

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
член-корр. РАН В.К. Иванов


“26” апреля 2018 г.

Отзыв

ведущей организации 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

Разработка эффективных синтетических подходов к направленному получению новых пористых металл-органических координационных полимеров (МОКП), установление их строения и изучение различных свойств является важной задачей координационной и супрамолекулярной химии с целью создания функциональных материалов для использования их в сенсорике, процессах разделения сложных смесей газов или жидкостей, катализе и т.д.

Диссертационная работа Сапьяника Александра Александровича направлена на решение фундаментальной задачи, связанной с разработкой методов синтеза и установлением строения новых пористых металл-органических координационных полимеров на основе предсинтезированных гетерометаллических комплексов различной геометрии и ядерности, а также изучение их сорбционных, люминесцентных и других свойств.

Использование предсинтезированных гетерометаллических комплексов в качестве источников вторичных строительных блоков пористых МОКП структур является оригинальным и более рациональным подходом для направленного синтеза таких систем по сравнению с традиционными методами, заключающимися в формировании полиядерных узлов каркасов за счет взаимодействия солей различных металлов в процессе роста кристаллов. Несмотря на очевидные преимущества использования этого подхода для получения координационных полимеров сведения о нем ограничены. Таким образом, диссертационная работа Сапьяника А.А., посвященная углубленному изучению данного подхода для выявления закономерностей изменения структуры и функциональных свойств

образующихся металл-органических каркасов в зависимости от строения используемого предсинтезированного гетерометаллического комплекса, безусловно актуальна.

Научная повизна исследования характеризуется следующими основными моментами: автором экспериментально доказана целесообразность использования гетерометаллических пивалатных комплексов состава $[Li_2M_2(piv)_6(py)_2]$ и $[M_2LnX(piv)_6L_2]$ (где M – катион переходного металла, Ln – катион лантанида, X – противоион, $Hpiv$ – пивалиновая кислота, а L – растворитель или N-донорный лиганд) для получения новых МОКП структур. Автором впервые было показано, что координационные полимеры $[Li_2Zn_2(R-bdc)_3(bpy)]$ (H_2R-bdc – функционализированная терефталевая кислота, где R = H, Br, NO_2 , NH_2 ; bpy = 4,4'-бипиридил) являются пермапентно пористыми материалами с высокой удельной площадью поверхности. Автором найдены условия для активации данных образцов и обнаружено высокое сродство синтезированных координационных полимеров к углекислому газу. Показано, что координационный полимер на основе $H_2(NO_2)-bdc$ обладает наибольшей емкостью по отношению к диоксиду углерода, а так же высокой селективностью в разделении промышленно важной смеси бензол/циклогексан. Автором впервые был получен ряд соединений включения на основе гетерометаллических каркасов $[Li_2Zn_2(bdc)_3(bpy)]$, $[Li_2Zn_2(bpdc)_3(dabco)]$, $[LiZn_2(bpdc)_3(solv)_4]$, $[LiZn(btc)(dmf)_2(H_2O)_2]$ и $[LiZn(btb)(dmf)_2]$ (dmf = N,N-диметилформамид, H_2bpdc – 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота, H_3btc – тримезиновая кислота, H_3btb – бензолтрибензойная кислота, $dabco$ – diazобикаклооктан, $solv$ – димилацетамид или N-метилпирролидон). В результате проведенных спектральных исследований изучены фотолюминесцентные свойства полученных металл-органических координационных полимеров. Автором впервые была установлена зависимость интенсивности люминесценции каркаса «хозяина» от природы «гостя» и, в частности, обнаружены все три типа люминесцентного отклика с тушением, разгоранием и изменением положения полосы эмиссии.

В рамках проведенных исследований автором получены и охарактеризованы 25 новых координационных полимеров и соединений включения на их основе, строение 20 из них установлено методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах.

Структура диссертационной работы является общепринятой и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Обзор литературы охватывает материал по 87 источникам и состоит из двух взаимодополняющих частей: применение полиядерных гомо- и гетерометаллических карбоксилатных комплексов в качестве строительных блоков для синтеза МОКП структур и другие примеры использования предсинтезированных некарбоксилатных соединений для получения пористых каркасов.

Обе части обзора литературы хорошо увязаны с собственными научными изысканиями диссертанта. Обзор написан хорошим языком, материал логично систематизирован, сложные формулы аккуратно исполнены, приведены многочисленные наглядные схемы синтеза и структур различных используемых органических соединений и МОКП структур, использована литература преимущественно последнего десятилетия. Таким образом, проведенный автором анализ литературы в полной мере охватывает всю имеющуюся к настоящему моменту информацию об использовании различных типов предсинтезированных гетерометаллических комплексов в синтезе координационных полимеров и дополнительно подтверждает актуальность тематики диссертационной работы.

Обсуждение результатов изложено на 58 страницах и состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен обсуждению условий проведения реакций синтеза и особенностей кристаллической структуры полученных в работе металл-органических координационных полимеров. Рассматриваются примеры сложной фрагментации выбранных исходных гетерометаллических комплексов состава $[Li_2M_2(piv)_6(py)_2]$ ($M = Zn^{2+}, Co^{2+}$) и $[M_2Ln(X)(piv)_4(L1)_2(L2)_2]$ ($M = Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}$; $Ln = Eu^{3+}, Gd^{3+}$; $X = OH^-, NO_3^-, piv^-$; $L1 = piv, NO_3^-, L = phen, py, H_2O$). Сапьянику А.А. удалось синтезировать 25 новых металл-органических координационных полимеров, 24 которых содержат в своем составе гетерометаллические вторичные строительные блоки. Показано, что в полученных МОКП структурах реализуется три типа гетерометаллических узлов $\{LiM\}$, $\{MLn\}$ и $\{Li_2Zn_2\}$. При этом отмечается, что при использовании в качестве органических фрагментов МОКП структур жестких дитопных линейных карбоксилатов предпочтительно образование слоистых координационных полимеров на основе биядерного $\{LiM\}$ фрагмента. При этом, применение нелинейных дитопных карбоксилатов приводит к формированию трехмерных структур, в том числе и с сохранением исходного тетраядерного фрагмента $\{Li_2Zn_2\}$. Использование тритопных линкеров приводит к образованию большого разнообразия структур как слоистых координационных полимеров, так и трехмерных каркасов. Использование двух типов линкеров – дитопных карбоксилатов и дитопных мостиковых азотсодержащих линкеров для замещения пивалат-анионов и пиридина в исходных гетерометаллических комплексах позволяет сохранить структуру четырехядерного фрагмента $\{Li_2Zn_2\}$, при этом связность узлов оказывается максимальной.

Одним из ключевых преимуществ показанного автором подхода к синтезу новых металл-органических координационных полимеров является невозможность получения описанных структур из смеси солей $M(II)/Ln(III)$ или $M(II)/Li(I)$ и соответствующих органических реагентов.

Раздел обобщения результатов дополняют результаты исследования люминесцентных свойств некоторых полученных соединений и их соединений включения. Автором было обнаружено, что МОКП структуры, содержащие в составе вторичных строительных блоков катионы Li и Zn, являются перспективными кандидатами для создания на их основе сенсоров для детектирования широкого спектра аналитов. В частности, большинство таких координационных полимеров могут использоваться для детектирования нитроароматических соединений при полном тушении люминесцентного отклика. Проведенные Сапьяшиком А.А. эксперименты показывают возможную селективность детектирования полученными МОКП структурами малых ароматических молекул в зависимости от природы заместителей при изменении интенсивности, квантового выхода и длины волны эмиссии образцов. Кроме того, металл-органические координационные полимеры на основе гетероциклических лигандов показали потенциал для детектирования катионов тяжелых металлов.

На заключительной стадии выполнения диссертационного исследования автором была доказана перманентная пористость ряда синтезированных МОКП структур и исследованы их сорбционные свойства для молекул N_2 , CO_2 , CH_4 , C_6H_6 , C_6H_{12} . Показано, что основное влияние на особенности сорбции оказывают заместители органического лиганда МОКП структуры. Благодаря такой функционализации внутренней поверхности пор синтезированных металл-органических координационных полимеров автору удалось добиться удовлетворительных значений площади удельной поверхности МОКП структур и высокой емкости для сорбции диоксида углерода в случае соединения $[Li_2Zn_2(NO_2-bdc)_3(bpy)] \cdot 2DMF \cdot H_2O$. Наличие амино-групп в структуре образца $[Li_2Zn_2(NH_2-bdc)_3(bpy)]$ обеспечивает определенную селективность для разделения смесей CO_2/CH_4 , а так же высочайшую селективность для разделения бензола и циклогексана.

В экспериментальной части приведены методики синтеза полученных металл-органических координационных полимеров. Для характеристики и подробного изучения строения всех синтезированных МОКП структур автором был использован целый ряд физико-химических методов анализа, включая методы монокристаллической и порошковой дифракции, элементного анализа и термогравиметрии, ИК-спектроскопии, что однозначно подтверждает их строение и является надежной гарантией достоверности полученных результатов. Выводы полно и четко характеризуют основные достижения диссертационного исследования. Список литературы содержит 154 наименования.

Выполнено сложное, логически обоснованное исследование, в ходе проведения которого диссертант показал себя высокопрофессиональным химиком, способным ставить и решать сложные научные задачи.

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако необходимо обозначить некоторые вопросы и пожелания, возникшие при ознакомлении с работой:

- МОКП структура **1** охарактеризована только методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах. В состав данного координационного полимера (по данным РСА) входит одна молекула N,N'-диметилформамида, которая отсутствует на рис. 40 с приведенными кристаллографическими изображениями данного образца. В тексте диссертации отмечается разупорядочение молекул данного растворителя в порах каркаса. Таким образом, состав МОКП **1** определен только математической обработкой кристаллографических данных образца. Привлекались ли другие физико-химические методы для подтверждения состава данного координационного полимера и остальных МОКП структур, охарактеризованных только методом РСА (**2, 8**), такие как элементный анализ, РФА, термогравиметрия? Или в результате сольвотермальной реакции образовывалась смесь кристаллических фаз? Как, в таком случае, проводилось их разделение?

- При описании подходов к синтезу и характеристике МОКП структур **12-14** в тексте диссертации (стр. 74) встречается фраза о том, что «выход продукта, намного превышающий 50%, косвенно подтверждает, что катионы Li и Zn представлены в структуре». Возможно, неточная формулировка данного предложения не дает полного понимания, каким образом выход продуктов может подтверждать наличие тех или иных металлов в структуре образца.

- В тексте диссертации встречается обозначение ААС в качестве метода исследований, в то время как эта аббревиатура отсутствует в списке сокращений.

- В тексте диссертации ссылки на литературные источники часто находятся в конце абзацев, тогда как было бы удобнее располагать их в конце предложения с первым упоминанием данной работы.

- На рис. 12 обозначено координационное окружение каркаса **4**, в то время как в тексте к данному рисунку обсуждается МОКП структура **3** (стр. 67-68); на некоторых рисунках представлены проекции структур, при этом в подписях к рисункам не указано к каким МОКП структурам (например, рис. **52-54**). Кроме того, отсутствуют цветовые обозначения атомов различных металлов, представленных на рисунках. На рис. 62 ошибочно обозначен каркас **10**, в то время как в тексте к данному рисунку обсуждается МОКП структура **11** (стр. 91-92).

В диссертации встречаются многочисленные опечатки, несоответствие падежей и неудачные выражения. Например,

- Неудачным представляется выражение «скоординированные молекулы растворителя» (стр. 76).

- На стр. 78 корректнее было бы писать не «концентрация диметиламмония», а концентрация диметиламина, либо диметиламмония катиона или указать соответствующий анион.

Замечания носят частный характер и не влияют на общее хорошее впечатление о работе.

Полученные при выполнении работы основные результаты прошли широкую апробацию как в научной печати (опубликовано 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК), так и в материалах российских и международных конференций (8 тезисов докладов). Автореферат диссертации полностью отражает содержание проведенного исследования.

Полученные результаты можно рекомендовать для использования в научных центрах, работающих в области неорганической химии: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Новосибирский Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (г. Новосибирск), Институт элементоорганической химии им. А.П. Несмеянова РАН (г. Москва), Российский химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Казанский Государственный университет, Санкт-Петербургский Государственный Университет (г. Санкт-Петербург), Новосибирский Государственный Университет (г. Новосибирск), Ивановский Государственный химико-технологический Университет (г. Иваново), Российский Университет Дружбы народов (г. Москва), Ростовский Государственный Университет (г. Ростов-на-Дону).

Резюмируя вышесказанное, следует заключить, что диссертационная работа Сапьяника А.А. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, при выполнении которой разработаны фундаментальные закономерности, имеющие существенное значение для развития синтетических подходов к получению новых металлоорганических координационных полимеров на основе предсинтезированных гетерометаллических комплексов различного строения. Работа выполнена на высоком уровне, по актуальности поставленной задачи, новизне и достоверности полученных результатов полностью соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013, а автор работы – Сапьяник Александр Александрович – заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании секции «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» Ученого Совета ИОНХ РАН (протокол № 2 от 26 апреля 2018 г.).

Отзыв составлен:

Заведующим лабораторией пероксидных соединений
и материалов на их основе

Федерального государственного

бюджетного учреждения науки

Института общей и неорганической химии

им. Н. С. Курчатова

Российской академии наук,

доктором химических наук,



Приходченко Петром Валерьевичем

119991, Москва, Ленинский проспект 31,

26 апреля 2018 г.

E-mail: prikhman@gmail.com

Тел. +74959554850

