

**“УТВЕРЖДАЮ”**

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)  
чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. А.К. Буряк



“02” марта 2020 г.

**О т з ы в**

ведущей организации 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

Поиск эффективных подходов к получению новых металл-органических координационных полимеров (МОКП), установление особенностей их структуры и изучение адсорбционных свойств является важной задачей неорганической и координационной химии, решение которой будет способствовать направленному улучшению стабильности и физико-химических характеристик функциональных материалов на их основе в процессах разделения сложных смесей газов или жидкостей, катализе, и т.д.

Диссертационная работа Чеплаковой Анастасии Михайловны посвящена разработке методов синтеза новых пористых металл-органических координационных полимеров на основе перфторированных ароматических карбоновых кислот, установление их кристаллических структур и изучение адсорбционных и гидролитических свойств полученных материалов. Введение атомов фтора в состав органических лигандов МОКП является оригинальным подходом для получения пористых материалов, обладающих повышенной адсорбционной емкостью и интенсивностью люминесценции, стабильностью в различных средах и воде. Несмотря на очевидную необходимость исследования данного класса соединений, сведения о синтезе, структуре и свойствах МОКП на основе фторированных карбоновых кислот крайне ограничены. Таким образом, диссертационная работа Чеплаковой А.М. безусловно актуальна.

Научная новизна данного исследования характеризуется следующими основными моментами: автором впервые получены и охарактеризованы 20 новых МОКП на основе анионов перфторированных терефталевой ( $t\text{FBDC}^{2-}$ ) и бифенил-4,4'-дикарбоновой ( $o\text{FBPDC}^{2-}$ ) кислот, строение которых было установлено методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах. В результате проведенных экспериментов автором определены оптимальные условия и показана ключевая роль температуры и природы используемых растворителей в синтезе данного класса соединений. Впервые изучено влияние дополнительно вводимых реагентов на степень кристалличности образующихся МОКП и их химическую стабильность. Кроме того, показана целесообразность использования перфторированного аниона бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты для повышения гидролитической устойчивости цинковых МОКП на его основе. Автором впервые обнаружена селективность адсорбции некоторых перманентно пористых МОКП, полученных в данной работе, по отношению к парам летучих жидкостей, газам и бинарным газовым смесям. Впервые проведено сравнение селективности адсорбции различных газов изоструктурными циркониевыми МОКП на основе нефторированной и перфторированной бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты и показана их высокая гидролитическая стабильность и сопоставимая пористость.

Структура диссертации является общепринятой и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания результатов и их обсуждения, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

Работа изложена на 141 странице печатного текста, содержит 58 рисунков и 7 таблиц.

В главе «Введение» автором обоснованы актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулирована цель работы, представлена научная новизна и практическая значимость, а также методология работы. Кроме того, приведены положения, выносимые на защиту, сведения о публикациях автора и апробация работы на конференциях различного уровня.

Глава «Литературный обзор» охватывает материал по 82 источникам и состоит из трех взаимодополняющих частей: обсуждение реакционной способности фторированных ароматических карбоновых кислот, описание методов синтеза, структуры и физико-химических свойств некоторых МОКП на основе перфторированных изомерных фталевых кислот и исследование координационных соединений с анионами бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты - как наименее изученного, но перспективного органического лиганда для создания новых функциональных материалов. Все части литературного обзора хорошо увязаны с собственными научными изысканиями диссертанта.

В первой части обзора представлена имеющаяся в литературе информация о влиянии атомов фтора в составе органического лиганда на условия проведения синтеза МОКП, структуру образующихся координационных соединений, их стабильность и функциональные свойства.

Вторая часть литературного обзора посвящена подробному описанию кристаллических структур МОКП на основе анионов изомерных фталевых кислот. Так, автором уделено особое внимание описанию различных синтетических подходов для направленного получения как слоистых, так и каркасных координационных полимеров на основе перфторированных фталевых кислот в зависимости от расположения функциональных карбоксильных групп. Кроме того, представлены адсорбционные характеристики МОКП различного строения и оценена их селективность по отношению к различным газам и гостевым молекулам по сравнению с МОКП на основе нефторированных аналогов. Обобщение имеющихся литературных данных позволило автору продемонстрировать перспективность использования МОКП на основе перфторированных лигандов в качестве эффективных фотолуминесцирующих материалов и ожидаемую гидролитическую стабильность при образовании МОКП высокозарядными катионами металлов.

В третьей части обзора представлены имеющиеся в литературе немногочисленные данные о методах получения и физико-химических свойствах координационных соединений на основе наименее изученной перфторированной бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты.

Проведенный автором анализ имеющихся литературных данных и способ их изложения позволяет составить полное впечатление о современном состоянии исследований в данной области и дополнительно подтверждают актуальность тематики диссертационной работы Чеплаковой А.М.

В главе 2 «Экспериментальная часть» приведены данные об используемых реагентах, методики синтеза координационных соединений, а также кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента. Для подтверждения полученных результатов автором использовались современные физико-химические методы анализа, такие как ИК спектроскопия, термогравиметрический и элементный анализ, метод рентгеноструктурного анализа на монокристаллах и порошках. Анализ пористой структуры образцов проводился с использованием метода адсорбции различных газов при различных давлениях и температурах.

Глава «Результаты и их обсуждение» изложена на 47 страницах и состоит из 7 разделов, в каждом из которых последовательно решаются задачи, поставленные автором для достижения цели работы. Разделы 3.1-3.3 посвящены обсуждению поиска оптимальных

условий синтеза и стабильности МОКП, сформированных при взаимодействии катионов скандия(III) и анионов тетрафтортерефталевой кислоты ( $tFBDC^{2-}$ ), описания особенностей их строения и адсорбционных свойств. Автору впервые удалось синтезировать и структурно охарактеризовать 7 новых координационных полимеров на основе тетрафтортерефталевой кислоты, содержащих катионы скандия(III). Показано, что подбор оптимальной температуры проведения реакции, стехиометрии реагентов и природы используемого растворителя кардинально влияют на топологию образующихся координационных полимеров **1-5**. На основании собственных исследований диссертантом предложен способ формирования более сложного скандиевого вторичного строительного блока в слоистом МОКП **6** и возможность направленного получения полимера каркасного типа МОКП **7** при добавлении в реакционную среду бензола в качестве темплата. При этом, автором отмечается легкость перехода кристаллической фазы МОКП **7** в МОКП **6** при выдерживании образца во влажных условиях. Кроме того, автором исследована химическая устойчивость полученных соединений в кислых и щелочных водных растворах. Следует отметить подробность и аккуратность описания кристаллических структур синтезированных координационных полимеров. Автором особо подчеркивается полное отсутствие схожести кристаллических структур соединений **1-6** в сравнении с скандиевыми МОКП на основе анионов нефторированной терефталевой кислоты, что может являться следствием использования более жестких условий синтеза, недоступных для синтеза МОКП с перфторированными аналогами. Несомненный интерес представляют данные адсорбционных исследований каркасного полимера **7**, демонстрирующие сохранение пористой структуры активированного образца и удовлетворительную адсорбцию  $N_2$  при 77К.

Раздел «Результаты и их обсуждение» дополняют данные о подходах к получению, структуре и физико-химических характеристиках абсолютно новой серии МОКП, образованных катионами цинка и анионами октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты ( $oFBPDC^{2-}$ ). Огромный объем проведенных Чеплаковой А.М. экспериментов по определению оптимальных условий получения МОКП позволил автору впервые получить 13 новых координационных полимеров различного строения **8-20**. Показано, что одну из ключевых ролей в образовании новых МОКП играет природа источника цинка. Очень интересный результат был получен автором при анализе данных рентгеноструктурного анализа МОКП **13**. Обнаружено, что данный координационный полимер содержит редкий тип кубоидального вторичного строительного блока, который оказался первым и пока единственный примером для МОКП на основе лигандов, содержащих карбоксильные группы. Кроме того, автором отмечается наличие дополнительной координации катионов цинка в составе большинства полученных МОКП данной серии молекулами используемых в

синтезе растворителей. Несмотря на тенденцию образования для данного класса соединений преимущественно слоистых координационных полимеров автору удалось подобрать условия для получения каркасных структур МОКП **19** и **20** за счет использования дополнительных N-донорных лигандов для связывания слоев. Особенностью строения данных каркасов является наличие взаимопроросших структур. Следует отметить педантичность и настойчивость диссертанта в попытках характеристики полученных соединений набором различных физико-химических методов анализа при крайней нестабильности многих из них. Автором исследованы адсорбционные характеристики МОКП **14-19** и доказано сохранение пористости образцов при удалении гостевых молекул. Более того, показано, что несмотря на дважды взаимопроросшую структуру МОКП **19**, данный координационный полимер способен к адсорбции азота при 77К, а МОКП **17**, обладающий шестиугольными каналами размером  $\sim 18\text{\AA}$ , хорошо адсорбирует и  $\text{N}_2$ , и  $\text{CO}_2$ . Несомненным достоинством работы является продемонстрированная автором селективность адсорбции бензола по сравнению с циклогексаном координационным полимером МОКП **19**, что может оказаться решением многих промышленно важных процессов.

На заключительной стадии выполнения диссертационного исследования Чеплакова А.М. провела исследования влияния атомов фтора в составе органического лиганда на адсорбционные свойства на примере модельной системы изоструктурных координационных полимеров семейства UiO-67, сформированного при взаимодействии анионов нефторированной и октафторированной бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты с катионами циркония(IV). После проведенных многочисленных экспериментов по определению оптимальных условий синтеза МОКП **UiO-67-F8** автором показано, что характеристики пористости данного МОКП превосходят опубликованные ранее значения при сохранении высокой гидролитической стабильности и гидрофобности.

Данные согласуются между собой, так что достоверность результатов работы и основных выводов диссертации не вызывает сомнений. Выводы полно и четко характеризуют основные достижения диссертационного исследования Чеплаковой А.М.

Список литературы содержит 143 наименования и оформлен согласно правилам.

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

Необходимо обозначить некоторые вопросы и комментарии, возникшие при ознакомлении с работой:

- При получении МОКП **1** реакция проводилась нагреванием реакционной смеси в течение 7 дней при постепенном увеличении температуры от 60°C до 130°C. В результате

автором были выделены кристаллы соединения, содержащие продукт частичного декарбоксилирования тетрафтортерефталевой кислоты. При этом, в литературном обзоре подчеркивалось, что повышение температуры крайне нежелательно именно из-за возможных процессов декарбоксилирования лиганда. Являлось ли получение соединения **1** направленным и проводилась ли данная реакция только при 60 °С или ниже во избежание нежелательных побочных процессов? Если проводилась, наблюдалось ли образование какого-либо кристаллического продукта? В описании методики синтеза соединения **1** отсутствует выход продукта, хотя «кристаллы легко отделимы от осадка». Подтверждалась ли однофазность выделяемой фракции? Использовались ли дополнительные физико-химические методы анализа для подтверждения состава образца?

- При получении МОКП **3** и **4** образуется смесь фаз. Можно ли каким-либо способом определить соотношение образующихся координационных полимеров?

- МОКП **5, 9-12** охарактеризованы только методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах. Возможно ли определение выхода продуктов в данных реакциях? Являлась ли охарактеризованная фаза основной?

- При описании структур МОКП обсуждаются расстояния М–О (где М – Sc(III) или Zn(II)). Сравнимы ли эти расстояния с аналогичными в других координационных полимерах, сформированных при взаимодействии карбокси-замещенного органического лиганда и указанных катионов металлов? Было бы желательно процитировать некоторые работы, подтверждающие данное сравнение.

- При изучении адсорбционных свойств МОКП **7** постулируется удаление гостевых молекул бензола из пор каркаса с одновременным изменением кристаллической структуры материала, что подтверждается несовпадением положения рефлексов для рассчитанной и экспериментальной порошковых дифрактограмм. При этом, для координационного полимера **15**, который также содержит гостевые молекулы бензола в порах наряду с аксиально координированными к катионам цинка в узлах решетки молекулами ацетонитрила, также наблюдается несовпадение данных РФА для рассчитанной и экспериментальной дифрактограмм. Однако, в данном случае несовпадения объясняются потерей гостевых молекул ацетонитрила. Как доказывалось удаление молекул именно данного растворителя? Следует также отметить, что расхождение в данных элементного анализа на содержание углерода в составе данных МОКП превышает допустимую погрешность измерения данного метода, что может предполагать неточность в определении состава координационных полимеров **7** и **15**.

- Проводилось ли определение топологических типов полученных координационных полимеров в программном пакете ToposPro? Использование данной программы, возможно,

позволило бы найти топологические аналоги МОКП на основе нефторированных производных при их *не*изоструктурности с МОКП, полученными в данной работе.

- Следует отметить минимальное количество опечаток и неудачных выражений в тексте диссертации. Так, например, стилистически неудачной представляется фраза на стр. 43, где «нагревание...приводит к кристаллам:...длинные тонкие призмы.. и призматические кристаллы **5**».

- На стр. 59 ошибочно обозначен МОКП **3**, в то время как в тексте обсуждается структура МОКП **2**.

- Для улучшения восприятия нагляднее было бы привести рисунки 19-26, а также все порошковые дифрактограммы в Приложении, в цветовой гамме.

Данные замечания носят частный характер и не влияют на общее прекрасное впечатление о работе. Принципиальных замечаний по работе нет.

Полученные при выполнении работы основные результаты прошли широкую апробацию как в научной печати (опубликовано 4 статьи в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий), так и в материалах российских и международных конференций (12 тезисов докладов). Автореферат диссертации полностью отражает содержание проведенного исследования.

Полученные результаты можно рекомендовать для использования в научных центрах, работающих в области физической химии: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Институт элементоорганической химии им. А.Н. 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), Государственный химико-технологический Университет (г. Иваново), Российский Университет Дружбы народов (г. Москва), Ростовский Государственный Университет (г. Ростов-на-Дону) и др.

Резюмируя вышеизложенное, следует заключить, что диссертационная работа Чеплаковой А.М. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, при выполнении которой установлены оптимальные условия и закономерности синтеза серии новых координационных металл-органических координационных полимеров на основе перфторированных карбоновых кислот различного строения, что является важным вкладом в фундаментальные знания в области координационной и супрамолекулярной химии и может способствовать направленному получению новых функциональных материалов с контролируемыми свойствами. 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 – Чеплакова Анастасия Михайловна – заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв ведущей организации на диссертацию Чеплаковой Анастасии Михайловны «Металл-органические координационные полимеры на основе анионов перфторированных ароматических карбоновых кислот: синтез, строение, адсорбционные свойства» обсужден и утвержден на заседании коллоквиума лаборатории новых физико-химических проблем при Секции «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» Ученого Совета ИФХЭ РАН (протокол № 2 от 22 января 2020 г.).

Отзыв составлен:

Старшим научным сотрудником  
лаб. новых физико-химических проблем  
ФГБУН Института физической химии и  
электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук, к.х.н.  
«02» марта 2020 г.

Юлией Юрьевной Енакиевой

119071, Москва, Ленинский проспект 31,  
E-mail: [yulia.enakieva@gmail.com](mailto:yulia.enakieva@gmail.com)  
Тел. +74959554874

Ведущим научным сотрудником  
лаб. физической химии супрамолекулярных систем  
ФГБУН Института Физической Химии и  
Электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук, д.х.н.  
«02» марта 2020 г.

Софией Львовной Селектор

119071, Москва, Ленинский проспект 31,  
E-mail: [sofs@list.ru](mailto:sofs@list.ru)  
Тел. +74959554408

Подпись руки Енакиевой Ю.Ю. и Селектор С.Л. удостоверяю  
Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.



И.Л. Варшавская

