

ОТЗЫВ

**на автореферат диссертационной работы Колоколова Даниила Игоревича
«²H-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 посвящена исследованию молекулярной подвижности в микропористых материалах, таких как цеолиты и металл-органические каркасы, где ограниченность доступного пространства существенно влияет на динамику молекул. Особое внимание уделяется роли молекулярной подвижности в адсорбционных и каталитических процессах, что важно для таких применений, как хранение и разделение углеводородов. В работе рассматриваются методы исследования молекулярного транспорта, с акцентом на спектроскопию ядерного магнитного резонанса на ядрах дейтерия (²H ЯМР), позволяющую детально изучить локальную динамику молекул в широком диапазоне характерных времен. Задача определения молекулярной подвижности в микропористых материалах сложна из-за связи трансляционной подвижности с вращательными модами, что приводит к необходимости учитывать движения с разными характерными временами. Для этого требуется метод, способный охватить широкий диапазон времен. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах дейтерия (²H ЯМР) предоставляет такую возможность, позволяя регистрировать локальную подвижность в пределах 0.1–2 нм в диапазоне характерных времен от 10⁻³ до 10⁻¹² секунд. Этот метод комплементарен другим методам, таким как квазиупругое рассеяние нейтронов и спектроскопия ЯМР на ядрах ¹³C и ¹H, что делает его важным для изучения динамики в сорбентах и катализаторах.

В целом работа имеет законченный вид. В Главе 1 описана методология проведения ²H-ЯМР эксперимента, в Главе 2 представлено изучение подвижности гостевых молекул в цеолитах. Глава 3 посвящена строению и подвижности металл-органических каркасов (МОК), а в Главе 4 описана гостевая подвижность в МОК.

В работе были достигнуты важные результаты по исследованию молекулярной подвижности в микропористых материалах, таких как цеолиты и МОК, с использованием метода ²H ЯМР спектроскопии. Этот метод был адаптирован для изучения молекулярной динамики в пористых катализаторах и сорбентах, и разработана теоретическая методика для описания влияния медленных анизотропных движений на спиновую релаксацию ядер дейтерия. Это позволило детально исследовать взаимодействие адсорбированных молекул с пористой структурой и адсорбционными центрами, что особенно важно для понимания процессов в катализаторах и сорбентах.

Изучены особенности динамики адсорбции молекул в пористых цеолитах, где показано, что топология пор (системы «полость-окно-полость» или каналные поры) существенно влияет на молекулярную подвижность гостевых молекул. Например, в цеолитах MFI-типа установлено, что сильные адсорбционные центры, такие как кислотные ОН-группы или катионы серебра (Ag⁺), оказывают значительное влияние на динамику молекулы этилена. Эти данные помогают глубже понять, как структура пор и наличие активных центров

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
Вх. № 6569
Дата 24.10.2024

регулируют катализ и молекулярную динамику в цеолитах. Также развиты методы для изучения структурной подвижности МОК, таких как ZIF-8 и UiO-66. Было выявлено, что в ZIF-8 линкеры испытывают сложную иерархию движений, на которую влияет как фазовое состояние материала, так и присутствие гостевых молекул. Локализованные молекулы в каркасе ZIF-8 могут находиться в нескольких состояниях: высокоподвижные в центре полости, прикрепленные к стенкам и молекулы, проходящие через окна полостей. Показано, что процесс диффузии через окна связан с высокоамплитудными вращениями линкеров, что является ключевым элементом межполостной диффузии. В случае каркаса UiO-66 (Zr) установлено, что на его структурную подвижность влияет природа гостевых молекул. Например, для молекулы бензола показана линейная зависимость барьера активации для π -флипов линкеров от загрузки пор. Это дает возможность контролировать динамические свойства каркасов через подбор молекул-зондов и функциональных групп. Кроме того, было показано, что молекулярная подвижность бензола в МОК различается в зависимости от топологии пор каркаса. Выявлены три механизма диффузии: быстрая прыжковая диффузия в каналах, диффузия в системе «полость-окно-полость» с малыми окнами и более сложная диффузия через системы с дополнительными малыми полостями. Эти данные важны для понимания процессов разделения смесей, таких как пропан/пропен или бутан/бутен, на основе материала ZIF-8. Также показано, что для МОК MIL-100(Al) пиридин, используемый в качестве молекулы-зонда кислотности, может перемещаться между различными адсорбционными центрами, что позволяет изучать механизм адсорбции и обмена молекул между различными центрами. Этот механизм оказался полезным для характеристики кислотных центров в пористых катализаторах. Таким образом, работа вносит значительный вклад в понимание молекулярной динамики и механизмов адсорбции в микропористых материалах, а также расширяет возможности использования метода ^2H ЯМР для решения задач, связанных с разработкой новых эффективных катализаторов и сорбентов.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием современного экспериментального оборудования, представлением основных результатов на международных конференциях и публикациями в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах.

В автореферате обнаружено небольшое количество опечаток, которые не влияют на восприятие и содержание текста. Автореферат в целом полно отражает диссертационную работу. Однако, в качестве замечания хотелось бы отметить недостаточное изложение первой главы, из которой следует первый вывод об адаптации метода ЯМР и разработке теоретической методики для описания анизотропных движений. Было бы целесообразно более детально раскрыть эту часть в автореферате, чтобы читателю стало яснее, что конкретно было адаптировано и что разработано для применения метода ^2H ЯМР для анализа подвижности гостевых молекул и каркасов.

Считаю, что диссертационная работа « **^2H -ЯМР спектроскопия в исследовании молекулярной подвижности в микропористых материалах: цеолитах и металл-органических каркасах**» соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановления Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в редакции от

12.08.2016), а ее автор, Колоколов Даниил Игоревич, несомненно заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Кирютин Алексей Сергеевич

Кандидат химических наук

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

Старший научный сотрудник Лаборатории фотохимических радикальных реакций МТЦ СО РАН

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

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а,
МТЦ СО РАН, лаборатория фотохимических радикальных реакций

22 октября 2024 г.

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

Подпись Кирютина А.С. заверяю.