

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
д.х.н. Д.Н. Дыбцев



2021 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Художиткова Александра Эдуардовича «Исследование молекулярной подвижности углеводов в микропористых металл-органических каркасах методом ^2H ЯМР спектроскопии»

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

Диссертация А.Э. Художиткова посвящена исследованию молекулярной подвижности углеводов в металл-органических каркасах ZIF-8 и MIL-53 (Al). Актуальность данной работы заключается в том, что молекулярная подвижность лежит в основе многих процессов (диффузия, адсорбция, проводимость). Тем не менее, на данный момент малое число научных работ посвящено данной тематике, а систематических исследований влияния тех или иных факторов на молекулярную подвижность практически нет. Таким образом, данная работа заполняет пробел в данной области, демонстрируя влияние формы и размера адсорбированных молекул на их подвижность, а также на взаимодействие между адсорбированной молекулой и каркасом носителем.

В диссертационной работе информация о подвижности адсорбированных молекул получена методом твердотельной ^2H ЯМР

спектроскопии. Данный метод позволяет селективно изучать выбранные части системы за счет возможности селективного дейтерирования каркаса или использования дейтерированных молекул гостей. ^2H ЯМР способен дать информацию о геометрии и скорости движений в диапазоне от 1 до 10^{11} Гц. Научная группа, в которой Художитков А.Э. выполнял работу, имеет большой опыт в применении данного метода к различным системам (цеолиты, металл-органические каркасы, ионные жидкости, протонные проводники). По результатам, представленным в диссертационной работе, было опубликовано 4 статьи в международных научных реферируемых журналах. Исходя из этого, можно сделать вывод о надежности и значимости полученных результатов.

Диссертация имеет традиционную структуру из введения, 4 глав, основных результатов и выводов, списка использованных обозначений и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 126 страниц с 48 рисунками и 8 таблицами. Список литературы содержит 143 наименования.

Во Введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, описаны новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы, структура и объем диссертации.

В Главе 1 представлен литературный обзор, включающий в себя описание структуры и возможных областей применения металл-органических каркасов MIL-53 (Al) и ZIF-8. Приведено краткое описание экспериментальных методов исследования молекулярной подвижности. Обобщены основные результаты работ, использовавших данные методы для исследования подвижности гостевых молекул в MIL-53 (Al) и ZIF-8, а также подвижности органических линкеров каркасов.

В Главе 2 описываются основные аспекты теории ^2H ЯМР спектроскопии. Представлен гамильтониан квадрупольного взаимодействия

и правила его преобразования при поворотах системы координат. Приведены основные формулы, позволяющие моделировать спектры и спиновую релаксацию ^2H ЯМР в рамках прыжкового Марковского процесса. Показано как рассчитывать эффективное время релаксации при наличии обмена между двумя популяциями с различной подвижностью.

В Главе 3 перечислены гостевые молекулы, которые были адсорбированы в ZIF-8 и MIL-53 (Al), а также даны основные характеристики этих материалов. Представлена методика приготовления образцов и импульсные последовательности, использованные для регистрации спектров и времен спиновой релаксации.

В Главе 4 представлены основные результаты данной диссертационной работы. Отметим следующие результаты:

1. Адсорбированные молекулы в ZIF-8 могут существовать в двух состояниях с различной подвижностью. Эти состояния связаны медленным обменом как в рамках одной полости, так и обменом между соседними полостями, обеспечивающим диффузию.

2. Активационный барьер изотропного вращения молекул в полости коррелирует с максимальным диаметром адсорбированной молекулы, а не средним кинетическим диаметром. В ZIF-8 ключевым фактором, определяющим молекулярную подвижность, является строение молекулы адсорбата.

3. Для гостевых молекул в ZIF-8 механизм диффузии включает в себя два параллельных процесса: активационный и безбарьерный. Произведена оценка коэффициентов и активационных барьеров диффузии. Показано, что эффективное кинетическое разделение возможно для смеси пропана/пропена. Для линейных алканов зависимость барьера диффузии от длины углеводородной цепи немонотонна и имеет минимум для н-гексана.

4. Данные о подвижности пара- и орто-ксилола в МПЛ-53 (Al) находятся в согласии с представлениями об упаковке данных молекул парами в каналах каркаса. Эти пары стабильнее для пара-ксилола, что свидетельствует о более сильном взаимодействии между адсорбированными молекулами для пара-изомера.

5. Каркас МПЛ-53 (Al) сильнее взаимодействует с орто-ксилолом по сравнению с пара-ксилолом. Данный результат объясняет природу селективности разделения ксилолов данным металл-органическим каркасом.

Работа Художиткова А.Э. выполнена на высоком уровне, обладает целостностью и понятной логикой. В работе решены все поставленные научные задачи, а объем диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к научно-квалификационной работе на степень кандидата наук. Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию. Личный вклад автора не вызывает сомнений. Тем не менее, можно отметить несколько замечаний:

1. Автор сравнивает подвижность линейных углеводородов с разной длиной цепи. Однако сравнение проводится при различных концентрациях гостевых молекул. Стоило указать причину, по которой были взяты разные концентрации, и возможное влияние на полученные результаты.
2. При анализе релаксации линейных алканов автор считает, что сигнал получен от метильной группы, хотя доля дейтерия в метильных группах становится меньше для более длинных алканов. Насколько оправдан данный подход?
3. В таблицах указываются активационные барьеры и предэкспоненциальные множители движений гостевых молекул. Однако ни в таблицах, ни в тексте нет упоминания о величине ошибки данных параметров.
4. В Таблице 8 стоят лишние символы градуса возле прочерков.

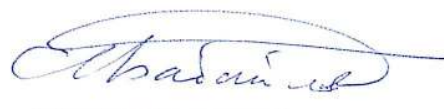
5. Имеется несколько курьезное высказывание: «Все молекулы вращаются вокруг длинной оси симметрии».

Указанные замечания не умаляют ценности работы и не снижают достоинства диссертационного исследования.

Таким образом, диссертационная работа Художиткова Александра Эдуардовича «Исследование молекулярной подвижности углеводов в микропористых металл-органических каркасах методом ^2H ЯМР спектроскопии» по актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует пункту 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года), а автор работы, Художитков Александр Эдуардович, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв на диссертационную работу заслушан и утвержден на объединенном научном семинаре лабораторий № 301 Металл-органических координационных полимеров и № 307 Химии полиядерных металл-органических соединений (протокол № 253 от 25 июня 2021 года).

Отзыв подготовил:
Бабайлов Сергей Павлович



доктор химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия
главный научный сотрудник лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)
630090, г. Новосибирск, ул. Академика Лаврентьева, д. 3
Телефон: +7 (383) 330-94-90. Факс: +7 (383) 330-94-89.
E-mail: niic@niic.nsc.ru.

Подпись Бабайлова С.П. заверяю
И.о. ученого секретаря ИНХ СО РАН, к.х.н.

12.07.2021



 Е.Ю. Филатов