

ОТЗЫВ

Официального оппонента доктора химических наук Л.М. Кустова на диссертационную работу **Колоколова Даниила Игоревича** на тему «**²H ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В МИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ: ЦЕОЛИТАХ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСАХ**»

на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Актуальность темы научно-квалификационной работы

Цеолиты и металл-органические каркасные структуры (metal organic frameworks, MOFs), которые представляют лишь часть огромного многообразия координационных полимеров, широко используются и перспективны для применения в современных технологиях. У этих двух классов пористых материалов много общего: как правило, это микропористые или мезопористые материалы с ярко выраженным молекулярно-ситовым эффектом, они достаточно устойчивы к термическим обработкам. Однако, имеются и существенные отличия, связанные с жесткостью и подвижностью трехмерного каркаса, а также разными размерами пор и общей удельной поверхностью, которая для цеолитов существенно меньше (до 500-600 м²/г), тогда как для металл-органических каркасов удельная поверхность (условная) может достигать 5000-10000 м²/г, а объем пор – 2-3 см³/г, это на порядок больше, чем соответствующие величины для цеолитов. Все эти свойства в совокупности определяют поведение цеолитов и металл-органических каркасных структур в катализе, адсорбционных процессах, процессах газоразделения и др. В то же время, свойства этих материалов в указанных и других процессах в значительной мере определяются подвижностью адсорбированных молекул, тогда как систематических данных о состоянии и диффузии гостевых молекул в структурах цеолитов и металл-органических каркасов недостаточно для прогнозирования, предсказания и выбора перспективных материалов. Это чрезвычайно актуальная задача, связанная с процессами разделения смесей углеводородов, ненасыщенных соединений, спиртов и других классов соединений, особенно, соединений с близкой структурой, размером молекул и составом, включая изомеры.

Целью диссертационной работы является развитие методов ²H ЯМР спектроскопии для изучения молекулярной подвижности различных соединений в двух классах синтетических микропористых материалов, а именно цеолитах и металл-органических каркасах.

Научная новизна исследования и полученных результатов

В работе впервые систематически исследована диффузия и подвижность молекул различной природы в пористой структуре цеолитов и координационных полимеров. Разработанные подходы могут быть эффективно использованы и при изучении разнообразных типов координационных

Институт Катализа
И.И. 5797
Дата 23.09.2024

полимеров, цеолитов и цеолитоподобных материалов, мезопористых материалов различной природы. Создана методология ^2H ЯМР спектроскопии для изучения механизмов молекулярной подвижности путем исследования температурных зависимостей спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. Проведены исследования подвижности дейтеро-бензола, дейтеро-трет-бутанола, бензола, изомеров ксилола, пиридина, спиртов, олефинов, линейных углеводородов в зависимости от длины цепи алкана. Методология ^2H ЯМР оказалась эффективной и для изучения структурной подвижности самих металл-органических каркасов и динамики адсорбированных в них молекул. Для этой цели использованы оригинальные подходы, основанные на применении метода ^2H ЯМР спектроскопии. Этот высокочувствительный метод позволяет регистрировать локальную (0.1–2) нм подвижность в очень широком диапазоне характерных времен 10^{-3} – 10^{-12} секунд, является селективным и относительно доступным.

Впервые изучено влияние частичной аморфизации каркаса на примере ZIF-8 (Zn) и наличия дефектов в каркасе на примере UiO-66 на плотность упаковки линкеров и их подвижность. Для изучения подвижности в зависимости от кинетического диаметра гостевой молекулы в каркасе ZIF-8 были впервые применены комплементарно спектроскопия ^2H ЯМР и квазиупругое рассеяние нейтронов.

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. Продемонстрирована возможность использования спектроскопии ^2H ЯМР для характеристики кислотных центров в микропористых цеолитоподобных материалах, используя молекулярные зонды кислотности (например пиридин). На многих примерах установлено, что спектроскопия ^2H ЯМР позволяет определять механизм и характерные скорости трансляционной диффузии гостевых молекул в пористых носителях, что позволяет определять и предсказывать характер изменения селективности разделения углеводородных смесей в зависимости от структуры и собственной подвижности структурных элементов материала. В частности, показана практическая возможность разделения алкан-алкеновых смесей на каркасе ZIF-8. В целом, данные о подвижности гостевых молекул в цеолитах, цеолитоподобных материалах и металл-органических каркасах важны для оценки и разработки эффективных адсорбционных и каталитических процессов.

Содержание диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, результатов и выводов, списка цитируемой литературы и изложена на 298 страницах, содержит 136 рисунков и 20 таблиц. Библиография включает 341 ссылку. Во введении дается краткая оценка современного состояния исследований в области решаемой научной проблемы, обоснование необходимости проведения исследований по теме диссертационной работы. Обоснованы актуальность и новизна темы, ее практическая

ценность, указаны области применения результатов работы, перечислены основные цели и задачи исследования.

В первой главе дан литературный обзор и изложена методология спектроскопии ЯМР на ядрах дейтерия и ее специфика применительно к исследованию подвижности гостевых молекул различных классов в цеолитах, цеолитоподобных материалах, металл-органических каркасах, а также исследованию подвижности структурных элементов самих металл-органических каркасов, рассмотрены методы исследования молекулярной подвижности и их сравнительная оценка, указаны направления решения поставленной задачи.

Во второй главе работы описываются подходы к исследованию подвижности гостевых молекул методом ^2H ЯМР спектроскопии в микропористых цеолитах, которые, в отличие от металл-органических каркасов, характеризующихся жесткой структурой трехмерного пористого каркаса. Рассмотрено много примеров как изучаемых цеолитов (LTA, ZSM-5, Silicalite-1), так и гостевых молекул - алканы, алкены и спирты. Экспериментально подтверждено наличие так называемого эффекта окна, то есть явление увеличения скорости диффузии алкана в цеолите 5A при росте длины цепи углеводорода. Установлены вклады различных видов подвижности: трансляционной прыжковой диффузии и вращения. Отдельно следует отметить исследование π -комплекса этилена, адсорбированного на модифицированном катионами серебра цеолите Ag/H-ZSM-5. В этом случае наблюдается еще более сложная картина диффузии молекул этилена.

В третьей главе приведены результаты исследования структурной подвижности самих микропористых металл-органических каркасов (в отсутствие гостевых молекул) и всей системы как целого в присутствии адсорбированных молекул. Также исследовано несколько структурно различных типов металл-органических каркасов: ZIF-8, MIL-53 с катионами Cr^{3+} , Al^{3+} , MIL-47, MIL-101 (Cr), UiO-66, частично аморфизованный ZIF-8, $[\text{M}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$), MFM-112, MFM-115 и MFM-160, MFM-180/181, NOTT. Важным результатом является установление того факта, что координация молекулы-донора с координационно-ненасыщенным центром изменяет вращательный потенциал линкера, заметно снижая энергию активации для вращения.

В Главе 4 представлены основные результаты исследования подвижности гостевых молекул в микропористых металл-органических каркасах.

Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, комплексным подходом к выполнению исследования с использованием комплементарных методов экспериментального и теоретического анализа, использованием современных химических и физико-химических методов, в первую очередь, ^2H ЯМР спектроскопии, а также публикациями в рецензируемых журналах и обсуждением на международных и российских научных конференциях.

Замечания и рекомендации по работе:

1. В той части диссертации, которая посвящена изучению цеолитов, выбраны цеолиты двух структурных типов – LTA и MFI. Оба они характеризуются трехмерной структурой пор и наличием полостей (LTA) или квазиполостей, образующихся в местах пересечения каналов (MFI). Было бы интересно провести сравнение подвижности молекул и для цеолитов с «гладкими» одномерными каналами (например MOR).

2. Представляется целесообразным привести в заключительной части (или в виде отдельной небольшой главы) обобщение и сравнение цеолитов и металл-органических каркасов, в частности, общих закономерностей и особенностей подвижности различных классов молекул, например, в виде таблицы сравнения.

3. Имеются мелкие недостатки, хотя их немного, например, в тексте диссертации (стр. 29) имеется ссылка на рисунок без номера.

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 опубликовано около 30 работ, все они вышли в высокорейтинговых международных журналах.

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

Диссертационная работа Колоколова Даниила Игоревича на тему « ^2H ЯМР спектроскопия в исследовании молекулярной подвижности в микропористых материалах: цеолитах и металл-органических каркасах» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой получены новые данные и сформулированы новые представления о подвижности молекул в пористых материалах, включая цеолиты и металл-органические каркасы, с использованием метода ^2H ЯМР спектроскопии.

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 1.4.4 – Физическая химия, в том числе диссертация соответствует п. 1 “Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик”, п. 3 “Определение

термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях” и п. 8 “Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц” паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Считаю, что диссертационная работа «²H ЯМР спектроскопия в исследовании молекулярной подвижности в микропористых материалах: цеолитах и металл-органических каркасах» отвечает критериям п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Колоколов Даниил Игоревич, заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

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

Л.М. Кустов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук».

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47. Тел.: ·

Электронная почта:

8 августа 2024 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

Ученый секр

И.К. Коршевец