


## «УТВЕРЖДАЮ»

Директор ~~Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук~~  
академик РАН  В.И. Сергиенко

30 ноября 2017 г. 

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Галлямова Марселя Рустамовича** «*Исследование молекулярной подвижности в металл-органических каркасах методом ЯМР*», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Диссертационная работа М.Р. Галлямова посвящена изучению молекулярной подвижности в металл-органических каркасах посредством твердотельной ЯМР спектроскопии. В задачи исследования входило:

- исследование реориентаций этиленовых фрагментов;
- исследование молекулярной и протонной подвижности (проводимости) в ансамбле гостевых молекул расположенных в полостях каркасов;
- определение параметров межмолекулярного обмена между каркасной и гостевой подсистемами;
- на основе анализа спектров ЯМР установить виды ионной подвижности молекул-энантиомеров в полостях гомохиральных каркасов.

Интерес к металл-органическим соединениям с гибким каркасом (МОК), находящим применение в качестве сорбентов, аккумуляторов водорода, нелинейно-оптических материалов, вызван возможностью создания на их основе новых функциональных материалов, обладающих высокими электрофизическими, каталитическими, сорбционными, селективными характеристиками и свойствами. Эти соединения представляют собой координационные полимеры, в которых атомы или полиядерные кластеры металлов, свя-

занные мостиковыми органическими лигандами – линкерами, образуют регулярные пористые структуры с размерами пор от 1 до 10 нм. Физико-химические свойства МОК как сорбентов существенно зависят от диффузионной и реориентационной подвижности гостевых молекул и молекулярных мостиковых лигандов, в частности лигандов-роторов, определяющей процессы сорбции-десорбции, а также, если гостевые молекулы полярные, сегнето-электрические свойства соединения. Гомохиральные МОК являются новыми перспективными материалами для решения задач по разделению оптических изомеров или для гетерогенного энантиоселективного катализа. Следует отметить, что МОК, содержащие определенным образом движущиеся и реориентирующиеся молекулы, рассматриваются как прообраз т.н. молекулярных машин, а за серию работ по дизайну и синтезу таких соединений в 2016 г. была присуждена Нобелевская премия по химии. При этом имеющиеся в литературе данные по исследованию реориентационной подвижности линкеров в МОК и обменных процессов между гостевыми молекулами и каркасом носят отрывочный характер, а работы по исследованию различий динамических свойств хиральных гостевых молекул в составе энантиомеров практически отсутствуют. Метод ЯМР твердого тела, позволяющий получать важную информацию о строении соединения, структурных перестройках при фазовых переходах, наличии обменных процессов, как в отдельных подрешетках соединения, так и между различными подсистемами, характере ионных и молекулярных движений и энергии их активации, используется ограниченно. Неполнота сведений о характере реориентационных динамических процессов в МОК, о связи этих процессов с хиральными свойствами молекул определяют *актуальность* данной работы.

Диссертация состоит из 3-х глав, содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты исследований и их обсуждение, заключение, выводы и список литературы, который насчитывает 116 ссылок. Диссертация включает 69 рисунков и 5 таблиц, содержит 106 страниц.



*Во введении* отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи, научная новизна и практическая значимость проведенного исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту, список публикаций и конференций, на которых прошла апробация работы.

*Первая глава* представляет собой обзор литературных данных, в котором рассмотрены некоторые направления исследования металл-органических каркасов, имеющих отношение к полученным в экспериментальной части результатам. Приведены примеры установления строения МОК, видов подвижности как гостевых молекул, так и строительных блоков самого каркаса. Отдельно рассмотрен характер подвижности ротаксановых колец в составе линкером МОК. Кроме того, значительное внимание уделено перспективной тематике ионной (прежде всего протонной) проводимости по системе гостевых молекул и/или ионов в полостях каркаса. Рассмотрены вопросы пост-синтетической модификации МОК, хиральных свойств каркасов.

*Во второй главе* описаны применявшиеся в работе способы регистрации спектров ЯМР широких линий и полученных при использовании методики вращения образца под магическим углом (MAS ЯМР). В этой главе рассмотрены также способы подготовки образцов для ЯМР исследований.

В *третьей главе* представлены результаты исследований молекулярной и протонной подвижности в ряде МОК при помощи ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ , ЯМР MAS  $^{13}\text{C}$ . Для исследования методом ЯМР  $^2\text{H}$  были специально синтезированы дейтерированные соединения. На основании анализа данных ЯМР было показано, что для гостевых молекул воды и трифторсульфоновой кислоты  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  в полостях МОК  $\text{Cr}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}(\text{bdc})_3$  (MIL-101) реализуется комбинированный механизм переноса протона: в пределах кластера, образованного полостью каркаса действует эстафетный механизм (по Гротгусу), а между соседними кластерами протон диффундирует в составе протоногенной молекулы. Следует отметить, что анализ спектров ЯМР соединений, содержащих парамагнитные ионы более сложен, чем интерпретация спектров диамагнитных веществ. Для характеристики движений протонов в рассматриваемом

соединении оказалось необходимым разработать физическую модель, описывающую спектры ЯМР при наличии диффузии и проверить эту модель на более простом случае МОК, содержащего только молекулы воды.

При исследовании молекулярных движений в оптически-чистом МОК  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})]\cdot\text{DMF}$  было установлено, что имеет место интенсивный обмен между координированными и гостевыми молекулами диметилформамида ( $\nu_c > 10^4$  Гц при 250 К). Это потребовало разработки подхода к выделению сигналов подвижных гостевых молекул на фоне сигналов от подвижных молекул каркаса и при наличии обмена каркас-гость. Указанная задача была решена с использованием ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ , ЯМР MAS  $^{13}\text{C}$  и анализа разностных спектров ЯМР. Разработанный подход был применен к исследованию молекулярных движений энантиомеров 1-фенилэтанола в том же каркасе и позволил выявить различие активационных барьеров этих движений.

Для анализа молекулярных движений в МОК  $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$  была аналитически решена задача о спектре четырехспиновой системы протонов. Как известно, задача не имеет решения в общем случае, однако, рассмотренный частный случай прямоугольной конфигурации ядер имеет множество практических приложений. В данном случае было установлено, что во всём исследованном интервале температур (80-290 К) линкеры dabco участвуют в реориентационном движении вокруг оси третьего порядка.

По данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  для МОК  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NO}_3)]_n$  было установлено его полимерное строение.

К наиболее важным результатам работы, определяющим ее *научную новизну и практическую значимость*, следует отнести:

- установленные закономерности молекулярной и протонной подвижности в МОК, разработанные аналитические решения для прямоугольной четырехспиновой системы ( $I=1/2$ ), реориентирующейся вокруг оси третьего порядка. Результаты могут использоваться для интерпретации данных, полученных для аналогичных соединений;



- различие активационных барьеров молекулярной диффузии гостевых молекул энантиомеров 1-фенилэтанола в гомохиральном МОК  $Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)$ . Полученный результат может быть использован для энантиоселективного катализа, сорбции и разделения хиральных изомеров;

- наличие быстрого обмена между гостевыми и координированными молекулами dmf в МОК  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot DMF$ . Явление может быть использовано при постсинтетической модификации металл-органических каркасов.

Результаты представленной работы могут быть использованы в качестве справочного материала при исследовании физико-химических свойств металл-органических каркасов; в практической деятельности научно-исследовательских учреждений, занимающихся синтезом и исследованием протонных проводников, изучением молекулярной подвижности в различных каркасных соединениях: ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ФГБУН Институт химии ДВО РАН и др.

*Достоверность* полученных результатов определяется большим объемом полученных и проанализированных экспериментальных данных, их воспроизводимостью, регистрацией спектров ЯМР в различных магнитных полях, сопоставлением данных, полученных для различных изотопов водорода.

В качестве *замечаний и вопросов* по работе можно отметить следующее:

1. В работе широко применяется моделирование формы спектров ЯМР  $^1H$ ,  $^2H$  – при помощи суммы компонент гауссовой, лоренцевой, пейковской формы. Для расчета формы спектров в случаях двухспиновой системы, взаимодействующей с парамагнитными центрами, и прямоугольной четырехспиновой системы выведены соответствующие формулы. К сожалению, в диссертации не описаны технические детали проведенных расчетов – как осуще-

ствлялась подгонка параметров, определение интенсивностей компонент, какое программное обеспечение при этом использовалось, не приведены величины полученных ошибок.

2. Приближение (речь идет об интерполяции, а не экстраполяции, как сказано в тексте на стр. 63) зависимости ширины линии ЯМР от температуры в высокотемпературной области экспонентой и определение энергии активации диффузионных движений из этой зависимости не является широко используемым. Можно догадаться, что применяемый подход основан на упрощении выражения для  $T_2$  в случае  $\omega\tau \ll 1$ . В диссертации он применяется на стр. 63 и, вероятно, на стр. 60, 61, 68. Следовало бы привести обоснование этого подхода в экспериментальной части (ссылку на соответствующую работу) и условия его применимости в указанных случаях.

3. Аналогично недостаточно полно обосновано появление в тексте выражения для формы спектра на с. 59. В частности, не расшифрован символ  $J_i$ .

4. В свете обнаруженной высокой скорости обмена между гостевыми и координированными молекулами  $dmf$  в соединении  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot DMF$  ( $\nu_c > 10^4$  Гц при 250 К), можно ли по-прежнему говорить о том, что эти молекулы входят в состав каркаса?

5. Резкое изменение хода температурной зависимости полуширины линии ЯМР  $^1H$  для образца МОК  $[Zn_2(S-lac)(bdc)(dmf)] \cdot DMF$  выше 230 К не объяснено. Оно может свидетельствовать о наличии фазового перехода.

6. Приведенные на Рис. 57 температурные зависимости полуширины спектров не соответствуют упоминанию его в тексте на с. 70 и 71: «Эти линии сильно отличаются по величине квадрупольного расщепления (Рис. 57)», «как видно из рис. 57, модель спектра с данными упрощениями позволяет получить удовлетворительное соответствие экспериментальным данным».

7. Судя по словам «восстановленные спектры» на подписи к рис. 55 можно понять, что на нём изображены разностные спектры, но в тексте со ссылкой на рисунок (стр. 67) этого не сказано.



8. На рис.6 (стр.19) не показаны температуры, при которых записаны спектры ЯМР.

9. На рис.8 приведена неправильная шкала по оси у (стр.23).

10. На рис.12 приведена диаграмма Найквиста, но не величины ионной проводимости (стр.25, 26).

11. На стр.84 (в автореферате на стр. 18) приведена формула Уо-Федина  $U_a = 150 T_c$ . На самом деле в авторском варианте эта формула выглядит так:  $U_a = 154.7 T_c$  (Дж/моль).

12. Ни в тексте (стр. 31), ни в таблице 4 не указано, при какой температуре сравниваются значения протонной проводимости в соединениях .

13. Как в тексте, так и в подписях к таблице 1 и рисункам (стр.18, 21, 50, 51) имеется ряд опечаток. Так, например, подпись к рис.21 в диссертации содержит три опечатки (стр.34).

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы Галлямова М.Р. изложены в 6 статьях в высокорейтинговых рецензируемых зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК и доложены на 10 российских и международных конференциях и симпозиумах.

**Соответствие работы научной специальности.** Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия» (п.1. «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ»; п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов»).

**Автореферат.** Основное содержание и выводы диссертации полностью отражены в автореферате.

**Заключение.** Указанные недостатки не влияют на высокую оценку работы Галлямова М.Р., которая в целом представляет собой законченное научное исследование, посвященное изучению молекулярной подвижности в

металл-органических каркасах методом спектроскопии ЯМР в твердом теле. Основные результаты диссертации обобщены в 5 выводах и являются научно обоснованными, подтвержденными полученными экспериментальными данными. Стиль изложения четкий и ясный. Как обзор литературы, так и экспериментальный материал хорошо иллюстрированы с использованием компьютерной графики. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК.

Диссертационная работа Галлямова Марселя Рустамовича полностью удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам автор Галлямов М.Р. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден на семинаре лаборатории химической радиоспектроскопии Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (протокол № 3 от 30.11.2017).

Зав. лаборатории химической  
радиоспектроскопии ИХ ДВО РАН  
д.х.н. Кавун Валерий Яковлевич  
e-mail: [kavun@ich.dvo.ru](mailto:kavun@ich.dvo.ru), тел: (423) 231-24-10  
к.х.н., с.н.с. лаборатории химической  
радиоспектроскопии ИХ ДВО РАН  
Слободюк Арсений Борисович  
e-mail: [ampy@ich.dvo.ru](mailto:ampy@ich.dvo.ru)

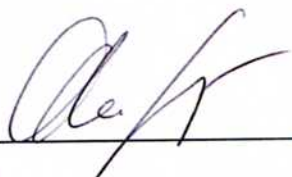


---



---

Подписи В.Я. Кавуна и А.Б. Слободюка заверяю.  
Ученый секретарь ИХ ДВО РАН  
к.х.н. Д.В. Маринин  
e-mail: тел. (423) 332-53-44.



---

Почтовый адрес: 690022, г. Владивосток,  
пр. 100 лет Владивостоку 159. ИХ ДВО РАН

30.11.2017.