

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук **Толстого Петра Михайловича**
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 избранной темы

Молекулярная подвижность в микро-/мезопористых средах неразрывно связана с межмолекулярными взаимодействиями на границе раздела фаз, с той особенностью, что геометрия пор сильно влияет на то, какие ориентации и движения доступны гостевым молекулам, а также на то, насколько вообще к гостевым молекулам применимо понятие фазы. Слабоупорядоченная или неупорядоченная структура поверхности пор, а также нарушенная или отсутствующая структура конденсированной гостевой фазы делают такие системы сложными для изучения методами физической химии, разработанными для классических твердых, жидких или газовых сред, что делает актуальной разработку методов исследования, чувствительных как к локальной структуре в окрестности пары гость-поверхность, так и к подвижности гостевых молекул в широком диапазоне характерных времен.

Также стоит сказать об актуальности изучения самих микро-/мезопористых сред. Такие среды широко применяются как катализаторы с развитой поверхностью, как мембраны для разделения веществ или в составе электрохимических устройств, в качестве химических сенсоров и т.д. При этом химическая природа материалов может быть самой разнообразной: цеолиты и цеолитоподобные материалы, металл-оксидные и металл-органические каркасы (МОК), полимерные сетки/гели, углеродные молекулярные сита, каркасы, собранные на невалентных взаимодействиях, слоистые и каналльные клатраты и т.д. За счет большого химического разнообразия и широкого спектра областей применения, многие аспекты строения и свойств микро-/мезопористых сред остаются изученными недостаточно, что также говорит в пользу актуальности представленной работы.

Целью рассматриваемой работы было развитие методов спектроскопии ЯМР на ядрах ^2H для изучения молекулярной подвижности в пористых средах в широком диапазоне характерных скоростей движений.

Научная новизна

Исследования пористых сред ведутся уже около 50-ти лет (за исключением металл-органических каркасов, которые появились позже). Примерно 40 лет тому назад появилась реальная методическая возможность использования спектроскопии ЯМР на ядрах ^2H для изучения подвижности в порах (или подвижности геометрии самой поры) для широкого диапазона характерных времен с помощью таких приемов, как динамический ЯМР, ЯМР с градиентом магнитного поля, измерение времен ядерной релаксации. Однако, систематически спектроскопия ^2H ЯМР начала применяться только на рубеже 20-го и 21-го веков. В этом свете

новизна изложенных в диссертации результатов состоит из двух аспектов: из выбора объектов исследования, а именно пар пористый материал-гость, и из разработки конкретных методик изучения молекулярной подвижности при помощи спектроскопии ^2H ЯМР. Во всех случаях полученные результаты о молекулярной подвижности представляются полностью новыми и оригинальными. Объектами исследования были пары алкан/цеолит, олефин/цеолит, спирт/цеолит, каркасные материалы с гостевыми алканами/алкенами и без них. Основными экспериментальными характеристиками, использование которых разрабатывалось в работе, были времена продольной (T_1) и поперечной (T_2) релаксации, а также анализ полной формы сигнала в спектрах ^2H ЯМР.

Достоверность результатов и выводов

Достоверность полученных результатов и сделанных на их основе выводов подтверждается, прежде всего, публикацией материала диссертации в 30-ти рецензируемых научных статьях, все из которых (за исключением одной) вышли в журналах первого квартала (Q1), а список журналов включает такие топовые журналы как *Science*, *J. Am. Chem. Soc.* и *Proc. Natl. Acad. Sci.* Также работа прошла апробацию на многих международных конференциях. Но даже без этого можно констатировать, что в работе применены современные исследовательские методики и методы анализа данных, работа выполнена на высоком профессиональном уровне и нет сомнений в достоверности её результатов.

Научная и практическая значимость

В представленной работе потенциальная практическая и непосредственная научная фундаментальная значимость идут в комбинации. Во-первых, четко прослеживается методическая ценность: разработанные спектральные методы, подходы и приемы анализа первичных экспериментальных данных могут быть обобщены и перенесены на другие системы. В целом развито использование спектроскопии ЯМР на ядрах ^2H как инструмента изучения молекулярной подвижности в широком диапазоне характерных времен. Во-вторых, получены важные данные о динамике как гостевых молекул разной химической природы в жестких пористых матрицах (цеолитах), так и динамики фрагментов строения гибких матриц (металл-органических каркасов). Последнее является, пожалуй, наиболее новым и наименее изученным в мировой литературе явлением из числа рассматриваемых в диссертации.

Содержание диссертационной работы

В целом работа построена по классической схеме и состоит из введения, 4-х глав и выводов. Глава 1 – это методический обзор, посвященный спектроскопии ЯМР на ядрах ^2H . В частности, описана процедура приготовления образцов (это можно назвать «экспериментальной частью»), перечислены достоинства и недостатки спектроскопии ^2H ЯМР по сравнению с другими методами. Объяснено, какие именно диапазоны характерных времен движения молекул доступны для разных методик ^2H ЯМР (ЯМР с градиентом магнитного поля, анализ формы линии, анализ величин времен релаксации T_1 и T_2), перечислены основные использованные в работе методики измерения спектров и времен релаксации (это тоже, по сути, можно назвать

«экспериментальной частью»). Особое внимание уделено вопросам анализа – численного моделирования – спектров с целью извлечения из них информации о молекулярной подвижности. Обзор написан доходчиво, хорошим понятным языком, построение материала продумано. Любопытно, что эта обзорная глава включает в себя подробный разбор одного экспериментального примера, т.е. глава содержит также результаты работы по изучению подвижности молекул в образцах твердых *трет*-бутилового спирта и бензола. Последующие главы делят материал работы по объектам исследования: в Главе 2 обсуждается подвижность гостевых молекул в цеолитах, в Главе 3 – структурная подвижность металл-органических каркасов (с гостевыми молекулами или без них), а в Главе 4 – подвижность уже самих гостевых молекул в металл-органических каркасах. Отдельного литературного обзора в диссертации нет, так как необходимые ссылки приводятся в подходящих для этого местах Глав 2–4.

Глава 2 разбита на несколько подразделов, в которых последовательно обсуждается подвижность алканов различной длины в порах цеолита LTA-5A, подвижность *n*-бутана в цеолите H-ZSM-5, подвижность трет-бутанола в цеолитах MFI, подвижность этилена в цеолите Ag/H-ZSM-5. Подразделы Главы 2 имеют похожую структуру: анализ формы линии, моделирование температурных зависимостей времен релаксации и выводы. Каждая из рассмотренных систем имеют свою специфику молекулярной подвижности, но принципиально есть и сходства: гостевые молекулы участвуют в иерархической (по характерным временам) системе движений, включающей вращения метильных групп, конформационную изомерию вокруг связей C-C, вращение молекулы как целого и трансляционное движение по доступному пространству пор. «Фишкой» работы является то, что описать эти движения, происходящие в широком диапазоне характерных времен, удастся при помощи разных приемов в рамках одного и того же метода – спектроскопии ^2H ЯМР. Численные характеристики динамических процессов определялись путем аппроксимации экспериментальных данных и, по всей видимости, являются зависимыми от выбранной модели движения. Критерием разумности выбранных моделей (и, тем самым, разумности полученных численных значений) служило качество аппроксимаций, довольно высокое во всех случаях.

В Главе 3 обсуждается подвижность фрагментов «дышащих» металл-органических каркасов и влияние гостевых молекул на эту подвижность. В частности, рассматриваются модуляции размеров окон в материале ZIF-8 за счет «наклонов» имидазольных линкеров. Показано, что динамика линкеров заметно влияет на эффективный диаметр окна, который может увеличиваться почти в два раза, особенно в присутствии «расталкивающих» линкеры гостевых молекул. Аналогичные исследования проведены для каркасных структур с терефталатными линкерами: UiO-66, MOF-5 и M[BDC][dabco] с разными катионами M. Все эти структуры имеют свою специфику, но во всех случаях движение терефталатных линкеров описывается поворотами на 180° между двумя эквивалентными ориентациями с различными либрационными движениями вокруг каждой из них. Наконец, на примере структур типа NOTT/MFM изучена подвижность 1,4-замещенных фенолов, связанных с остальной частью линкера через одинарные связи CC или CN. Наблюдаемые спектры ^2H ЯМР описаны в предположении 4-х позиционного обмена с двумя константами скорости, обеспечивающего в итоге «свободное» вращение фенила вокруг оси C₂.

Глава 4 самая большая по объему и посвящена изучению подвижности гостевых молекул в пористых каркасных структурах в зависимости от геометрии пор, от наличия поверхностных групп OH или других адсорбционных центров в порах и от структурной гибкости каркаса. Так,

показано, что диффузия бензола в каркасных структурах типа MIL-47 представляет собой происходящие с различными характерными временами перескоки между энергетически выгодными ориентациями, среди которых наиболее вероятны такие, в которые молекул бензола «лежит» на стенке канала, но есть и более редкие, в которых молекула бензола «встает» перпендикулярно каналу. Составить более полную картину подвижности бензола удалось с помощью молекулярно-динамического моделирования. Напротив, в каркасе MIL-53(Cr) молекула бензола стягивает стенки канала и предпочтительно ориентируется своей плоскостью перпендикулярно оси канала. В свою очередь, в UiO-66 наблюдался медленный диффузионный обмен между, по сути, изотропно вращающимися молекулами бензола в больших полостях и молекулами бензола, вращающимися и колеблющимися вокруг оси C₆ в маленьких полостях каркаса. Интересно, что одна из мод ограниченного движения была связана с моментом прохождения молекулой бензола узкого окна между полостями. Наконец, в каркасе ZIF-8 температурную зависимость времен релаксации для бензола удалось описать в предположении редких перескоков молекул бензола между полостями с быстрой случайной переориентацией бензола внутри каждой полости. Потенциальную практическую пользу представляют собой данные о движении пропана и пропена в ZIF-8: за счет электростатических диполь-дипольных взаимодействий пропен задерживается дольше в окнах каркаса и диффундирует медленнее, что можно использовать для разделения газов (в заметно меньшей степени это справедливо для бутана и бутилена). Далее рассмотрена подвижность изобутилового спирта в каркасе MIL-53(Al), где молекула спирта слегка стягивает каналы и удерживается на стенках за счет водородного связывания с поверхностными OH группами. Аналогично, удержание пиридина на координационно ненасыщенных центрах в MIL-100(Al) приводит к его ограниченной подвижности, что справедливо и для пиридина, связанного с поверхностными OH группами (ранее это было также описано в литературе для пиридина в мезопористых материалах MCM-41 или SBA-15). Глава 4, а вместе с этим и содержательная часть всей диссертационной работы, заканчивается описанием подвижности изомеров ксилола в порах MIL-53.

Личный вклад автора

Согласно тексту диссертации (стр. 14–15) постановка задач для ЯМР-исследований, получение и интерпретация экспериментальных результатов проводились либо лично автором, либо при его непосредственном участии (в составе коллектива соавторов опубликованных по этому материалу статей). Формулировка выводов и выносимых на защиту положений сделаны автором единолично. В сотрудничестве с другими исследовательскими группами проводилась часть химических синтезов, получение и анализ данных нейтронного рассеяния, а также молекулярно-динамическое моделирование.

Замечания и рекомендации по работе

Сильной стороной работы можно назвать четкую формулировку цели, единство темы и объектов исследования (работа явно не «лоскутная»). Автором проделана большая и тщательная работа с хорошим охватом как в ширину (по выбору объектов исследования), так и вглубь (по детальности анализа данных). Данные работы прекрасно отражены в публикациях. Диссертация оформлена аккуратно, небольшое число опечаток и англицизмов не искажают смысла

написанного и не мешают прочтению. Приведенные в конце диссертации выводы обоснованы и полностью подтверждены приведенными в работе экспериментальными данными и результатами их анализа. Хочется отдельно сказать, что изученные в работе системы сложные, трудно ожидать в качестве выводов простых общих законов и правил, всегда будет много нюансов и исключений (даже в относительно гомологичных рядах), но в принципе накопление данных приводит к развитию того, что я бы назвал «химической интуицией», которая все-таки позволяет в определенной степени проводить направленный синтез пористых систем, подбор подходящих по подвижности гостевых молекул и т.п.

К работе нет замечаний принципиального характера, которые повлияли бы на общую высокую оценку. Тем не менее, при прочтении возникли несколько приведенных ниже комментариев.

1) В работе не хватает более развернутой «экспериментальной части», чтобы составить представление об источниках реактивов (синтез? покупка?) и приборном обеспечении исследования: названий и характеристик спектрометров, датчиков, методов изменения и контроля температуры, вакуумных систем, насосов и пр.

2) Рис. 8. Точки «змеятся» вокруг корреляционных прямых (одинаковым образом для обеих зависимостей). С чем это можно связать? С недостатками использованной модели, с доступной точностью симуляции экспериментального спектра или с какими-то дополнительными неучтенными реальными динамическими процессами, которые могут происходить в образце?

3) Рассмотренная в Главе 2 динамика алканов в порах цеолита оперирует, прежде всего, такими понятиями, как статистическая вероятность конформера и энергия активации вращения. При этом можно предположить, что взаимодействия со стенками приводят к существованию выделенных по стабильности конформеров, к предпочтительному положению алканов в порах/окнах или, например, к образованию кластеров молекул алкана. Проводились ли попытки учесть влияние стенок на конформационное многообразие гостевых алканов?

4) На стр. 58 написано, что в первом разделе главы 2 «обсуждается влияние топологии пор цеолита типа полость-окно-полость на селективность каталитического превращения линейных алканов», однако в разделе 2.1 обсуждается только диффузия алканов. Что имелось в виду?

5) Может ли дублет Пейка, наблюдающийся при высоких температурах на спектрах, приведенных в разделах 2.3 и 2.4 (а также 4.3), быть объяснен образованием изолированных поверхностных групп OD цеолита, которые не участвуют в прыжковом обмене, но могут вращаться вокруг оси, без участия спирта/этилена?

6) На стр. 127–128 затрагивается вопрос, связанный с тем, что при низкой заселенности «открытого» состояния окна (т.е. состояния, отвечающего за диффузию больших по размеру молекул и возникающего, например, только в момент быстрого пролета гостевой молекулы) его существование может не оказывать заметного влияния на спектры ЯМР. Какие примерно «мольные доли» минорных форм реалистично можно детектировать на практике? 5%, 10, 20%?

7) Как реализуются движения с малой амплитудой (например, плоская либрация бензола, рис. 98а, или нутация его оси симметрии, рис. 98с), как систематическое вращение или как случайные стохастические перескоки («дрожание» ориентации)? Можно ли отличить эти случаи по спектрам ^2H ЯМР? В случае случайных скачков, что именно является их движущей, подталкивающей силой?

8) Что представляют из себя π - π взаимодействия (стр. 265), которые гипотетически удерживают «пары» ксилола? Какова геометрия этих пар?

Заключение

Принимая во внимание вышеизложенное, считаю, что диссертация « ^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 является завершенной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком профессиональном уровне, в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия,

Работа удовлетворяет критериям, изложенным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013-го года (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства Российской Федерации №335 от 21 апреля 2016-го года), а автор диссертации, Колоколов Даниил Игоревич, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Я, Толстой Петр Михайлович, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент, Толстой Петр Михайлович
доктор химических наук, специальность 1.4.4 – Физическая химия
профессор, заведующий кафедрой физической органической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета

/П.М. Толстой/

Дата «02» октября 2024 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9