

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Полухова Даниила Максимовича на тему: «ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ГОСТЕВЫХ МОЛЕКУЛ В МОКП МЕТОДАМИ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ»,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности:

02.00.04 – физическая химия

В химии, как и в науке в целом, отдельные направления претерпевают определённый жизненный цикл: от зарождения, через пору неограниченного, иногда спекулятивного интереса к постепенному угасанию. В этом контексте тема изучения свойств металл-органических координационных полимеров (МОКП), несомненно, находится на стадии динамичного развития и подъёма. Причина повышенного внимания к данной области химических знаний обусловлена как уже имеющимися достижениями, так и открывающимися перспективами применения этого класса соединений.

Возможности, которые обеспечивает процесс самосборки упорядоченной структуры из металлоцентров и связующих их линкеров, представляются если не безграничными, то весьма и весьма впечатляющими. Особенности координационного окружения выбранного металлоцентра в совокупности геометрическими характеристиками органического линкера определяют вид трехмерной структуры, которая создаётся в процессе синтеза.

Упорядоченность структуры МОКП, а также варибельность геометрии и электропроводящих свойств связующих линкеров позволяют надеяться, что МОКП имеют потенциал для использования в качестве строительных блоков при конструировании молекулярных устройств. Гораздо более близкие перспективы технологического применения в качестве сорбентов имеют пористые структуры на основе металл-органических координационных полимеров. Созданные к настоящему моменту МОКП превосходят по площади поверхности наиболее изученные природные пористые соединения – цеолиты.

Рост числа и разнообразия МОКП различного строения неизбежно требует развития методов исследований, способных контролировать и изучать процессы, происходящие во внутренних пространствах этих пористых структур. Использование в этих целях методов спектроскопии ЭПР весьма перспективно, поскольку информация о состоянии структуры МОКП и о присутствии в ней сорбированных молекул поступает в режиме реального времени без оказания существенного влияния на происходящие в ней процессы. К настоящему моменту в литературе можно найти относительно немного упоминаний об использовании методов ЭПР спектроскопии в отношении изучения свойств магнитно-концентрированных МОКП.

Принимая во внимание изложенные факты, тему диссертации, представленную к защите Д. М. Полухова, следует признать актуальной.

Диссертационная работа Д. М. Полухова написана по традиционному плану, она изложена на 109 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав, результатов выводов, а также списка цитируемой литературы (125 наименований). Диссертация включает 2 таблицы и 44 рисунка.

Во *введении* приведены исчерпывающие формулировки актуальности темы, целей, основных задач и практической значимости диссертационной работы. Приводятся данные о научной новизне и методах исследований.

В *главе I* основательно, грамотно и подробно приводятся и анализируются литературные данные об особенностях синтеза и изучения пористых систем на основе МОКП. Дополнительно диссертант приводит информацию об элементарных основах методов стационарного и импульсного ЭПР в приложении исследованию окружения парамагнитных центров.

В главе II автор тщательно и скрупулёзно описывает особенности проведения экспериментов, детали проведения пробоподготовки, устройство экспериментальной установки и синтетические методики получения МОКП.

Глава III посвящена исследованию МОКП PCN-306, допированного органическим триазинильным радикалом, близким по геометрии к исходному линкеру, методами стационарного и импульсного ЭПР. Показано, что увеличение содержания радикального линкера приводит к снижению кристалличности вещества и к генерации парамагнитных дефектов. Кроме этого, в данной главе приводятся данные об особенностях сорбции оксида азота (II) PCN-306.

В главе IV автор описывает результаты изучения структурных перестроек «гибкого» каркаса DUT-49(Cu) методом *in situ* ЭПР спектроскопии. Исследование показало, что ЭПР сигнал медных димеров Cu^{2+} - Cu^{2+} чувствителен к фазовым переходам, происходящим при накоплении сорбированного агента. Наиболее чувствительна к изменению расстояния Cu^{2+} - Cu^{2+} и характеристик лигандного окружения оказалась величина расщепления в нулевом поле (РНП).

В главе V приведены данные исследования сорбции гостевых молекул в магнитно-концентрированный МОКП ZIF-67(Co) методом спектроскопии ЭПР. Продемонстрировано, что потерю информативности спектра ЭПР спинового зонда, вызванную дипольными взаимодействиями с парамагнитными ионами кобальта (II) в структуре каркаса, удаётся компенсировать за счёт регистрации спектров в режиме второй производной.

Следует отметить, что диссертационная работа выполнена на высочайшем техническом уровне, диссертант в процессе планирования исследований и проведения экспериментальной работы проявил достаточно глубокие познания о сущности проблемы и применил систематический подход к её решению.

Подводя итоги анализа диссертационной работы, можно выделить её основные результаты:

- Разработан метод направленной генерации локальных парамагнитных дефектов в структуре МОКП путем введения изоструктурного радикального линкера, продемонстрированный на примере МОКП PCN-306. Показана стабильность димерных кластеров меди(II) в структуре PCN-306 при сорбции оксида азота(II) NO.
- Найден подход к *in situ* ЭПР к исследованию структурных перестроек, физической и хемосорбции гостевых молекул путем детектирования параметров тензора расщепления в нулевом поле димерных кластеров меди(II), продемонстрированный на примере МОКП DUT-49(Cu).
- Разработан модифицированный метод ЭПР исследования диффузии гостевых молекул внутрь МОКП для применения к магнитно-концентрированным каркасам. Показано, что диффузия изомеров ксилола в МОКП ZIF-67(Co) осуществляется более чем в 2 раза быстрее по сравнению с ZIF-8(Zn), что связано с различием в геометрии окон между полостями каркаса.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты могут быть значимы для создания методов мониторинга процессов, происходящих в полостях металл-органических координационных полимеров, в том числе процессов, связанных с сорбцией различных агентов. Использование магниторезонансных методов исследований в применении к МОКП дополняет возможности других физико-химических методов исследований и открывает новые каналы получения информации. Результаты данной работы могут найти применение как при решении технологических проблем в промышленности (например, в решении задачи разделения смеси изомеров ксилолов), так и будут полезны при использовании в рамках научно-исследовательских лабораторий.

Следует также отметить достаточно логичное и последовательное изложение ма-

териалов диссертационной работы.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

1. На стр. 34 в п.п. «приготовление образцов для *in situ*...» с точки зрения оппонента не совсем чётко описана экспериментальная процедура. Трудно понять тот момент, что образец сначала активируют «по стандартной методике (120°C, 10⁻³ мбар)», а затем регистрируют «ЭПР спектр радикала, соответствующего начальному состоянию (образец на воздухе)». Ведь после проведения активации в образце не должно остаться воздуха?
2. На стр. 39 при описании методики анализа кватернарной смеси углеводов после адсорбции на МОКП указано, что «Далее раствор углеводов в дихлорметане либо **циклогексане**...». Откуда в смеси взялся циклогексан, если при описании процесса экстракции углеводов из МОКП указан только дихлорметан?
3. На стр. 36 дважды встречается недопустимая для химика ошибка в написании брутто-формулы гексагидрата нитрата кобальта (II): «Co₂(NO₃)₂*6H₂O».
4. В своих исследованиях диссертант использовал серию образцов МОКП PCN-306R с различным содержанием радикального линкера. При этом, доля включения радикального линкера контролировалась при помощи методов ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Какова ошибка определения состава МОКП при использовании упомянутых методик?
5. В описании эксперимента с сорбцией NO на МОКП PCN-306R диссертант упоминает, что «Блаттеровский триазинильный радикал может взаимодействовать с молекулой NO с образованием нитрозотриазина». При этом автор не приводит литературной ссылки, на основании которой было сделано это утверждение. Принимая во внимание строение триазинильного линкера, сложно представить себе структурную формулу нитрозотриазина, который мог бы образоваться в результате атаки NO на этот фрагмент.
6. В эксперименте с сорбцией NO на МОКП PCN-306R удалось ли автору зафиксировать методом ЭПР присутствие в порах парамагнитного оксида азота (II)? Не может ли присутствие парамагнитных молекул оказывать влияние на взаимодействие между другими парамагнитными центрами в системе?
7. При описании наблюдаемого явления образования дефектов в PCN-306R по механизму «висящего» линкера автор ссылается на работу Фу и соавторов, которые провели DFT расчеты по дефектному МОКП UiO-66. Предположение о механизме образования дефектов в системе PCN-306R выглядело бы гораздо более обоснованным, если бы авторы сделали бы свои собственные квантово-химические расчёты применительно к своей системе.
8. В целом следует отметить орфографически грамотную манеру изложения автором материалов диссертации. Однако, оппоненту всё же удалось найти несколько недочётов, опечаток и неудачных выражений. Вот неполный список: а) стр. 4, 1^й абз: «широкий класс пористых соединений... с образованием одно-, двух- или трехмерных структур» - оппоненту сложно себе представить пористую одномерную структуру; б) стр. 36: «полученный осадок декантировался...» - декантируют не осадок, а растворитель с осадка; в) «Низкотемпературная компонента спектра...» - не очень удачная формулировка (стр. 66); г) в выражении «имеет **возмущенную** плоско-квадратную геометрию» (стр. 69) следовало бы применить термин «искаженную»; д) Сокращение «ДМФ» (стр. 61) не характерно для обозначения диметилформамида в русскоязычной литературе; е) опечатки: «ращепления» на стр. 11, «последовательности» на стр. 27 и т.д.

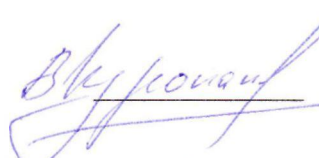
Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Большинство результатов работы основано на тщательных экспериментальных данных, обобщениях экспериментального материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные статьи и тезисы достоверно отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 2 рецензируемых статьях в изданиях из списка ВАК, а также представлены в материалах 5 международных конференций.

В целом диссертация является научно-квалификационной работой, в которой автором предложено решение проблемы физической химии, имеющей важное народнохозяйственное значение, поскольку разработаны новые эффективные методы исследования строения и свойств пористых металл-органических координационных полимеров, позволяющие эффективно контролировать сорбционные процессы.

Выполненное Д. М. Полуховым исследование соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия по формуле и областям исследования (п. 3).

Считаю, что диссертация Д. М. Полухова «Исследование сорбции гостевых молекул в МОКП методами ЭПР спектроскопии» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14), а её автор, Полухов Даниил Максимович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,
Ведущий научный сотрудник
лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами
ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия, 02.00.08 – химия элементоорганических соединений)

 Куропатов Вячеслав Александрович

603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49,
ИМХ РАН, Куропатов Вячеслав Александрович.
Тел. +7 (905) 1902995, e-mail: viach@iomc.ras.ru

11 мая 2021 г., Нижний Новгород

Подпись В.А. Куропатова заверяю.

Учёный секретарь ИМХ РАН,

к.х.н.

11 мая 2021 г.



К.Г. Шальнова