

**ОТЗЫВ**  
**на автореферат диссертации Колоколова Даниила Игоревича**

«<sup>2</sup>H 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 Д. И. посвящена развитию метода <sup>2</sup>H ЯМР спектроскопии и его теоретической базы для фундаментального исследования процессов молекулярной подвижности в микропористых материалах на примере цеолитов и металл-органических каркасов.

Актуальность работы связана с активным использованием сегодня микропористых материалов для эффективной и селективной сорбции, фильтрации и катализа. Высокая, синтетически настраиваемая, пористость таких материалов играет ключевую роль в их прикладном использовании, однако сложность структуры, ее иерархичность и множественные (слабые) химические взаимодействия внутри пор существенно осложняют непосредственный анализ процессов молекулярной подвижности (как гостевых молекул, так и самих структурных элементов микропористого материала), что, в свою очередь, ограничивает возможность дальнейшего направленного дизайна и синтеза наиболее эффективных микропористых сорбентов, фильтраторов и катализаторов.

Научная новизна данной работы отражена в пионерских исследованиях, раскрывших механизмы молекулярной подвижности молекул-зондов (в зависимости от их химического состава) в цеолитах и металл-органических каркасах с различной химией и морфологией пор. Впервые изучены и установлены причинно-следственные связи процессов структурной подвижности модельных металл-органических каркасов (в зависимости от их химического состава и наличия гостевых молекул). Так же, впервые качественно и количественно исследованы процессы диффузии молекул-зондов в микропорах материалов, что, разумеется, вносит существенный вклад в понимание фундаментальных механизмов взаимодействия микропористых материалов с молекулами-гостями.

Структура диссертации представлена введением, описывающим проблематику, цели и задачи исследования, а также 4мя главами с основными выводами. В первой главе детально описана методология исследования и основной теоретический базис работы. Вторая глава посвящена экспериментальному исследованию гостевой подвижности в микропористых цеолитах с соответствующими выводами. Третья и четвертые главы содержат результаты исследований структурной и гостевой подвижности в микропористых металл-органических каркасах.

Работа выполнена на высоком методологическом уровне, а достоверность полученных результатов обеспечена как использованием современных физико-химических методов анализа, так и статистической проверкой результатов и многократным их обсуждением на ведущих международных конференциях и форумах. Полученные результаты имеют как методическую, так и фундаментальную значимость, поскольку открывают возможность их использования в качестве базиса для дальнейшего анализа огромной серии микропористых материалов и проводить направленный дизайн и синтез новых материалов. Результаты работы также вносят фундаментальный вклад в понимание механизмов структурной подвижности и подвижности молекул-гостей в цеолитах и координационных полимерах; выявление закономерностей между морфологией, структурой пор, химической природой гостей и наблюдаемой динамикой.

Работа выполнена на высоком научном уровне, о чем свидетельствует высокая публикационная активность автора и широкая апробация результатов работы на ведущих

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА  
В. 6358  
ДАТА 16.10.2024

Российских и Международных научных конференциях. Выводы полностью обоснованы (теоретически и экспериментально) результатами, приведенными в автореферате.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В работе недостаточно подробно обсуждается физический размер образцов, их кристалличность (и ее влияние на процессы молекулярной подвижности), за исключением модельного ZIF-8, а также глубина проникновения молекул-гостей и молекул-зондов.
2. Помимо метода  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии для выявления динамики процессов молекулярной подвижности и трансформации цеолитов и координационных полимеров, также активно развиваются подходы к сверх-быстрой оптической [Chem. Rev. 2022, 122, 1, 132–166] и рентгеновской [Nat. Chem. 2024, 16, 693–699] спектроскопии. Соответственно, какие недостатки, ограничения и перспективы у ЯМР спектроскопии перед вышеперечисленными.
3. Присутствуют опечатки в незначительном количестве.

Отмеченные замечания носят частный характер, не снижают научной значимости диссертации и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов, выводов и сформулированных положений. 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.ф.-м.н., в.н.с. Университет ИТМО

Миличко Валентин Андреевич

Подпись д.ф.-м.н. В. А. Миличко заверяю:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»  
Адрес: 197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49, литер А.  
E-mail: