

КМПП-2015 Отчет 1

«Исследование структурной подвижности Си-содержащих металл-органических каркасов в зависимости от строения линкера и типа гостевых молекул, методом динамической ЯМР спектроскопии твердого тела на ядрах дейтерия»

Колоколов Даниил Игоревич

1. Введение

Мезо- и микро пористых материалы играют важную роль в с современной химической промышленности – в качестве сорбентов, молекулярных сит или основы для новым функциональных материалов самого разнообразного применения (материалы для суперконденсаторов, протонных проводников, химических сенсоров).

Металл-органические каркасы (МОК) являются новым видом микропористых материалов с регулярной структурой, синтезированные впервые чуть более 10 лет назад [1-3]. МОК любого типа состоит из двух базовых структурных элементов, а именно: неорганических центров в виде кластеров металлов и их соединяющих органических мостиков. В отличие от цеолитов их особенностями является: исключительное химическое разнообразие состава (существенно больше, чем в цеолитах)[3-4], возможность варьировать размер и архитектуру пор [5], возможность производить функционализацию органического каркаса путем ввода разнообразных заместителей, сравнительно легкий процесс синтеза [6]. В связи с этим перспективный потенциал применения МОК весьма широк [7]. В настоящее время синтез, характеристика и применение новых пористых металл-органических материалов является одним из наиболее быстро развивающихся направлений современной науки [3-4]. МОК нашли свое применение в качестве сорбентов [8], в том числе, для хранения водорода [9-11] и парниковых газов (метан и CO₂) [12-17], в качестве материалов для разделения углеводородов [18-19], катализаторов [20-24], средств для селективной доставки лекарств [25], в качестве сенсоров для вредных газов и паров (CO, CHCl₃ и др.) [26], нашли применение в электронных и оптико- электронных устройствах [27] и др. Стоит отметить, что даже при схожих значениях селективности с традиционными молекулярными ситами, например цеолитами, МОК выгодно отличаются существенно более низкой (~ 100 С) температурой регенерации сорбента.

Эти богатые возможности МОК привели к тому, что их исследование перешло из фазы простого поиска новых структур в фазу целенаправленного определения связи между структурой каркаса и необходимыми физико-химическими свойствами (такими как способность к адсорбции нужных веществ, проводимость или оптическая активность).

Поиск способов направленного создания нужных свойств МОК является крайне важным для создания новых функциональных материалов. В случае МОК наиболее ярким примером может служить проявляемая данными материалам оптическая активность (люминесценция): было показано [27], что интенсивность, а также сам спектр люминесценции МОК зависит существенным образом не только от строения каркаса, но и от наличия гостевых молекул в порах материала. Данный эффект позволяет использовать МОК для оптической детекции химических соединений. При этом, понимание молекулярного механизма данного процесса, может дать возможность направленного изменения структуры МОК для создания оптических сенсоров реагирующих селективно на определенных класс веществ и даже на отдельные химические соединения.

С одной стороны, МОК хороши тем, что это материалы с регулярной кристаллической структурой, а значит, весь набор структурных методов применим для их изучения. Однако, характер строения каркаса имеет ключевое отличие от упорядоченных материалов вроде цеолитов, а именно, наличие высокоподвижных фрагментов внутри структуры каркаса, а также гибкость (способность обратимо и существенно менять геометрию и размер пор) каркаса в целом.

Иными словами широкий класс МОК характеризуется быстрой, высокоамплитудной и развитой структурной подвижностью. Это означает, что при сопоставлении структуры каркаса с ее физико-химическими свойствами, структурную подвижность необходимо учитывать, а значит: уметь измерить, описать корректной физической моделью чтобы, в конечном счете, контролировать, наряду с другими параметрами сорбента (удельной поверхностью или объемом пор). С точки зрения адсорбции, знание структурной подвижности позволяет делать выводы о деталях молекулярного механизма адсорбции выбранных гостевых молекул, лучше понять организацию структуры каркаса.

Таким образом, молекулярные ротаторы в структуре пористого каркаса можно использовать, как сенсор физико-химических процессов происходящих в порах МОК и/или с его структурой.

Характерным примером здесь также может служить явление люминесценции в МОК: как правило, источником люминесценции является органический мостик-линкер соединяющий соседние неорганические центры. Одновременно линкер является и подвижным элементов каркаса. На примере непористых МОК [27]

было показано, что подвижность линкера отвечает за без-излучательное гашение люминесценции. Для пористого МОК можно представить простую аналогию с заполненными гостями порами и порами без гостей. В первом случае гости могут блокировать движение линкеров, а значит, оптическая активность будет заметной, во втором, из-за структурной подвижности оптическая активность будет подавлена.

Но для того, чтобы целенаправленно контролировать этот процесс, необходимо знать на молекулярном уровне, как подвижность линкеров зависит от концентрации и типа гостей, и главное от структуры самого каркаса.

Именно эта задача и определяет цель данного проекта: выявление особенностей динамического поведения структуры органического каркаса, образующего пористую систему МОК, в зависимости от типа структуры, модификаций лиганда-линкера сохраняющих общий тип структуры, а также в зависимости от присутствия различного вида гостевых молекул внутри микропор МОК (бензол, ацетон, изомеры ксилола, алканы).

В качестве предмета исследования были выбраны недавно синтезированные (еще не опубликованные) Cu-содержащих МОК с окто и гекса карбоксилатами в качестве мостиковых фрагментов. Данные МОК обладают схожей удельной поверхностью ($\sim 3300 \text{ м}^2/\text{г}$) и объемом пор ($\sim 1.5 \text{ см}^3/\text{г}$), и характеризуются высокой сорбционной емкостью к таким соединениям как CO_2 , ацетон, бензол, ксилолы. МОК отличаются только строением центральной части линкера, в то время как подвижный фрагмент и его связь с неорганическим центром одинакова. Таким образом, можно проследить, как поэтапное изменение геометрии линкера влияет на структурную подвижность.

Для решения этой задачи предполагается использовать метод ЯМР спектроскопии твердого тела на ядрах дейтерия: ^2H ЯМР спектроскопия твердого тела является методом хорошо адаптированным для исследования молекулярной подвижности в пористых средах, поскольку форма спектра определяется исключительно внутримолекулярным квадрупольным взаимодействием. Форма линии спектра чувствительна только к виду молекулярного движения и его скорости. Анализ температурной зависимости формы линии ^2H ЯМР позволяет определять не только геометрию вращательного движения, но его скорость и величину активационного барьера каждого из движений.

2. Цель проекта

Главная цель данного проекта является исследование взаимосвязи структурной динамики высокопористых металл-органических каркасов на основе меди Cu(II) , их строения и присутствия органических гостевых молекул, используя ^2H ЯМР спектроскопию твердого тела.

3. Основные задачи проекта

Исследование подвижности фенильных фрагментов каркасов МОК:

- 1) NOTT-180/185 для определения возможности направленного влияния скорости и кинетических параметров подвижности фенильного фрагмента путем небольшого изменения строения центральной части линкера.
- 2) NOTT-112 в присутствии гостевых молекул ацетона, бензола и изомеров ксилолов в различных концентрациях. Оценка влияния на структурную динамику перехода медного центра в парамагнитное состояние.
- 3) NOTT-160, как материала с азот-содержащим линкером. Изучение влияния CO_2 и метана в различных концентрациях. Оценка возможности связывания CO_2 с медным адсорбционным центром.

4. Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта

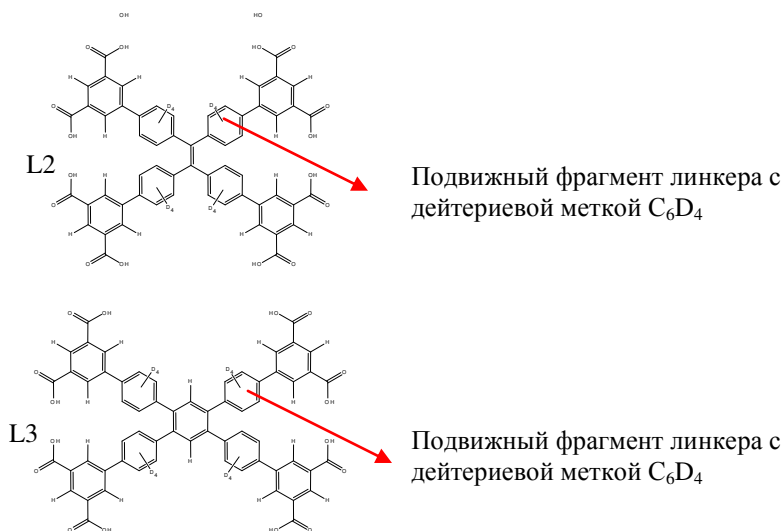


Рис 1. Строение органических линкеров МОК NOTT-180/185 (L2 и L3 соответственно).

На первом этапе основной целью было получение и изучение МОК МОК NOTT-180/185 с дейтериевой меткой в подвижных фрагментах органических линкеров каркаса. (см. Рис. 1)

МОК NOTT-180/185 были получены при помощи метода сольвотермального синтеза с органическими линкерами L2 и L3 содержащими дейтериевую метку в подвижных $-C_6D_4-$ фрагментах. Синтез дейтерированных линкеров и самих каркасов был проведен сотрудником университета Манчестера Флориан Морё (Florian Morgeau) из группы проф. Мартина Шредера (Martin Schroder), в которой данные структуры были впервые получены.

Были приготовлены ЯМР образцы дейтерированных МОК NOTT-180/185 в активированном состоянии и было проведено экспериментальное исследование температурной зависимости формы линии дейтериевого ЯМР спектра для каждого из образцов. Был проведен количественный анализ и численное моделирование экспериментальных данных для динамики фенильных фрагментов каркаса, для обоих образцов. Были разработаны и успешно апробированы физические модели механизма молекулярной переориентации фенильных фрагментов каркасов МОК и проведен анализ связи между строением линкера и наблюдаемым механизмом вращения входящих в него фенильных фрагментов.

На втором этапе проекта от группы проф. Мартина Шредера были получены дейтеро-аналоги МОК NOTT-112 и МОК NOTT-160.

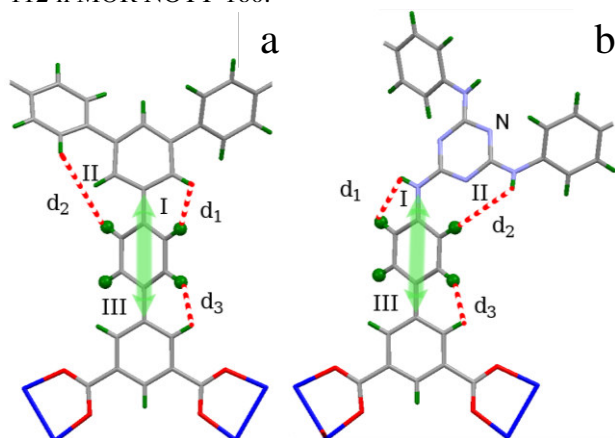


Рис. 2. Органические лиганды с подвижными фенильными кольцами составляющие каркас МОК NOTT-112 (a) и NOTT-160 (b).

Были приготовлены ЯМР образцы дейтерированных МОК NOTT-112/160 в активированном состоянии, а также с адсорбированными гостевыми молекулами. Было проведено экспериментальное исследование температурной зависимости формы линии дейтериевого ЯМР спектра для каждого из образцов. Был проведен количественный анализ и численное моделирование экспериментальных данных для динамики фенильных фрагментов каркаса, для обоих образцов. Были разработаны и успешно апробированы физические модели механизма молекулярной переориентации фенильных фрагментов каркасов МОК и проведен анализ связи между строением линкера и наблюдаемым механизмом вращения входящих в него фенильных фрагментов.

5. Полученные за первый период важнейшие научные результаты и их обсуждение

При помощи метода 2H ЯМР на ядрах дейтерия была изучена подвижность МОК NOTT-180/185. На Рис. 3 показаны экспериментальные данные вместе с результатами численных расчетов формы линии дейтериевых спектров.

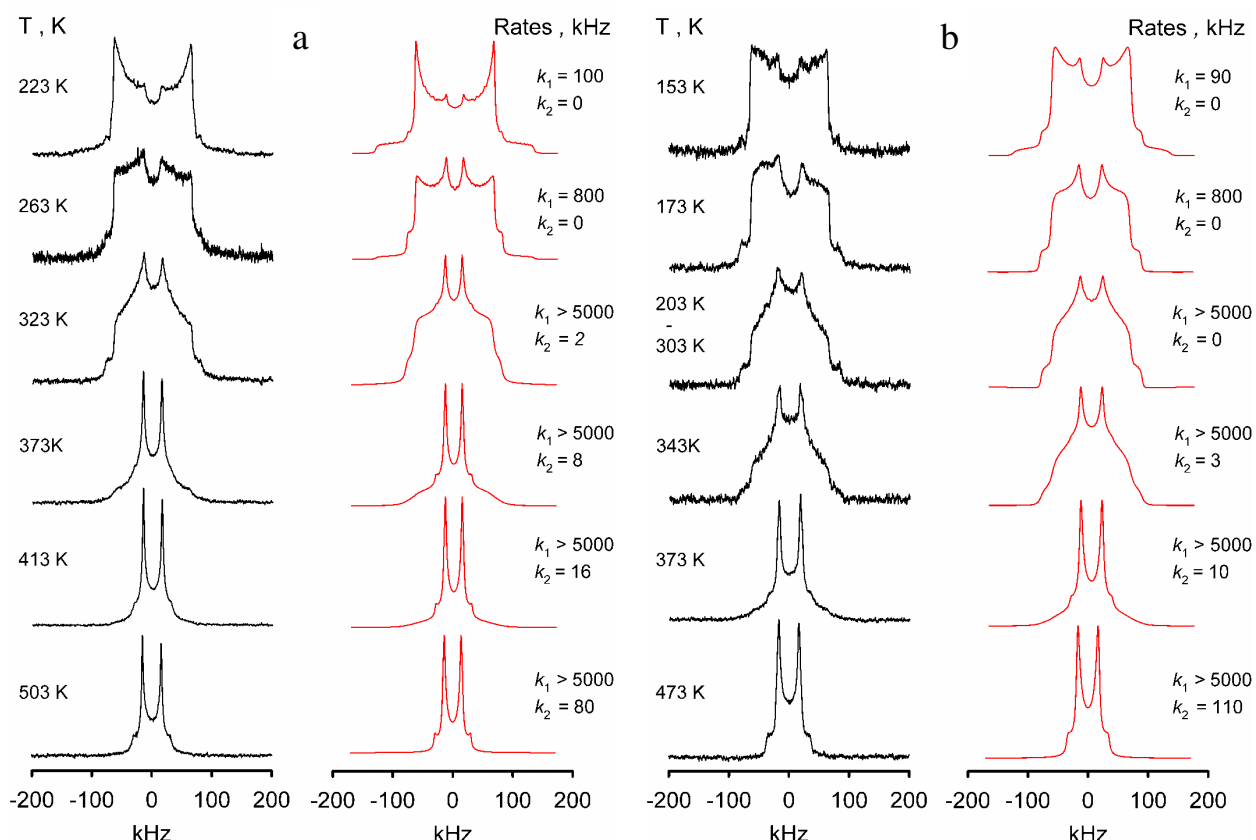


Рис. 3. Температурная зависимость формы линии ^2H NMR спектров активированных МОК NOTT-180 (а) и 185 (б): экспериментальные результаты (черная линия) и численный расчет (красная линия).

Экспериментальные результаты, приведенные на Рисунке 2 показывают, что подвижность фенильных групп для обоих материалов развивается во всем диапазоне исследуемых температур, начиная от типичной для неподвижных молекул формы линии Пейковского дублета. Эволюция формы линии отображает механизм переориентации. Качественно, механизм схож для обоих лигандов. Наблюдается 3 режимами: от низких температур (<143 К) до T_1 форма линии развивается в типичном для случая обмена по двум положениям ключе. Выше T_1 форма линии остается стабильной до температуры T_2 , выше которой начинается дальнейшее усреднение спектра, приводящее к суженному аксиальному Пейковскому дублету. Последнее указывает на то, что фенильные фрагменты начинают полностью проворачиваться вокруг оси симметрии C_2 . Несмотря на то, что одноосное вращение лигандов МОК уже наблюдалась группой проф. Китагавы, сложный механизм молекулярных вращений в МОК описанный выше ранее не наблюдался. Схематично механизм движения описан на Рисунках 3 и 4.

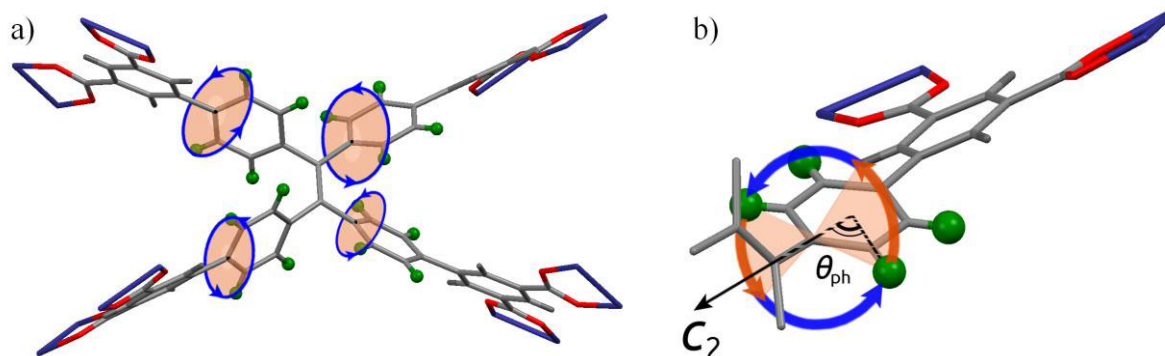


Рис. 3. а) К изучаемых МОК в каждом линкере существуют 4 подвижных фенильных фрагмента; б) Дейтерированные фрагменты вовлечены в аксиальное вращение относительно оси симметрии 2-го порядка, однако механизм вращения реализуется через 2 стадии: быстрый обмен по двум положениям в ограниченном секторе и более медленном обмене между этими секторами.

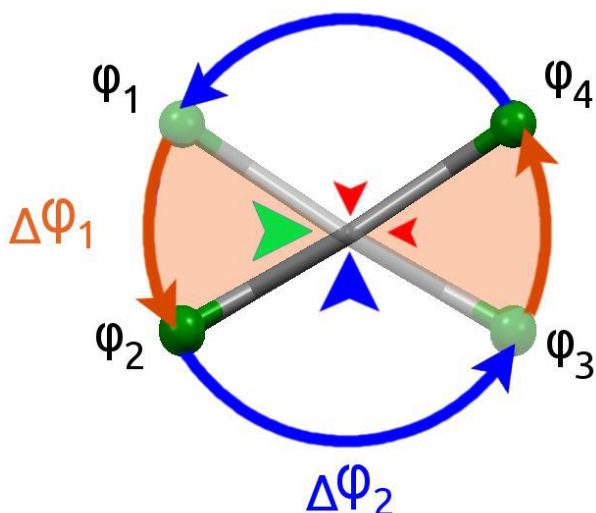


Рис. 4. Схематичная модель механизма вращения фенильных фрагментов в МОК NOTT-180/185. Вращения реализуется посредством обмена по 4-м стабильным положениям с двумя независимыми константами скоростей k_1 ($\Delta\varphi_1$) и k_2 ($\Delta\varphi_2$). Красные стрелки указывают на вращательные барьеры которые предполагаются заметно ниже и не являющиеся определяющими по отношению к барьерам отмеченным зеленой и синей стрелками.

Данная модель подвижности позволяет полностью воспроизвести наблюдаемые ЯМР спектры, а значит корректно отражает динамические процессы происходящие в МОК. Важно отметить, что сравнение между двумя материалами позволяет однозначно соотнести физическую природу двух основных наблюдаемых барьеров 1 и 2. (зеленый и синий)

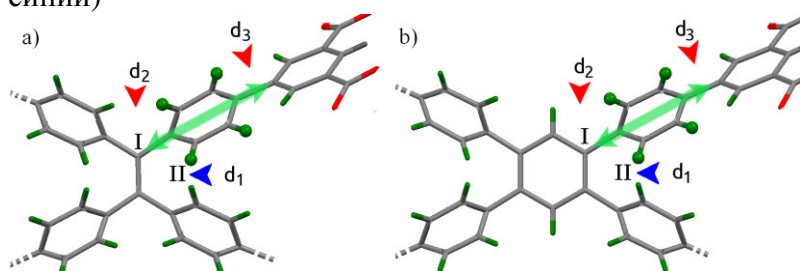


Рис. 6. Схема взаимодействий, которые могут влиять на вращательную подвижность фенильных фрагментов в NOTT-180 (a) и NOTT-185 (b). d_1 это кратчайшее расстояние доступное для Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между атомами водорода входящими в соседние фенильные фрагменты. Это расстояние практически не изменяется при переходе от одного материала к другому, а значит и кинетические параметры движения тоже должны быть схожими.

Поскольку Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия для обоих материалов не должны существенно отличаться, то только силы электронной природы (отмеченные зеленой стрелкой на Рис. 5) могут давать различный вклад в потенциальный барьер, поскольку зависят от характера распределения электронной плотности к центральной части линкера, различной для двух каркасов.

Сравнение температурной зависимости наблюдаемых констант скоростей (Рис. 6) обоих движений позволяет сделать однозначный вывод, что процесс регулируемый k_1 ($\Delta\varphi_1$) определяется именно силами электронной природы, в то время как процесс k_2 ($\Delta\varphi_2$) определяется стерическими барьерами обусловленные силами Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия между соседними фенильными фрагментами. При этом для k_1 параметры в NOTT-180 $E_1 = 26$ кДж моль⁻¹ и $k_{10} = 1.6 \times 10^{11}$ Гц, для NOTT-185 $E_1 = 20$ кДж моль⁻¹ и $k_{10} = 9 \times 10^{11}$ Гц. Для k_2 в NOTT-180 $E_2 = 28$ кДж моль⁻¹ и $k_{20} = 3 \times 10^7$ Гц, а для NOTT-185 $E_2 = 34$ кДж моль⁻¹ и $k_{20} = 4.6 \times 10^8$ Гц.

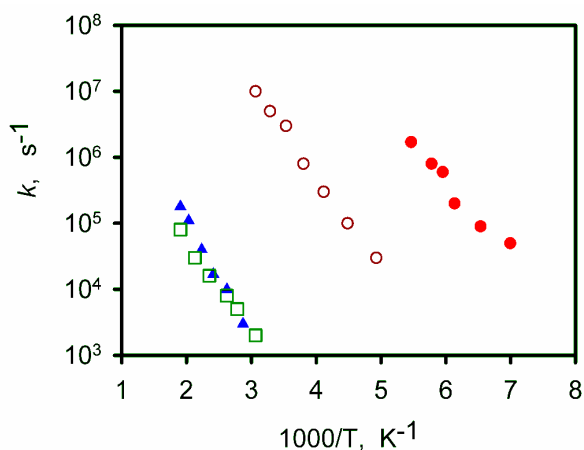


Рис. 7. Аррениусовский график констант скоростей вращения k : (○) k_1 и (□) k_2 для NOTT-180; (●) k_1 и (▲) k_2 для NOTT-185.

Данное исследование показывает, таким образом, принципиальную возможность контроля за структурной подвижностью металл-органических каркасов через дизайн строения линкера каркаса.

6. Полученные за второй и третий периоды важнейшие научные результаты и их обсуждение

Как оказалось, в МОК NOTT-112, фенильные фрагменты характеризуются иной динамикой по сравнению с предыдущим образом – линкер вовлечен в существенно более быстрое движение относительно оси C_2 по механизму прыжкового обмена по 4м положениям (см. Рис 8,9)

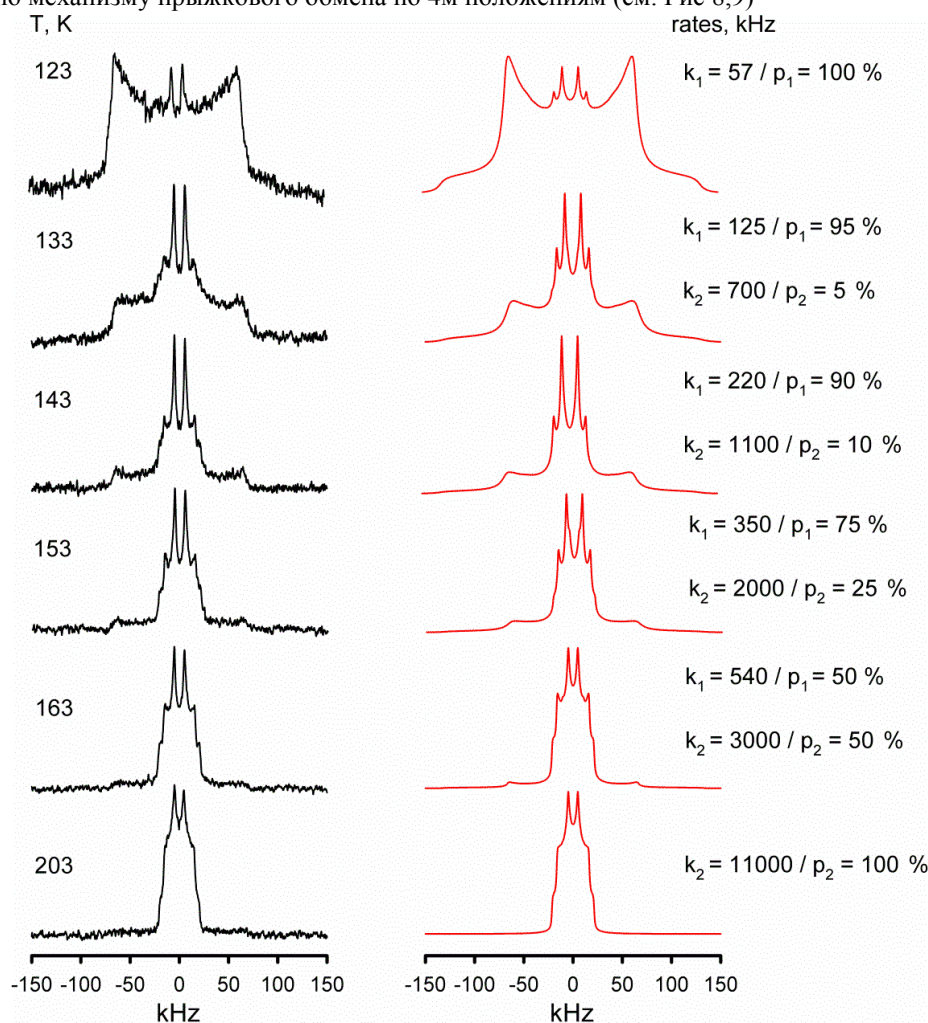


Рис. 8. Температурная зависимость формы линии 2H ЯМР спектров фенильных фрагментов активированного (без гостевых молекул) МОК NOTT-112 (эксперимент - слева, моделирование - справа).

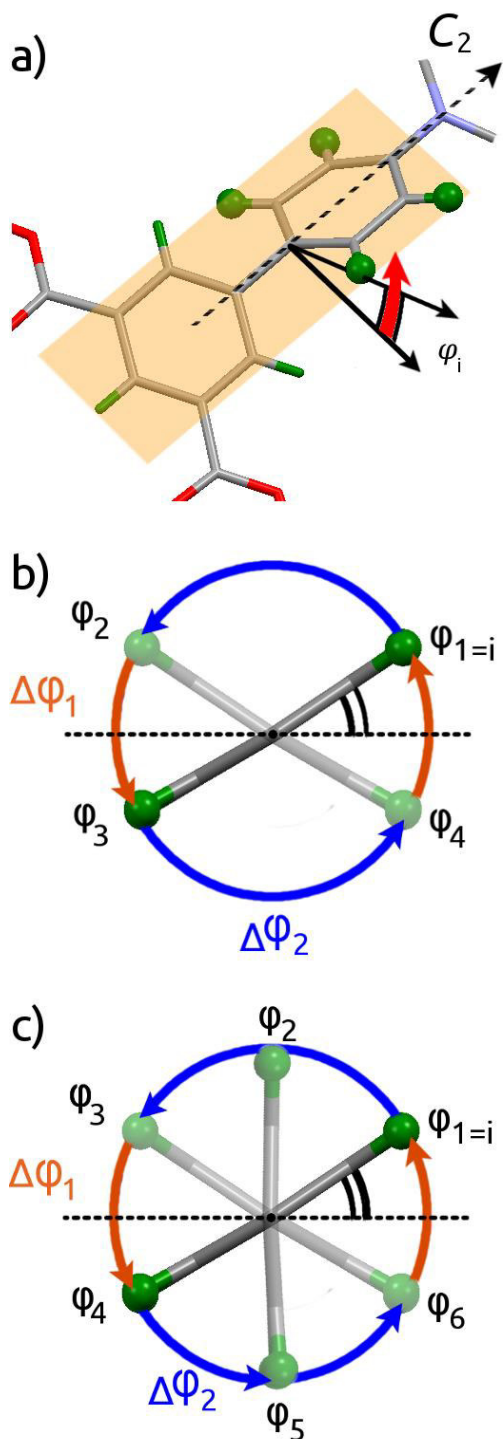


Рис. 7. Схема равновесных обменных положений фенильного кольца в зависимости от механизма вращения: (а) Начальная позиция подвижного фенильного кольца повернута относительно соседних карбоксильных групп на угол φ_i . Аксиальное вращение фенильного кольца относительно оси симметрии C_2 реализуется либо посредством обмена по (b) 4 положениям, либо по (c) 6 положениям. Распределение по всей окружности характерных ориентационных позиций фенила задается только положением начальной позиции $\varphi_1 = \varphi_i$. В каждом случае вращательный процесс задается только 1 константой вращения.

При введении в поры МОК гостевых молекул (ацетон, бензол), механизм вращения меняется на обмен по б-положениям (Рис. 9, 10)

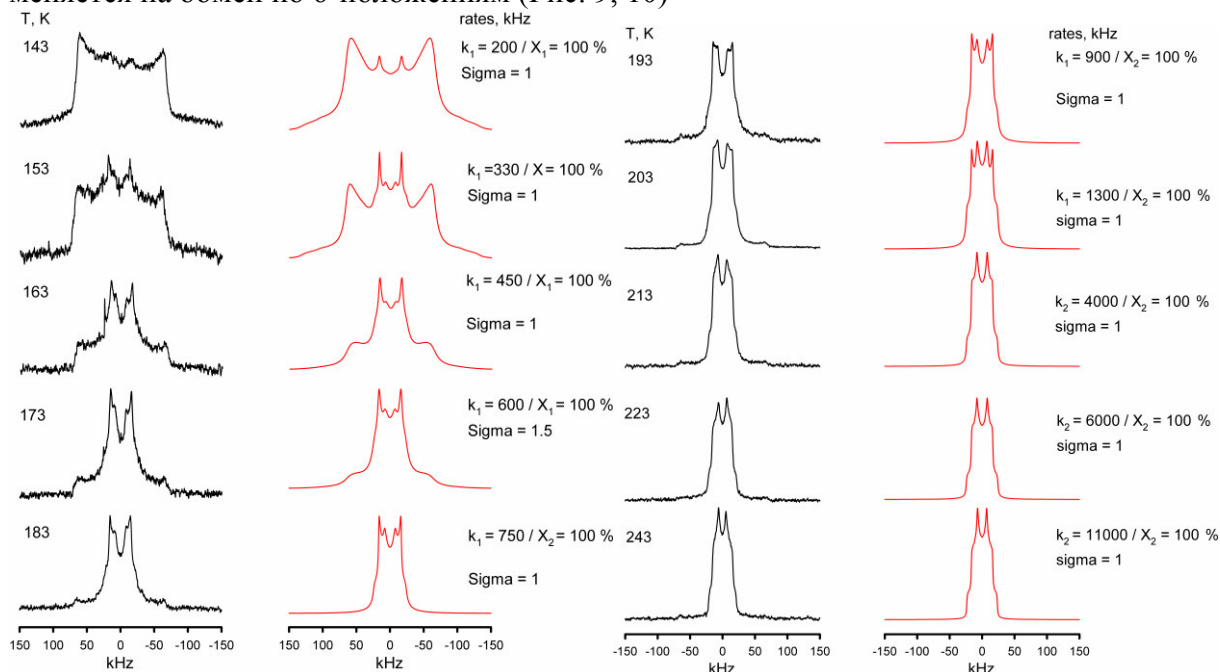


Рис. 10. Температурная зависимость формы линии ^2H ЯМР спектров фенильных фрагментов МОК NOTT-112 насыщенного бензолом, ~ 25 молекул на ячейку или 200 весовых % (эксперимент - слева, моделирование - справа).

Смена механизма вращения происходила как при промежуточной концентрации адсорбированных веществ (30 весовых процента или ~ 7 молекул ацетона или 6 молекул бензола на ячейку МОК), так и при насыщении (200 весовых процента или ~ 27 молекул ацетона или 25 молекул бензола на ячейку МОК).

При этом, в зависимости от типа и концентрации гостевых молекул существенно меняется скорость вращения. Температурная зависимость скоростей структурной динамики МОК приведена на **Рис. 11**:

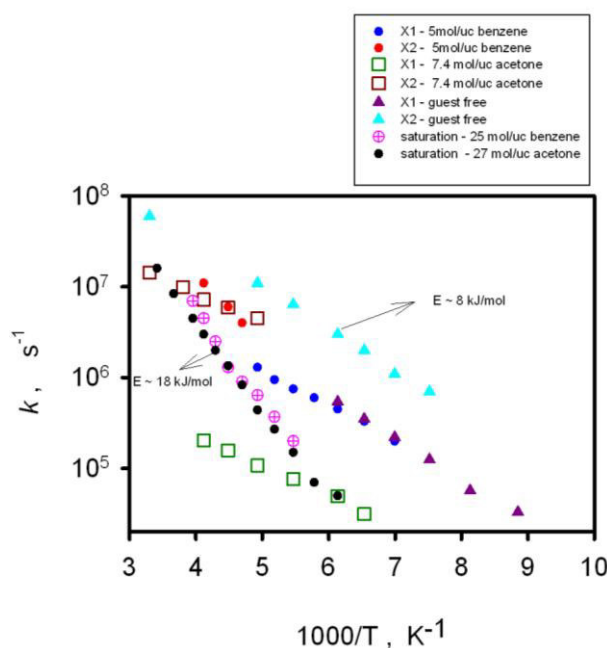


Рис. 11. Температурная зависимость скоростей структурной подвижности МОК NOTT-112 в зависимости от типа и концентрации гостевых молекул.

Количественный анализ показывает, что промежуточные концентрации бензола не влияют ни на барьер (~ 8 кДж/моль) ни на предэкспоненциальный фактор (~ 10^9 Гц). Однако при замене бензола на ацетон барьер сохраняется, а предэкспоненциальный фактор заметно снижается (~ 10^8 Гц). Это различие показывает, что бензол и ацетон координируются в первую очередь к металлическим центрам МОК, не создавая повышенной плотности гостевых молекул около органического лиганда, или, по крайней мере, его фенильного фрагмента. При этом ацетон более подвижен чем бензол, и все таки взаимодействует с фенильными кольцами посредством случайных столкновений. Альтернативным объяснением может служить влияния связанного с медными центрами ацетона на электронное строение всего каркаса, что опосредованно влияет и на скорости вращения.

При насыщении МОК оба типа гостевых молекул занимают все доступное в порах пространство и уже существенно взаимодействуют с мобильными фенилами. Активационный барьер резко возрастает более чем в два раза, до ~ 18 кДж/моль. При этом различия между типом гостевой молекулы не наблюдается, что означает, отсутствие специфического взаимодействия бензола или ацетона с фенильными кольцами.

Таким образом, было показано, что изменение структуры центральной части (ядра) лиганда оказывает существенное влияние на вращательную динамику его подвижных фрагментов (фенилов), также было показано, что присутствие гостевых молекул оказывает существенное влияние на структурную подвижность, однако сильно зависит от типа гостевой молекулы и концентрации.

При изучении динамики в МОК NOTT-160, характер вращения опять сменился: для активированного образца механизм поменялся на обмен по 6-и положениям (Рис 9, Рис. 12):

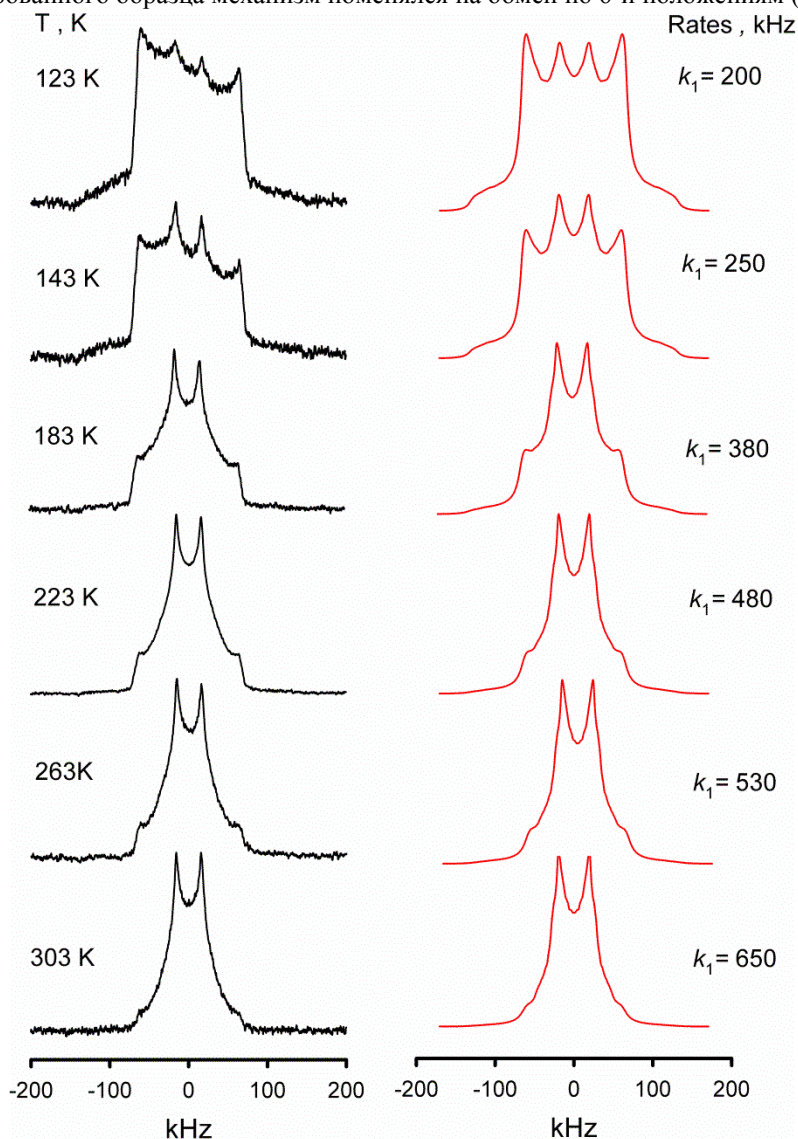


Рис. 12. Температурная зависимость формы линии ^2H ЯМР спектров фенильных фрагментов МОК NOTT-160 без гостей (эксперимент - слева, моделирование - справа).

При этом параметры вращения оказались весьма необычными: барьер упал до 2 кДж/моль (меньше из экспериментально наблюдавшихся 1.5 кДж/моль для метильных групп бензола или имидазола), а предэкспонент тоже упал существенно, то уровня $\sim 10^6$ Гц. Такое падение невозможно объяснить чисто стерическими взаимодействиями, поскольку анализ расстояний для NOTT-160 показывает, что они все либо не меньше, либо больше чем в NOTT-112, что согласуется с падением активационного барьера. Таким образом следует констатировать, что электронная структура лиганда в МОК оказывает существенное влияние на его структурную подвижность, при этом, не совсем тривиальным способом.

Далее для изучения взаимодействия МОК с гостями (CO_2 и C_2H_2) были проведены серии экспериментов с различными (но сравнимыми между собой!) концентрациями. Анализ спектров показал, что адсорбция не изменила механизм вращения, но при это повлияла на параметры движения (Рис 13):

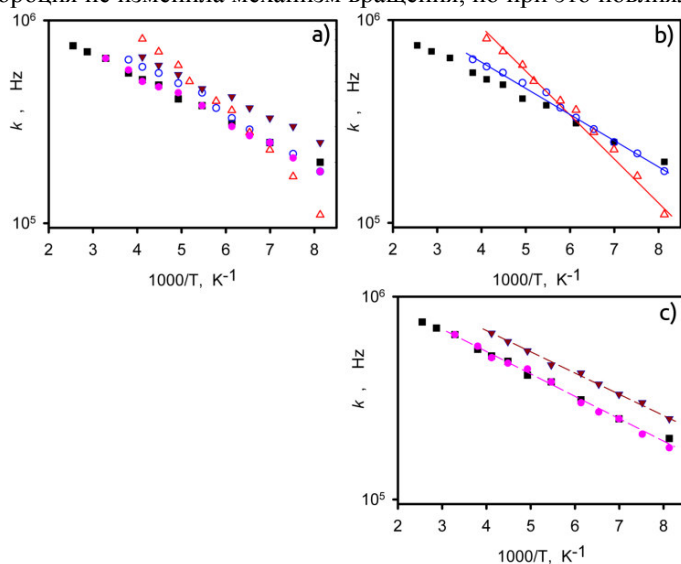


Рис. 13. Зависимость константы скорости вращения фенильных групп в МОК NOTT-160 в зависимости от температуры и концентрации гостей: (■) без гостей; (синий-○) с CO_2 при 1 Бар при 298К; (красный-Δ) с CO_2 при 5 Бар при 298К; (розовый-●) с C_2H_2 при 0.3 Бар при 298К; (темно красный -▼) C_2H_2 при 1 Бар при 298К.

Как видно, влияние гостей достаточно необычно: поэтапное добавление CO_2 увеличивает барьер до 4 кДж/моль, но и увеличивает в 7 раз предэкспоненциальный фактор, что приводит к тому, что при T выше 153 К в МОК с гостями динамика фенилов – быстрее. Ранее подобных эффектов не наблюдалось. При этом C_2H_2 при промежуточной концентрации не влияет на динамику никак, а при увеличении не меняя барьер, увеличивает в 1.5 раза предэкспонент. То есть тоже, по видимому за счет столкновений, увеличивает скорость вращения линкеров, относительно материала без гостей.

Эти наблюдения достаточно необычны сами по себе и указывают, насколько сильно строение влияет на структурную динамику, при это не вполне ожидаемым способом. В данном случае ожидаемым было бы увеличение предэкспонента с уменьшением стерических ограничений в NOTT-160 по сравнению с NOTT-112. Однако в NOTT-160 динамика скорее медленнее чем в NOTT-112.

Анализ скоростей движения в присутствии гостей указывает на то, что CO_2 координируется вблизи фенилов и даже при средних концентрациях влияет на их вращение, а C_2H_2 координируется скорее всего координируется на металлическом центре и только при больших концентрациях, когда все адсорбционные центры заняты, начинает испытывать достаточно частные столкновения с фенилами. Последнее отражается на небольшом увеличении предэкспоненциального множителя константы скорости.

7. Степень выполнения поставленных задач

Все задачи поставленные на данном этапе проекты были выполнены.

Степень выполнения поставленных задач относительно проекта в целом (всех этапов): 100%.

8. *Использованная литература*

- [1] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, 402 (1999) 276-279.
- [2] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H.L. Li, B.L. Chen, T.M. Reineke, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Accounts Chem. Res.*, 34 (2001) 319-330.
- [3] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mat.*, 73 (2004) 3-14.
- [4] G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 191-214.
- [5] H.K. Chae, D.Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, 427 (2004) 523-527.
- [6] D.J. Tranchemontagne, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, *Tetrahedron*, 64 (2008) 8553-8557.
- [7] J.R. Long, O.M. Yaghi, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 1213-1214.
- [8] H. Li, M. Eddaoudi, T.L. Groy, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 8571-8572.
- [9] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 300 (2003) 1127-1129.
- [10] J.L.C. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 5666-5667.
- [11] A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 3494-3495.
- [12] A.R. Millward, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 17998-17999.
- [13] S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 13519-13521.
- [14] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 319 (2008) 939-943.
- [15] H. Furukawa, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 8875-8883.
- [16] T. Duren, L. Sarkisov, O.M. Yaghi, R.Q. Snurr, *Langmuir*, 20 (2004) 2683-2689.
- [17] P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.S. Chang, D.Y. Hong, Y.K. Hwang, S.H. Jung, G. Ferey, *Langmuir*, 24 (2008) 7245-7250.
- [18] B.L. Chen, C.D. Liang, J. Yang, D.S. Contreras, Y.L. Clancy, E.B. Lobkovsky, O.M. Yaghi, S. Dai, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 45 (2006) 1390-1393.
- [19] L. Alaerts, C.E.A. Kirschhock, M. Maes, M.A. van der Veen, V. Finsy, A. Depla, J.A. Martens, G.V. Baron, P.A. Jacobs, J.E.M. Denayer, D.E. De Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 4293-4297.
- [20] D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 48 (2009) 7502-7513.
- [21] N.V. Maksimchuk, K.A. Kovalenko, S.S. Arzumanov, Y.A. Chesalov, M.S. Melgunov, A.G. Stepanov, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva, *Inorg. Chem.*, 49 (2010) 2920-2930.
- [22] N.V. Maksimchuk, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva, *Adv. Synth. Catal.*, 352 (2010) 2943-2948.
- [23] L. Alaerts, E. Seguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P.A. Jacobs, D.E. De Vos, *Chemistry-a European Journal*, 12 (2006) 7353-7363.
- [24] M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 6388-6396.
- [25] M. Vallet-Regi, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 46 (2007) 7548-7558.
- [26] X. Zou, J.-M. Goupil, S.b. Thomas, F. Zhang, G. Zhu, V. Valtchev, S. Mintova, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 16593-16600.
- [27] N. Hidalgo, M.E. Calvo, H. Miguez, *Small*, 5 (2009) 2309-2315.

Рецензия на финальный отчет КМПП 2015-2016 Колоколова Д.И.

«Исследование структурной подвижности Си-содержащих металл-органических каркасов в зависимости от строения линкера и типа гостевых молекул, методом динамической ЯМР спектроскопии твердого тела на ядрах дейтерия»

Работа посвящена исследованию строения ряда Си-содержащих металл-органических каркасов (МОК) и подвижности их структурных фрагментов в присутствии и в отсутствие органических гостевых молекул, используя ^2H ЯМР спектроскопию в твердом теле.

Работа состоит из трех этапов, которые условно можно разделить по 3-м типам МОК: NOTT-180/185, NOTT-112 и NOTT-160. Авторы исследовали температурную подвижность линкеров в интервале 120-500К и получили ряд необычных зависимостей, некоторые из которых, по-видимому, найдут объяснение только в будущем. Оформление финального отчета также, отличается ярко выраженной небрежностью, вероятно являющейся фирменным стилем автора. Используются 10 шрифт с одинарным интервалом (правда, иногда разбавляемый 12-м с 1,5-м интервалом, видимо, чтобы глаза читателя немного отдохнули), довольно много опечаток, сленга, необъясненных терминов и повторов (например, абзацы перед Рис. 2 и после него практически полностью повторяются).

Что касается сути работы, то почти весь заявленный автором объем работы был выполнен, хотя и не на 100%, как утверждает автор. Не было исследовано влияние изомеров ксилолов на подвижность линкеров и влияние гостевых молекул на парамагнитное состояние Си для NOTT-112, а также вместо метана авторы почему-то использовали ацетилен для NOTT-160. Тем не менее, объем работы более чем достаточен для молодежного поискового проекта. Работа является фундаментальной, актуальной, выполнена на высоком экспериментальном уровне. Рекомендуется к финансированию в полном объеме.