

ОТЗЫВ

Официального оппонента Новикова Валентина Владимировича 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»

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) обладают рядом уникальных свойств (например, низкой плотностью и высокой пористостью), благодаря которым они активно используются для хранения и разделения газов, в нелинейной оптике, сенсорике, магнетизме, медицинской химии и катализе. Свойства таких материалов в первую очередь определяются присутствием в их структурах значительных по объему внутренних пор, объединенных «окнами», причем в ряде случаев размер этих «окон» значительно меньше среднего диаметра пор. Как результат, многие практически важные свойства МОКП, связанные с эффективностью диффузии молекул-гостей между порами, зависят от соотношения размера пор и «окон», который также зависит от условий внешней среды: температуры, давления и т.п. Тем не менее, до недавнего времени в научной литературе существовало не так много подходов, позволяющих изучать процессы диффузии в МОКП. В связи с этим **диссертационная работа Порываева Артема Сергеевича**, выполненная в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук и посвященная разработке новых подходов для исследования структуры «окон» и пор в МОКП с использованием спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), **является, без сомнения, актуальной.**

Диссертационная работа изложена на 139 страницах, содержит 9 таблиц и 45 рисунков и состоит из оглавления, введения, пяти глав основного содержания, заключения, результатов и выводов, а также благодарностей и списка цитируемой литературы (261 ссылка).

Во *введении* подробно обоснована актуальность темы диссертационной работы, оценена степень разработанности данной темы, сформулированы цели и основные задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту, показана научная новизна проведенных исследований и очерчена их теоретическая и практическая значимость, кратко описана методология исследования, указан личный вклад соискателя и приведены сведения об апробации работы.

Литературный обзор состоит из двух основных разделов, имеющих отношение к двум областям научного знания, которые объединяет настоящая диссертационная работа – химии МОКП и спектроскопии ЭПР. В первом разделе на примере МОКП ZIF-8, выбранного в качестве основного объекта исследования в диссертационной работе, достаточно подробно рассмотрены современные представления о строении МОКП и о подходах к изучению динамики молекул-гостей в их порах, а в заключении сформулирована задача, требующая решения – установление эффективного размера «окон» между порами ZIF-8. Во втором разделе литературного обзора описан метод спиновых зондов в спектроскопии ЭПР, рассмотрены подходы к внедрению парамагнитных фрагментов в структуру МОКП и проанализированы имеющиеся в литературе результаты исследования таких материалов при помощи спектроскопии ЭПР.

Хотя литературный обзор изложен достаточно кратко (33 страницы), он дает хорошее представление о современном уровне рассматриваемых проблем, полностью соответствует теме диссертационной работы и свидетельствует о профессиональной компетентности диссертанта в данной области. Очевидно, что обзор позволил автору определить наиболее актуальное направление развития собственных исследований, сформулировать цели и задачи диссертационной работы и оценить полученные при ее выполнении результаты на фоне общего состояния проблемы.

Вторая глава представляет собой *Экспериментальную часть*, в которой описаны синтетические подходы к получению МОКП ZIF-8 с инкапсулированными нитроксильными радикалами и методики приготовления образцов для исследования при помощи спектроскопии ЭПР, а также изложены особенности всех проведенных экспериментов спектроскопии ЭПР,

В *третьей главе* описан разработанный в ходе выполнения диссертационной работы новый экспериментальный подход для изучения эффективной апертуры «окон» в МОКП ZIF-8. Убедительно продемонстрировано, что добавление стабильного нитроксильного радикала TEMPO в реакционную смесь в ходе получения ZIF-8 не препятствует образованию данного материала, а сам радикал эффективно включается в поры металл-органического каркаса ZIF-8. Важным результатом явилось то, что инкапсулированный в порах TEMPO оказался неспособен покинуть их ни при промывании образца растворителями, ни при его вакуумировании, что и позволило изучать процессы сорбции/десорбции молекул-гостей порами МОКП при помощи спектроскопии ЭПР. Показано, что сорбция молекул различных органических растворителей приводит к вытеснению кислорода из пор, что, в свою очередь,

приводит к сужению линий в спектрах ЭПР спинового зонда. На основе данных о сорбции различных растворителей оценена эффективная апертура «окон» ZIF-8 при комнатной температуре. Наконец, продемонстрирована возможность разделения изомерных ксилолов за счет различной адсорбции этих изомеров полостями МОКП при изменении температуры.

Четвертая глава посвящена изучению свойств внутренней поверхности пор ZIF-8 при помощи спектроскопии ЭПР. В данном случае в качестве инкапсулируемого спинового зонда выступил фосфорилированный нитроксильный радикал, спектр ЭПР которого отличается значительной чувствительностью к полярности его окружения. С его помощью показано, что, хотя в отсутствие молекул-гостей поры ZIF-8 ожидаемо являются неполярными, внедрение в них молекул различных спиртов приводит к резкому изменению наблюдаемой полярности. Обнаружены эффекты микроскопического упорядочения молекул спирта внутри пор ZIF-8. Полученные результаты открывают широкие перспективы для изучения каталитических реакций, происходящих в порах МОКП.

Наконец, *пятая глава* содержит рассмотрение эффектов, возникающих при необратимых структурных изменениях ZIF-8, которые вызваны приложением внешнего давления. Данные, полученные в данном разделе, имеют ярко выраженную практическую значимость, поскольку применение МОКП в качестве материалов для ряда технологических процессов часто требует формования их в макроскопические объекты, в том числе – при помощи внешнего давления. Показано, что инкапсулированные спиновые зонды позволяют четко определить степень разрушения пор ZIF-8 после приложения внешнего давления. Предложен подход к стабилизации таких пор путем их заполнения молекулами-гостями до прессования. Продемонстрировано, что адсорбционные свойства ZIF-8, сформованного в присутствии молекул-гостей растворителя, уменьшаются в меньшей степени, чем в случае МОКП, который формовали в отсутствие растворителя.

Таким образом, полученные А.С. Порываевым результаты имеют существенное значение для дальнейшего развития современных подходов спектроскопии ЭПР и ее использования для изучения МОКП, а также демонстрируют **научную новизну и оригинальность**.

Несомненную практическую значимость представляют созданные в диссертационной работе подходы к разделению изомерных ксилолов при сравнительно небольшом изменении температуры, а также способы защиты пористой структуры МОКП гостевыми молекулами растворителя при формовании под давлением.

Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов не вызывает сомнений. Очевидно, что автором проделана очень объемная аналитическая работа, потребовавшая высокой квалификации, глубокой предварительной теоретической проработки и знания ряда современных подходов спектроскопии ЭПР и химии МОКП.

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

1. В пятой главе автор рассматривает процессы «аморфизации» МОКП, которая на мой взгляд является достаточно неудачным термином. Аморфизация подразумевает потерю кристалличности или дальнего порядка в расположении молекул в конденсированной фазе. Данный процесс можно легко отследить при помощи рентгенофазового анализа, однако во всей диссертации этот метод используется только один раз в целях подтверждения строения ZIF-8 с инкапсулированными спиновыми зондами. В диссертации же скорее описан подход для детектирования нарушения целостности пор МОКП, который хорошо позволяет оценивать изменения в размере пор, однако не может предоставить конкретных сведений о наличии упорядоченности в строении этого материала. Например, в случае необратимого фазового перехода, в результате которого произошло изменение параметров кристаллической ячейки, размер пор поменялся бы без какой-либо аморфизации.

2. Автор приписывает возможность сорбции о-ксилола ZIF-8 при повышенной температуре увеличению эффективной апертуры его «окон». Однако из Рис. 25 диссертации (Рис. 4 автореферата) видно, что даже при комнатной температуре происходит крайне медленное заполнение МОКП молекулами о-ксилола. Не может ли заметное увеличение сорбции о-ксилола при повышенной температуре объясняться кинетическим активационным барьером, который становится преодолимым при температурах выше 90°C? В диссертации упомянуто скачкообразное измерение скорости диффузии, однако без графиков, т.е. только по спектрам, сложно оценить, насколько резко изменяются сорбционные свойства МОКП.

3. Диссертация ожидаемо содержит некоторое количество опечаток, неудачных выражений и пунктуационных ошибок, таких как «парамагнитных» (с. 9), «потенциального пригодным» (стр. 17), «по отношению Zn^{2+} » (стр. 21), «с узкой распределением» (стр. 21), «процессы сорбция» (стр. 55), «миллиметрового» (стр. 85), «параксилол» (на Рис. 44), «стабилизирующие» агенты и «стабилизирующие» добавки (с. 99) и др. Параметры, приведенные в Таблице 1, вероятно, соответствуют спектрам с Рис. 20, а не Рис 18, как

указано в тексте. Отдельно стоит упомянуть Редфильда и Кивельсона, обменявшихся мягким знаком (в тексте – «Редфильда» и «Кивелсона») в одной из строк на стр. 36. Хотя возможно, что автор диссертации принадлежит к научной школе, в которой русскоязычное написание их фамилий приводится именно в таком виде.

4. На стр. 61 одновременно присутствуют «критический» и «кинетический» диаметры молекул гостей. Это одно и то же (и, соответственно, просто опечатка) либо же есть какая-то разница?

5. В экспериментальной части не всегда приведен полный набор данных, необходимых для воспроизведения экспериментов. Так, например, не указана скорость центрифугирования, не указаны параметры регистрации спектров ЭПР, такие как частота и амплитуда модуляции, мощность СВЧ и т.д.

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 также освещались на известных всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад Порываева А.С. в диссертационную работу является определяющим, все экспериментальные работы были выполнены лично автором. 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 спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, так и химии металл-органических координационных полимеров, включая, например, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Казанский научный центр РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и др.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Порываева Артема Сергеевича «Исследование МОКП ZIF-8 методом ЭПР спектроскопии с использованием инкапсулированного спинового зонда» по актуальности темы, научной

новизне, практической значимости полученных результатов, обоснованности сделанных выводов и уровню исполнения является логически законченной научно-квалификационной работой, содержащей решение научной задачи создания новых подходов к исследованию структуры металл-органических координационных полимеров с использованием спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, имеющей значение для исследователей, работающих в таких отраслях как координационная химия, физическая химия, спиновая химия и катализ, 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, Порываев Артем Сергеевич, 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. удостоверяю,

Ученый секретарь И

К.х.н. Гулакова Е.Н.

