

ОТЗЫВ
на автореферат диссертации Колоколова Даниила Игоревича

« ^2H ЯМР спектроскопия в исследовании молекулярной подвижности в микропористых материалах: цеолитах и металл-органических каркасах», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия».

Диссертационная работа Колоколова Даниила Игоревича посвящена развитию методов ^2H ЯМР спектроскопии для исследования молекулярной подвижности в синтетических микропористых материалах: цеолитах и металл-органических координационных полимерах (МОКП). В рамках данной работы осуществлено исследование механизмов молекулярной подвижности как ряда гостевых молекул в порах этих соединений, так и структурной подвижности металл-органических каркасов.

Актуальность работы обусловлена тем, что в настоящее время пористые соединения находят широчайшее применение в различных химико-технологических процессах в качестве катализаторов реакций, адсорбентов для очистки газов и жидкостей, хранения альтернативных топлив, мембран для разделения компонентов газовых и жидкостных смесей, и многих других. Именно свойства адсорбентов, мембран и катализаторов оказывают первостепенное влияние на эффективность этих процессов. Молекулярная подвижность молекул-гостей, а в случае МОКП и элементов структуры самих МОКП, является важным параметром, определяющим их функциональные свойства. Исследование подвижности на молекулярном уровне позволяют выявить взаимосвязи между структурой и функциональными свойствами соединений, являющиеся необходимым элементом для развития методов синтеза структур с заданными свойствами.

Научная новизна данной работы не оставляет никакого сомнения: значительная часть объектов исследования (МОКП) являются новыми соединениями, активные исследования которых начались с 2000ых годов. Применение 2P ЯМР спектроскопии для исследования подвижности гостевых молекул в ограниченном пространстве микропор цеолитов и цеолитоподобных структур, так же началось с конца 1990х годов. В данной работе были развиты методы теоретического анализа температурных зависимостей спиновой релаксации изучения механизмов молекулярной подвижности гостевых молекул в ограниченном пространстве микропор, а также развита методология ^2H ЯМР спектроскопии для изучения структурной подвижности МОКП. Проведено систематическое исследование взаимосвязи между структурной подвижностью и типом органического линкера, его строением, а также природой химической связи с неорганическим кластером. Проведено систематическое исследование взаимосвязи топологии каркаса МОКП и молекулярной подвижности гостевых молекул, и установлены механизмы их межполостной и канальной диффузии в микропорах.

Структура диссертации. Работа состоит из 4 глав, в первой приведены методологические особенности проведения ^2H ЯМР экспериментов, подготовке образцов, анализа формы спектральных линий и температурной зависимости времен спиновой релаксации, численного моделирования спектров. Краткие обзоры литературных данных по структурам и свойствам исследуемых систем приведены в начале каждой следующей главы. Во второй главе обсуждается молекулярная гостевая подвижность в жесткой структуре цеолитов. Третья глава посвящена изучению структурной подвижности МОК. В четвертой главе описаны результаты исследования молекулярной подвижности гостевых молекул в микропористых МОК.

Работа выполнена на высоком методическом уровне, достоверность полученных в работе Колоколова Д.И. результатов обеспечена использованием стандартных физико-химических методов анализа и современного экспериментального оборудования, а также

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
Вх. № 6415
ДАТА 17.10.2024

статистической проверкой результатов. Полученные результаты имеют как методическую так и фундаментальную значимость, так как ее результаты вносят вклад в получение новых знаний о механизмах структурной подвижности и подвижности молекул - гостей в микропористых соединениях, выявление закономерностей молекулярной динамики в условиях ограниченного пространства. Полученные в работе результаты дают объяснение и понимание многих наблюдаемых явлений, а значит являются ключом к их дальнейшему использованию и на практике. Работа выполнена на высоком научном уровне, о чем свидетельствует ее широкая апробация на ведущих Российских и Международных научных конференциях. Значимость полученных результатов подтверждает обширный список публикаций в Российских и международных рецензируемых научных журналах, большая часть которых принадлежит к первому уровню «Белого списка» наиболее авторитетных журналов, рекомендованных Министерством науки и высшего образования РФ. Выводы полностью обоснованы результатами, приведенными в автореферате.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В работе утверждается, что электронная структура катиона оказывает слабое влияние на параметры подвижности фенильного кольца в МОКП $Me+2[dabco][BDC]$ ($Me = Zn, Ni, Cu, Co$). Результаты, приведенные в таблице 1, показывают, что значения энергии активации прыжковых вращений линкера, действительно, отличаются не значительно (32-36 кДж/моль). Отличия значений предэкспоненциального множителя намного больше ($10^{10}-10^{12} c^{-1}$). Для большей наглядности было бы полезно привести значения скоростей (характерных времен) движения.
2. Текст и символы на рисунках 6, 8 трудноразличимы.
3. На рисунке 10 представлены структуры гексакарбоксилатных линкеров МОКП MFM-112/115/160. В тексте же приведены параметры подвижности MFM-180/181, структура которых не описана, что затрудняет его сопоставление с рисунком и понимание приведенных результатов.

Отмеченные замечания носят частный характер, не снижают научной и практической значимости диссертации и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов. Диссертационная работа Колоколова Д.И. отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (ред. от 12.08.2016 г.), предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание учёной степени доктора химических наук, а её автор заслуживает присуждения ему учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Д.х.н., в.н.с. ФГБУН Институт катализа СО РАН

Гордеева Лариса
Геннадьевна

к.х.н. Ю.В. Дубинин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (Институт катализа СО РАН)

Адрес:

E-mail: g