

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу **ГАЛЛЯМОВА МАРСЕЛЯ РУСТАМОВИЧА** «Исследование молекулярной подвижности в металл-органических каркасах методом ЯМР», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности физическая химия - 02.00.04.

Работа посвящена исследованию молекулярной и ионной подвижности молекул гостей и линкеров в металл-органических каркасных соединениях (МОК) методом ЯМР.

МОК (в английской транскрипции MOFs-metal organic frameworks) представляют собой пористые материалы каркас которых сформирован из металлических катионов, связанных между собой органическими лигандами (линкерами). Возможность варьирования природы металла, линкеров, типов упаковки, модификации различными функциональными группами делают этот класс соединений привлекательным для различного типа приложений в катализе, в медицине, в электрохимии, в адсорбции (для хранения водорода, метана) и т.д. За последнее десятилетие было синтезировано и исследовано более 20 000 различных МОК, при этом число исследований в этой области только возрастает, детальное исследование физико-химических свойств открывают перспективы в создании новых материалов с заданными свойствами. В связи с этим представленная работа по исследованию свойств МОК очень актуальна.

Исследования МОК методом ЯМР занимают особое место среди всех физико-химических методов, что обусловлено уникальными возможностями ЯМР спектроскопии, позволяющими получать на молекулярном уровне не только структурную информацию, но и исследовать динамические процессы.

В данной работе автор использовал метод ЯМР для решения важных, но еще малоизученных вопросов молекулярного и протонного переноса по ансамблю гостевых молекул в полостях МОК; молекулярного обмена между каркасной и гостевой подсистемами МОК, и подвижности молекул энантиомеров в полостях гомохиральных каркасов.

Диссертация изложена на 106 стр., состоит из 3 глав, содержит введение, заключение, выводы и список литературы, который насчитывает 116 ссылок. Первая глава состоит из 6 частей, вторая и третья главы из 5 частей. Диссертация содержит 69 рисунков и 5 таблиц.

Во введении показана актуальность исследования, обсуждена степень разработанности темы, поставлены цели и задачи данной работы, научная новизна работы, методология исследования и возможные практические аспекты.

Литературный обзор составляет значительную часть диссертации и охватывает более 100 литературных источников. Несмотря на то, что по исследованию МОК опубликованы десятки обзоров и несколько солидных монографий, автор диссертации смог написать свой оригинальный обзор, соответствующий поставленным задачам, охватив такие вопросы как: трансляционная и ориентационная диффузионная подвижность гостевых молекул в МОК; ионная проводимость в МОК (водные протон-проводящие МОК, ангидридные протон-проводящие МОК, апротонная проводимость в МОК); пост-синтетическая модификация и обменные процессы в системе «каркас-гость»; гомохиральные каркасы и проблема распознавания гостевых энантиомерных молекул; реориентационная подвижность фрагментов МОК; динамика ротаксановых колец. Из литературного обзора следует, что физико-химические свойства МОК существенно зависят от диффузионной и реориентационной подвижности гостевых молекул и молекулярных мостиковых лигандов, которые определяют процессы сорбции-десорбции, проводимости, а в случае, если гостевые молекулы полярны, то и сегнетоэлектрические свойства соединений. Обзор хорошо проиллюстрирован 46 рисунками. Однако по обзору есть замечание оформительского характера. В соответствии с современными требованиями в обзорах и монографиях при копировании рисунков необходимо указывать ссылку на источник копирования и разрешение на копирование. В диссертациях у нас не принято получать разрешение, но ссылку обязательно нужно приводить, даже, если рисунок несколько дополнен или изменен, то необходимо указывать, что рисунок адаптирован из такого-то источника. Это важный момент на будущее, поскольку корректность оформления работы отражает ее уровень.

В экспериментальной части описана методология исследования. В качестве метода исследования была использована ЯМР спектроскопия как непрерывного (0,54Т), так и импульсного типа (11,7Т, Bruker Avance-500) на ядрах ^1H , ^2H , ^{13}C . Экспериментальная часть написана очень коротко, в конспективной форме, отсутствуют детали эксперимента, такие как подбор параметров для импульсных программ, методы анализа спектров, расчеты спектров дейтерия, условия синтеза и т.д. Не обсуждены детали записи спектров дейтерия, в спектрах которых ширина линии может достигать 300 кГц и более, для записи таких спектров желательно иметь спектрометры ЯМР с твердотельной комплектацией, с короткими высокомоощными импульсами, с быстрым АЦП и большой разверткой.

Импульсный ЯМР прибор, указанный в данной работе, имеет ряд ограничений для записи спектров твердых тел квадрупольных ядер. Хотелось бы знать, как эти вопросы были решены диссертантом. Так же ничего не сказано о настройке угла в спектрах MAS, приведенная величина угла в 54° вызывает недоумение, т.к. при такой точности настройки угла линии в спектрах ^{13}C будут очень широкими. Ширина линии в 4 Гц в спектрах ^{13}C в поле 9 Т может быть достигнута при установке магического угла $54,736^\circ$ с точностью $\pm 0.004^\circ$, (S.Antonijevic and G.Bodenhausen, High-Resolution NMR Spectroscopy in Solids by Truly Magic-Angle Spinning, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 2935).

Результаты исследования описаны в 3-ей главе и разделены на 5 частей.

В первой части главы на **примере гостевых молекул воды и сильной кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ в полостях металл органических каркасов типа MIL-101** предложен подход к анализу спектров ^1H в подобных системах. В результате анализа спектров ^1H , полученных в магните постоянного типа, был установлен сложный механизм протонной проводимости, обусловленный **перемещением протонов внутри кластеров гостевых молекул воды по механизму Гроттгуса**, тогда как **перемещение протонов между кластерами осуществляется диффузионной подвижностью молекул воды**, перепрыгивающих из кластера в кластер. Данные о подобном сложном механизме ионной проводимости необходимы для поиска и разработки новых типов протонных проводников.

Во второй части методами ^{13}C MAS, ^1H и ^2H ЯМР исследованы **обменные процессы «гость-каркас» в гомохиральном МОК на примере $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(S\text{-lac})(\text{dmf})]\cdot\text{DMF}$** , где *S-lac* *S* изомер лактат иона. Спектры ^{13}C MAS ЯМР оказываются не очень информативными, практически нет различий ни в области карбонильных, ни в области метильных протонов. Несколько информативнее оказываются спектры ^1H полученные для образцов с дейтерированной гостевой молекулой ДМФ-D7 и обычной ДМФ-H7, соотношение интегральной интенсивности этих спектров указывает на полное замещение ДМФ-H7 (и гостевого и каркасного) на ДМФ-D7, что позволяет выделить ^1H спектр от каркасного остова (линкеры bdc и *S-lac*). Анализ температурной зависимости указывает на быстрый обмен между гостевыми и терминальными молекулами ДМФ. Еще более убедительное доказательство наличия быстрого обмена следует из анализа ^2H ЯМР спектров. Полученные данные о **быстром обмене терминальных лигандов и гостевых молекул будут** полезны для проведения пост-синтетической модификации металл-органических каркасов. К сожалению, при оформлении этой части работы произошла

путаница с номерами рисунков: рисунок 55 не соответствует тексту работы, перепутаны по тексту ссылки на рисунки 57 и 58.

Результатом исследования методами ^{13}C MAS, ^1H ЯМР подвижности **энантимеров гостевой молекулы фенилэтанола-1 в том же каркасе было обнаружение подвижности энантимеров в гомохиральном каркасе.** Данные о поведении энантимеров в гомохиральных каркасах очень важны для энантоселективного катализа, сорбции и разделения хиральных изомеров. Работа требует дальнейшего продолжения с новыми вариантами как гостевых молекул, так и гомохиральных каркасов.

Молекула триэтилдиамина (dabco) имеет реориентационную подвижность в различных кристаллах, что определяется методами ^1H ^{14}N ЯМР. В данной работе **реориентационная подвижность линкеров dabco в каркасе МОК $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$** была исследована с применением нового подхода, основанного на рассмотрении **протонной четырех-спиновой системы этиленового мостика в молекуле dabco, вращающейся вдоль оси N-N.** Из расчетов следует, что спектр ^1H ЯМР будет состоять из шести линий или трех пейковских дублетов. Оказалось, что форма экспериментального спектра хорошо описывается в рамках рассмотренного приближения. Данный подход в ЯМР ^1H широких линий может быть применен в аналогичных случаях для исследования реориентационной подвижности молекул.

Установлено полимерное строение $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NO}_3)]_n$ с использованием только MAS ЯМР ^{13}C представляет собой хороший пример использования твердотельной ЯМР-спектроскопии к изучению вещества.

В работе имеются опечатки:

В диссертации присутствует две таблицы 4 и отсутствует таблица 5. Стр.9 «в металл-органический полимере»; стр.10 «в металл-органических каркасов»; стр.16 «подробено», «располагаются»; стр.18, подпись к рис.5 «для полностью дейтерированный *n*-ксилол(ф) и *m*-ксилол(б)»; и т.д.. Полный список опечаток передан автору диссертации.

Приведенные в отзыве замечания никоим образом не влияют на высокую оценку работы. Работа очень хорошо представлена, это 6 статей в высокорейтинговых журналах, общее количество публикаций автора на данный момент по Webofscience составляет 16 публикаций в ведущих высокорейтинговых журналах, индекс Хирша равен 4, средняя цитируемость каждой статьи более 4. Работы автора активно докладывались на конференциях, только по теме диссертации это 10 тезисов. Такие показатели

присутствуют не в каждой докторской диссертации. Квалификационный уровень М.Р. Галлямова не вызывает сомнения.

Диссертация является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. В работе приведены результаты, которые можно квалифицировать, как актуальные, новые, представляющие практический интерес, полностью достоверные и апробированные.

Работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Как по объему, так и по содержанию диссертационная работа отвечает всем требованиям п. 9 «Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней и ученых званий», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 и требованиям ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, ГАЛЛЯМОВ МАРСЕЛЬ РУСТАМОВИЧ, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Руководитель группы ЯМР спектроскопии в твердом теле
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук
д.х.н., в.н.с.

О.Б. Лапина

Подпись д.х.н. О.Б. Лапиной
заверяю
Ученый секретарь ИК СО РАН,
Проф., д.х.н.

Д.В.Козлов

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук (ИК СО РАН)
630090, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева 5
Телефон: 8 (383) 3269 505
e-mail: olga@catalysis.ru

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

1 декабря 2017