

УТВЕРЖДАЮ

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

Чл.-корр. РАН
В.К. Иванов
«12» мая 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН на диссертационную работу Порываева Артема Сергеевича **«ИССЛЕДОВАНИЕ МОКП ZIF-8 МЕТОДОМ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНКАПСУЛИРОВАННОГО СПИНОВОГО ЗОНДА»**, представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Порываева Артема Сергеевича посвящена исследованию особенностей пористой структуры металл-органического координационного полимера (МОКП) ZIF-8 в нанометровом масштабе и установлению взаимосвязи полученной информации с макроскопическими свойствами данного материала. ZIF-8 является одним из наиболее подробно исследованных МОКП. Наличие в его структуре достаточно больших полостей, разделённых небольшими окнами, открывает значительный потенциал для эффективной сепарации близких по размеру молекул, например изомеров ароматических углеводородов. В то же время поведение структурных элементов ZIF-8 в нанометровом масштабе, особенно при воздействии широкого диапазона температур и давлений систематически не изучалось.

С одной стороны, объективные физические ограничения типичных методов исследования МОКП (рентгеновская дифракция, сорбция) не способствовали глубокому пониманию физико-химических основ молекулярно-просеивающих свойств ZIF-8. С другой стороны, метод спиновых зондов на основе нитроксильных радикалов зарекомендовал себя в

качестве высокоинформативного подхода для исследования параметров различных сред в нанометровом диапазоне. Однако отсутствие способов инкапсулирования спинового зонда в полости МОКП указывало на необходимость как их разработки, так и развития методологии исследования материалов, полученных такими способами.

Перед автором настоящей диссертационной работы были поставлены новые и достаточно непростые задачи по разработке универсального подхода для исследования структуры окон и полостей ZIF-8 при воздействии внешних стимулов с использованием спиновых зондов и методов ЭПР спектроскопии, а также по выявлению взаимосвязи между данными, обнаруженными с использованием разработанной методологии, и макроскопическими свойствами ZIF-8 для расширения границ функциональности данного материала. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

В результате выполнения обширной серии последовательных экспериментов А.С. Порываевым реализован способ получения МОКП ZIF-8 со спиновым зондом, захваченным полостью каркаса. Впервые показана применимость метода спиновых зондов для исследования относительных скоростей диффузии различных органических молекул внутрь каркаса. Развита методика ЭПР инкапсулированного спинового зонда для исследования процессов аморфизации структуры ZIF-8 при воздействии внешнего механического давления. Впервые определены и исследованы пути стабилизации структуры ZIF-8 при введении молекул гостя различной природы. Всё это составляет **научная новизна** диссертационной работы А.С. Порываева.

Теоретическая и практическая значимость.

На основе результатов комплексного изучения эффективной апертуры окон полостей ZIF-8 в широком диапазоне температур разработан способ высокоэффективного разделения промышленно значимой смеси изомеров ксилола. В результате систематического исследования выявлены различные пути стабилизации МОКП ZIF-8 при воздействии механического давления, на основании чего предложен эффективный способ стабилизации структуры ZIF-8. Этот способ актуален для дальнейшего промышленного применения материала.

Объём и структура диссертации.

Диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 9 таблиц и 45 рисунков, список литературы включает 261 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, приводит информацию о степени разработанности темы исследования, формулирует цели и ставит конкретные задачи работы, обозначает научную новизну, теоретическую и практическую

значимость работы, описывает методологию и методы исследования, выдвигает выносимые на защиту положения.

В **литературном обзоре** в сжатой форме приведены сведения о металл-органических координационных полимерах, их строении и свойствах. В частности, обсуждены строение, свойства и основные области применения МОКП ZIF-8. Отражены сведения о получении МОКП ZIF-8, свойствах его пористой системы и методах введения инкапсулированных молекул гостя. Приведены основы метода стационарного ЭПР и способы его реализации. Проанализированы литературные данные по применению нитроксильных радикалов и их β -фосфорилированных производных в стационарной ЭПР спектроскопии. Проиллюстрированы способы введения радикалов в структуру МОКП и возможности исследования МОКП методами стационарной ЭПР спектроскопии.

В **экспериментальной части** диссертации проведено обоснование выбора спиновых зондов (радикалы TEMPO и S1). Приведены методики синтеза образцов МОКП ZIF-8 с инкапсулированными молекулами спиновых зондов. Сообщены методики приготовления образцов для проведения стационарной ЭПР спектроскопии. В этой части диссертационной работы так же приводится необходимая информация о научном оборудовании, использованном в работе.

В главе **«Исследование проницаемости окон полости МОКП ZIF-8 методом инкапсулированного спинового зонда»** проанализированы экспериментальные данные по изучению диффузии различных молекул непосредственно внутрь полостей каркаса ZIF-8, определению эффективной апертуры окон полостей МОКП ZIF-8 в широком диапазоне температур, а также разделению *пара*-, *мета*- и *орто*-ксилолов.

В главе **«Исследование полярности полостей МОКП ZIF-8 методом инкапсулированного спинового зонда»** обсуждён разработанный способ исследования свойств внутренней поверхности МОКП ZIF-8 с использованием β -фосфорилированных нитроксильных радикалов и метода стационарной ЭПР спектроскопии. Впервые показано, что полярность полостей ZIF-8 сравнима с полярностью гексана. Пропитка ZIF-8 различными спиртами приводит к резкому увеличению эффективной полярности внутри полостей ZIF-8 и проявлениям эффектов нанопорядочения молекул растворителя в полостях.

В главе **«Исследование процессов аморфизации МОКП ZIF-8 под давлением с использованием метода инкапсулированного спинового зонда»** проиллюстрирован новый подход к исследованию процессов аморфизации МОКП ZIF-8 при воздействии механического давления. Обсуждены результаты исследования механизмов стабилизации МОКП ZIF-8 под давлением с помощью обратимого введения в полости различных гостевых молекул. Показано,

что присутствие молекул растворителя как внутри пор, так и снаружи (между частицами ZIF-8) способствует снижению степени аморфизации.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы А.С. Порываева не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к планированию и постановке экспериментов. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме, а также согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы дополнительно обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **замечания и комментарии**:

1. Экспериментальная часть диссертационной работы структурирована недостаточно чётко. Следовало разбить текст на небольшие подразделы, относящиеся к каждой из проделанных манипуляций. Используемые в тексте диссертации условные обозначения типа «"пустой" S1@ZIF-8», «орто-ксилол – внутри и снаружи» и др. было бы очень сложно понять без предварительного ознакомления с авторефератом, дающим обобщённое представление о результатах работы. Возможно, перенос экспериментальной части в конец диссертации повысил бы её информативность.
2. Методики синтеза образцов МОКП ZIF-8 с инкапсулированными спиновыми зондами, приведённые на страницах 50–51 диссертации, тоже вызывают ряд уточняющих вопросов и технических замечаний:
 - - О том, что синтез образцов проводился при комнатной температуре, косвенно свидетельствуют лишь данные литературного обзора (страницы 21–22 диссертации). В самих методиках о температуре проведения синтезов ничего не сказано;
 - Чем принципиально отличаются авторские методики введения молекул гостей в поры МОКП, приведённые на страницах 50–51 диссертации, от описанной в литературе методики инкапсулирования кофеина (с. 22 диссертации)?
 - О проведении предварительной проверки полученных образцов на соответствие составу и структуре МОКП ZIF-8 перед исследованиями методом ЭПР спектроскопии становится ясно только из главы 3 (страницы 56–57 диссертации).
3. На странице 97 диссертации (и с. 19 автореферата) сказано, что частичный или полный перевод анизотропного механического давления в изотропное гидростатическое способствует стабилизации пористого материала в процессе формования под давлением.

Однако, предшествующие рассуждения никак не приближают читателя к формулировке такого вывода.

4. В тексте на странице 103 диссертации (с. 21 автореферата) сказано: «Широкие возможности выбора спиновых зондов позволят изучить эффекты структурирования в пористой системе не только для классических органических растворителей, но также и для ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей, адсорбированных на внутреннюю поверхность МОКП.». Хотелось бы услышать более подробное обоснование данного прогнозного утверждения, поскольку в тексте диссертационной работы лишь кратко упоминалось о возможности использования некоторых спиновых зондов для характеристики вязких сред.

Высказанные замечания ни в коем случае не снижают общее положительное впечатление от прочтения диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация А.С. Порываева является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Южном федеральном университете, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Проведённое исследование соответствует пункту 2. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 2 статьи в международных высокорейтинговых журналах «Nano letters» и «ACS applied materials & interfaces», соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа Порываева Артема Сергеевича «Исследование МОКП ZIF-8

методом ЭПР спектроскопии с использованием инкапсулированного спинового зонда» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, 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 ученого 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 по специальности 02.00.04 – физическая химия

Николаевский Станислав Александрович

Саникол 12.05.2021

119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН
+7(495)955-48-17; sanikol@igic.ras.ru

Я согласен на обработку моих персональных данных.

Подпись руки к.х.н. С.А. Николаевского заверяю.

Зав. протокольным отделом ИОНХ РАН

Зименкова Мария Владимировна

