

УТВЕРЖДАЮ

Директор  
ФГБУН Институт общей  
и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН

\*\*\* -корр. РАН

К. Иванов

12» мая 2021 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН на диссертационную работу **Полюхова Даниила Максимовича «Исследование сорбции гостевых молекул в МОКП методами ЭПР спектроскопии»**, представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки)

Диссертационная работа Полюхова Даниила Максимовича посвящена развитию метода спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в применении к исследованию каркасных металл-органических координационных полимеров (МОКП) – соединений, образующихся путем связывания ионов металлов или кластеров мостиковыми органическими лигандами («линкерами»). Данный класс соединений привлекает внимание исследователей благодаря их уникальным физико-химическим свойствам (например, магнитным, люминесцентным, окислительно-восстановительной и каталитической активности) и постоянно расширяющемуся кругу практических приложений, среди которых наиболее перспективными являются сорбция токсичных газов и разделение смесей трудноразделимых компонентов. При этом не смотря на широкое применение различных физико-химических методов для исследования структуры и свойств МОКП, количество работ, посвященных исследованию МОКП методами ЭПР спектроскопии, на сегодняшний день крайне мало. Существующие ограничения применения данного метода позволяют

исследовать в основном диамагнитные каркасы, допированные парамагнитными ионами или радикалами, а исследование магнитно-концентрированных МОКП методами ЭПР спектроскопии встречается достаточно редко.

В связи с этим можно считать, что представленная диссертационная работа, посвященная разработке и применению подходов к исследованию сорбции различных гостевых молекул в магнитно-концентрированных МОКП методами стационарной и импульсной ЭПР спектроскопии является актуальной, а выбранные автором объекты исследования, три типа МОКП различного состава, строения и топологии (PCN-306, DUT-49(Cu) и ZIF-67(Co)), удобными для решения поставленных цели работы и задач.

**Научная новизна и практическая значимость** этой работы заключается в том, что показана возможность направленного генерирования дефектов со специфичными магнитными свойствами в МОКП PCN-306 и с помощью методов ЭПР спектроскопии впервые обнаружены магнитно-структурные перестройки в данном радикал-допированном каркасе, а также его способность селективно сорбировать оксид азота(II) (NO), что является перспективным результатом в направлении сорбции токсичных газов. На примере МОКП DUT-49(Cu) продемонстрирована возможность регистрации фазовых переходов в процессе сорбции молекул растворителя и обнаружена обратимая хемосорбция диэтилового эфира, протекающая без разрушения структуры каркаса. С помощью ЭПР спиновых зондов впервые исследована диффузия C8 ароматических углеводородов в поры магнитно-концентрированного МОКП и показана более высокая селективность и скорость выделения п-ксилола из смеси изомеров в случае ZIF-67(Co) по сравнению с его цинксодержащим аналогом ZIF-8.

Диссертация Полюхова Д. М. построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 125 источников. Работа изложена на 109 страницах машинописного текста и содержит 44 рисунка и 2 таблицы.

Во **введении** автором обоснована актуальность и степень разработанности выбранной темы исследования, обозначена цель диссертационной работы и поставлены конкретные задачи, сформулирована научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведена методология и методы диссертационного исследования, изложены выносимые на защиту положения.

В **литературном обзоре** собраны сведения о строении, структурном многообразии, и физико-химических свойствах МОКП, даны основы методов стационарной и импульсной ЭПР спектроскопии и примеры применения метода ЭПР для характеристики окружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и некоторых органических радикалов, описано современное состояние

исследований в области МОКП и существующие на сегодняшний день подходы к их изучению с помощью спектроскопии ЭПР.

В экспериментальной части даны экспериментальные детали ЭПР спектроскопии и моделирования данных ЭПР, приведены методики синтеза изучаемых в работе МОКП, особенности подготовки образцов для ЭПР исследований, а также принципы исследования диффузии гостевых молекул в МОКП с помощью инкапсулированного спинового зонда и определения селективности разделения компонентов смеси.

Обсуждение результатов разбито на три отдельные главы и содержит описание исследования МОКП PCN-306, допированного радикальным линкером, изучения температурно-индуцируемых перестроек в его структуре и хемосорбции оксида азота(II) с помощью методов стационарной и импульсной ЭПР спектроскопии; результаты по исследованию фазовых переходов при физичесорбции *n*-бутана и хемосорбции диэтилового эфира в структурно-гибком каркасе DUT-49(Cu) методами *in situ* ЭПР спектроскопии, данные по изучению диффузии гостевых молекул ароматических углеводородов ряда ксилолов в цеолитоподобный МОКП ZIF-67(Co) с использованием инкапсулированного спинового зонда, а также результаты исследования селективности разделения смеси ксилолов на МОКП ZIF-67(Co) и его диамагнитном аналоге ZIF-8 с ионами  $Zn^{2+}$ .

В заключении диссертации сформулированы основные **выводы**, полученные автором в ходе научно-исследовательской работы.

Диссертационное исследование выполнено на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Из полученных результатов следует особенно отметить следующие: исследование допирования радикальным линкером, структурно-схожим с оригинальным, как эффективного метода улучшения сорбционных свойств МОКП на примере PCN-306; разработка подхода *in situ* ЭПР к исследованию структурных перестроек в гибком в МОКП DUT-49(Cu), основанного на изменении параметров расщепления в нулевом поле и обнаружение обратимой хемосорбции диэтилового эфира, протекающей без разрушения каркаса; модификация метода ЭПР спектроскопии спиновых зондов для применения к исследованию диффузии гостевых молекул в магнитно-концентрированные каркасы. Отдельного внимания заслуживает выполненное автором тщательное исследование локальных парамагнитных дефектов в структуре медьсодержащего МОКП PCN-306 путем изучения серии образцов с различным содержанием радикального линкера, выявление типа этих дефектов и природы их образования.

Принципиальных замечаний к работе нет, однако есть ряд замечаний и комментариев, которые не затрагивают сути большинства её результатов, выводов и

положений, выносимых на защиту:

1. В представленной работе сформулированы четыре цели, три из которых (2, 3 и 4) практически дублируют некоторые из поставленных задач. Автору следовало бы обозначить только одну основную цель работы, как это классически принято при написании диссертационных работ.
2. На стр. 26 при обсуждении ЭПР спектров нитроксильных и триазинильных радикалов следовало бы привести их структурные формулы.
3. Не совсем корректной является характеристика радикального линкера  $\text{H}_4\text{BDPBTR}$ , использованного для допирования МОКП PCN-306, как «изоструктурного оригинальному  $\text{H}_4\text{TPTA}$ » (на стр. 7, 10, 40, 89 и в подписи к рис. 2), поскольку указанный лиганд содержит дополнительное конденсированное бензольное кольцо. Правильнее было бы называть его «структурно-схожим» по всему тексту диссертационной работы.
4. В главе 3 часто встречаются словосочетания «димер Cu-Cu» и «кластер Cu-Cu» без указания степени окисления ионов меди, хотя в структуре рассматриваемого МОКП присутствуют два типа металлофрагментов –  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  и  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ .
5. В тексте диссертации встречаются некоторые жаргонные выражения, для которых следовало бы подобрать формулировки, используемые в научной литературе, а также небольшое количество орфографических ошибок и опечаток.

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в журналах «The Journal of Physical Chemistry Letters» и «Inorganic Chemistry», индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы были представлены на российских и международных тематических конференциях.

Результаты работы могут быть использованы в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ФГБУН Институте «Международный Томографический центр» СО РАН, ФГБУН Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Новосибирского государственного университета и других ВУЗов.

Диссертация Полюхова Д. М. является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Проведённое исследование соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пункте 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.

Диссертационная работа Полюхова Даниила Максимовича «Исследование сорбции гостевых молекул в МОКП методами ЭПР спектроскопии» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв о диссертации обсуждён и одобрен на заседании секции учёного совета ИОНХ РАН «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» (протокол №4 от 11 мая 2021 г.).

Старший научный сотрудник  
Лаборатории химии координационных  
полиядерных соединений ИОНХ РАН  
кандидат химических наук

Бажина Евгения Сергеевна  
12 мая 2021 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский просп., 31  
Телефон: 8(495)952-07-87; e-mail: [bazhina@igic.ras.ru](mailto:bazhina@igic.ras.ru)

Я согласна на обработку моих персональных данных

Подпись руки Бажиной Е.С.

УДОСТОВЕРЯЮ

Начальник протокольного отдела ИОНХ РАН

Зименкова Мария Владимировна