

ОТЗЫВ

официального оппонента Кузнецовой Ольги Васильевны
на диссертационную работу Сапьяника Александра Александровича
«ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА
ОСНОВЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И
СВОЙСТВА», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Тематика металл-органических координационных полимеров (МОКП) актуальна и вызывает повышенный интерес исследователей, благодаря широким возможностям их химической модификации и разнообразием проявляемых ими физико-химических свойств. Перспективны области применения МОКП в качестве компонентов для создания функциональных материалов в процессах разделения смесей, очистки и хранения газов, в разработке катализаторов и новых типов сенсоров. Классический подход к получению МОКП – использование солей металлов, моноядерных комплексов в реакциях с органическими субстратами. Использование же в качестве исходного соединения полиядерных молекулярных комплексов с прочной структурой и заданной геометрией расположения лигандов, позволяет рационально планировать синтез МОКП, которые традиционным способом получить затруднительно, особенно это касается гетерометаллических полимеров, что очень важно для получения материалов с точно заданными или прогнозируемыми структурными и функциональными характеристиками. Свойства, присущие гетерометаллическим МОКП за счет дополнительного взаимодействия металлических центров друг с другом, позволяют расширить области применения материалов на их основе.

Диссертационная работа Сапьяника Александра Александровича посвящена систематическому изучению условий синтеза новых пористых металл-органических координационных полимеров на основе предсинтезированных молекулярных полиядерных гетерометаллических пивалатных комплексов, а также изучению их сорбционных и люминесцентных свойств.

Данную работу, направленную на решение фундаментальных задач, а также связанной с ними фундаментальной проблемы в области дизайна пористых гетерометаллических координационных полимеров с заданными характеристиками, безусловно, следует признать актуальной, имеющую научную и прикладную значимость. Важность проблематики работы подтверждается также тем, что

исследования были поддержаны различными программами и грантами, а также стипендией им. академика А.В. Николаева.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что:

- 1) Экспериментально доказано, что выбранные гетерометаллические пивалатные комплексы могут выступать в качестве прекурсоров для получения МОКП, которые невозможно получить традиционными методами синтеза из простых солей соответствующих металлов.
- 2) Показано, что изоретикулярные координационные полимеры $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{R-bdc})_3(\text{bpy})]$ ($\text{H}_2\text{R-bdc}$ = терефталевая кислота с различными функциональными группами в бензольном кольце, $\text{R} = \text{H}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{NH}_2$; $\text{bpy} = 4,4'$ -бипиридил) являются перманентно пористыми материалами с высокой удельной площадью поверхности, кроме того, эти координационные полимеры обладают высоким сродством к CO_2 . Координационный полимер, где $\text{R} = \text{NO}_2$, обладает наибольшей емкостью по отношению к CO_2 , а также высокой селективностью для разделения промышленно важной смеси бензол/циклогексан.
- 3) Получен ряд соединений включения на основе гетерометаллических каркасов $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})]$, $[\{\text{LiZn}\}_2(\text{bpdc})_3(\text{solv})_4]$, $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dmf})_2]$ ($\text{dmf} = \text{N,N}$ -диметилформамид, $\text{H}_2\text{bpdc} = 4,4'$ -бифенилдикарбоновая кислота, $\text{H}_3\text{btc} =$ тримезиновая кислота, $\text{H}_3\text{btb} = 1,3,5$ -бензолтрибензойная кислота, $\text{dabco} =$ диазобисциклооктан, $\text{solv} =$ диметилацетамид или N -метил-пирролидон), изучены их фотолюминесцентные свойства.
- 4) Показана зависимость интенсивности люминесценции каркаса хозяина от природы гостя, обнаружены все три типа люминесцентного отклика с тушением, разгоранием и изменением положения полосы эмиссии. В рамках проведенных исследований получены и охарактеризованы 25 новых координационных полимера и соединений включения на их основе.

Основные научные положения и выводы, изложенные соискателем в диссертации, достаточно обоснованы полученным экспериментальным материалом. Результаты исследовательской работы отражены в 5 публикациях в рецензируемых журналах, а также апробированы на 8 российских и зарубежных конференциях.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- продемонстрированная селективность серии координационных полимеров $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{R}-\text{bdc})_3(\text{bpy})]$ при сорбции CO_2 по отношению к CH_4 показывает перспективность использования координационных полимеров в практических приложениях для улавливания CO_2 из газовых смесей, в частности для очистки природного газа;
- полученные данные по селективному разделению промышленно важной смеси бензол/циклогексан полимером $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NO}_2-\text{bdc})_3(\text{bpy})]$ сопоставимы с наилучшими известными в литературе результатами и представляют большой интерес для промышленного процесса получения циклогексана гидрированием бензола;
- обнаружение зависимости фотолюминесценции координационных полимеров $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})]$, $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dmf})_2]$ от природы гостевых молекул показывает перспективность применения данных материалов для разработки новых сенсоров;
- разработанные методы синтеза координационных соединений на основе хиральных лигандов, а также полученная в ходе работы информация об их кристаллическом строении, исследование свойств является вкладом в фундаментальную координационную и супрамолекулярную химию и может быть использована при составлении учебных пособий;
- предложенный метод определения содержания оптически чистого органического лиганда в гомохиральных координационных полимерах может быть реализован для различных соединений такого типа;
- обнаружение стереоселективных сорбционных свойств полученных соединений является вкладом в понимание процессов стереоселективного распознавания и перспективно с точки зрения использования подобных комплексов для разделения различных хиральных субстратов.

В целом, диссертационная работа представляет собой исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с привлечением современных физико-химических методов исследования веществ, что свидетельствует о достоверности полученных результатов, сделанных выводов и вносит дополнительный вклад в область дизайна металл-органических координационных полимеров. Автореферат и приведенные публикации отражают содержание диссертации полностью. Что касается качества оформления, в диссертационной работе ясно прописаны все положения, выносимые на защиту: актуальность, степень

разработанности темы исследования, цель, научная новизна, личный вклад соискателя, выводы и практическая значимость. Формальные требования, предъявляемые к кандидатским диссертациям выполнены полностью, материал диссертации хорошо оформлен и иллюстрирован. Диссертация изложена на 133 страницах, содержит 82 рисунка и 4 таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), описания и обсуждения полученных результатов (глава 3), выводов, списка цитируемой литературы (154 наименования). Довольно интересный и хорошо иллюстрированный литературный обзор хорошо отражает объем работ в данной области и подчеркивает ее актуальность, в нем рассматриваются основные достижения за последние 20 лет работы в области МКОП. Он посвящен работам по использованию предсинтезированных гомо- и гетерометаллических полиядерных комплексов в качестве источников строительных блоков для получения МКОП, а также показана перспективность разрабатываемого метода для получения пористых материалов с желаемой функциональностью. Литературный обзор является оригинальным, поскольку подобной обзорной работы в этой области в научной литературе нет, и полностью соответствует теме диссертации. Все разделы диссертационной работы взаимосвязаны, логично дополняют друг друга, проведены на высоком квалификационном уровне. **Выводы** аргументированы, экспериментально **обоснованы** и соответствуют полученным результатам.

В то же время, к диссертационной работе есть некоторые вопросы и замечания.

1. В тексте диссертации встречается довольно много грамматических, стилистических ошибок, а также слова на английском языке.
2. Автор часто употребляет выражение, что ион металла координируется молекулами растворителя, что, очевидно, является ошибочным, поскольку именно металл координирует лиганд, а не наоборот.
3. Кристаллографические характеристики соединений можно было бы разместить в приложении, а также графики термического разложения, о которых идет речь в тексте, но они не приводятся.
4. Совершенно не понятны прописанные методики синтеза соединений включения для МКОП **16** и **21**, скорее всего это опечатки, которые встречаются в ходе прочтения рукописи.
5. Некоторые комплексы, такие как **1, 2, 8, 10** были получены в виде единичных кристаллов, соответственно, без анализа состава (элементного, РФА) и свойств, поскольку навески реагентов для их получения не превышали 2 мг. Хотелось бы уточнить, с чем

связана такая экономия реагентов: с их недоступностью в плане дороговизны или сложностью их синтеза (может быть проблема в воспроизводимости, масштабировании или какие-то иные причины)?

6. Была продемонстрирована селективность полимеров по отношению к углекислому газу, разделению смеси бензол/циклогексан, что показало перспективность использования их в практических приложениях. Используются ли в промышленности МОКП в настоящее время? Можно ли сравнить по каким-либо характеристикам полученные Вами МОКП с теми, которые в данный момент используются в промышленных масштабах?

7. Чем был обусловлен выбор соотношений реагентов при синтезе МОКП, проверялись ли другие соотношения, нежели указанные в экспериментальной части?

8. По ходу прочтения диссертации не совсем понятно, какими критериями руководствовался автор при выборе исходных гетерометаллических комплексов для синтеза МОКП или главный критерий – именно пивалатсодержащие комплексы (если выбор пивалатов я еще могу понять, скорее всего это связано с их растворимостью, то выбор металлов мне совершенно не понятен из текста)?

Высказанные замечания не влияют на положительную оценку диссертационной работы и не подвергают сомнению сделанные научные результаты и выводы. Все поставленные в работе задачи и цели достигнуты, полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Диссертационная работа «ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА» является законченной научно-квалификационной работой и соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатам диссертации, а ее автор – Сапьяник Александр Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Кандидат химических наук,
Старший научный сотрудник
Лаборатории многоспиновых координационных соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института «Международный томографический центр»
Сибирского отделения РАН

Кузнецова Ольга Васильевна

Почтовый адрес:

630090, ул. Институтская 3а, г. Новосибирск,

ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН

Тел.: +7(383)330-81-14

e-mail: olya@tomo.nsc.ru

08.05.2018



Подпись О.В. Кузнецова
заверяю.
Ученый секретарь МТЦ СО РАН
д.х.н. Г.В. Радомы

08.05.2018

