

ОТЗЫВ

Официального оппонента Новикова Валентина Владимировича на диссертационную работу Полюхова Даниила Максимовича «Исследование сорбции гостевых молекул в МОКП методами ЭПР спектроскопии», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия»

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) обладают рядом уникальных свойств, в первую очередь – контролируемой пористостью, которую можно задавать на этапе создания данных кристаллических материалов посредством выбора подходящих металл-содержащих узлов и органических линкеров. Такие материалы применяют для хранения и разделения газов, в катализе, медицинской химии, а также нелинейной оптике, сенсорике и магнетизме. Для многих из перечисленных приложений крайне важно понимать, как именно молекулы-гости, входящие в поры МОКП, взаимодействуют с элементами металл-органического каркаса, поскольку именно эти взаимодействия отвечают за проявления сорбционных, сенсорных и каталитических свойств МОКП. Среди современных физико-химических методов исследования МОКП спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) используется сравнительно редко, в том числе – из-за того, что многие МОКП представляют собой магнитно-концентрированные соединения парамагнитных переходных металлов, в то время как большинство наиболее информативных подходов спектроскопии ЭПР требуют диамагнитно-разбавленных образцов. В связи с этим **диссертационная работа Полюхова Даниила Максимовича**, выполненная в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук и посвященная разработке новых подходов к исследованию свойств магнитно-концентрированных МОКП с использованием спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), является, без сомнения, актуальной.

Диссертационная работа изложена на 109 страницах, содержит 2 таблицы и 44 рисунка и состоит из оглавления, введения, пяти глав основного содержания, заключения, результатов и выводов, а также благодарностей и списка цитируемой литературы (125 ссылок).

Во *введении* обоснована актуальность темы диссертационной работы, проанализирована степень разработанности данной темы, сформулированы цели и основные задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту, обоснована научная новизна

проведенных исследований и их теоретическая и практическая значимость, кратко описана методология исследования, приведены сведения об апробации работы и о личном вкладе соискателя.

Литературный обзор состоит из четырех основных разделов. Первый раздел представляет собой краткий обзор современного состояния исследований в области МОКП, в котором перечислены основные структурные особенности МОКП с упором на строение и свойства структурно-гибких МОКП и цеолитоподобных каркасов – материалов, которые являются объектами исследования представленной диссертационной работы. Во втором и третьем разделах литературного обзора описаны подходы стационарной и импульсной спектроскопии ЭПР соответственно. Заключительная четвертая часть обзора посвящена краткому описанию исследований парамагнитных МОКП при помощи спектроскопии ЭПР. Хотя данный раздел достаточно краток, он содержит убедительные свидетельства высокой научной новизны поставленной в диссертационном исследовании задачи исследования магнитно-концентрированных МОКП при помощи метода ЭПР.

Вторая глава представляет собой *Экспериментальную часть*, в которой описаны синтетические подходы и методики приготовления образцов для спектроскопии ЭПР, а также изложены особенности всех проведенных измерений спектров ЭПР и описано устройство изготовленной в ходе выполнения диссертационной работы установки для изучения сорбции газов при помощи *in situ* спектроскопии ЭПР.

Третья глава посвящена изучению свойств медь-содержащих МОКП, в которых органический линкер частично замещен на изоструктурный триазинильный радикал. Показано, что замещение нескольких процентов оригинального линкера на радикальный не приводит к значительному изменению структуры МОКП, однако увеличение степени допирования сопровождается уменьшением степени его кристалличности и падением адсорбционной способности. С использованием различных мощностей СВЧ излучения при помощи спектроскопии ЭПР изучены характеристики как быстро-, так и медленно-релаксирующих парамагнитных центров. Показано, что внедрение радикальных линкеров в структуру МОКП приводит к образованию точечных дефектов типа «висящий линкер». Стоит отметить любопытный эффект нарастания интенсивности эхо-детектированного сигнала ЭПР в течение нескольких часов после помещения в криостат. После ряда экспериментов, направленных на устранение возможных технических причин такого поведения, автором был сделан вывод о существовании двух различных конформаций радикального линкера, различающихся расстояниями между ионами меди(II) и радикальным

центром. Наконец, было изучено взаимодействие полученного материала с оксидом азота и показано, что медные димеры устойчивы в атмосфере NO, в то время как триазильный радикал необратимо реагирует с ним, что может быть использовано для создания газовых сенсоров.

В *четвертой главе* представлены результаты изучения методом спектроскопии ЭПР структурных перестроек, происходящих в МОКП при адсорбции гостевых молекул. Основным измеряемым при помощи спектроскопии ЭПР параметром в данном случае выступала энергия расщепления в нулевом поле D для медных кластеров. Показано, что для МОКП DUT-49(Cu), способного обратимо переходить между состояниями с открытыми и закрытыми порами при изменении давления адсорбата, величина D позволяет однозначно судить об адсорбции различных гостевых молекул в поры МОКП, причем речь идет как о физисорбции (в случае *n*-бутана), так и о хемосорбции (в случае диэтилового эфира). С учетом того, что одна из линии наблюдаемого триплета находится в достаточно небольших магнитных полях, на основе наблюдаемого эффекта возможно создание новых малогабаритных газовых сенсоров.

Наконец, в *пятой главе* рассмотрены подходы к изучению диффузии в МОКП при помощи метода спиновых зондов. В таких случаях чаще всего наблюдают за изменением формы линии спектра ЭПР инкапсулированного в поры нитроксильного радикала, которое обусловлено вытеснением парамагнитного кислорода молекулами гостей. Особенность предложенного подхода заключается в том, что он подходит для изучения парамагнитных МОКП за счет детектирования второй гармоники спектра ЭПР и связанного с этим улучшения информативности спектра. При помощи предложенного подхода изучена кинетика диффузии изомерных ксилолов в поры кобальт-содержащего МОКП ZIF-67 и продемонстрировано значительное ускорения заполнения полостей молекулами гостей по сравнению с широко известным МОКП ZIF-8.

Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов не вызывает сомнений. Полученные результаты имеют существенное значение для научного сообщества, занимающегося изучением адсорбционных процессов в МОКП, а также демонстрируют **научную новизну и оригинальность**.

Несомненную практическую значимость представляют разработанные в ходе выполнения диссертационной работы подходы к детектированию адсорбции молекул гостей в поры МОКП с помощью спектроскопии ЭПР. На основе предложенного подхода могут быть созданы недорогие газовые сенсоры с высокой селективностью.

Диссертационная работа не имеет существенных недостатков, которые могли бы препятствовать ее успешной защите. Однако, разумеется, по ней можно сделать ряд замечаний.

1. При описании общих принципов спектроскопии ЭПР для соединений меди (с. 24) автор делает общее заключение о том, что в «*в димерном кластере Cu^{2+} - Cu^{2+} неспаренные электроны ионов меди находятся достаточно близко друг к другу и взаимодействуют антиферромагнитно*». Видимо, автор подразумевал карбоксилатные биядерные комплексы меди, поскольку в общем случае данное заключение не верно. Существует значительное количество биядерных комплексов меди с ферромагнитным взаимодействием между металлоцентрами. Более того, именно для биядерных комплексов меди была обнаружена первая магнитно-структурная корреляция, демонстрирующая переключение между ферромагнитным и антиферромагнитным взаимодействиями при небольшом изменении угла Cu-O-Cu [DOI: 10.1021/ic50163a019].

2. Литературный обзор смотрелся бы более гармонично, если бы в его конце присутствовало небольшое заключение, обобщающее рассмотренные закономерности и еще раз обосновывающее выбор темы научного исследования.

3. Одним из необычных результатов диссертационной работы является кинетический эффект нарастания интенсивности эха при низкой температуре, описанный в третьей главе. Не вполне ясно, как автор объясняет исчезновение данного эффекта при длительном хранении образца в инертной атмосфере. Кроме того, возможно ли было бы экспериментально оценить параметры перехода между низкотемпературной и высокотемпературной фазой, различающихся степенью взаимодействия между магнитными центрами, при помощи dc-магнитометрии при измерении зависимости намагниченности от времени при резком охлаждении образца?

4. Диссертация ожидаемо содержит некоторое количество опечаток, неудачных выражений и пунктуационных ошибок, таких как «*пост синтетической*» (стр. 15), «*терфинил*» (вместо «терфенил», стр. 15), «*которые реализуется*» (с. 17), неизвестные ранее изотопы ^{14}N (вместо ^{14}N , стр. 48), «*два потенциалным*» (с. 56), «*раннее*» (вместо «ранее», стр. 70), «циклогесан» (стр. 82). Периодически встречаются некорректные ссылки на литературу (например, ссылка [43] на стр. 14) или иллюстрации (ссылка на Рис. 29 на стр. 63). Наконец, англоязычным терминам, таким как «*lab-scale*» (стр. 12) и «*breakthrough*» (с. 21), можно было бы подобрать русскоязычное описание, а «*паксидол*» (несмотря на

распространенность такого написания в области нефтехимии) все же стоит писать через дефис.

Разумеется, указанные недостатки не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего крайне благоприятного впечатления от данной диссертационной работы.

Основные результаты работы полностью отражены в научной печати. По теме диссертации опубликовано 2 статьи в авторитетных научных журналах, индексируемых в библиографической базе Web of Science и входящих в перечень, рекомендованный ВАК. Результаты работы были представлены на известных всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад Полухова Д.М. в диссертационную работу является определяющим. Все экспериментальные работы были выполнены лично автором либо при его непосредственном участии. Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию, выдержан по форме и объему. Результаты диссертационной работы могут быть использованы в организациях, в которых проводятся исследования в области как химии металл-органических координационных полимеров, так и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, включая, например, Казанский научный центр РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, и др.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Полухова Даниила Максимовича «Исследование сорбции гостевых молекул в МОКП методами ЭПР спектроскопии» по актуальности темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов, обоснованности сделанных выводов и уровню исполнения является логически законченной научно-квалификационной работой, содержащей решение важной научной задачи исследования свойств магнитно-концентрированных МОКП при помощи спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, имеющей значение для исследователей, занимающихся проблемами сорбции газов, катализа и сенсорики, и **соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям**, в том числе пп. 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (в редакции от 01 января 2018 года с изменениями от 26

мая 2020 г), Автор работы, Полюхов Даниил Максимович, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, ведущий научный сотрудник лаборатории ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), заместитель директора ИНЭОС РАН по научной работе.

Новиков Валентин Владимирович

07.05.2021

Почтовый адрес:

119991, ГСП-1, Москва, В-334, Ул. Вавилова, 28

ФГБУН ИНЭОС РАН

Рабочий телефон: +7 (499) 135-65-68

e-mail: novikov84@ineos.ac.ru

Подпись д.х.н., в.н.с., зам. дир. Новикова В.В. Достоверяю,



Ученый секретарь ИН:

К.х.н. Гулакова Е.Н.