

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации САПЬЯНИК 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

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой перспективный класс соединений, исследования которого находят вызовы огромный интерес в современной координационной химии и материаловедении. Этот класс соединений привлекает особое внимание благодаря практически неограниченным возможностям структурного дизайна новых систем и широкому варьированию их функциональных свойств. На основе МОКП разрабатываются функциональные материалы нового поколения, в том числе молекулярные контейнеры для хранения различных газов, адсорбентов для разделения сложных смесей веществ; они используются в качестве химических источников тока, сенсоров, катализаторов, молекулярных реакторов, и т.д.

МОКП состоят из «строительных блоков» – комплексов металлов, соединенных друг с другом при помощи органических «линкеров» – мостиковых лигандов. Органические линкеры разной природы, в том числе содержащие разнообразные функциональные группы позволяют получать изоретикулярные МОКП, которые различаются размерами пор/каналов, при этом внутренняя поверхность в них может быть декорирована функциональными группами различной природы, что позволяет системе «распознавать» близкие по свойствам малые молекулы и, в частности, напрямую ведет к созданию высокоточных сенсоров.

Работа Сапьяник А.А. направлена на разработку методов направленного синтеза и характеризацию новых пористых МОКП с использованием молекулярных карбоксилатных гетерометаллических комплексов в качестве исходных соединений для генерации «строительных блоков» и изучению их физико-химических свойств, таких как сорбционные и люминесцентные свойства. Основной целью работы являлась демонстрация возможности направленного синтеза новых МОКП на основе предсинтезированных гетерометаллических комплексов различной геометрии и состава, а также изучение функциональных свойств полученных соединений.

В качестве синтетической задачи постулирована разработка методик синтеза новых МОКП с использованием гетерометаллических пивалатных комплексов $[Li_2M_2(piv)_6(py)_2]$ и $[M_2LnX(piv)_6L_2]$ (M – катион переходного металла, Ln – катион лантаноида, X – противоион, Hpriv – пивалиновая кислота, а L – растворитель или N-донорный лиганд) в качестве исходных соединений. Для сборки пористых структур в представленной работе были использованы линкеры различной координирующей способности на основе таких молекул, как терефталевая кислота с различными заместителями в бензольном кольце; 4,4'-бипиридин; 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота; тримезиновая кислота; 1,3,5-бензолтрибензойная кислота; изофталевая кислота; бис(пиридил)пропан; 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан. В качестве поромоделирующих агентов были использованы N,N-диметилформамид; диметилацетамид; N-метил-пирролидон. В результате проведенных исследований были получены разнообразные структуры/жесткие каркасы с различной топологией, представляющие собой пористые материалы с высокой удельной площадью поверхности. В работе был выполнен детальный анализ зависимости состава и топологии полученных МОКП от состава исходных комплексов и природы линкеров.

В ходе исследования люминесцентных свойств полученных гетерометаллических каркасов, на основе ионов лития, цинка и европия было показано, что МОКП содержащие только ионы лития и цинка ожидаемо демонстрируют лиганд-центрированную люминесценцию, тогда

ИНХ СО РАН
ВХ.М 15325-580
ОТ 29.04.18 1/3

как МОКП содержащие ионы цинка и европия дают двойную эмиссию, одна из компонент которой также является лиганд-центрированной люминесценцией, тогда как вторая обусловлена f-f переходами внутри электронной оболочки иона лантаноида. Для нескольких МОКП содержащих ионы цинка и лития было изучено влияние ароматических молекул «гостей» на люминесцентные характеристики координационных полимеров «хозяев» при образовании соединений включения. Было найдено, что наиболее значимые изменения энергии излучения при взаимодействии с производными бензола наблюдаются для каркасного координационного полимера на основе терефталевой кислоты и бипиридинового лиганда, что открывает возможности использования этой системы и ее аналогов в качестве селективных твердофазных сенсоров на ароматические соединения.

Автором диссертации также была исследована способность полученных бипиридил-терефталатных литий-цинковых МОКП выступать в качестве «хозяев» для таких малых молекул как диоксид углерода, азот, метан и пары органических растворителей. Изучение количественных характеристик поглощения низкомолекулярных газов и паров органических растворителей координационными полимерами этого типа выявило важную роль слабых ван-дер-Ваальсовских взаимодействий в сорбционной способности МОКП, что позволяет направленно изменять селективность сорбентов по отношению к определенным соединениям и, в перспективе, использовать их для разделения сложных газовых смесей.

Замечания по тексту автореферата:

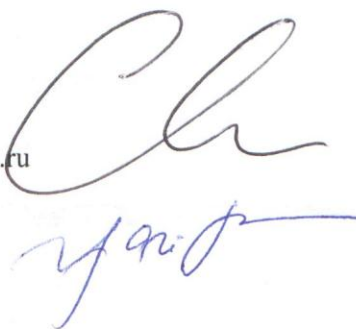
1. Хотелось бы видеть более точное использование терминологии в части описания люминесцентных свойств МОКП:
 - не бывает «твердотельных спектров флуоресценции», есть спектры флуоресценции твердотельных образцов.
 - для люминесценции образцов с участием ионов европия на одной странице используется два описания: «люминесценция с переносом энергии с фотовозбужденного органического линкера на катион лантанида» и «полоса – с переносом заряда с лиганда, координированного только к европию, на катион лантанида». Первое определение корректно, второе категорически неправильно.
 - использование текста «эксимер» в контексте взаимодействия хромофорного центра МОКП в возбужденном состоянии и адсорбированной молекулы неправомерно, в этом случае должен использоваться термин «эксиплекс»
 - непонятно чем химически отличается «Активированный каркас **21** (без гостевых молекул в порах)» от «свежесинтезированного **21**», хотя эти образцы демонстрируют принципиально разную эмиссию?
2. В Таблице 4 даны экспериментальные данные для бензола и циклогексана, а заголовок столбца факторов селективности « $I(\text{CO}_2)/I(\text{C}_6\text{H}_6)$ »???
3. В разделе «ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ» хотелось бы видеть отдельно и четко сформулированные научные выводы, основанные на полученных экспериментальных результатах. К сожалению автор достаточно детально описал результаты выполненных исследований, но к выводам можно отнести пожалуй только два пассажа: «Показано, что использование молекулярного гетерометаллического комплекса является необходимым условием для получения МОКП» и «Заместители в терефталатных лигандах оказывают решающее влияние на объем пор полученных соединений, следовательно, и на сорбционную способность», хотя само содержание очень хорошей синтетической работы подсказывает гораздо более глубокие и интересные выводы.

Указанные недостатки носят, в основном, технический характер и не снижают положительное впечатление и ценность самой работы. Достоверность полученных в работе результатов не ставится под сомнение, поставленная задача полностью выполнена, защищаемые положения обоснованы. Результаты исследований представлены в 5 статьях, из них 2 в российских рецензируемых журналах, и 3 в рецензируемых зарубежных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus; и в тезисах 8 докладов на российских и международных конференциях. Структура и объем автореферата соответствует общепризнанным требованиям, список опубликованной литературы достоверно отражает содержание работы.

Исходя из вышеизложенного считаю, что диссертационная работа САПЬЯНИК А.А. «ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатской диссертации, установленным п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, САПЬЯНИК Александр Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

12.04.2018

Туник Сергей Павлович
Доктор химических наук, профессор
Тел: 8 921 311 1830
E-mail: stunik@inbox.ru, sergey.tunik@spbu.ru



Грачева Елена Валерьевна
Кандидат химических наук, доцент
Тел: 8 911 280 9327
E-mail: e.grachova@spbu.ru

Группа химии кластерных соединений
Кафедра общей и неорганической химии
Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета
Старый Петергоф, Университетский пр., 26
198504, г. Санкт-Петербург
Web: <http://tmc-lab.chem.spbu.ru/>

ДОКУМЕНТ
ПОДГОТОВЛЕН
ПО ЛИЧНОЙ
ИНИЦИАТИВЕ



Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/chem/tmc/>