

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

ПОРЫВАЕВА Артема Сергеевича

«ИССЛЕДОВАНИЕ МОКП ZIF-8 МЕТОДОМ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНКАПСУЛИРОВАННОГО СПИНОВОГО ЗОНДА»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Представленная работа Порываева Артема Сергеевича посвящена исследованию строения и свойств пор металл-органического координационного полимера (МОКП) ZIF-8 методом спектроскопии ЭПР с участием нитроксильных зондов. Исследования в области координационных полимеров интенсивно развиваются в рамках современной неорганической и координационной химии. Соединения на основе трехмерных каркасных структур представляют интерес не только с точки зрения фундаментальной химии. Они находят все большее и разнообразное применение как функциональные материалы. Наличие высоко-развитой и высокоструктурированной поверхности определяет их богатый потенциал в области катализа. Значительные успехи достигнуты в плане применения металл-органических координационных полимеров как избирательных сорбентов для различных газов и малых молекул. С этим свойством связаны и уникальные способности данного рода соединений выступать в качестве нанореакторов для осуществления разнообразных химических процессов. Для эффективного развития прикладных аспектов данной химии очень важно понимание строения и динамического поведения данных структур в различных условиях и средах на нанометровом масштабе. Четкое понимание природы поверхности различных фрагментов трехмерного каркаса и механизмов диффузии малых молекул в поровой структуре дает возможность управлять практически полезными свойствами. Одним из стабильно исследуемых МОКП является цеолитоподобный имидазольный каркас ZIF-8, обладающий гибкими окнами и большими внутренними полостями. Применение спектроскопии ЭПР с использованием парамагнитного зонда для изучения ZIF-8 позволяет всесторонне охарактеризовать состояние пор и окон в условиях сорбции газов и малых молекул, а также под воздействием ряда внешних факторов. Причем, в отличие от сорбционных методов исследования, дающих косвенную информацию на макроскопическом уровне, спектроскопия ЭПР позволяет получать данные о непосредственном взаимодей-

ствии спинового зонда с молекулой адсорбата. Все вышеперечисленное определяет неоспоримую актуальность выполненного исследования.

Главной целью диссертационной работы являлась разработка универсального подхода для исследования структуры окон и полостей ZIF-8 при воздействии внешних стимулов с использованием спиновых зондов и методов ЭПР спектроскопии, а также выявление взаимосвязи между данными, обнаруженными с использованием разработанной методологии, и макроскопическими свойствами ZIF-8 для повышения функциональности данного материала.

Диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав, выводов и результатов, а также списка цитируемой литературы, насчитывающего 261 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов. Работа включает 9 таблиц и 45 рисунков.

В **первой главе** приведён литературный обзор, который разделен на две части. Одна из них посвящена строению и свойствам металл-органических координационных полимеров. Подробно обсуждаются методы синтеза МОКП ZIF-8, а также особенности его строения. Рассматриваются свойства пористой системы ZIF-8 и подходы для инкапсулирования молекул-гостей. Вторая часть литературного обзора знакомит с основами метода стационарной спектроскопии ЭПР, в том числе с применением нитроксильных радикалов. Сообщается о техниках введения радикалов в структуры МОКП.

Во **второй главе** приводятся описания методик синтеза и физико-химических методов исследования.

Научная новизна рассматриваемой диссертации раскрывается в выводах, полученных по результатам исследований, описанных в третьей, четвертой и пятой главах работы.

В **главе 3** описан новый способ введения парамагнитного зонда во внутреннюю полость ZIF-8. Продемонстрирована чувствительность спектра ЭПР нитроксильного радикала TEMPO к адсорбированному кислороду, что позволило изучать процесс вытеснения газа гостевыми органическими молекулами. Таким образом, удалось получать информацию о диффузии в полости каркаса различных изомеров ксилола. Показано изменение эффективной апертуры окон каркаса при варьировании температуры в интервале 25-90°C. Установлено, что проницаемость пор МОКП для изомеров ксилола (обладающих различными эффективными молекулярными размерами) сильно зависит от температуры, что дает возможность управлять их избирательной сорбцией и разделять с эффективностью до-

стигающей 93-95%. Сопоставление данных о проницаемости пор ZIF-8 для ряда органических молекул позволило определить размеры окон при различных температурах.

Глава 4 посвящена развитию нового метода, позволяющего исследовать природу внутренней поверхности пор ZIF-8 при помощи стационарной спектроскопии ЭПР с использованием фосфорилированных нитрокислых радикалов, обладающих заметной чувствительностью параметров сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с магнитными ядрами ^{31}P и ^{14}N от полярности среды. Установлено, что при инкапсулировании спинового зонда в порах каркаса не только сохраняется его способность демонстрировать отклик на изменение дипольного момента сорбата, но и существенно увеличивается его чувствительность к вариациям полярности молекул растворителя. Применение данного подхода позволило подтвердить гидрофобный характер внутренних полостей исследуемого МОКП. Экспериментально продемонстрировано, что сорбция спиртов приводит к резкому изменению электростатического поля внутри поры, что обусловлено радиальной ориентацией полярных молекул в полостях каркаса.

В **главе 5** сообщается о результатах исследования процессов аморфизации ZIF-8. Установлено, что деформация и разрушение кристаллического каркаса МОКП приводит к изменению формы линий спектра нитрокислого радикала ТЕМРО, что позволяет качественно и количественно изучать процесс аморфизации координационного полимера под воздействием внешнего давления. В ходе выполнения исследований показано, что введение гостевых молекул в пористый каркас способствует стабилизации его пористой структуры. Обнаружено, что наибольший стабилизирующий эффект достигается при введении сорбированных молекул как внутрь пор, так и в межчастичное пространство.

Научная и практическая значимость диссертационной работы представляются весьма оригинальными и сомнений не вызывают. Они заключаются в разработанных методиках исследования металл-органических координационных соединений методом стационарной спектроскопии ЭПР с использованием парамагнитных зондов. Применение данных методик позволяет получать уникальную информацию о строении, процессах сорбции и диффузии в полостях неорганических каркасов с использованием доступного оборудования.

Достоверность полученных в работе результатов определяется совокупностью различных физико-химических методов высокого современного уровня, использованных в работе, которые приводят к непротиворечивым результатам.

Основные результаты диссертации опубликованы соискателем в высокорейтинговых научных журналах, доложены на представительных конференциях и хорошо известны научной общественности.

Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают основное содержание работы.

Основные результаты исследований получены и обобщены лично автором диссертации под руководством руководителя.

Диссертация Порываева А.С. является научно-квалификационной работой, которая, на основании выполненных автором исследований, внесла значимый вклад в развитие современных методов исследования металл-органических координационных соединений. Были элегантно и достоверно продемонстрированы возможности спектроскопии ЭПР – как эффективного инструмента, позволяющего исследовать строение пористого каркаса, процессов диффузии в нем, а также изучить не только природу внутренней поверхности пор, но и ее модификацию в ходе заполнения пор гостевыми молекулами адсорбатов. Все выше сказанное позволяет классифицировать данную диссертационную работу как научное достижение в области физической химии.

По работе есть ряд замечаний и предложений, которые не снижают общее хорошее впечатление от исследования:

1) Первый вопрос связан со справедливым утверждением о том, что сорбция больших молекул приводит к снижению частоты переворота имидазольных линкеров в ZIF-8, обеспечивая при этом проход больших молекул. Можно ли считать нитроксильные радикалы, используемые в данной работе, достаточно маленькими молекулами, чтобы говорить об изучении свойств истинного ZIF-8, а не его аналога, модифицированного инкапсулированным радикалом?

2) Насколько целесообразно для синтеза TEMPO@ZIF-8 в водной среде использовать безводный хлорид цинка?

3) При изучении эффективности разделения изомеров ксилола адсорбат вымывается в дейтерохлороформ для последующего ЯМР-анализа. Насколько необходима данная ста-

дия и нельзя ли выполнить спектральное исследование непосредственно с порошка МОКП с сорбированным ксилолом?

4) Я не согласен с формулировкой, утверждающей, что сорбция молекул спирта в гидрофобной полости МОКП приводит к увеличению полярности. На мой взгляд, корректнее было бы говорить об усилении электростатического поля, создаваемого радиально ориентированными полярными молекулами. Кроме того, в качестве пожелания, хотелось бы увидеть продолжение этого исследования для более широкой выборки диполярных растворителей, в том числе и апротонных.

5) Очень оригинальной и интересной является часть работы, касающаяся изучению аморфизации каркасов и его стабилизации за счет гостевых молекул. Можно ли считать, что инкапсулированная молекула нитроксила не повышает стабильность пор, по состоянию которых и проводится общий анализ ситуации? Проводилась ли оценка временного фактора при наложении давления на образцы?

6) Диссертант достаточно часто по ходу диссертации повторяет одни и те же мысли. Он, например, не устает упоминать о многообразии практически полезных свойств каркасных координационных полимеров, ссылаясь при этом на одни и те же работы, указанные в списке литературы под разными номерами.

Замечания к работе принципиального характера не имеют и не влияют на общую положительную оценку.

Считаю, что Порываев А.С. проявил себя квалифицированным исследователем, хорошо владеющим современными физико-химическими методами исследования, а именно спектроскопией ЭПР, которая позволяет получать достоверную информацию о строении веществ.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях».

Можно заключить, что диссертация **Порываева А.С. «Исследование МОКП ZIF-8 методом ЭПР спектроскопии с использованием инкапсулированного спинового зонда»** удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в “Положении о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденном Правительством Российской Федерации.

ской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а ее автор, **Порываев Артем Сергеевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности **02.00.04 – физическая химия**.

Официальный оппонент,

заместитель директора по научной работе

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,

доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений),

профессор РАН,

Пискунов Александр Владимирович

603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Тел.: 8 (831) 462-77-09; E-mail: pial@iomc.ras.ru

Пискунов А.В.



«11» мая 2021 г.

Подпись А.В. Пискунова заверяю:

Ученый секретарь ИМХ РАН,

кандидат химических наук



К.Г. Шальнова