

## ОТЗЫВ

Официального оппонента доктора физико-математических наук М. В. Федина на диссертационную работу **Колоколова Даниила Игоревича** на тему  
**«<sup>2</sup>Н 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** Колоколова Д.И. связана с развитием и применением методологических подходов к исследованию структурных и функциональных свойств микропористых материалов, которые, в свою очередь, являются крайне перспективными средами для решения практических задач разделения смесей, высокоплотного хранения газов, создания сенсоров и т.д. Установление закономерностей и исследование особенностей молекулярной динамики как гостевых молекул в микропористых материалах, так и подвижности структурных фрагментов самих данных материалов, является ключевым и необходимым этапом на пути их оптимизации для целевых приложений. В этом плане, развитие методологии <sup>2</sup>Н ЯМР для исследования вышеупомянутых процессов является важным и актуальным.

**Целью диссертационной работы** является развитие методов <sup>2</sup>Н ЯМР спектроскопии для изучения молекулярной подвижности в двух классах синтетических микропористых материалов: цеолитах и металл-органических каркасах. Для достижения поставленной цели автор ставит и решает ряд четко сформулированных задач.

**Научная новизна исследования и полученных результатов** обусловлена тем, что в работе развиты подходы анализа медленных анизотропных движений по экспериментально получаемым <sup>2</sup>Н ЯМР временам спиновой релаксации и их температурной зависимости; впервые на количественном уровне охарактеризована динамика линейных алканов в порах цеолитов; впервые детально изучено движение трет-бутилового спирта в цеолитах; развита методология установления молекулярной подвижности структурных фрагментов металл-органических каркасов и показана роль этих движений в диффузии гостевых молекул; установлены общие закономерности диффузии гостевых молекул в серии металл-органических каркасов и показаны возможности применения для разделения смесей.

**Теоретическая и практическая значимость работы** связаны с существенным развитием методов исследования молекулярной подвижности в условиях ограниченного пространства и с демонстрацией потенциала применения данных методов для решения

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА  
Вх. № 6331  
ДАТА 15.10.2024

практических задач разделения смесей углеводородов соответственно.

**Содержание диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, первой главы, содержащей литературный обзор, трех результативных глав и выводов.

Во введении автор обосновывает актуальность проблемы, ставит основные цели и задачи исследования, обсуждает научную новизну и значимость работы.

В первой главе приводится литературный обзор, включающий описание методологических особенностей проведения экспериментов  $^2\text{H}$  ЯМР.

Во второй главе приводятся результаты исследования подвижности гостевых молекул в микропористых цеолитах. В том числе, описаны исследования подвижности линейных алканов в цеолите LTA типа 5A, подвижности н-бутана в цеолите H-ZSM-5, подвижности трет-бутилового спирта в цеолитах типа MFI, подвижности  $\pi$ -комплекса этилена на  $\text{Ag}^+$  центрах бицентрового цеолита Ag/H-ZSM-5.

Третья глава посвящена исследованию структурной подвижности в микропористых металл-органических каркасах. В частности, приводятся и обсуждаются результаты исследования подвижности метил-имидазолатного линкера в ZIF-8, подвижности терефталатных линкеров в UiO-66, структурной подвижности в каркасах с трехмерной системой каналов, подвижности линкеров при модификации неорганического центра в MIL-101(Cr), подвижности линкеров в каркасах канального типа, подвижности линкеров при их модификации в каркасах семейства NOTT/MFM.

В четвертой главе приводятся результаты исследования подвижности гостевых молекул в микропористых металл-органических каркасах. В том числе, приведены исследования подвижности дейтеробензола в каркасах с различной топологией пор, приведен сравнительный анализ молекулярной подвижности гостевых молекул в ZIF-8, изучено влияние водородных связей на молекулярную подвижность гостевых молекул в MIL-53(Al), установлено влияние сильных адсорбционных центров на адсорбцию и молекулярную подвижность гостевых молекул в MIL-100(Al), изучена молекулярная подвижность и механизм селективности разделения изомеров ксилола в MIL-53.

Наконец, автор формулирует основные результаты и выводы исследования.

Работа завершается списком цитируемой литературы, содержащим 341 источник.

**Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов.** Достоверность представленных выводов и результатов не вызывает сомнений ввиду использования комплексного подхода, сочетающего комплементарные экспериментальные и теоретические исследования. Подтверждением достоверности также является публикация результатов диссертации в ведущих рецензируемых журналах, включая самые

**По работе имеются следующие замечания:**

- 1) В разделе 2.1 идет речь о сравнении подвижности линейных алканов  $n-C_6 - n-C_{22}$  в цеолите LTA типа 5A. Для корректного сравнения гостевой динамики автор отмечает на стр.59, что «в ходе приготовления загрузка выбиралась таким образом, чтобы на одну полость ( $\alpha$ -ячейку цеолита) в среднем приходилось по 12 атомов углерода». Хотя, с одной стороны, такое условие является логичным относительно условия, например, одинакового количества молекул (а не атомов углерода) на ячейку, возникает вопрос о других потенциальных проблемах такого сравнения. В частности, автор упоминает далее на стр. 63 возможность блокировки переходов соседними молекулами, которые движутся независимо, и которых больше для коротких алканов при выбранной нормировке. Таким образом, остаются неясными все положительные и отрицательные стороны выбранной стратегии загрузки для сравнения подвижности алканов.
- 2) На стр. 60 дважды упоминается «Эйлеровский угол, соединяющий лабораторную систему отсчета (L-систему) и конечную систему отсчета (F-систему), прикрепленную к дейтерию». Учитывая то, что различные системы координат связываются тремя углами Эйлера, по всей видимости, здесь имеет место неточность изложения.
- 3) Многие экспериментально полученные спектры (Пейковские дублеты или суперпозиции нескольких Пейковских дублетов) являются асимметричными (например, рис. 6, 37, 40, 41, 48 и др.), наиболее часто при низких температурах. При этом природа асимметрии не обсуждается, а соответствующие моделированные спектры почти всегда являются симметричными.
- 4) На стр.119 автор отмечает: «Форма линий  $^2H$  ЯМР спектров линкеров ZIF-8 практически не зависит от типа адсорбированного гостя или его загрузки. Это указывает на то, что на движение линкера не влияет тип гостя и его загрузка». Данное утверждение выглядит необоснованным, поскольку потребовало бы весьма обширного перебора растворителей (гостей) с различными свойствами. Последующее изложение результатов по подвижности линкеров в ZIF-8 также говорит об обратном; т.е., по всей видимости, данное конкретное предложение сформулировано некорректно.
- 5) При изучении разделения ксилолов с использованием  $^2H$  ЯМР на MIL-53 остается непонятным, почему была изучена динамика п- и о-ксилолов, но не было проведено исследований для м-ксилола.

б) В подписях к ряду рисунков, на которых представлены температурные зависимости времен релаксации (рис. 34, 38 и др.), нет информации о том, являются ли сплошные линии результатом расчетов или сплайном. В тексте, как правило, такие упоминания присутствуют, однако не в 100% случаев.

7) В работе содержится заметное количество опечаток и грамматических неточностей.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют общего положительного впечатления от рассматриваемой диссертационной работы как от законченной работы, выполненной на высоком современном научно-техническом уровне.

Основные положения диссертационной работы отражены в около 30 опубликованных работах в высокорейтинговых международных журналах.

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

Диссертационная работа Колоколова Даниила Игоревича на тему « $^2\text{H}$  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 законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой с помощью метода  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии получен ряд важных результатов о подвижности гостевых молекул в цеолитах и металл-органических каркасах, а также о подвижности линкеров в металл-органических каркасах. Совокупность развитых подходов и примеров их использования в изучении молекулярной подвижности в микропористых материалах можно рассматривать как новое направление исследований с большим потенциалом практических приложений.

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 «<sup>2</sup>H 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

Федин Матвей Владимирович

Доктор физико-математических наук, профессор РАН,

Специальность 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Директор, главный научный сотрудник МТЦ СО РАН

М.В. Федин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук.

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3а. Тел.: +

14 октября 2024 г.

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

Подпись директора, профессора РАН, д.ф.-м.н.

Ученый секретарь МТЦ СО РАН, д.х.н.