

## ОТЗЫВ

Официального оппонента доктора химических наук Л.М. Кустова на диссертационную работу **Художиткова Александра Эдуардовича** на тему **«ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ УГЛЕВОДОРОДОВ В МИКРОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСАХ МЕТОДОМ  $^2\text{H}$  ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ»**

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

### **Актуальность темы научно-квалификационной работы**

Металл-органические каркасные структуры (metal organic frameworks, MOFs), которые представляют лишь часть огромного многообразия координационных полимеров, буквально «ворвались» в современную химию. Ведь еще 20 лет назад не существовало такого термина и этого теперь весьма обширного класса соединений. Это периодические решетки, построенные из неорганических единиц (как правило, ионы металлов) и органических линкеров, соединяющих неорганические структурные единицы, их удельная поверхность (условная) может достигать 5000-10000 м<sup>2</sup>/г, а объем пор – 2-3 см<sup>3</sup>/г, это на порядок больше, чем соответствующие величины для цеолитов. Столь же безграничны и области их применения. Помимо уже хорошо изученных (катализ, адсорбенты, сенсоры, мембраны) исследуются и совершенно нетрадиционные области (нелинейная оптика, хранение запахов, средства доставки лекарств и пр.), которые, впрочем, практически сразу становятся традиционными для этих материалов. В то же время, данных о состоянии и диффузии гостевых молекул, в частности углеводородов, в структурах МОК практически нет. Это чрезвычайно актуальная задача, связанная с процессами разделения смесей углеводородов, особенно, соединений с близкой структурой и составом, включая изомеры.

**Целью диссертационной работы** является исследование особенностей молекулярной подвижности различных углеводородов в металл-

органических каркасах (МОК) ZIF-8 и MIL-53 (Al) методом  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

### **Научная новизна исследования и полученных результатов**

В работе впервые исследована диффузия и подвижность молекул углеводородов различной природы в пористой структуре двух координационных полимеров. Разработанные подходы могут быть эффективно использованы и при изучении других типов координационных полимеров. Проведена оценка коэффициентов диффузии, предэкспоненциальных коэффициентов и энергетических барьеров для диффузии широкого набора гостевых молекул углеводородов (алканы, алкены, ароматические углеводороды) в микропористых средах - металл-органических каркасах (МОК) ZIF-8 и MIL-53 (Al). Для этой цели использованы оригинальные подходы, основанные на применении метода  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

Установлено, что адсорбированные молекулы в ZIF-8 могут существовать в двух состояниях с различной подвижностью, которые связаны медленным обменом как в рамках одной полости, так и обменом между соседними полостями, обеспечивающим диффузию.

Впервые дано объяснение природы различной селективности разделения изомеров ксилолов металл-органическим каркасом MIL-53(Al), основанное на различной подвижности органического линкера в присутствии адсорбированной молекулы ксилола.

### **Практическая значимость работы**

Практическая значимость работы связана, прежде всего, с возможностью предсказания эффективности разделения молекул углеводородов с близким строением и составом, включая изомеры алкилароматических углеводородов.

В целом, данные о подвижности гостевых молекул в металл-органических каркасах важны для оценки и разработки адсорбционных и



каталитических процессов.

Дано объяснение селективности разделения изомеров ксилола на металл-органическом каркасе MIL-53(Al).

### **Содержание диссертационной работы**

Во введении дается краткая оценка современного состояния исследований в области решаемой научной проблемы, обоснование необходимости проведения диссертационной работы. Обоснованы актуальность и новизна темы, ее практическая ценность, указаны области применения результатов работы, перечислены основные цели и задачи исследования.

В первой главе (обзор научной литературы) проведен анализ состояния решаемой проблемы на сегодняшний день, даны сведения о структуре и возможных областях применения металл-органических каркасов, рассмотрены методы исследования молекулярной подвижности и их сравнительная оценка, указаны направления решения поставленной задачи.

Во второй главе работы описываются теоретические основы и подходы к исследованию подвижности гостевых молекул методом  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

В третьей главе даны методики проведения экспериментов, свойства используемых в работе материалов и реактивов. Изложены основы анализа температурной зависимости спин-решеточной ( $T_1$ ) и спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксации ядер дейтерия. анализа формы линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектра. Медленная вращательная динамика органических линкеров в MIL-53 (Al) исследовалась с помощью метода стимулированного эха.

В Главе 4 представлены основные результаты данной диссертационной работы, приводится интерпретация полученных данных. Установлена чувствительность структуры ZIF-8 к форме адсорбированных молекул. Показано, что для гостевых молекул в ZIF-8 механизм диффузии включает в себя два параллельных процесса: активационный и безбарьерный.

Обнаружены существенные отличия в активационных барьерах диффузии пропана и пропена, в отличие от пары н-бутан-н-бутен. Показано, что в таких сложных микропористых материалах как металл-органические каркасы кинетический диаметр не всегда является адекватной характеристикой для предсказания транспортных свойств молекул в материале. Установлено, что молекулы пара-ксилола и орто-ксилола упаковываются парами в каналах каркаса MIL-53 (Al). Объяснена природа селективности разделения ксилолов металл-органическим каркасом MIL-53 (Al).

В заключительной части работы сформулированы основные выводы.

#### **Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов**

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, использованием современных химических и физико-химических методов  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии, а также публикациями в рецензируемых журналах и обсуждением на международных и российских научных конференциях.

#### **Замечания и рекомендации по работе:**

1. Было бы интересно провести сравнение подвижности молекул насыщенных и ненасыщенных углеводородов (пропан/пропен, н-бутан/1-бутен), а также н-алканов с разной длиной углеводородной цепи в обоих исследованных металл-органических каркасах - ZIF-8 и MIL-53(Al).

2. Представляется необоснованным предположение о том, что линейные алканы сворачиваются в клубок, и добавление дополнительных звеньев практически не меняет объем молекулы.

3. Имеются также мелкие недостатки, например, в тексте диссертации нет ссылки на рис. 34.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют общего положительного впечатления от рассматриваемой диссертационной



работы, как о законченной работе, выполненной на современном научно-техническом уровне.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные положения диссертационной работы отражены в опубликованных работах. Непосредственно по теме диссертационной работы опубликованы 5 работ, в том числе 5 публикаций в изданиях, индексируемых в международных базах данных.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание диссертационной работы и достигнутые результаты.

Диссертационная работа Художиткова Александра Эдуардовича на тему «Исследование молекулярной подвижности углеводов в микропористых металл-органических каркасах методом  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии» представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой получены сведения с использованием метода  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии для изучения подвижности углеводов (алканы, алкены, ароматические углеводороды) в металл-органических каркасах ZIF-8 и MIL-53 (Al).

Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Диссертационная работа в полной мере соответствует паспорту специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, в том числе п. 1 «молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов» и п. 3 «молекулярная динамика, межмолекулярные потенциалы и молекулярная организация веществ».

Считаю, что диссертационная работа «Исследование молекулярной

подвижности углеводов в микропористых металл-органических каркасах методом  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии» отвечает критериям п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Художитков Александр Эдуардович, заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент  
Кустов Леонид Модестович  
Доктор химических наук, профессор,  
Специальность 02.00.15 – Кинетика и катализ  
Заведующий лабораторией разработки и исследования  
полифункциональных катализаторов №14 ИОХ РАН



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.  
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47 Тел.: +7 499 137-29-44,  
Факс: +7 499 135-53-28  
Электронная почта: lmk@ioc.ac.ru, lmkustov@mail.ru.

5 июля 2021 г.

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись зав. Лаб., проф., д.х.н., Кустова Л.М. заверяю

И.о. ученого секретаря ИОХ РАН,  
К.Х.Н.



Е.В. Стародубцева

05.07.2021

