

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Колоколова Даниила Игоревича «²Н ЯМР спектроскопия в исследовании молекулярной подвижности в микропористых материалах: цеолитах и металл-органических каркасах»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

Работа Колоколова Даниила Игоревича представляет собой существенный вклад в изучение молекулярных механизмов разнообразных динамических процессов в таких важных с фундаментальной и технологической точек зрения материалов, как металл-органические координационные полимеры. В рамках работы Колоколовым Д.И. были развиты методы ²Н ЯМР спектроскопии применительно к задачам изучения молекулярной подвижности в двух классах синтетических микропористых материалов – цеолитах и металл-органических каркасах. Важность изучаемых материалов и процессов, а также широкие возможности использованного метода обуславливают высокую актуальность представленной работы. Среди полученных результатов хотелось бы акцентировать внимание на следующие. При исследовании динамики линейных углеводородов, спиртов и алкенов в пористой структуре цеолитов с помощью ²Н ЯМР спектроскопии было показано, что молекулы алканов могут находиться в заблокированном или диффундирующем состоянии, а их подвижность определяется соотношением размера молекулы и пор цеолита. Обнаружено, что вращательная динамика молекул углеводородов внутри цеолитов существенно ограничена и во многом обусловлена геометрией пор, что в свою очередь влияет на трансляционную диффузию молекул углеводородов. Обнаружение "эффекта окна", при котором скорость диффузии молекул увеличивается с ростом длины углеводородной цепи, является ярким и достаточно неожиданным явлением. В процессе изучения структурной подвижности в микропористых металл-органических каркасах (МОК) с использованием методов ²Н ЯМР спектроскопии было исследована взаимосвязь между динамикой линкеров и строением каркасов, их фазовым состоянием, а также наличием гостевых молекул. Для случая каркас ZIF-8, в котором линкеры демонстрируют две динамические моды (быстрые низкоамплитудные либрации и медленные высокоамплитудные повороты) было показано, что данные движения могут существенно изменять апертуры окон в каркасе, влияя на диффузию молекул, таких как метан. Эти и другие результаты работы, посвященные исследованию структурной динамики в микропористых МОК, позволяют более глубоко понять механизмы молекулярной подвижности в МОК и их влияние на адсорбцию и каталитические процессы. Отдельное внимание при исследованиях было обращено на динамику гостевых молекул в МОК. Фокусом данного исследования является установление взаимосвязи между динамикой гостя,

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА 1
Вх. № 6329
Дата 15.10.2024

строением каркаса, его фазовым состоянием и наличием активных центров на поверхности пор. Так, Колоколовым Д.И. было установлено, что для каркасов MIL-53 с гибкой структурой сжатие пор под воздействием гостевых молекул оказывает влияние на динамику молекул, приводя к изменению механизмов диффузии. Также, в UiO-66 с жесткой структурой обнаружено наличие сложных движений молекул бензола, включая межполостную диффузию и вращательные движения. Было показано, что гибкость каркасов MIL-53 и присутствие активных центров существенно влияют на поведение изомеров ксилола, что позволяет более глубоко понять механизмы разделения молекул и их движения в микропористых структурах.

Одним из фундаментально важных итогов выполнения работы Колоколовым Д.И. нужно считать комплексное развитие методологии исследования молекулярной подвижности гостевых молекул в микропористых цеолитах и МОКП, а также структурной подвижности самих МОКП с помощью спектроскопии ^2H ЯМР. Опубликованные по результатам защищаемой работы статьи в авторитетных рецензируемых журналах несут безусловную фундаментальную новизну и значимость и подчеркивают весомый вклад российских исследователей в понимание динамических процессов в МОКП.

Автореферат диссертационной работы Колоколова Даниила Игоревича в полной мере отражает ценность и целостность выполненного научного исследования.

Считаю, что диссертационная работа « ^2H ЯМР спектроскопия в исследовании молекулярной подвижности в микропористых материалах: цеолитах и металл-органических каркасах» выполнена на современном научно-методическом уровне, по новизне, актуальности, теоретической и практической значимости полученных результатов полностью соответствует всем критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук в соответствии с пунктом 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (редакция от 12.08.2016 г.), а ее автор – Колоколов Даниил Игоревич - несомненно заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Вебер Сергей Леонидович
доктор физико-математических наук
специальность 1.4.4 – физическая химия
заместитель директора по науке
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт «Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН)

630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, За
Тел. 8(383)

10.10.2024

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

Г
у
д
д