«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального исследовательского центра
«Казанский научный центр Российской академии наук»

д-р РАН Калачев А.А.

«10» сентября 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» на диссертацию **Колоколова Даниила Игоревича** «²N ЯМР спектроскопия в исследовании молекулярной подвижности в микропористых материалах: цеолитах и металл-органических каркасах», представленную на соискание ученой степени **доктора химических наук** по специальности **1.4.4. - Физическая химия**

Актуальность диссертационной работы.

Молекулярное движение является одним из фундаментальных свойств неорганических и органических соединений, определяющее функциональные свойства индивидуальных молекул и различных супрамолекулярных ансамблей. Динамика молекул, включая их внутримолекулярную подвижность, крайне чувствительна к свойствам микроокружения, к характеру внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий, определяющих функциональные характеристики молекул и вещества. Особенно интересным и информативным является анализ молекулярной подвижности различных органических или неорганических жидкостей, естественно или искусственно насыщающих структуру различных микрогетерогенных сред. В этом случае, их молекулярная подвижность является уникальным маркером структурного состояния среды на молекулярном и супрамолекулярном уровнях различного пространственного масштаба. Отличительной особенностью подобных исследований является то, что молекулярное движение подобных зондов происходит в условиях пространственной ограниченности, оказывая существенное влияние на

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА

Вх. № 5699

ДАТА 19.09.2024

механизмы молекулярной подвижности, которую необходимо использовать для детектирования имеющейся микрогетерогенности пространства. Это и является основной фундаментальной задачей таких исследований.

Проблема экспериментального определения молекулярной подвижности в микрогетерогенных средах является сложной, многопараметрической задачей, затрагивающей существенно различающиеся пространственные и временные масштабы. Одним из методов, которые активно используют подвижность воды в качестве маркера микрогетерогенной структуры органических и неорганических материалов является диэлектрическая спектроскопия. Ее основное преимущество экстремально широкий спектральный диапазон, а, следовательно и инструмент к детекции молекулярной подвижности в уникально широких пределах характеристических времен. Однако, к сожалению, диэлектрическая спектроскопия не обладает достаточной селективностью - ее спектральный отклик содержит вклады от всех электрических зарядов системы. Таким образом, стоит задача селективно определить подвижность удерживаемой в пористой матрице молекулы (или молекулярного фрагмента, в случае сильной связи) в максимально широком диапазоне характерных времен. Альтернативой служит достаточно спектроскопия ядерного магнитного резонанса, которая позволяет селективно использовать различные атомные ядра и экспериментально выделять различные релаксационные диапазоны.

В рецензируемой работе для решения структурно-динамических задач используется ядерный магнитный резонанс на ядрах дейтерия. Спектроскопия ЯМР на дейтерии является селективным и относительно доступным методом, позволяющим использовать уникальные подходы для получения информации о подвижности молекул в очень широком диапазоне характеристических времен 10^{-3} – 10^{-12} секунд. Несмотря на достаточно большую историю применения спектроскопии ^2H ЯМР и полученные оригинальные результаты, этот раздел спектроскопии ЯМР развивался неравномерно и в нем есть

большое количество нерешенных задач, в первую очередь связанных и с различными прикладными аспектами.

Диссертационная работа Колоколова Д.И. посвящена развитию методов ЯМР спектроскопии на ядрах дейтерия в приложении к изучению молекулярной подвижности в двух классах синтетических микропористых материалов, а именно цеолитах и металл-органических каркасах. Большой интерес представляет сравнительное изучение систем с гибкой структурой на основе металл-органических координационных полимеров и цеолитов как материалов с наиболее жестким пористым каркасом. Такое построение работы позволяет определить корреляции динамической структуры системы с ее функциональными свойствами, что безусловно определяет **актуальность** настоящей диссертационной работы в области **фундаментального** понимания влияния условий ограниченности доступного пространства на молекулярную подвижность и функциональные свойства исследуемых систем и ее значимость в **прикладном плане** в области конструирования пористых сорбентов, селективных молекулярных сит и катализаторов, задавая фундаментальный вектор для молекулярного дизайна новых систем.

Структура и содержание диссертации. Оценка основных достижений, степени обоснованности выводов и их соответствия результатам диссертационной работы.

Диссертационная работа Колоколова Д.И. изложена на 298 страницах, включает 20 таблиц и 136 рисунков, существенно облегчающих восприятие и структурирующих изложение результатов. Библиография включает 341 наименование. Работа состоит из введения, четырех глав, результатов и выводов, списка используемых сокращений, списка цитируемой литературы.

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы основные цели и задачи исследования, кратко обозначена научная новизна, научная и практическая значимость работы, представлен инструментарий исследования, использованный диссертантом для реализации основных целей и задач работы.

В первой главе «Методологические особенности проведения экспериментов спектроскопии ЯМР на ядрах дейтерия» сделан литературный обзор и рассмотрены основные методологические особенности проведения ^2H ЯМР экспериментов. Обсуждаются способы регистрации спектров ЯМР и методы определения времен спиновой релаксации ядер дейтерия для различных диапазонов характеристических времен исследуемых молекулярных движений. Обсуждаются экспериментальные особенности исследования молекулярной подвижности систем на основании анализа спектров и температурной зависимости времен релаксации ^2H ЯМР. Обсужден теоретический аппарат, применяемый для численного моделирования спектров и времен ЯМР релаксации с учетом методических наработок, реализованных автором диссертации. Обсуждаются требования к подготовке образцов для проведения измерений и изотопному составу – степени обогащения дейтерием исследуемых молекул.

Вторая глава «Гостевая подвижность в микропористых цеолитах» посвящена изучению молекулярной подвижности молекул-гостей в микропористых цеолитах, характеризующихся жесткой структурой пористого каркаса. В качестве молекул-гостей, одновременно выступающих как зонды исследуемых структур, рассмотрены алканы, алкены и спирты. Приводится краткий обзор строения цеолитов и их применения под задачи разделения и каталитического превращения углеводородов. Сделан анализ полученных экспериментальных результатов. Рассмотрен наиболее вероятный механизм молекулярной подвижности и кинетические параметры молекулярного движения. Показано, что доступность объема пор для движения н-бутана растет с ростом температуры. Оценен механизм молекулярной подвижности, включая кинетические параметры движений, описывающие прыжковую диффузию н-бутана. Обсуждена подвижность трет-бутилового спирта в цеолите. Показана сложная иерархия вращательных и трансляционных движений молекул-гостей в порах каркаса. Показано наличие сильной координации ОН группы спирта к Бренстодовским центрам (кислым ОН

группам) цеолита и влияние этой координации на трансляционную подвижность спирта. Проанализирована подвижность этилена, адсорбированного на модифицированный катионами серебра цеолите. Показано наличие водородного обмена между координированным дейтеро-этиленом, ОН-группами цеолита и адсорбированным метаном.

Третья глава посвящена изучению структурной подвижности в металл-органических каркасах. Сделан краткий обзор свойств металл-органических каркасов как нового класса микропористых сред. Обсуждена структурная гибкость каркасов в зависимости от типа органического линкера, его строения, плотности упаковки в каркасе, строения химической связи с неорганическим центром и возможные механизмы влияния гибкости и структурной подвижности каркаса на подвижность гостевых молекул. На конкретных примерах обсуждена возможность контроля над структурной подвижностью металл-органических каркасов путем направленной модификации электронной структуры линкера и неорганического сорбционного центра.

В четвертой главе приводятся результаты и их анализ по изучению молекулярной подвижности молекул-гостей в микропористых металл-органических каркасах. На примере бензола обсуждено влияние топологии каркаса на молекулярную подвижность гостя и механизм его межполостной диффузии. Рассмотрен механизм молекулярной подвижности и кинетические параметры движения. На конкретных примерах обсуждено влияние структуры сильных адсорбционных центров на адсорбцию и молекулярную подвижность гостевых молекул. Показано, что наличие некоторых функциональных групп в гостевой молекуле, например, таких как гидроксильная группа спирта или неподелённая электронная пара на атоме азота в пиридине способны существенно влиять на механизм молекулярной диффузии и на структурные фазовые переходы в случае гибкого каркаса. Обсуждены предпочтительные механизмы взаимодействия гость-хозяин, проанализированы механизмы молекулярной подвижности и селективности разделения молекул-гостей.

Ключевой результат диссертационной работы – разработанный Колоколовым Д.И. методологический подход, основанный на моделировании условий для анизотропного вращения молекул путем помещения их в пористые среды, что позволяет проявиться квадрупольным свойствам ядер дейтерия в спектрах ^2H ЯМР. В таких условиях сигналы ядер дейтерия в спектрах ЯМР теряют синглетную лоренцеву форму, проявляясь виде сложного мультиплета. Математический аппарат применяемый диссертантом позволяет моделировать форму линии сигнала ЯМР ядра дейтерия, в который вносит вклад квадрупольное взаимодействие, и извлекать динамические параметры внутримолекулярного движения исследуемой молекулы. Сильной стороной работы является так же то, что разработанная методология применялась для исследования свойств пористых сред, когда молекула с дейтериевыми метками выступает в качестве зонда.

В целом, вся работа изложена доступным языком, понятным как химикам, так и биологам, несмотря на базирование значительной ее части на основах информатики и программирования; содержание работы четко структурировано и логически грамотно выстроено, выводы обоснованы и отражают основные результаты и суть работы.

Научная новизна и практическая значимость работы

Научная новизна диссертационной работы Д.И. Колоколова определяется комбинацией разработки нового подхода и его тестирования на конкретных системах. Для пористых цеолитных и цеолитоподобных катализаторов и сорбентов разработаны подходы и методы теоретического анализа для описания влияния медленных анизотропных движений совмещенных с обменными процессами на спиновую релаксацию T_1 и T_2 ^2H ЯМР. С использованием спектроскопии ^2H ЯМР количественно охарактеризована динамика линейных углеводородов и трет-бутанола в пористых средах. Развита методология спектроскопии ^2H ЯМР для изучения структурной подвижности металл-органических координационных полимеров, проведено систематическое исследование взаимосвязи между типом органического

линкера, его строением и природой химической связи с неорганическим центром с одной стороны и структурной подвижностью линкера с другой стороны. Установлено влияние молекул-гостей на динамику каркасов.

С практической точки зрения работа Колоколова Д.И. может быть полезна при разработке технологий на основе пористых сред для повышения селективности разделения углеводородных смесей или увеличении эффективности катализа, за счет определения и регуляции механизмов и характерных скоростей трансляционной диффузии гостевых молекул. Также полезна для характеристики механизма адсорбции молекул и определения основных центров адсорбции в этих пористых средах.

Степень завершенности и апробация результатов работы.

Содержание диссертации полностью соответствует заявленной цели. Результаты отражают полную реализацию поставленных задач и достаточно полно отражены в выводах. Работа представляет собой масштабное, концептуально законченное научное исследование, оформленное в соответствии с требованиями ВАК РФ. Автореферат соответствует содержанию диссертации и полностью отражает ее основные положения.

Основные результаты диссертации изложены в 30 статьях, опубликованных в ведущих международных научных изданиях, а также в более 30 тезисах докладов на научных конференциях.

Замечания к диссертационной работе.

Основные положения диссертационной работы не вызывают принципиальной критики содержания и сути работы. Но на фоне высокой оценки фундаментальной и прикладной значимости, вызывают серьезные замечания обилие жаргонных выражений и описок.

Например: на стр. 35 выражение «анизотропный порошкообразный спектр», на той же странице «...появляется сигнал, похожий на жидкий...». На стр. 50 «...проявляется в случае крайнего сужения...», автор по всей видимости имел в виду термин предельное сужение. На стр. 87 «...выбранной геометрии эмоциональной модели...».

Описки: На странице 29 в ссылке на рисунок потерян номер. На стр 43. по всей видимости перепутаны индексы у предэкспоненциальных факторов k_{10} и k_{20} . По всей видимости должны быть индексы 01 и 02, если исходить из логики формулы Аррениуса, приведённой на странице 38. На странице 88 описка в Формуле 45.

На рисунках 102, 103, 105-108 и 124 присутствует англоязычная терминология.

По тексту используется сокращение ИГП ЯМР, которое сам же автор расшифровывает как «ядерный магнитный резонанс с использованием импульсного градиента магнитного поля». Корректная, устоявшаяся терминология ИГМП ЯМР.

Все приведенные замечания принципиальным образом не затрагивают основного содержания работы, качества и достоверности результатов, обоснованности выводов и не умаляют теоретической и практической значимости диссертационной работы Колоколова Д.И.

Заключение

Диссертационная работа **Колоколова Даниила Игоревича** на соискание ученой степени доктора наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения по описанию анизотропного вращения молекул-гостей путем помещения их в пористые среды на основании исследований методом ^2H ЯМР, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области физической химии микропористых материалов.

Следует заключить, что по своей научной новизне, практической значимости, объему и качеству полученных данных, их достоверности, по количеству и уровню публикаций диссертационная работа, безусловно, удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор – **Колоколов Даниил Игоревич** заслуживает присуждения

ученой степени доктора химических наук по специальности **1.4.4.** -

Физическая химия.

Диссертационная работа обсуждена на научном семинаре Лаборатории биофизической химии наносистем КИББ – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (протокол № 3 от 09 сентября 2024 г.). Отзыв заслушан и одобрен.

10 сентября 2024 г.

Заместитель руководителя Казанского института биохимии и биофизики – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по научной работе,

заведующий лабораторией биофизической химии наносистем Казанского института биохимии и биофизики – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

доктор химических наук, профессор

Зуев Юрий Фёдорович

Старший научный сотрудник лаборатории биофизической химии наносистем Казанского института биохимии и биофизики – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

кандидат физико-математических наук

Хайрутдинов Булат Имамутдинович

Россия, Республика Татарстан,
420088 г. Казань, ул. Академика Арбузова, д.8, Литера Р
тел.: +
e-mail

Казанский институт биохимии и биофизики – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (КИББ – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН)