

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации ЧЕПЛАКОВОЙ Анастасии Михайловны

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

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

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются уникальным классом координационных соединений, который привлекает особое внимание благодаря практически неограниченным возможностям структурного дизайна новых систем, обеспечивающих направленное варьированию их функциональных свойств. Такие возможности химической модификации характеристик МОКП прокладывают путь к получению функциональных материалов разнообразного практического применения, таких, например как адсорбенты для разделения сложных смесей газов и жидкостей, молекулярные контейнеры для хранения газов или направленной доставки лекарственных препаратов, катализаторы, молекулярные реакторы, сенсоры, химические источники тока, и т.д. Ключевую роль в определении функциональных свойств материалов на основе МОКП играют органические лиганды (линкеры), состав и физико-химические свойства которых можно направленно варьировать путем введения разнообразных функциональных групп, что в конечном итоге позволяет получать МОКП с заданными характеристиками.

Диссертационная работа А. М. Чеплаковой посвящена разработке методов синтеза и установлению структуры МОКП, содержащих в своём составе анионы перфторированных ароматических дикарбоновых (тетрафтортерефталевой ( $tFBDC^{2-}$ ) и октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой ( $oFBPDC^{2-}$ )) кислот, а также изучению их адсорбционных свойств в отношении практически значимых газов ( $N_2$ ,  $CO_2$ , углеводороды) и паров летучих жидкостей (вода, бензол, циклогексан). Поставленные в работе задачи и подходы к их решению обладают несомненной актуальностью и научной новизной, поскольку химия МОКП на основе перфторированных органических линкеров еще очень слабо изучена, но уже известные, очень немногочисленные примеры, указывают на возможность получения МОКП с необычными функциональными свойствами, в частности, с высокой гидрофобностью и селективностью адсорбционных свойств по отношению к определенным типам газов и летучих органических соединений.

В ходе выполненных диссертантом исследований были разработаны методики синтеза и получено двадцать новых МОКП на основе анионов  $tFBDC^{2-}$  и  $oFBPDC^{2-}$  и катионов Sc(III), Zn(II), Zr(IV), а также установлено, что их образование происходит при температурах до 80°C в таких растворителях как спирты, ацетон, тетрагидрофуран, ацетонитрил, которые обладают

координирующей способностью, меньшей чем *N,N*-диметилформамид. Автором было показано, что использование добавок таких растворителей как бензол, вода, этиленгликоль, существенным образом влияет на степень кристалличности конечных продуктов и может приводить к образованию фаз с другим химическим составом и кристаллической структурой. Было установлено, что структура и кристаллическое состояние конечных продуктов реакций катионов металлов с соответствующими кислотами являются функцией очень деликатных вариаций состава использованных растворителей и температуры проведения реакций, которые в ходе исследования были тщательно оптимизированы, что дало возможность получить достаточно большой набор МОКП, пригодных для дальнейшего исследования их сорбционных характеристик. Фазовый и химический состав полученных соединений были определены с помощью рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, элементного анализа и термогравиметрии, их структуры в кристаллическом состоянии были изучены методом рентгеноструктурного анализа. Были выполнены исследования устойчивости к полученным МОКП к гидролизу, а также проведены измерения адсорбционных свойств стабильных на воздухе и перманентно пористых фаз в отношении таких газов как  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2$  углеводороды, а также паров воды, бензола, циклогексана. Эти исследования показали, что МОКП на основе перфторированных катионов ароматических карбоновых кислот обладают значительным потенциалом практического применения в качестве селективных сорбентов, поскольку способны увеличить гидролитическую устойчивость полученных пористых материалов при существенно неизменной селективности (по сравнению с нефторированными МОКП) в отношении целевых компонентов газовых и паровых смесей.

В целом автором диссертации проделана большая и полезная синтетическая работа, закладывающая основы направленного синтеза МОКП с участием перфторированных ароматических карбоновых кислот. Несомненный академический интерес представляют результаты по подбору условий реакций синтеза МОКП с определенными структурными характеристиками, в том числе выяснение роли добавок “non-innocent” растворителей в образовании тех или иных структурных мотивов получаемых фаз, а также прямое сравнение характеристик нефторированных и фторированных МОКП на примере соответствующих соединений  $Zr(IV)$ . Достоверность полученных в работе результатов не ставится под сомнение, поставленная задача полностью выполнена, защищаемые положения обоснованы. Результаты работы представлены в 4 статьях, из которых 2 статьи опубликованы в российских рецензируемых журналах и 2 статьи в рецензируемых международных журналах, входящих в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, а также в тезисах 12 докладов на зарубежных и российских конференциях. Структура и объем автореферата соответствует общепризнанным требованиям, список опубликованной литературы достоверно отражает содержание работы.

Исходя из вышеизложенного считаю, что диссертационная работа **ЧЕПЛАКОВОЙ А. М.** «МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АНИОНОВ



ПЕРФТОРИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, АДсорбЦИОННЫЕ 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, ЧЕПЛАКОВА Анастасия Михайловна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Согласен на обработку персональных данных.

Туник Сергей Павлович

Доктор химических наук, профессор

Кафедра общей и неорганической химии

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

198504, г. Санкт-Петербург,

Петергоф, Университетский пр., 26

Тел: 8 (921) 311 1830

E-mail: stunik@inbox.ru, sergey.tunik@spbu.ru

Web: <http://tmc-lab.chem.spbu.ru/>

Личную подпись заверяю  
начальник отдела

Н. И. М.



03.02.2020

ДОКУМЕНТ  
ПОДГОТОВЛЕН  
ПО ЛИЧНОЙ  
ИНИЦИАТИВЕ

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