

## Отзыв официального оппонента о диссертации

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. посвящена синтезу, исследованию структуры и свойств металл-органических координационных полимеров (МОКП, MOF – metal-organic frameworks). Актуальность диссертационной работы обусловлена широкими возможностями применения МОКП в различных областях фундаментальных и прикладных исследований: материалы для хранения газов, разделение газообразных и жидких смесей, сенсоры, материалы для фотовольтаики и электролюминесцентные материалы, гетерогенный катализ.

Особый интерес в данной области заключается в синтезе и исследовании гетерометаллических МОКП. Это обусловлено возможностью варьировать их свойства в широких пределах за счет варьирования пористости, возможностью взаимодействия сорбируемых веществ с разными металлическими центрами, а также за счет специфических взаимодействий с лигандами образующими каркас. Наиболее рациональным подходом для конструирования гетерометаллических МОКП является использование пред-синтезированных металл-содержащих блоков различной топологии и набора атомов металлов. Диссертантом решалась задача разработки методов синтеза пивалатных комплексов переходных металлов и лантанидов, конструирования на их основе каркасных полимеров, исследования их структуры, сорбционных и люминесцентных свойств.

Литературный обзор посвящен исследованиям в области полиядерных гомо- и гетерометаллических комплексов в качестве строительных блоков для синтеза МОКП различной степени нуклеарности от  $M_2$  до  $M_6$ . Также рассмотрены другие примеры использования пред-синтезированных соединений для получения пористых каркасов. Рассмотрены различные классы строительных блоков различной топологии и валентности. Систематизированы факторы, влияющие на структуру получаемых каркасных материалов.

При обсуждении результатов следует отметить широкий спектр синтетических приемов и методов анализа полученных соединений. Так, из химии каркасных металл-органических полимеров известно, что получение кристаллических фаз воспроизводимого состава и свойств требует высокого экспериментального мастерства и больших временных затрат. В работе использованы разнообразные физико-химические методы исследования структуры и свойств

каркасных полимеров: РСА, РФА, элементный, термогравиметрический анализы. ИК и ЯМР спектроскопия. Изучены адсорбционные свойства и селективность разделения газовых смесей.

Так же следует отметить высокое качество оформления работы. Структурированность изложения материала. Высокое качество и наглядность графического материала. В большинстве схем применяется цветовое кодирование, что в данной работе имеет ключевое значение для понимания.

Обсуждение результатов состоит из четырех разделов. В первом разделе кратко обсуждаются структура гетерометаллических пивалатных комплексов с фрагментами  $\{Li_2M^{II}_2\}$  и  $\{M^{II}_2Ln\}$  и возможности построения каркасных структур на их основе. Во втором разделе подробно обсуждается синтез и структурные исследования полученных в работе пористых координационных полимеров. В третьем разделе обсуждаются люминесцентные свойства полимеров на основе лигандов различных типов, таких как трикарбоксилаты, бифенилдикарбоксилаты, терефталаты и гетероциклические дикарбоксилаты. И в четвертом разделе обсуждаются исследования сорбционных свойств и разделения газов.

Новизна исследования заключается в использовании гетерометаллических предсинтезированных блоков для построения каркасных полимеров. Систематическом исследовании влияния заместителей в органических лигандах на структуру и свойства полимеров. Синтезирован ряд новых полимеров. Исследованы зависимости люминесцентных откликов от природы сорбируемых веществ.

Следует отметить практическую значимость полученных материалов. Показана перспективность использования координационных полимеров на основе цинка для улавливания диоксида углерода в процессе очистки природного газа. Также показана селективность разделение смеси гексан/бензол, что можно использовать в промышленной технологии получения гексана гидрированием бензола.

Таким образом, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы Сапьяника А. А. не вызывают сомнения. Автор проявил высокую квалификацию в использовании широкого ряда структурных и физико-химических методов исследования новых соединений, что обуславливает достоверность полученных им результатов и правомерность сделанных выводов.

По диссертации Сапьяника А.А. следует сделать следующие замечания:

1. Целью работы являлся не только синтез новых каркасных соединений, но и исследование их свойств. В связи с этим в литературном обзоре было бы желательно ввести раздел с описанием люминесцентных, сорбционных и каталитических свойств МОКП полученных ранее.



2. Наиболее серьезное замечание к работе – нечеткая формулировка постановки задачи. Было бы не лишним показать решение каких проблем/задач стало, либо можно было бы ожидать за счет использования новых подходов и методов конструирования каркасов. Раскрытие логики решения задачи «структура-свойство» было бы полезно не только диссертанту для более глубокого анализа полученных результатов, но и для возможности понимания проблематики для более широкого круга специалистов из смежных областей.
3. В дополнение к предыдущему замечанию - остается непонятным выбор конкретных переходных металлов и лантанидов, использованных для синтеза МОКП, а также использованных лигандов. В работе подробно описаны структурные аспекты, связывающие топологию и дентатность лигандов и пре-сентезированных комплексов и результирующую структуру МОКП. Однако, не очевидно за счет каких модификаций структурных фрагментов МОКП диссертант решал задачи адсорбции, разделения и детектирования соединений включения.
4. Как и в каждой работе есть опечатки и неудачные обороты. Однако, даже не в смысле замечания, а, скорее, пожелания диссертанту по написанию последующих работ – следует обратить внимание на доступность изложения материала. Применять более простые термины и аналогии. Так, в тексте автореферата есть предложение: «Полученная трехмерная структура имеет топологию силицида стронция». Опустим, что в этом предложении, скорее всего под силицидом имеется в виду силикат – это описка. Но, подозреваю, что не каждый специалист в области неорганической химии точно знает структурный тип силиката стронция. Здесь, следовало бы просто указать на количество и топологию координирующих групп структурного фрагмента.

Однако, необходимо подчеркнуть, что приведённые замечания носят дискуссионный или редакционный характер и не снижают высокой положительной оценки работы.

Диссертационная работа Сапьяника А.А. «Пористые металл-органические координационные полимеры на основе гетерометаллических комплексов: синтез, строение и свойства», представляет собой актуальное научное исследование, в результате которого получены новые данные, имеющие фундаментальное и практическое значение. Работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Основные результаты работы опубликованы в ведущих российских и зарубежных журналах, докладывались на представительных международных конференциях. Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации. Диссертация по научной новизне, актуальности, объему и обоснованности научных результатов полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Работа

соответствует критериям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а её автор, Сапьяник А.А., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – неорганическая химия.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» химический факультет МГУ  
119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3

Кафедра Органической химии  
Ведущий научный сотрудник  
Доктор химических (02.00.08), профессор РАН

Михаил Сергеевич Нечаев

Тел. +7 903 2506080  
E-mail: [mikhail.s.nechaev@hotmail.com](mailto:mikhail.s.nechaev@hotmail.com)



10.05.2018

