

ОТЗЫВ

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 02.00.04 - физическая химия

Диссертационная работа Галлямова М.Р. посвящена **актуальной проблеме** – поиску закономерностей формирования ион-проводящих и сорбционно-селективных свойств в перспективной группе сорбентов – металл-органических каркасных соединениях (МОК), функциональные свойства которых в значительной степени определяются диффузионной и реориентационной подвижностью гостевых молекул и молекулярных мостиковых лигандов. В соответствии с поставленной целью автором вполне обоснованно в качестве метода исследования выбран ЯМР, позволяющий извлекать микроскопическую информацию о локальном окружении магнитных ядер, как в статическом состоянии, так и при возникновении реориентационного движения или трансляционной подвижности различных молекул и ионных группировок.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы.

Первая глава представляет достаточно подробный литературный обзор, отражающий основные результаты исследований подвижности гостевых молекул и структурных блоков каркаса МОК. Особый акцент автором сделан на изучении их проводимости, в частности, на сведениях о протон-проводящих характеристиках различных по строению и составу металл-органических каркасов и гостевых молекул. Приведен краткий обзор по исследованию гомохиральных каркасных соединениях и возможных перспективах их использования для разделения энантиомерных молекул. Автором справедливо отмечена недостаточность сведений по

реориентационной подвижности линкеров, особенно по обменным процессам между гостевыми молекулами и каркасом. Следует подчеркнуть, что в научной литературе кроме работ автора отсутствуют публикации о различии в подвижности хиральных изомеров гостевых молекул в полостях гомохиральных каркасов.

Вторая глава содержит краткое описание экспериментальных установок и методик регистрации спектров ЯМР исследованных соединений. Изложению и обсуждению результатов оригинального исследования посвящена третья глава, анализ которых представлен ниже.

Заслуживающим высокой оценки, и, соответственно, **новым результатом** является моделирование спектра ЯМР ^1H широких линий для протонной пары (молекулы воды), расположенной между двумя парамагнитными ионами. Разработанный подход успешно использован для описания экспериментальных спектров ЯМР металлорганических каркасных соединений типа MIL-101 ($[\text{Cr}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}(\text{bdc})_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$) и исследования подвижности протонов отдельно для каркасной и гостевой подсистем. На основании проведенного исследования автором предложена модель протонного переноса внутри пор MIL-101, когда ближний протонный обмен по эстафетному механизму Гроттгуса внутри кластеров воды сопровождается диффузионной подвижностью молекул воды между кластерами гостевых молекул в полостях каркаса.

Оригинальные результаты получены при исследовании молекулярной подвижности в металлорганическом каркасе $[\text{Zn}_2(\text{S-lac})(\text{bdc})(\text{dmf})]\cdot\text{DMF}$. На основе анализа спектров ЯМР ^{13}C , ^1H и ^2H автором установлено наличие быстрого протонного обмена между координированными и гостевыми молекулами диметилформамида в структуре исследованного МОК. Определены температурные интервалы и энергии активации молекулярного движения.

Особо следует отметить ЯМР-исследование динамики энантиомерных гостевых молекул (*R*- и *S*-изомеры 1-фенилэтанола) в полостях

гомохирального металлоорганического каркаса $Zn_2(S-lac)(bdc)(dmf)$. **Впервые показано**, что взаимодействие каркаса исследованного соединения с молекулами *S*-изомера более предпочтительно по сравнению с *R*-изомером 1-фенилэтанола. Другими словами, использование метода ЯМР позволяет не только различать гостевые энантиомеры в МОК, но фиксировать разницу в их диффузионной подвижности в порах каркаса, выступающего как хиральная среда.

В методическом плане для ЯМР спектроскопии широких линий **важное значение** имеет полученное автором аналитическое решение для прямоугольной четырехспиновой системы протонов с осью вращения третьего порядка. Предложенный подход имеет **большую практическую значимость**, поскольку может быть использован для анализа спектров ЯМР четырехспиновых систем прямоугольной конфигурации в других твердофазных материалах, содержащих магнитные ядра со спином $I=1/2$.

Практически важными следует считать и установленные автором механизмы протонной и молекулярной подвижности гостевых молекул и молекул-линкеров в структуре МОК, что может быть применимо для поиска новых протон-проводящих систем на основе каркасных соединений.

В целом работу отличает высокий уровень проведения ЯМР эксперимента, обработки и интерпретации полученных данных. Несомненным достоинством работы следует считать сопоставление параметров активационной подвижности протонов из данных ЯМР исследований с результатами по измерению протонной проводимости исследованных систем.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного научного оборудования, использованием апробированных методов измерения параметров ЯМР, тщательной обработкой полученных экспериментальных результатов, согласием с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям.

Замечания и вопросы, возникшие при анализе диссертационной работы:

1. В работе не приведено обоснование выбора конкретных объектов исследования, являлись ли выбранные системы важными с практической точки зрения или были модельными для исследования особенностей молекулярной динамики в металлоорганических каркасах.
2. В чем автору представляются преимущества МОК как протонных проводников по сравнению с известными неорганическими системами (например, кислыми солями многоосновных кислот и др.)?
3. Из текста диссертации не совсем понятен принцип подбора рассчитанных спектров ЯМР к экспериментальным линиям. Какие пакеты программ при этом использовались?
4. Чем по мнению автора обусловлено «упрощение» спектра ЯМР ^{13}C полимера на основе ацетилацетонатного координационного комплекса палладия по сравнению с мономерным соединением?
5. По тексту диссертации и автореферата замечены некоторые небрежности и опечатки: в тексте автореферата (стр.13, 14) отсутствует ссылка на Рис.11, а в тексте диссертации (стр.16,17) – на Рис.46; пропущены слова в заголовке таблицы 1, а на Рис. 46 перепутаны цветовые обозначения экспериментальных и рассчитанных спектров ЯМР.

Перечисленные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, выполненной автором на высоком научном уровне. Работа хорошо структурирована и грамотно оформлена. Приведенные в заключении выводы закономерно следуют из полученных результатов. В тексте диссертации приведены необходимые ссылки на авторов и на источники заимствованных результатов, а также на работы, написанные соискателем в соавторстве. Диссертация полностью соответствует заявленной специальности 02.00.04 - физическая химия. Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертации.

Представленный в работе материал достаточно полно отражен в публикациях автора и прошел апробацию на международных и российских конференциях.

Считаю, что диссертационная работа «Исследование молекулярной подвижности в металл-органических каркасах методом ЯМР», несомненно, является **оригинальным, законченным и практически значимым** исследованием и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а ее автор, Галлямов Марсель Рустамович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

~~Денисова Татьяна~~ Александровна,



~~ученый секретарь~~ и главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения РАН, доктор химических наук, специальность 02.00.04 –физическая химия

1 ноября 2017 г.

Почтовый адрес: 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, ИХТТ УрО РАН. Телефон: (343)3744845, E-mail: secretary@ihim.uran.ru

Подпись Денисовой Т.А. заверяю: _____

ведущий специалист по кадрам

ИХТТ УрО РАН



Левина С.В.