угле \angle Cu–O–N–C. Авторами, в рамках выполнения работы над проектом, была опубликована статья в *Angewandte Chemie International Edition*. В ней был предсказан процесс самосборки на основе тетратопного порфиринового синтона. Обнаружено, что такой процесс приводит к образованию органического каркаса с водородными связями (HOF) с предсказанной топологией квадратных слоев, но неудовлетворительной стабильностью. Было обнаружено, что простое введение переходного металла в порфириновый центр не меняет топологию сети, но приводит к заметным изменениям в нековалентных взаимодействиях, перекрытии электронных орбиталей и молекулярной геометрии, что в конечном итоге приводит к появлению серии металлопорфириновых водородно-связанных каркасов с большой площадью поверхности и высокой стабильностью. Эта работа обогащает библиотеку стабильных функциональных водородно-связанных каркасов и расширяет их применение в фотокаталитическом восстановлении CO₂. Представленный на 2022 год план абсолютно адекватен целям проекта и включает не только предсказание новых координационных полимеров на основе выявленных корреляций между локальными и глобальными характеристиками сеток, обнаруженных для металл-органических координационных полимеров с четырех-координированными базовыми сетками и определяющих ее пористость, но и синтез новых координационных полимеров. Риски невыполнения работ по плану 2022 г. минимальны. Заявленное финансовое обеспечение проекта заключается в вознаграждении членов коллектива и покупке оборудования, что полностью соответствует целям проекта.