

ОТЗЫВ

официального оппонента Фурсовой Елены Юрьевны
на диссертацию Чеплаковой Анастасии Михайловны

**«МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ
НА ОСНОВЕ АНИОНОВ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА»**,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность избранной диссертантом темы.

Как справедливо отмечает соискатель, пористые металл-органические координационные полимеры привлекают всё большее внимание исследователей в связи с перспективностью их применения в различных областях, например, таких как разделение, очистка и хранение газов, люминесценция и изменение люминесцентных свойств при включении гостевых молекул, гетерогенный катализ, создание лекарств пролонгированного действия, проводящих материалов. Богатство синтетической и структурной химии МОКП, обусловлено возможностью широкого варьирования как катионов металлов, так и мостиковых органических лигандов. Одним из подходов к получению МОКП с заданными свойствами является введение определённых функциональных групп в состав мостикового органического лиганда. Сразу хотелось бы отметить, что работа выполнена в классическом варианте в области современной координационной химии, конкретно в области целенаправленного синтеза соединений высокой размерности. Перед Анастасией Михайловной были поставлены конкретные задачи – получение новых соединений, желательной каркасной структуры в виде монокристаллов, и на рёбра этих каркасов поставить фторированную ароматику, а также изучение физико-химических свойств вновь полученных соединений. Это, несомненно, оригинальная часть работы, которая полезна для решения ряда задач, в первую очередь появлению гидрофобных свойств. Можно так же допустить, что такие каркасы, насыщенные под давлением газом, смогут легко отдавать его обратно.

Нет сомнения в том, что по самой сути и по результатам это исследование фундаментального характера в области синтетической химии металл-органических координационных полимеров на основе анионов перфторированных ароматических кислот.

Степень обоснованности выводов, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна.

В данной работе мне очень понравилось, как написан литературный обзор. Понятно, что пористых металл-органических координационных полимеров обладающих различными свойствами описано очень много. Анастасия Михайловна попыталась рассмотреть только те соединения, которые наиболее важны с точки зрения методов синтеза, структурного

разнообразия, проявляют интересные свойства и более близки к её работе, что значительно облегчает понимание сути работы соискателя.

Основная часть диссертационной работы Чеплаковой А. М. также содержательна и наполнена интересными данными о синтезе новых соединений, особенностям получения их в виде монокристаллов. А как видно из работы, это было далеко не всегда просто.

Соискателем разработаны методики синтеза 20 новых координационных соединений, которые образованы анионами перфторированных терефталевой tFBDC²⁻ и бифенил-4,4'-дикарбоновой кислот oFBPDC²⁻. Установлено, что образование МОКП на основе перфторированных лигандов происходит при температурах до 80°C в растворителях с координирующей способностью, меньшей чем у N,N-диметилформамида (спирты, ацетон, тетрагидрофуран, ацетонитрил). Показано, что введение в реакционную смесь бензола, воды, этиленгликоля, DMF влияет на образование координационного полимера, степень его кристалличности или приводит к МОКП с другим химическим составом и кристаллической структурой.

Данная работа относится к области синтетической, координационной и структурной химии металл-органических координационных полимеров на основе анионов перфторированных ароматических кислот. Основной частью работы является синтез новых координационных соединений, получение их монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, подтверждение состава комплексом физико-химических методов. Для достоверной характеристики полученных соединений в работе использовались РСА, РФА, элементный анализ (когда это было возможно), инфракрасная спектроскопия, термогравиметрия и другие методы. Поэтому автор вполне обоснованно пишет, обсуждая степень достоверности результатов исследования, что она «основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов, а также непротиворечивости исследованиям других авторов.

Это позволяет мне перейти к обсуждению основных выводов из работы.

Поскольку полученные данные и характеристики стали фактической основой сформулированных в диссертации всех выводов, их обоснованность и достоверность не подлежит каким-либо сомнениям.

На мой взгляд, всё же выводы, приведённые ниже, являются базовыми для данной работы. Они отражают, какой большой и кропотливой работы требовалось соискателю при разработке методов синтеза (подбор растворителей, температур и т.д.), получение их в индивидуальном виде и желательно в виде монокристаллов, расшифровке их структур, масштабирование, которое необходимо для физико-химических исследований.

2. Показано, что образование МОКП на основе анионов перфторированных ароматических карбоновых кислот происходит при относительно низкой температуре (20–80°C)

в среде спиртов, ацетона, THF, CH₃CN. Добавление бензола в реакционную смесь может приводить к образованию МОКП с другим составом и кристаллической структурой за счёт того, что бензол выступает в качестве темплата. Введение небольших количеств воды, этиленгликоля, DMF существенным образом влияет на образование координационного полимера, степень его кристалличности или приводит к другому продукту.

4. Показано, что слабая донорная способность лиганда tFBDC²⁻, различные способы координации карбоксилатной группы, а также влияние супрамолекулярных взаимодействий приводят к структурному разнообразию комплексов Sc(III), лёгкости их взаимных превращений в водной среде и низкой гидролитической стабильности.

6. Разработан альтернативный способ синтеза и методика активации UiO-67-F8 с $S(BET) = 1629 \text{ м}^2/\text{г}$, характеристики пористости которого превосходят опубликованные ранее значения. На примере изоструктурных циркониевых МОКП UiO-67 и UiO-67-F8 продемонстрировано, что введение атомов фтора в состав лиганда незначительно изменяет селективность адсорбции по отношению к N₂, CO₂, CH₄ и C2-углеводородам при сохранении такой же высокой гидролитической стабильности, гидрофобности и сопоставимой пористости

Остановлюсь на нескольких замечаниях, хотя особой нужды в замечаниях к данной квалификационной работе и соискателю нет, однако оппонент должен сделать замечания, хотя бы по формальным требованиям.

1) Вы пишете в диссертации (стр. 6-7) и в автореферате (стр. 4) «Несмотря на существенные достижения в химии МОКП, содержащих в своём составе анионы нефторированных карбоновых кислот, химия МОКП с их фторированными аналогами существенно менее развита. **Это объясняется в первую очередь ограниченной коммерческой доступностью, дороговизной фторированных органических соединений и сложными методами их синтеза**». Тогда насколько оправданно (для практической значимости), что Вы пошли по такому сложному и дорогому пути?

2) На стр. 11 автор пишет «...катионы металлов координированы мостиковыми органическими лигандами...». Подобные выражения о том, что атом металла к чему-то координируется, часто встречаются в диссертационных работах. Хочу ещё раз напомнить, что «координирует», т.е. располагает в определенной позиции в своем окружении, металл. Металл координирует лиганд (донорный атом лиганда), а не наоборот.

3) В «Экспериментальной части» диссертации, очень часто берутся маленькие количества реагентов для введения в синтез, в результате образуется осадок и 1-2 кристалла с которых снимают структуру, нет ни выходов, ни CHN анализов, ни пояснения что это за осадок. Наверное, есть какая-то проблема?

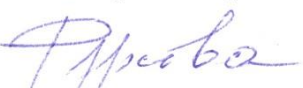
Соответствие диссертации формальным требованиям. Общий объем диссертации составляет 141 страницах, она имеет традиционную структуру: за введением следует

литературный обзор, экспериментальная часть, затем обсуждение полученных результатов, выводы и список цитируемой литературы (143 ссылки на первоисточники). Основной материал диссертации опубликованы в 4-х статьях и 12 тезисов докладов на конференциях российского и международного уровня.

Сделанные замечания ни в коей мере не подвергают сомнению научные выводы, сделанные соискателем. Обсуждаемая работа – цельное и законченное, в рамках сформулированных задач, исследование, результаты которого описаны обстоятельно. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Публикации по теме исследования отражают материалы работы, представленной к защите. Все поставленные в работе цели достигнуты; сделанные по материалам исследования выводы достоверны.

Итоговая оценка. Учитывая сказанное выше, считаю, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа «МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АНИОНОВ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА» соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, выполненной на современном научно-техническом уровне и соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Соискатель Чеплакова Анастасия Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия,
Ведущий научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения
Российской академии наук (МТЦ СО РАН)  Фурсова Елена Юрьевна
04.03.2020 года

Я, Фурсова Елена Юрьевна, даю согласие на обработку моих персональных данных.

Почтовый адрес:

ул. Институтская, 3а, Новосибирск, 630090,

ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН

Телефон: +7(383)330-81-14

e-mail: fursova@tomo.nsc.ru

Подпись Фурсовой Е.Ю. заверяю 04.03.2020г.

Ученый секретарь МТЦ СО РАН

к.х.н.



Яньшолэ Людмила Владимировна

04.03.2020