

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу 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.

В настоящее время металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой важный класс пористых материалов. Огромный интерес к этим материалам во всем мире обусловлен перспективами их практического применения в адсорбции, разделении и хранении газов, биомедицине, фотолюминесценции, гетерогенном катализе и др. Возможность широкого варьирования структуры МОКП путем использования разнообразных кластеров металлов и органических полидентатных линкеров, из которых они формируются в процессе самосборки в условиях гидро(сольво)термального синтеза, позволяет получать координационные полимеры с различными свойствами. В то время как синтез координационных полимеров из нефторированных карбоновых кислот и их свойства достаточно широко освещены в литературе, химия соединений со фторированными лигандами на настоящий момент исследована значительно меньше. Однако введение атомов фтора в структуру лиганда может привести к получению координационных полимеров с новыми свойствами, отличными от свойств нефторированных МОКП. Диссертационная работа Чеплаковой А.М. посвящена разработке методик синтеза новых координационных соединений, образованных анионами фторированных терефталевой и дифенилдикарбоновой кислот и катионами Sc(III), Zn(II) и Zr(IV), установлению их структур и исследованию их сорбционных свойств. Поставленные цели и задачи определяют актуальность работы, а полученные результаты – ее новизну.

Диссертационная работа изложена на 141 странице и содержит 58 рисунков, 7 таблиц и 143 источника цитируемой литературы. Диссертация состоит из списка

сокращений, введения, трех основных глав, заключения, основных результатов и выводов, благодарностей, списка литературы и приложения.

Во **Введении** обоснованы актуальность работы, степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, методология работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и общие сведения о диссертации.

**В первой главе** представлен литературный обзор по теме диссертационной работы. В первой части обсуждается реакционная способность перфторированных карбоновых кислот, используемых в качестве лигандов в синтезе координационных полимеров, в сравнении с их нефторированными аналогами. В последующих частях собраны известные в литературе примеры координационных полимеров, образованных из перфторированных фталевой, изофталевой, терефталевой и дифенилдикарбоновой кислот. Из анализа литературы видно, что наличие фтора в структуре лиганда существенно влияет на условия синтеза, реакционную способность и свойства образующихся соединений. В конце главы приведено заключение и постановка задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** «Экспериментальная часть» описаны методики синтеза 20 новых соединений, новая методика синтеза UiO-67-F8, методика исследования стабильности UiO-67-F8, кристаллографические характеристики полученных соединений и детали рентгеноструктурного эксперимента.

Полученные автором результаты обсуждаются **в третьей главе**. В первой части главы детально описан синтез соединений, образованных катионами Sc(III) и анионами тетрафтортерефталевой кислоты, показано влияние условий синтеза на структуру соединений, приведена кристаллическая структура всех полученных МОКП, исследована их гидролитическая стабильность и адсорбционные свойства по отношению к газам (N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>). Аналогично построена вторая часть, описывающая синтез, кристаллическую структуру, устойчивость и адсорбционные свойства соединений катионов Zn(II) и анионов октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты. В результате автором получено и тщательно охарактеризовано 20 новых соединений. В третьей части описана новая методика синтеза фторированного UiO-67-F8, исследована его термостабильность и стабильность в различных средах. Также было проведено сравнение текстурных и адсорбционных свойств UiO-67-F8 с нефторированным аналогом. Показано, что текстурные характеристики, такие как



площадь поверхности и объем пор, меньше в UiO-67-F8 в связи с большим размером атомов фтора. Адсорбционные ёмкости UiO-67-F8 при низком давлении немного ниже по сравнению с UiO-67, но при этом введение фтора в структуру не влияет на факторы селективности разделения бинарных смесей.

В качестве наиболее интересных с точки зрения научной новизны диссертационной работы Чеплаковой А.М. можно выделить следующие результаты:

– впервые синтезирован ряд координационных полимеров Sc(III) с анионами тетрафтортерефталевой кислоты. Автор получила 7 новых МОКП на основе Sc(III) и определила их кристаллическую структуру;

– получены и структурно охарактеризованы 13 новых координационных соединений Zn(II) и октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты, в том числе четыре каркасных полимера;

– впервые проведено сравнение текстурных и адсорбционных свойств фторированного координационного полимера со свойствами нефторированного структурного аналога на примере UiO-67.

Все полученные результаты вносят значительный вклад в фундаментальные знания о химии координационных соединений. Полученные МОКП могут представлять интерес для дальнейшего изучения их свойств в фотолюминесценции и гетерогенном катализе.

Достоверность экспериментальных результатов, их интерпретация, основные положения, выносимые на защиту, и выводы не вызывают сомнений. Эксперименты выполнены с использованием комплекса современных исследовательских методов, таких как ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, адсорбция газов, термогравиметрический анализ. Результаты диссертации опубликованы в четырех статьях, опубликованных в российских и международных журналах, индексируемых в Web of Science. Результаты работы представлялись на двенадцати российских и международных конференциях.

Автореферат диссертации и список опубликованных работ в полной мере отражают основные положения диссертационной работы.

Тем не менее, по диссертационной работе имеется ряд замечаний и вопросов:

- 1) В экспериментальной части не во всех случаях, где приведены результаты элементного анализа на С, Н, N, F, полученные цифры совпадают с рассчитанными значениями. Например, такое расхождение наблюдается для соединения 7. С чем

может быть связано такое расхождение? Это ошибка анализа? Какие еще методы можно использовать для подтверждения предложенного состава?

2) Также в экспериментальной части не для всех соединений приведены выходы МОКП. Например, нет выходов для соединений **1**, **5**, **9** и др.

3) В описании синтеза соединения **1** написано «ступенчато нагревали в печи от 60°C до 130°C, повышая температуру каждые сутки на 10° со скоростью 0,3°/мин». Дополнительно стоило указать длительность всего синтеза в сутках.

4) На с. 56 в описании синтеза соединений **3** и **4** говорится, что «если реакционную смесь с кристаллами **3** и **4** выдерживать при комнатной температуре несколько дней, то кристаллы растворяются, но образуются снова при повторном нагревании этой смеси до 60°C». Есть ли у Вас объяснение, почему это происходит?

5) Почему для исследования эффекта введения атомов фтора в структуру в качестве изоструктурных циркониевых МОКП были выбраны именно UiO-67 и UiO-67-F8, а не UiO-66 и его фторированный аналог?

6) Известно, что Zr-МОКП ряда UiO могут иметь дефектную структуру из-за отсутствия линкеров или кластеров. Что известно про дефектность Ваших UiO-67 и UiO-67-F8?

7) Какие из полученных в данной работе МОКП перспективны для дальнейшего более детального исследования? Какие из новых соединений, по Вашему мнению, могут быть интересны для применения в катализе?

8) В диссертации имеются стилистически неудачные выражения. Например, на с. 56 «друг по отношению к другу». На с. 88 – «сильных сайтов связывания». Лучше было бы сказать «сильных центров связывания». На с. 97 выражение «что касается» в предложении «Что касается UiO-67, то он проявляет схожую селективность в бинарных газовых смесях...» выглядит лишним, либо не хватает чего-то еще, т.к. перед этим предложением и так идет речь об UiO-67.

Представленные замечания не затрагивают основных выводов и положений диссертационной работы и не влияют на общее положительное впечатление о работе. Диссертация Чеплаковой А.М. написана ясным и понятным языком, аккуратно оформлена и представляет собой законченное исследование. По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация «Металл-органические координационные полимеры на основе анионов перфторированных ароматических карбоновых кислот: синтез, строение, адсорбционные свойства»

соответствует критериям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», пункт 9 (Положение утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года). Диссертация полностью соответствует требованиям ВАК РФ, а ее автор, Чеплакова Анастасия Михайловна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Согласна на обработку персональных данных

Заломаева Ольга Вадимовна, кандидат химических наук,  
научный сотрудник группы «Гетерогенных катализаторов селективного жидкофазного окисления»,

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН)

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,

Тел.: +7 (383) 32-69-433

E-mail: [zalomaeva@catalysis.ru](mailto:zalomaeva@catalysis.ru)

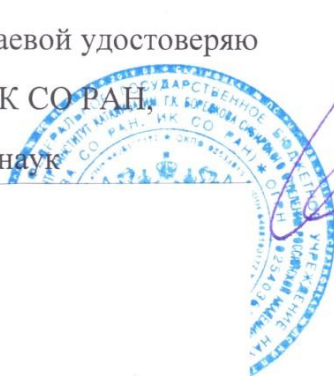
*Зал*

Подпись О.В. Заломаевой удостоверяю

Ученый секретарь ИК СО РАН,

Доктор химических наук

06.03.2020



*Д. В. Козлов*

Д. В. Козлов