ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Художиткова Александра Эдуардовича «Исследование молекулярной подвижности углеводородов в микропористых металл-органических каркасах методом ^{2}H 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

Работа А.Э. Художиткова посвящена, по сути, решению обратной спектральной задачи – восстановлению деталей строения и динамики изучаемой молекулярной системы при помощи анализа спектральных данных ЯМР. Объектом исследования выступили достаточно сложные гетерогенные системы – металл-органические каркасы (MOF), в порах которых небольшие гостевые молекулы участвуют в различных вращательных и трансляционных движениях. Интерес к таким системам понятен – использование MOF-ов в качестве разделительных мембран, молекулярных сит, мезопористых сорбентов и т.п. является активно развивающимся перспективным направлением исследований, как прикладных, так и фундаментальных. Важно отметить, что и строение самого каркаса и моделируемая динамика гостевых молекул являются сложными, многопараметрическими. В этом случае для убедительной интерпретации спектральных данных критически важным становится выбор параметра, который по возможности однозначно связан с предполагаемыми механическими молекулярными движениями. В работе Художиткова в качестве таких параметров были выбраны, прежде всего, коэффициент диффузии гостевых молекул, время спин-спиновой релаксации и константа квадрупольного взаимодействия в спектрах ^{2}H ЯМР дейтерированных гостевых молекул, а также – и это мне представляется одним из главным достоинств работы – вся форма сигнала в спектрах ^{2}H ЯМР. Эта форма определяется квадрупольным взаимодействием, которое модулируется вращательными движениями, и предсказуемо меняется при вращении молекулы вокруг связи CD, перпендикулярно этой связи или при изотропном вращении.

При знакомстве с работой возникли три замечания и два предложения. Замечания:

1. В автореферате положения, выносимые на защиту, сформулированы без какой-либо конкретики. Просто «механизм подвижности» или просто «способ упаковки молекул». А что за механизм и что за способ упаковки – не сказано, т.е. нет собственно положения, с которым можно было бы согласиться или спорить. Было бы лучше, если бы защищаемые положения были высказаны в виде положительных верифицируемых утверждений. Некоторые «результаты и выводы» тоже вызывают вопросы. Например, «MIL-53 сильнее взаимодействует с орто-ксилолом, чем с пара-ксилолом. Этот результат объясняет природу селективности разделения...» На мой взгляд, никакого объяснения природы не представлено, просто установлен факт селективности, а типы и особенности межмолекулярных взаимодействий между ксилолами и каркасом по сути в работе не рассматривались.
2. Гипотеза о том, что пропен испытывает более высокий барьер для вращения, чем пропан, из-за более сильного взаимодействия с имидазольными фрагментами каркаса ZIF-8, казалось бы, должна подтверждаться на паре бутан/бутен, но для них подвижности почти одинаковые. Как это можно объяснить?

3. В работе утверждается, что кинетический диаметр бензола, толуола и пара-ксилола совпадают, но активационные барьеры для движения в ZIF-8 отличаются. Не является ли это аргументом в пользу того, что изначальное и достаточно спорное утверждение об обязательном равенстве кинетических диаметров в данном случае просто не выполняется?

Предложения:

1. Интересный результат о существовании двух динамических «доменов» для гостевых молекул в ZIF-8 было бы интересно поизучать с помощью метода DDCOSY (см., например, *Magn. Reson. Imaging* **2007**, *25*, 497), в котором строится двумерный спектр с двумя диффузионными осями, а «кросс пики» дают информацию о наличии обмена между состояниями с разными коэффициентами диффузии.
2. Было бы интересно продолжить серию бутан – изобутан, добавив еще неопентан. Максимальный диаметр молекулы при этом не изменится, но эффективный размер и «сферичность» – изменятся. Может быть, это как-то поможет разобраться с обнаруженной в работе аномальной зависимостью барьера и скорости диффузии от длины цепи алкана.

Высказанные замечания не затрагивают достоверности основных результатов работы, защищаемой автором, и не снижают ценности и высокого качества проведенного исследования. Диссертация производит впечатление законченного исследования, основанного на тщательно выполненной экспериментальной работе. Использованные в работе методы и подходы могут применяться и для других систем типа гость-хозяин и обладают как практической, так и дидактической ценностью. Публикация результатов в четырех статьях в высокорейтинговых журналах служит дополнительным подтверждением востребованности полученных данных. Таким образом, диссертационная работа Александра Эдуардовича Художиткова *‹‹Исследование молекулярной подвижности углеводородов в микропористых металл-органических каркасах методом ^2H ЯМР спектроскопии››* полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пункте 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г, а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук.

Толстой Петр Михайлович
Кандидат физико-математических наук
(специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния),
профессор кафедры физической химии Института химии
Санкт-Петербургского государственного университета
198504, г. Санкт-Петербург, Университетский пр. 26
Тел. +7 (812) 363-67-22, email: peter.tolstoy@spbu.ru

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

15 июля 2021

заверяю
И.О. начальника отдела кадров №3
И.И. Константинова

ДОКУМЕНТ ПОДГОТОВЛЕН ПО ЛИЧНОЙ ИНИЦИАТИВЕ

Текст документа размещен в открытом доступе на сайте СПбГУ по адресу spbu.ru/science/expert.html