

О Т З Ы В

официального оппонента

на диссертационную работу Художиткова Александра Эдуардовича

«ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
УГЛЕВОДОРОДОВ В МИКРОПОРИСТЫХ
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСАХ
МЕТОДОМ ^2H ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ»,

представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Микропористые металл-органические каркасы (МОК) представляют собой достаточно новый класс веществ, обладающих уникальными свойствами. Изменяя состав МОК – ионы металла и/или молекулы линкера, можно в широких пределах варьировать размеры пор, окон между ними, сродство по отношению к адсорбции различных веществ, а также химическую активность и реакцию на внешние воздействия, в том числе механические. Эти возможности делают перспективным использование МОК в различных физико-химических приложениях, таких как подложки для катализаторов, материал для разделения смесей изомеров, чувствительный элемент химических сенсоров. Подвижность молекулярных составляющих МОК может оказывать определяющее влияние на молекулярную динамику каркасов и процессы переноса гостевых молекул. ЯМР-спектроскопия на ядрах дейтерия является прямым методом исследования особенностей ориентационной подвижности внутримолекулярных связей C-D, так как направление этой связи по отношению к внешнему магнитному полю определяет частоту резонансного перехода спина ядра дейтерия, что дает возможность получения информации о молекулярной динамике системы непосредственно из спектров ЯМР в случае медленных движений и из данных по релаксации в случае быстрых движений. Моделирование спектров и магнитной релаксации позволяет также изучать особенности молекулярной

динамики и определять скорость диффузии гостевых молекул сквозь систему пор МОК. Понимание этих процессов позволит, например, сформулировать требования к конструированию МОК с целью разделения близких по химическому составу веществ. Поэтому тема диссертации представляется важной и актуальной.

Диссертационная работа имеет общий объём 126 страниц, состоит из 1) введения, где убедительно показана актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования и положения, выносимые на защиту, описан личный вклад соискателя, показано соответствие темы исследования паспорту специальности 01.04.17; 2) литературного обзора (глава 1) и описания теоретических основ метода ^2H ЯМР (глава 2), где описаны структурные особенности строения металл-органических каркасов (МОК) ZIF-8 и MIL-53(Al), использованных в работе, проанализированы физические методы изучения молекулярной подвижности, обоснован выбор метода ЯМР на ядрах дейтерия для изучения подвижности молекул и их фрагментов в подобных системах, приведены уравнения, с помощью которых проводится моделирование спектров ЯМР в зависимости от типа и скорости молекулярных движений, а также релаксационных характеристик спектральных линий; 3) экспериментальной части (глава 3), где описаны процессы приготовления образцов, методы измерения спектров ЯМР на ядрах ^2H и алгоритмы численного моделирования таких спектров и релаксационных параметров, их характеризующих; 4) полученных результатов эксперимента, моделирования спектров и обсуждения моделей движения гостевых молекул (глава 4) в МОК ZIF-8 (изомеров ксилола, толуола, изобутана, бензола, пропана, пропена, бутана, бутена и линейных алканов) и изомеров ксилола в MIL-53 (Al); 5) основных результатов и выводов; а также списков использованных обозначений и литературы из 143 наименований. Работа подробно проиллюстрирована, данные представлены на 48 рисунках и в 8 таблицах.

В диссертации важную роль играет моделирование спектров ЯМР молекул. Для расчета этих спектров в области медленных движений использовался традиционный хорошо разработанный подход на основе уравнения Лиувилля, для описания быстрых движений, приводящих к усреднению гамильтониана, использовался классический подход Редфильда для определения скоростей релаксации, необходимые формулы с описанием алгоритмов приведены во второй главе.

Основное содержание диссертации описано в четвёртой главе, разделённой на две части, посвящённые изучению двух МОК, ZIF-8 и MIL-53 (Al). Для каждого МОК изучены температурные трансформации спектров и температурные зависимости скоростей релаксации гостевых молекул, а также органических линкеров каркасов. Предложены модели ориентационного движения молекул и на их основе проведены расчёты спектров ЯМР и скоростей релаксационных процессов спинов ядер дейтерия. Сравнение расчетных зависимостей с экспериментальными измерениями продемонстрировало адекватность используемых моделей движения. Хорошее количественное совпадение теоретических расчётов с экспериментальными измерениями позволило надёжно определить параметры моделей молекулярного движения, в том числе энергетические барьеры, соответствующие различным модам молекулярной подвижности, а в некоторых случаях установить характер взаимодействия между гостевыми молекулами и органическими линкерами каркасов МОК.

Наиболее важными новыми результатами, полученными в диссертационной работе А. Э. Художиткова на основе теоретического анализа экспериментальной радиоспектроскопической информации, на мой взгляд, являются следующие:

- Достоверно установлен механизм селективности разделения изомеров ксилола металл-органическим каркасом MIL-53 (Al).
- Показана возможность кинетического разделения смесей пропан/пропен и пропан/н-бутан с помощью МОК ZIF-8.

- Для МОК ZIF-8 доказана нетривиальная обратная зависимость энергии активации диффузии от кинетического диаметра в ряду пропан, н-бутан, изобутан.

Достоверность сделанных в работе выводов подтверждается также сравнением с опубликованными экспериментальными данными, полученными другими физическими методами, в том числе рассеянием нейтронов, рентгеноструктурным анализом, инфракрасной спектроскопией и электронным парамагнитным резонансом. Защищаемые положения содержат полученные впервые результаты и не противоречат известным достижениям фундаментальных и прикладных научных дисциплин.

В целом диссертация оформлена аккуратно, данные представлены в строгой логической последовательности и хорошо проиллюстрированы. Название работы соответствует ее содержанию, автореферат и опубликованные статьи полно отражают содержание диссертации.

Основные материалы работы опубликованы в виде четырёх статей в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, относящихся к квартилям Q1 и Q2 по классификации WoS. Результаты диссертации прошли апробацию в виде докладов на 6 конференциях, включая международные, что также свидетельствует о достоверности и важности полученных результатов. Всего в базе данных WoS имеется 20 ссылок на статьи с участием автора диссертации. По моему мнению, Александр Эдуардович продемонстрировал, что он является сформировавшимся исследователем-экспериментатором, хорошо владеющим теоретическими основами радиоспектроскопии, способным ставить и решать значимые научные задачи в области химической физики.

По существу работы замечаний не имею.

Найденные мною недостатки работы относятся к её оформлению. Так, во многих местах диссертации используется жаргон, например, вместо «скорость релаксации» используется просто «релаксация» в оборотах типа « T_1 релаксация ... увеличивается» (стр. 77), тип магнитной релаксации

указывается с помощью времён релаксации T_1 и T_2 . В подписи к рис.37 следовало бы объяснить смысл всех использованных типов точек на панели (b).

Приведенные замечания не затрагивают основных результатов и выводов диссертации. Считаю, что диссертация А. Э. Художиткова полностью соответствует требованиям ВАК, пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, а её автор, Александр Эдуардович Художитков, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17. – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Марьясов Александр Георгиевич

кандидат физико-математических наук

специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

630090, Россия, г.Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9

Тел. 8(383) 330-55-95, электронная почта: maryasov@nioch.nsc.ru

12.08.2021

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

Подпись к.ф.-м.н. А.Г.Марьясова заверяю

Учёный секретарь НИОХ СО РАН

к.х.н.

12.08.2021



Р. А. Бредихин