

О Т З Ы В

на автореферат диссертационной работы Сапьяника Александра Александровича
«Пористые металл-органические координационные полимеры на основе
гетерометаллических комплексов: синтез, строение и свойства», представленной на
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Сапьяника А.А. выполнена в актуальной области разработки методов синтеза и исследования свойств новых металл-органических координационных полимеров (МОКП). Целью работы была демонстрация возможности получения новых МОКП на основе предварительно синтезированных гетерометаллических комплексов различной геометрии и ядерности и изучение функциональных свойств полученных соединений. В задачи работы входили разработка методик синтеза, установление строения и характеристика новых МОКП, а также изучение их сорбционных и люминесцентных свойств. Отличительной чертой и новизной данной работы является то, что в качестве строительных блоков были использованы не традиционные соли металлов, а предварительно синтезированные полиядерные карбоксилатные комплексы, в частности пивалатные комплексы (1) лития и переходных металлов ($[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$, $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$) или (2) лантаноидов и переходных металлов ($[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{piv})_6(\text{py})_2]$, $[\text{Cd}_2\text{Eu}(\text{piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{OH})(\text{piv})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$).

Получены и охарактеризованы комплексом физико-химически методов (рентгеноструктурный, рентгенофазовый, термогравиметрический и элементный анализ, ИК и ЯМР спектроскопия, низкотемпературная сорбция азота) 25 новых МОКП и соединений включения на их основе. Для МОКП, содержащих катионы Zn^{2+} , Li^{1+} или Eu^{3+} , были изучены люминесцентные свойства. Обнаружена зависимость интенсивности люминесценции 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, что показывает перспективность применения данных материалов для разработки сенсоров для детекции широкого спектра аналитов и, таким образом, определяет практическую значимость работы. Также в работе показано, что изоретикулярные МОКП состава $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{R-bdc})_3(\text{bpy})]$ обладают высоким сродством к углекислому газу, что открывает перспективы их использования для улавливания CO_2 из газовых смесей, в частности для очистки природного газа. Кроме того, эти МОКП показали высокую селективность (фактор селективности > 6000) при разделении промышленно важной смеси паров бензол/циклогексан. Сделан вывод о том, что основное влияние на особенности сорбции оказывают заместители линкера, которыми декорирована внутренняя поверхность пор, причем наибольшей селективностью для разделения смесей CO_2/CH_4 обладает МОКП, содержащий NH_2 -группу, а для смесей бензол/циклогексан - NO_2 -группу.

По автореферату могут быть высказаны следующие замечания:

1. Несмотря на то, что в задачи работы входила «разработка методик синтеза новых полимеров из гетерометаллических пивалатных комплексов», из текста автореферата остается не ясным, действительно ли методики были разработаны, поскольку в описании способов получения МОКП не приведены выходы. В описании синтеза координационного полимера 9 упоминается, что он «всегда воспроизводится с хорошим выходом» (стр. 12), но без указания конкретных

ИНХ СО РАН

ВХ.М 15325-603

ОТ

25.04.18

значений. Вероятно, эти цифры есть в тексте диссертационной работы, но следовало бы указать их и в автореферате.

2. В подразделе «публикации» на стр. 7 автореферата указано, что результаты работы опубликованы в 5 статьях и тезисах 8 докладов на российских и международных конференциях, однако в конце автореферата приведена ссылка только на материалы 2-ой Европейской конференции по Металл-органическим каркасам и пористым полимерам в г. Делфт 2017 года. Почему не приведены остальные 7 тезисов?
3. В таблицу 4 на стр. 20, очевидно, вкралась опечатка, поскольку она посвящена результатам исследования сорбции бензола и циклогексана, однако четвертый столбец назван «Фактор селективности α , $V(\text{CO}_2)/V(\text{CH}_4)$ ». Вероятно, должно быть «Фактор селективности α , $V(\text{бензол})/V(\text{циклогексан})$ »?
4. Есть ли у автора гипотеза, почему МОКП, содержащий аминотерефталевую кислоту в качестве линкера, обладает наибольшей селективностью для разделения смесей CO_2/CH_4 , а нитротерефталевую - для разделения смесей бензол/циклогексан?

Высказанные замечания не затрагивают основных выводов диссертационной работы. В целом диссертация Сапьяника А. А. представляет собой законченное научное исследование, которое содержит новые достоверные результаты. Работа соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а сам соискатель заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук.

Кандидат химических наук,
Научный сотрудник
Группы Гетерогенных катализаторов
селективного жидкофазного окисления
Института катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН

13.04.2018 г.
630090, г. Новосибирск,
пр. Лаврентьева, 5;
Тел. +7 (383) 326 9433

Максимчук Наталия Владимировна

Подпись Максимчук Н.В. заверяю
Ученый секретарь Института катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН
Доктор химических наук, профессор РАН



Козлов Денис Владимирович