

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К.
БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи

КОЛОКОЛОВ Даниил Игоревич

**²Н ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
В МИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ: ЦЕОЛИТАХ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ
КАРКАСАХ**

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание ученой степени доктора химических наук

Новосибирск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Методологические особенности проведения экспериментов спектроскопии ЯМР на ядрах дейтерия.....	19
1.1 Требования к изотопному составу и приготовление образцов для исследования методами ^2H ЯМР.....	19
1.2 Обзор основных временных шкал доступных для метода ^2H ЯМР и способов их наблюдения.....	21
1.3 Регистрация спектров ^2H ЯМР твердого тела методом твердотельного эха.....	26
1.4 Регистрация спектров ^2H ЯМР твердого тела методом стимулированного эха.....	26
1.5 Измерение времен спиновой релаксации ^2H ЯМР.....	27
1.6 Использование релаксационных фильтров для селективной регистрации спектров ^2H ЯМР.....	28
1.7 Численное моделирование спектров и времен спиновой релаксации ^2H ЯМР в присутствии молекулярной подвижности.....	28
Глава 2. Гостевая подвижность в микропористых цеолитах.....	55
2.1 Подвижность линейных алканов $n\text{-C}_6 - n\text{-C}_{22}$ в цеолите LTA типа 5A.....	58
2.2 Подвижность n -бутана в H-ZSM-5 цеолите канального типа.....	82
2.3 Подвижность трет-бутилового спирта в цеолите MFI типа: силикалите-1 и H-ZSM-5.....	97
2.4 Подвижность π -комплекса этилена на Ag^+ центрах бицентрового цеолита Ag/H-ZSM-5.....	104
Глава 3. Структурная подвижность в микропористых металл-органических каркасах.....	114
3.1 Подвижность метил-имидазолатного линкера в пористом МОКП ZIF-8.....	117
3.2 Подвижность терефталатных линкеров в МОКП UiO-66.....	136
3.3 Структурная подвижность в МОКП с трехмерной системой каналов.....	140
3.4 Направленный контроль за подвижностью линкеров путем модификации неорганического центра на примере МОКП MIL-101 (Cr).....	144
3.5 Подвижность линкеров в МОКП канального типа.....	150
3.6 Направленный контроль за подвижностью линкеров путем модификации органического линкера на примере МОКП семейства NOTT/MFM.....	154
Глава 4. Гостевая подвижность в микропористых металл-органических каркасах.....	164
4.1 Подвижность молекулы-зонда C_6D_6 в МОКП с различной топологией пор.....	164
4.2 Сравнительный анализ молекулярной подвижности гостевых молекул различного размера в МОКП ZIF-8.....	204

4.3 Влияние функциональных групп способных к образованию водородных связей на молекулярную подвижность: трет-бутиловый спирт и изобутан в МОКП MIL-53 (A1).....	234
4.4 Влияние сильных адсорбционных центров на адсорбцию и молекулярную подвижность гостевых молекул: пиридин в МОКП MIL-100 (A1).....	243
4.5 Молекулярная подвижность и механизм селективности разделения изомеров ксилола в МОКП канального типа MIL-53: эффект гибкости каркаса.....	250
Выводы.....	267
Список сокращений.....	270
Список цитируемой литературы.....	271

Введение

Микроскопическая подвижность молекул и входящих в их состав отдельных молекулярных фрагментов, является одним из наиболее фундаментальных аспектов организации вещества в любом агрегатном состоянии. Действительно, параметры молекулярного транспорта в испытываемой среде важны сами по себе, поскольку регулируют скорость протекания практически важных процессов, будь то прохождение газов сквозь пористую мембрану, ход каталитической реакции или миграцию заряда в электролите. Однако, не менее важным является то обстоятельство, что динамика молекул крайне чувствительна к характеру внутримолекулярных и межмолекулярных сил, определяющих общее строение и функциональные свойства вещества. Таким образом, подвижность молекул можно рассматривать как зонд, отражающий устройство среды на молекулярном уровне, т.е. как инструмент. Стоит отметить, что в жидкостях и слабоупорядоченных средах, молекулярная подвижность становится основным, если не единственным источником подобной информации. При этом значимость динамики как информационного зонда все более возрастает, поскольку фокус современной науки все более смещается в сторону сложных, зачастую составных (гетерогенных) систем, в которых именно молекулярная подвижность является ключевым параметром, определяющим их функциональные свойства.

Общей особенностью большинства подобных систем является то, что искомая подвижность зачастую происходит в условиях сильной ограниченности доступного пространства. Эта особенность организации способна оказывать существенное влияние на механизм молекулярной подвижности и в определенном смысле её определять. С одной стороны, это задает направление для молекулярного дизайна новых систем, с другой, появляется фундаментальная задача понять, как именно созданные условия ограниченности доступного пространства влияют на молекулярную подвижность и как это отражается на функциональных свойствах выбранной системы.

Для начала, следует определить - когда динамика молекул достаточно ограничена?

В действительности, за исключением газовой фазы, ограничения есть всегда. Даже идеальная жидкость, состоящая из сфер, характеризуется плотной упаковкой, в которой любое движение сферы-молекулы будет приводить к столкновению с соседями. Таким образом, на первый взгляд, уже эта конденсированная система удовлетворяет определению движения в условиях ограниченности доступного пространства. Однако, подобная идеализированная модель физической среды имеет ряд важных допущений: молекулы обладают сферической симметрией и не обладают внутренним строением. Это означает, что для молекул доступен только трансляционный тип движения, так как отсутствуют внутримолекулярные вращательные степени

свободы, а также, отсутствуют выделенные направления для взаимодействий с соседями. В действительности, в природе такие условия в наиболее выраженном виде существуют только для весьма ограниченного числа веществ, обычно представляющих собой простейшие инертные газы, т.е. благородные газы, и в определенной степени метан и его фторированные аналоги (в чистом виде молекула метана обладает высокой симметрией и не способна создавать сильных водородных связей между собой). Во всех остальных случаях, движение молекул обнаруживает определенную специфику, представляющую как научный, так и практический интерес.

Поэтому, под движением в условиях ограниченности доступного пространства, здесь будет подразумеваться в первую очередь движение в конденсированном состоянии (т.е. характерное расстояние до столкновения с соседом порядка размера самого объекта движение), в условиях, когда окружение объекта, за счет своей геометрии и/или направленного характера взаимодействия, создает определенное пространственное ограничение для движения. Разнообразие и универсальность данного явления нетрудно показать на ряде простых примеров из макроскопического мира. Так, наличие сужения в горлышке сосуда существенно затрудняет выход из сосуда шарика, даже в условиях, когда размер шарика заметно меньше величины отверстия. Впрочем, понятие бутылочного горлышка прочно вошло во все сферы человеческой жизнедеятельности. Другим наглядным примером выделенного направления являются туннели-входы в пирамидах древнего Египта. Хитроумная зазубренная геометрия этих туннелей приводит к тому, что прохождение вдоль зубцов давалось грабителям гораздо легче чем движение в обратную сторону. Менее драматичен пример рыбы-шара, с легкостью входящей в сдутом виде в затонувший кувшин и застревающей там в надутом виде. В своей шаровидной форме несчастная жертва защитного рефлекса способна лишь к ограниченными вращательным движениям.

Не менее нагляден другой пример из популярной культуры - робот-шар из очередной фантазии на тему нашего космического будущего. Голова этого чуда техника (кстати, действительно созданного для съемок в "металле") способна свободно перемещаться по всей поверхности шаровидного тела, но лишь ею и ограничена. Этот пример как нельзя лучше иллюстрирует как наличие сильных направленных связей ограничивает движение лишь в рамках определенной геометрии. Наконец, каждая клетка нашего организма крайне ограничена в движении своими соседями, но при этом обладает развитой подвижностью своей мембраны.

С поправкой на более сложные характер межмолекулярных взаимодействий, нетрудно провести аналогии к данным примерам из микромира. Так, движение сквозь бутылочное горлышко является типичной задачей для молекул, проходящих сквозь пористые среды, в которых каждое подобное сужение становится причиной возникновения дополнительного энтропийного барьера для молекулярной диффузии. "Протискивание" длинных молекул сквозь менее подвижный каркас из соседних молекул являет собой пример рептации полимерных цепей.

Удержание крупных молекул в полостях с малыми окнами представляет собой один из типичных приемов инкапсуляции целевых молекул в носителях. При этом геометрия полости позволяет регулировать желаемую ориентацию молекулы, т.е. прецизионно управлять характером доступных вращательных движений. Наконец, ограниченная миграция клеток живых существ имеет прямую аналогию с движением молекул, плотно упакованных в пористых средах.

Таким образом, на молекулярном масштабе явление движение в условиях ограниченности доступного пространства, не только распространено, но и как правило является определяющим функциональные свойства исследуемых сред и материалов.

Одной из наиболее интересных и практически важных систем, где явление ограниченной динамики играет определяющую роль, как уже говорилось выше, являются микропористые материалы. Действительно, для микропористых сред размер пор матрицы-хозяина $\bar{d} \leq 2$ нм., то есть всегда порядка размера адсорбированных в их поры молекул. С другой стороны, такой размер пор практически всегда гарантирует невозможность образования конденсированной фазы, что исключает влияние на молекулярную динамику фазовых переходов внутри самого вещества (но, конечно же, не исключает важность межмолекулярных взаимодействий как таковых). Таким образом, в данных системах молекулярная подвижность и характер адсорбции в первую очередь определяется взаимодействием между гостевой молекулой и внутренней поверхностью пористой матрицы. Последняя в свою очередь зависит от типа и морфологии пор, а также от наличия и доступности активных адсорбционных центров различного типа.

В силу своего разнообразия и возможности внесения направленных модификаций, синтетические микропористые материалы получили широкое применение в современной промышленности, в первую очередь в области хранения, разделения и очистки природных углеводородов и продуктов их переработки. Более того, такой класс материалов как цеолиты, является де-факто стандартом современных высокоэффективных кислотных катализаторов для процесса крекинга нефтепродуктов и других промышленно важных реакций. В тоже время, сравнительно новый класс гибридных пористых материалов, металл-органических координационных полимеров (или проще – металл-органических каркасов), представляет собой универсальную платформу для разработки новых сорбентов и гетерогенных катализаторов. Особенностью данных материалов является доступная возможность направленного дизайна активных центров за счет внедрения соответствующих функциональных групп в элементы структуры каркаса. Однако, внедрение таких центров в структуру матрицы, на молекулярном уровне, влияет не только на селективность адсорбции или каталитического превращения, но и геометрию пор, а вместе с этим и на гостевую динамику. Это же можно сказать и про модифицированные цеолитные системы. Поэтому изучение процессов молекулярного

транспорта и адсорбции микропористых материалах является важной и актуальной задачей с фундаментальной и практической точек зрения.

Задача установления молекулярной подвижности в такой сложной, гетерогенной системе как микропористые материалы является нетривиальной задачей, поскольку в условиях, когда размер пор порядка размера самой молекулы трансляционная подвижность оказывается сильно связанной с определенными вращательными модами движения. Это приводит к тому, что в системе могут одновременно присутствовать и быть важными движения с существенно различающимися характерными временами. Таким образом, стоит задача селективно измерить подвижность удерживаемой в пористой матрице молекулы (или молекулярного фрагмента, в случае сильной связи) в максимально широком диапазоне характерных времен. Необходим достаточно универсальный и доступный метод, данные которого можно было бы дополнять, при необходимости, другими более специфическими для задачи подходами.

Основными универсальными методами для определения молекулярной подвижности являются методы квазиупругого рассеяния нейтронов и методы, основанные на спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Методы, основанные на нейтронном рассеянии, измеряют напрямую смещение атомов (точнее их ядер) в пространстве. Классические времяпролетные методы позволяют регистрировать трансляционные и вращательные движения на масштабе (0.1–3) нм, но ограничены по временной шкале, так как регистрирует движения на временах 10^{-9} – 10^{-12} секунд. Нейтронное спиновое эхо имеет временной масштаб несколько сотен наносекунд, однако пространственный масштаб таких измерений порядка одного микрометра. Таким образом данный метод отражает трансляционную диффузию на очень большом пространственном масштабе. Стоит также отметить, что нейтронография является достаточно затратным методом. Среди методов ядерного магнитного резонанса, прямым аналогом нейтронного спинового эха является метод с использованием импульсного градиента магнитного поля, который позволяет регистрировать достаточно медленные, 1 – 10^{-3} секунд, трансляционные движения на очень большом масштабе от 1–100 микрометров. Последнее обстоятельство накладывает серьезные требования к размеру кристаллитов исследуемых образцов. С учетом того, что общая тенденция использования пористых сред ставит задачу по уменьшению размеров используемых кристаллитов до размеров сотен или даже десятков нанометров, необходим метод, регистрирующий динамику на молекулярном масштабе, но при этом чувствительный к широкому диапазону характерных времен. Таким универсальным методом является спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах дейтерия. Спектроскопия ^2H ЯМР позволяет регистрировать локальную (0.1–2) нм подвижность в очень широком диапазоне характерных времен 10^{-3} – 10^{-12} секунд, является высокоселективным и относительно доступным методом. Таким образом, актуальность данной работы обусловлена также широкими возможностями

спектроскопии ^2H ЯМР для исследования молекулярной динамики в микропористых средах: сорбентах и катализаторах.

В рамках данной диссертации, представлен цикл оригинальных работ направленных на изучение механизмов молекулярной подвижности в двух классах синтетических микропористых материалов, имеющих как практический, так и фундаментальный интерес: цеолитные системы представляют собой материалы с наиболее жестким пористых каркасом, в том время как системы на основе металл-органических координационных полимеров являются образцом упорядоченных каркасов с гибкой структурой, что оказывает существенное влияние их функциональные свойства и молекулярную подвижность. Системы на основе гибких каркасов ставят дополнительные задачи, поскольку не только пористая среда влияет на гостевую динамику, но и сами гости способны влиять на каркас, либо индуцируя структурный фазовый переход (в ходе перехода происходит сжатия или раскрытие пор каркаса) либо меняя динамику подвижных фрагментов за счет координации к активным центрам (здесь активными центрами являются либо сами подвижные фрагменты, как правило это линкеры каркаса, либо адсорбционные центры на неорганических узлах).

Степень разработанности темы исследования

Исследование молекулярной подвижности в пористых средах и цеолитах в частности начало активно развиваться в 70-х годах 20-го века. В первую очередь это было связано с тем, что цеолитные катализаторы стали все более широко использоваться в промышленности, в особенности в процессах переработки природных нефтей и разделения полученных нефтепродуктов на чистые компоненты. В этот же период было показано, что для цеолитных катализаторов и молекулярных сит, молекулярная подвижность гостевых молекул может являться определяющим фактором селективности протекающего процесса. Характерно, что данные наблюдения были сделаны на основании анализа продуктов реакций. Однако именно эти результаты подтолкнули исследования в области изучения молекулярной подвижности спектроскопическими методами. Методология данных измерений, как для методов нейтронного рассеяния, так и для методов ^2H ЯМР спектроскопии, была сформирована в 80-х годах 20-го века. Однако, исследования носили единичный характер и систематических исследований не проводилось. Так, методами ^2H ЯМР спектроскопии удалось описать и дать характеристику подвижности бензола и параксилола в порах некислотной формы цеолита ZSM-5 (Бодденберг Б., Бурмейстер Р., Фуяра Ф., Зив Л., Мейрович Е.), а для цеолитных катализаторов Ag-Y/Ag-X (Бодденберг Б., Бурмейстер Р.) было проведено исследование подвижности этилена. Основное же развитие метода шло в области полимерных и биологически активных материалов (Инглиш А.Д., Вега Ш., Вега А., Желински Л.В., Шписс В., Гриффин, Р.). В 90-е годы наступил спад в

использовании ^2H ЯМР в приложении для пористых сред и только на рубеже 1990-х и 2000-х в Институте Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН было начато систематическое развитие метода спектроскопии ^2H ЯМР (под руководством Степанова А.Г.) для изучения подвижности углеводородов в порах цеолитных катализаторов. Стоит также отметить интерес к методу для изучения -ОН групп в цеолитах и других пористых алюмосиликатах, а также их взаимодействию с водой (Фрейд Д.). Методы нейтронного рассеяния для изучения подвижности гостевых молекул в упорядоченных пористых средах и в цеолитах в частности систематически развивались проф. Жобик Х. на базе Института Катализа г. Лиона и нейтронного центра Института Лауэ-Ланжевена (Франция) начиная с 1990-х годов. В рамках сотрудничества двух последних групп удалось показать комплиментарность двух методов, а также открыть ряд явлений связанных с аномальной диффузией углеводородов в цеолитах. В частности, был понят так называемый “эффект окна” приводящий к тому, что линейные алканы определенной длины диффундируют в цеолите LTA типа быстрее, чем с алканы с более короткой цепью. Основной фокус в исследовании диффузии в цеолитных материалах находился в области слабосвязанных гостевых молекул – алканов, а также воды. Примеры изучения динамического поведения алкенов или спиртов в цеолитах кислотной формы, единичны. Вместе с тем очевидно, что именно эти задачи являются наиболее интересными в перспективе, поскольку напрямую связаны с актуальными промышленными каталитическими системами. Автор данной работы был активно вовлечен в исследование именно этих направлений.

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) были открыты в начале 2000-х и до сих пор находятся на переднем крае исследований в самых разных областях, но в первую очередь как пористые сорбенты, селективные молекулярные сита и катализаторы. В то время как цеолитные системы представляют собой материалы с наиболее жестким пористым каркасом, системы на основе металл-органических координационных полимеров являются образцом упорядоченных каркасов с гибкой структурой, что оказывает существенное влияние на их функциональные свойства и молекулярную подвижность. Системы на основе гибких каркасов ставят дополнительные задачи, поскольку не только пористая среда влияет на гостевую динамику, но и сами гости способны влиять на каркас, индуцируя структурный фазовый переход (в ходе перехода происходит сжатие или раскрытие пор каркаса), либо меняя динамику подвижных фрагментов за счет координации к активным центрам. В последнем случае активными центрами являются сами подвижные фрагменты, как правило это линкеры каркаса, либо адсорбционные центры на неорганических узлах. В 2000-х и в первой половине 2010-х основной фокус в исследовании МОКП был направлен на синтез и исследования структурными методами. Существуют лишь две работы группы Китагава С. (2006 г.) и группы Яги О. (2008 г.), посвященные характеристике структурной динамики в МОКП. Обе работы использовали метод

спектроскопии ^2H ЯМР. Начиная в 2010-х годов различные спектроскопические исследования, в том числе с использованием методов спектроскопии ^2H ЯМР (автор данной работы, группа Китагавы С.) и нейтронного рассеяния (Жобик Х., Ферей Ж., группа Шредера М., группа Ямамуро О.) начинают все более активно использоваться с целью определения молекулярных механизмов различных динамических процессов в МОКП (структурная подвижность каркаса, адсорбция, разделение, динамика реагентов, катализ, фотоэффекты). Автор данной работы внес существенный вклад в данное направление в рамках своей работы в отделе физико-химических методов исследования Института Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и активно сотрудничал с ведущими группами специализирующимися на синтезе новых структур МОКП (в частности групп проф. Серре К., проф. Шредера М., проф. Федина В.П., Дыбцева Д., проф. Китагава Х., проф. Каро Ю.).

Цель и задачи работы

Основной целью данной работы является развитие методов ^2H ЯМР спектроскопии для изучения молекулярной подвижности в двух классах синтетических микропористых материалов, а именно цеолитах и металл-органических каркасах.

Задачами настоящего исследования являются:

1. Развитие методологии ^2H ЯМР спектроскопии для изучения механизмов молекулярной подвижности по анализу температурных зависимостей спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации, в том числе в случае неполного усреднения анизотропной формы линии спектра.
2. Установление молекулярной динамики дейтеро-бензола и дейтеро-трет-бутанола в твердом состоянии на основании анизотропии спиновых релаксаций T_1 и T_2 .
3. Установление динамики линейных углеводородов в порах цеолита типа LTA (5A) в зависимости от длины цепи алкана.
4. Изучение влияния температуры на подвижность и механизм трансляционной диффузии н-бутана в кислотной форме цеолита H-ZSM-5. Установление динамики трет-бутанола в цеолите MFI в нейтральной, silicalite-1 и кислотной H-ZSM-5 формах. Установление влияния поверхностных кислотных -ОН групп цеолита H-ZSM-5 на механизм адсорбции и динамики спирта.
6. Изучение влияния катионов серебра на механизмы адсорбции и молекулярной подвижности олефинов в бифункциональном катализаторе, цеолите модифицированном катионами серебра Ag/H-ZSM-5 на примере этилена.

7. Развитие методологии ^2H ЯМР для изучения структурной подвижности металл-органических каркасов.

8. Установление влияния структурной подвижности от типа органического линкера, его строения, плотности упаковки в каркасе, природы химической связи с неорганическим центром, а также от наличия гостевых молекул.

9. Установление влияния частичной аморфизации каркаса ZIF-8 (Zn) на плотность упаковки линкеров и их подвижность.

10. Установление возможности использования динамики линкеров для изучения механизма адсорбции гостевых молекул-реагентов и определения основных центров адсорбции.

11. Установление влияния наличия дефектов в каркасе UiO-66 на структурную подвижность линкеров.

12. Установление возможности контроля за параметрами вращения линкеров методами направленного изменения строения каркаса и координации гостевых молекул-зондов.

13. Установление влияния топологии каркаса на молекулярную подвижность гостя и механизм межполостной диффузии на примере молекулы-зонда бензола.

14. Установление механизма и скорости межполостной диффузии в зависимости от кинетического диаметра (размера) гостевой молекулы на примере каркаса ZIF-8. Установление связи механизма межполостной диффузии с селективностью разделения практически важных линейных алканов и алкенов.

15. Установление влияния сильных адсорбционных центров в каркасах MIL-53 (Al) и MIL-100 (Al) на адсорбцию и молекулярную подвижность гостевых молекул. Изучения возможности использования данных о молекулярной подвижности молекулярных зондов для изучения кислотных центров (Бренstedовских и Льюисовских) в пористых каркасах.

16. Установление молекулярной подвижности изомеров ксилола в каркасе MIL-53 (Al) и установление механизма селективности их разделения.

Научная новизна

Для пористых цеолитных и цеолитоподобных катализаторов и сорбентов разработаны подходы и методы теоретического анализа для описания влияния медленных анизотропных движений совмещенных с обменными процессами на спиновую релаксацию T_1 и T_2 ^2H ЯМР.

С использованием спектроскопии ^2H ЯМР дана количественная характеристика динамики линейных углеводородов в порах цеолита типа LTA (5A) и H-ZSM-5 в широком диапазоне температур 123 – 423 К. Показано наличие эффекта аномальной межполостной диффузии, а также влияние вращательной динамики на трансляционную диффузию линейных алканов адсорбированных в порах цеолита 5A. Для н-бутана в порах цеолита H-ZSM-5 определены

особенности вращательной и трансляционной динамики, установлена комплиментарность данных спектроскопии ^2H ЯМР и квазиупругого рассеяния нейтронов, а также дана оценка распределения адсорбированных молекул в порах цеолита: 90% всех молекул н-бутана расположены в каналах, а не в области их пересечения.

Впервые методами спектроскопии ^2H ЯМР изучен механизм молекулярной подвижности трет-бутанола в цеолите MFI типа в нейтральной, silicalite-1 и кислотной H-ZSM-5 формах. Установлено влияние поверхностных кислотных -ОН групп цеолита H-ZSM-5 на механизм адсорбции и динамики спирта. Методом спектроскопии ^2H ЯМР изучено влияние катионов серебра на механизмы адсорбции и молекулярной подвижности этилена в бифункциональном катализаторе, цеолите модифицированном катионами серебра Ag/H-ZSM-5.

Развита методология спектроскопии ^2H ЯМР для изучения структурной подвижности МОКП. На примере каркасов типа MIL-53/47, MIL-101, ZIF-8, UiO-66, $\text{Me}_2(\text{dabco})(\text{BDC})$ ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), семейства MFM/NOTT, проведено систематическое исследование взаимосвязи между типом органического линкера, его строением и природой химической связи с неорганическим центром с одной стороны и структурной подвижностью линкера с другой стороны. Установлено влияние наличия гостевых молекул.

Впервые показано влияние частичной аморфизации каркаса ZIF-8 (Zn) на плотность упаковки метилимидазолиевых линкеров и их подвижность. Показано, что подвижность линкеров в МОКП может быть использована для характеристики механизма адсорбции гостевых молекул-реагентов и определения основных центров адсорбции, и определения наличия дефектов в каркасе. Полученные результаты позволили на практике показать возможность контроля за параметрами вращения линкеров методами направленного изменения строения каркаса и координации гостевых молекул-зондов.

Проведено систематическое исследование взаимосвязи топологии каркаса (одномерные каналы, трехмерные каналы с пересечениями, полость-окно-полость) молекулярной подвижности гостя и механизма межполостной диффузии на примере молекулы-зонда бензола.

Для изучения механизма и скорости межполостной диффузии в зависимости от кинетического диаметра (размера) гостевой молекулы в практически важном МОКП ZIF-8 были впервые применены комплиментарно спектроскопия ^2H ЯМР и квазиупругое рассеяние нейтронов. Показана связь механизма межполостной диффузии с селективностью разделения практически важных линейных алканов и алкенов за счет разности коэффициентов диффузии.

Показано влияние сильных адсорбционных центров в каркасах MIL-53 (Al) и MIL-100 (Al) на адсорбцию и молекулярную подвижность гостевых молекул – алкил ароматики, спиртов, а также молекулярного зонда кислотности – пиридина. Для каркаса MIL-53 (Al) определен механизм селективности разделения изомеров ксилола.

Теоретическая и практическая значимость

Научная значимость работы обусловлена существенным вкладом данной работы в развитие методов исследования молекулярной подвижности в микропористых цеолитных и цеолитоподобных средах – металл-органических координационных полимерах. Описанные в данной работе подходы, в первую очередь методы на основе спектроскопии ^2H ЯМР, могут использоваться для экспериментальной характеристики молекулярной подвижности в гетерогенных системах в широком интервале характерных времен. Получены фундаментальные данные о характере координации, динамике и межполостной диффузии алканов, алкенов, алкил-ароматических соединений, а также спиртов в цеолитных и цеолитоподобных металл-органических сорбентах и катализаторах. Полученные результаты оказали заметное влияние на формирование представлений о характере нового для микропористых материалов с регулярной пористой структурой явления – структурной подвижности каркаса металл-органических координационных полимеров.

Практическое значение работы определяется тем, что впервые была продемонстрирована возможность использования спектроскопии ^2H ЯМР для характеристики кислотных (Льюисовских и Бренstedовских) центров в микропористых цеолитоподобных носителях, используя молекулярные зонды кислотности (например пиридин). Показано, что спектроскопия ^2H ЯМР позволяет определять механизм и характерные скорости трансляционной диффузии гостевых молекул в пористых носителях, что позволяет определять и предсказывать характер селективности разделения углеводородных смесей. В частности, показана практическая возможность разделения алкан-алкеновых смесей на МОКП ZIF-8.

Методология и методы исследования

Ключевые экспериментальные исследования молекулярной подвижности проводились методом ^2H ЯМР, а также с использованием методов нейтронного рассеяния и молекулярной динамики. Исследования методами ^2H ЯМР спектроскопии в широком температурном диапазоне проводились в отделе физико-химических методов исследования ИК СО РАН. Часть экспериментов ^2H ЯМР с использованием сверхнизких температур (<100 К) проводилась в лаборатории проф. Хироши Китагава, университет Киото, Япония. Эксперименты с использованием нейтронного рассеяния проводились в сотрудничестве с проф. Херве Жобик (Институт Катализа г. Лион, CNRS) в Институте Лауэ-Ланжевена в г. Гренобль, Франция. Использовались время пролетные инструменты IN-5, IN-6. Численное моделирование методами молекулярной динамики проводилось в лаборатории проф. Гийома Морена, университет г. Монтпелье, Франция.

Положения, выносимые на защиту

1. Методология исследования молекулярной подвижности гостевых молекул в микропористых цеолитах и металл-органических координационных полимерах при помощи спектроскопии ^2H ЯМР.
2. Количественная характеристика динамики линейных углеводородов в порах цеолита типа LTA (5A) и H-ZSM-5 в широком диапазоне температур 123 – 423 К.
3. Механизм молекулярной подвижности трет-бутилового спирта в цеолите MFI типа в нейтральной, silicalite-1 и кислотной H-ZSM-5 формах: роль поверхностных -ОН групп в H-ZSM-5 на механизм адсорбции и динамики спирта.
4. Механизм влияния катионов серебра на адсорбцию и молекулярную подвижность этилена в бифункциональном катализаторе Ag/H-ZSM-5. Характеристика температурной стабильности комплекса Ag^+ -этилен.
5. Методология исследования структурной подвижности МОКП с использованием спектроскопии ^2H ЯМР. Корреляция между структурной подвижностью, строением каркаса и наличием гостевых молекул. Контроль за параметрами вращения линкеров методами направленного изменения строения каркаса и координации гостевых молекул-зондов.
6. Механизм молекулярной подвижности молекулы-зонда бензола в МОКП: MIL-53/47, UiO-66, ZIF-8. Корреляция между топологией каркаса (одномерные каналы, полость-окно-полость) и динамикой гостевой молекулы.
7. Механизм межполостной диффузии в МОКП ZIF-8 в зависимости от кинетического диаметра (размера) гостевой молекулы. Механизм селективности разделения линейных алканов и алкенов в МОКП ZIF-8.
8. Применение спектроскопии ^2H ЯМР молекулярных зондов кислотности (пиридина) для характеристики сильных адсорбционных центров в МОКП.

Личный вклад соискателя

Автор определял основные направления исследования проблемы, разрабатывал практические способы ее решения, принимал основное участие в получении, анализе и интерпретации всех полученных экспериментальных результатов. Формулировка основных положений диссертации принадлежит лично автору. Все включенные в работу данные получены лично автором или при непосредственном участии. Анализ данных нейтронного рассеяния производился совместно с сотрудниками Института Лауэ-Ланжевена. Объекты для исследования были получены частично лично автором диссертации, частично в рамках сотрудничества с ИНХ СО РАН, с группой проф. Кристиан Серре (CNRS, Франция), с группой проф. Хироши Китагава (университет Киото,

Япония), с группой проф. Мартина Шредера (университет Ноттингема, университет Манчестера, Англия). Моделирование методами молекулярной динамики производилось в сотрудничестве с группой проф. Гийома Морена (университет Монпелье, Франция). Сравнительный анализ экспериментальных данных и результатов расчетов выполнялся совместно с соавторами.

Степень достоверности результатов и апробация работы

Достоверность представленных выводов и результатов обеспечена комплексным подходом выполнения исследования с использованием комплиментарных методов экспериментального и теоретического анализа. Признание и значимость основных результатов и выводов работы международным научным сообществом подтверждается публикацией результатов данной работы в ведущих рецензируемых профильных журналах (в том числе в виде обзорных статей), а также представлением устных докладов на международных конференциях.

Материалы диссертации были представлены на различных международных конференциях, совещаниях и конгрессах, в том числе на XXI-м Конгрессе GERM (г. Фрежус, Франция, 2009), на 4-ой Международном Симпозиуме Dynamics in Confinement (Гренобль, Франция, 2010), на VIII International Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" (г. Новосибирск, Россия, 2012), на 17th International Zeolite Conference (г. Москва, Россия, 2013), на IVth International Workshop on Transition Metal Clusters (г. Новосибирск, Россия, 2014), на EuropaCat-XII: 12th European Congress on Catalysis (г. Казань, Россия 2015), на Catalyst Design: 4th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (г. Казань, Россия, 2015), на III Школе-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы» (г. Новосибирск, Россия, 2015), на 18th International Zeolite Conference (г. Рио де Жанейро, Бразилия, 2016), на International Workshop on Porous Coordination Compounds (горный Алтай, Россия, 2016), на 2nd Korea-Japan Symposium on Hydrogen in Materials (г. Сеул, Южная Корея, 2016), на IX International Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" (г. Новосибирск, Россия, 2017), на 8-ой Всероссийской цеолитной конференции "Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы" (г. Уфа, Россия, 2018), на 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (н. Ситгез, Испания, 2019), на 19th International Zeolite Conference (г. Петр, Австралия, 2019), на The 16th National MR Meeting (г. Осло, Норвегия, 2020), на 15th International Bologna Conference on Magnetic Resonance in Porous Media (г. Ханчжоу, КНР, 2022), на X International Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" (г. Новосибирск, Россия, 2022), на XV Симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (г. Новосибирск, Россия, 2023), на The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (г. Новосибирск, Россия, 2023).

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 30 статьях, опубликованных в ведущих международных научных изданиях, а также в более 30 тезисах докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, результатов и выводов, списка используемых сокращений, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 298 страницах машинописного текста, содержит 136 рисунков и 20 таблиц. Библиография включает 341 наименование.

В первой главе приводятся методологические особенности проведения ^2H ЯМР экспериментов. Обсуждаются требования к подготовке образцов для проведения измерений и изотопного состава. Обсуждаются способы регистрации спектров и времен спиновой релаксации ^2H ЯМР для различных диапазонов характерных времен исследуемых движений. Обсуждаются методы определения характерных времен молекулярных движений из анализа спектров и температурной зависимости времен спиновой релаксации ^2H ЯМР. Приводится теоретический аппарат необходимый для численного моделирования спектров и времен спиновой релаксации ^2H ЯМР в присутствии молекулярной динамики различного типа с учетом методических наработок, реализованных автором диссертации. Обсуждаются особенности численного анализа данных ^2H ЯМР на примере твердых фаз дейтеро-бензола и дейтеро-трет-бутилового спирта.

Вторая глава посвящена изучению молекулярной подвижности в микропористых цеолитах, характеризующихся жесткой структурой пористого каркаса. В качестве гостевых молекул рассматриваются алканы, алкены и спирты. Приводится краткий обзор цеолитов, их строения и применения для задач разделения и каталитического превращения углеводородов. Обсуждается использование температурной зависимости времен спиновой релаксации ^2H ЯМР для изучения динамики линейных углеводородов в порах цеолита 5A. Показано наличие зависимости плотности упаковки гостевых молекул, а также скорости межполостной диффузии от длины цепи алкана. Приводится механизм молекулярной подвижности, также кинетические параметры движений. Обсуждается подвижность н-бутана в кислотной форма цеолита MFI типа, H-ZSM-5. Показано, что доступность объема пор для движения бутана растет с ростом температуры. Приводится механизм молекулярной подвижности, также кинетические параметры движений, включая прыжковую диффузию н-бутана. Обсуждается подвижность трет-бутилового спирта в цеолите MFI типа в нейтральной, silicalite-1 и кислотной формах H-ZSM-5. Показана сложная иерархия вращательных и трансляционных движений

гостевой молекулы в порах каркаса. Показано наличие сильной координации ОН группы спирта к Бренстодовским центрам (кислым ОН группам) цеолита и влияние этой координации на трансляционную подвижность спирта. Приводится механизм молекулярной подвижности, также кинетические параметры движений. Обсуждается подвижность этилена, адсорбированного на модифицированный катионами серебра цеолите Ag/H-ZSM-5. Показано, что наличие адсорбционных центров Ag^+ приводит к образованию сверхстабильного комплекса этилена $C_2D_4-Ag^+$, что подтверждает ранее выдвигавшиеся гипотезы. Приводится механизм молекулярной подвижности, также кинетические параметры движений. Показано наличие водородного обмена между координированным дейтеро-этиленом, ОН группами цеолита и адсорбированным метаном.

Третья глава посвящена изучению структурной подвижности металл-органических каркасов. Приводится краткий обзор металл-органических каркасов как нового класса микропористых сред. В обзоре обсуждается качественно новое для упорядоченных кристаллических пористых материалов – структурная гибкость каркасов. Обсуждаются возможные механизмы влияния гибкости и как частного случая, структурной подвижности каркаса на молекулярную подвижность гостевых молекул. Обсуждается вопрос зависимости структурной подвижности от типа органического линкера, его строения, плотности упаковки в каркасе, строения химической связи с неорганическим центром, а также от наличия гостевых молекул. Обсуждается характер структурной подвижности в каркасе ZIF-8 (Zn) на основе метилимидазолиевого линкера, с топологией пор полость-окно-полость. Показано наличие двух основных динамических мод (сверхбыстрые низкоамплитудные либрации и медленные высокоамплитудные повороты линкера) и их влияние на эффективную апертуру окна. Показано, что в случае уплотнения упаковки аморфизацией каркаса, динамика линкера изменяется. Показано, что для гостевых молекул бензола окно полости является адсорбционным центром и наличие гостевых молекул напрямую влияет на структурную динамику. Приводится механизм молекулярной подвижности, также кинетические параметры движений. Обсуждается влияние типа металлического центра на структурную динамику карбоксилатного линкера на примере каркаса $Me[dabco][BDC]$ ($Me = Zn, Ni, Cu, Co$) с трехмерной канальной системой пор. Показано, что для подобных каркасов структурная подвижность слабо зависит от типа металлического центра. Приводится механизм молекулярной подвижности, также кинетические параметры движений. Обсуждается влияние типа металлического и концентрации гостевых молекул на структурную подвижность каркаса канального типа (структура пор состоит из одномерных каналов) на примере каркасов семейства MIL-47/53. Показано, что в подобных каркасах зависимость от типа металлического центра более выраженная, а также что гостевые молекулы индуцируют структурный фазовый переход (сжатие

каналов), что изменяет структурную подвижность. Обсуждается структурная подвижность карбоксилатного линкера в каркасе UiO-66 (Zr) с трехмерной системой пор типа полость-окно-полость. Показано влияние наличия дефектов в каркасе на подвижность, а также наличия структурной воды в неорганическом центре каркаса. Показано, что в данном каркаса окно не является адсорбционным центром для бензола, что приводит к линейной зависимости активационного барьера для вращения линкера от концентрации адсорбата, что отличается от ситуации для каркасов с другой топологией. На основании полученных результатов обсуждается влияние топологии каркаса и гостевых молекул на структурную подвижность. Обсуждается возможность контроля над структурной подвижностью путем внесения направленных модификаций электронной структуры линкера, а также неорганического центра, на примере каркасов серии MFM (Cu) и MIL-101 (Cr).

Четвертая глава посвящена изучению молекулярной подвижности гостевых молекул в микропористых металл-органических каркасах. На примере молекулы-зонда бензола, обсуждается влияние топологии каркаса на молекулярную подвижность гостя и механизм межполостной диффузии. Приводится механизм молекулярной подвижности, также кинетические параметры движений. Для каркаса ZIF-8 со структурой пор полость-окно-полость обсуждается механизм и скорость межполостной диффузии в зависимости от кинетического диаметра (размера) гостевой молекулы. Показана связь механизма межполостной диффузии с селективностью разделения практически важных линейных алканов и алкенов. Приводится механизм молекулярной подвижности, также кинетические параметры движений. На примере каркасов MIL-53 (Al) и MIL-100 (Al) обсуждается влияние сильных адсорбционных центров на адсорбцию и молекулярную подвижность гостевых молекул. Показано, что наличие функциональных групп в гостевой молекуле, таких как ОН группа спирта или не поделённая электронная пара на атоме азота в пиридине способны существенно повлиять на механизм молекулярной диффузии, также на структурные фазовые переходы в случае гибкого каркаса. Обсуждается влияние каркаса на механизм разделения изомеров ксилола каркасами канального типа MIL-53. Показан предпочтительный механизм взаимодействия гость-хозяин, приводится механизм молекулярной подвижности и селективности разделения.

Глава 1. Методологические особенности проведения экспериментов спектроскопии ЯМР на ядрах дейтерия

В данной главе обсуждаются методологические особенности проведения ^2H ЯМР экспериментов: требования к подготовке образцов для проведения измерений, их изотопного состава, а также способы регистрации спектров и времен спиновой релаксации ^2H ЯМР для различных диапазонов характерных времен исследуемых движений. Приводится теоретический аппарат необходимый для численного моделирования спектров и времен спиновой релаксации ^2H ЯМР в присутствии молекулярной динамики различного типа с учетом методических наработок для случая, когда в конденсированном состоянии подвижная частица испытывает как быстрые, так и медленные (по шкале времени ЯМР) движения. Наконец, обсуждаются особенности численного анализа данных ^2H ЯМР на примере твердых фаз дейтеро-бензола и дейтеро-трет-бутилового спирта.

1.1 Требования к изотопному составу и приготовление образцов для исследования методами ^2H ЯМР

В отличие от более традиционной спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах с достаточно высоким естественным содержанием, например ^1H (протий) – 99,985% или даже ^{13}C (углерода) – 1,07 %, содержания изотопа дейтерия ^2H крайне мало – 0,015%. Это накладывает серьезные ограничения на изотопный состав исследуемые образцы, поскольку регистрация спектров ЯМР дейтерия на естественном содержании фактически невозможно и необходимо использовать дейтерированные молекулы. В действительности это не является существенной проблемой, поскольку направленный синтез дейтерообогащенных молекул не только возможен и широко развит, а дейтерированные прекурсоры, такие как тяжелая вода D_2O , D_2 и дейтеробензол являются широкодоступными реагентами. Положительной стороной низкого естественного содержания дейтерия является возможность реализовать фактически 100%-ую селективность внедрения изотопной метки: так, в случае линейных углеводородов, появляется возможность селективно внедрять метку в метильную или метиленовую группы. В случае с обычными, протонированными объектами же будут наблюдаться сигналы от обеих групп. В случае, когда молекула удерживается в матрице, имеющей в составе протоны, последние также будут давать нежелательные сигналы. Таким образом, селективное дейтерирование позволяет наблюдать молекулярную подвижность отдельных фрагментов исследуемого объекта и вообще говоря, регулировать характерные времена наблюдаемых движений, что будет обсуждаться ниже.

Сложность в приготовлении образцов для анализа методом ^2H ЯМР определяется требованиями контроля за их химическим составом в ходе эксперимента. Даже в случае образцов, в которых дейтерированные молекулярные фрагменты не способны образовывать водородные

связи, существенную проблему может представлять молекулярный кислород. Последний является парамагнитным и за счет электрон-ядерного дипольного взаимодействия с целевыми ядерными спинами дейтерия способен исказить как форму линии спектра, так и параметры спиновой релаксации. Поэтому стандартным требованием для ^2H ЯМР экспериментов является их приготовление в виде запаянной стеклянной, обычно 5 мм, ампулы. Сама процедура приготовления зависит от характера образца: если образец необходимо насыщать длительное время парами дейтерированного реагента, в ходе приготовления материал для насыщения необходимо поместить в эксикатор заполненный инертным газом, предпочтительно аргоном, вместе с источником дейтерореагента. После насыщения, образец переносится в подготовленную ампулу с вакуумным краном. В условиях вакуума, проводится откачка инертного газа, причем часть ампулы с образцом все время находится в жидком азоте. После чего ампула отпаивается выше уровня жидкого азота. Такая процедура позволяет сохранить контролируемый состав образца. В случае гостевых молекул, удерживаемых в пористых средах, углеводов или спиртов, носитель необходимо предварительно активировать до полной дегазации, для чего калиброванное количество образца помещают в стеклянную ампулу, и прогревают в условиях высокого вакуума ($P \sim 10^{-5}$ торр) в течении определенного времени. Температура активации зависит от типа материала, как и время откачки. Обычно для цеолитов достаточно проводить активацию при $T_a = 573$ К в течении 10 часов, тогда как для металл-органических каркасов, в зависимости от типа каркаса T_a варьируется от 373 К до 523 К, а время активации от 6 до 12 часов. После активации необходимое количество гостевых молекул углеводорода сорбировалось на поверхность пористого носителя удерживаемого при температуре жидкого азота, после чего ампула отпаивалась от вакуумной линии по описанной выше технологии. После этого готовый образец прогревался при $T = 323-423$ К в течении 6-7 часов для более равномерного распределения гостевых молекул в порах носителя.

Количество адсорбированных гостевых молекул в пористом носителе, также являлось варьируемым параметром, поскольку гостевая динамика может зависеть как от наличия/занятости активных адсорбционных центров в носителе, так и от общей концентрации адсорбата в порах. В данной работе, как правило для изучения молекулярной подвижности выбирались концентрации исходя из цели минимизации взаимодействия между гостевыми молекулами (гость-гость), поскольку основной целью было изучение влияние на подвижность взаимодействий между гостевой молекулой и самой пористой матрицы (гость-хозяин).

1.2 Обзор основных временных шкал доступных для метода ^2H ЯМР и способов их наблюдения

Особенностью ЯМР спектроскопии на ядрах дейтерия является спин $I=1$ и наличие электрического квадрупольного момента у ядра [1]. Это обстоятельство приводит к тому, что параметры спектра, а также спиновой динамики в большинстве случаев определяются именно квадрупольным взаимодействием, так как взаимодействие квадрупольного момента ядра с неоднородным градиентом внутреннего электрического поля приводит к появлению энергетических состояний, соответствующих различным ориентациям ядерного спина I относительно оси квантования (в данной работе это всегда внешнее магнитное поле \mathbf{H}_0). При этом внутреннее электрическое поле на заданном ядре дейтерия является результатом распределения электронной плотности в молекулярном фрагменте куда дейтерий входит. Характер этого взаимодействия определяется квадрупольной константой взаимодействия ККВ, или $\chi_D = (e^2 q_{zz} Q / h)$. Здесь h постоянная Планка, а eQ это величина электрического квадрупольного момента, являющаяся продуктом произведения отрицательного заряда электрона e и квадрупольного момента ядра Q . Величина последнего для дейтерия равна 0.2860 фм^2 [2] и является константой. $eq_{zz} = V_{ZZ}$ и является основной компонентой тензора градиента электрического поля (ТГЭП) V . При этом ТГЭП является симметричным бесследовым тензором $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$, причем $V_{ZZ} > V_{YY} > V_{XX}$. Таким образом ККВ χ_D является мерой силы градиента электрического поля на ядре дейтерия, а параметр асимметрии $\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$ несет в себе информацию о форме (цилиндричности) ТГЭП [2,3]. Фактически для дейтерия, в отсутствие молекулярной подвижности η всегда близок к нулю, что означает что направление основной оси тензора ТГЭП Z всегда совпадает с направлением оси основной химической связи, в которую вовлечен дейтерий и ККВ χ_D можно использовать в качестве уникальной характеристики этой связи. Поскольку ориентация основных осей тензора ТГЭП и оси квантования ядерного спина в общем случае отличаются, то статический спектр ^2H ЯМР должен зависеть от угла наблюдения, т.е. от ориентации направления связи дейтерия относительно внешнего магнитного поля. Однако, в случае когда все ориентации равновероятны (например в случае порошкообразного образца) спектр принимает усредненный вид так называемого Пейковского дублета [1,4] с ярко выраженными симметричными максимумами (сингулярностями) разделенными величиной $\Delta\nu = \frac{3}{4} \chi_D$ (Рисунок 1).

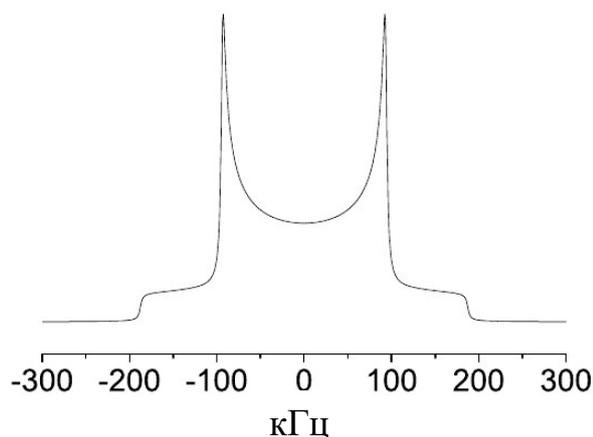


Рисунок 1 – Статичный ^2H ЯМР спектр в случае когда все ориентации равновероятны, параметр асимметрии ТГЭП $\eta = 0$

Стоит отметить, что зачастую принято обозначать χ_D как Q_0 . Как правило, для дейтерия Q_0 находится в диапазоне от 100-250 кГц [5,6]. Эта величина может быть легко определена экспериментально, и именно она определяет шкалы времен ^2H ЯМР спектроскопии: поскольку величина ТГЭП в квадрупольном взаимодействии, как говорилось выше, зависит от ориентации главных осей тензора относительно лабораторной системы наблюдения, то любое изменение ориентации будет приводить к изменению величины эффективной квадрупольной константы. С точки зрения ^2H ЯМР спектроскопии это приведет к изменению положения отдельных линий. Если этот обмен будет происходить достаточно быстро, то есть быстрее чем характерное расстояние между начальной и конечной позицией спектральной линии, то форма линии начнет изменяться, а значит появляется возможность наблюдать за подвижностью молекул, так как конкретное положение заданного тензора жестко закреплено за ориентацией, соответствующей химической связи. Стоит отдельно отметить, что хотя формально трансляционная подвижность не приводит к существенному изменению ориентации за время наблюдения в ^2H ЯМР экспериментах, но в случае конденсированных состояний, жидкостей, адсорбированных в нанопористые среды гостей, трансляционная диффузия является сильно связанной с вращательными движениями, а значит, также будет оказывать влияние на регистрируемые данные. В общем случае, для того чтобы определить разницу между быстрым и медленным движением по шкале времени ^2H ЯМР спектроскопии, необходимо определить время корреляции τ_c как характерное время переориентации химической связи, например C-D, в лабораторной системе координат на телесный угол в 1 Стерadian. Спектральная ширина неподвижного порошкового (то есть полностью усредненного по всем углам наблюдения) спектра ^2H ЯМР с $\eta = 0$ равно $\frac{3}{2}Q_0$. Динамика считается медленной по шкале времени ^2H ЯМР если $\tau_c \gg \left(\frac{3}{2}Q_0\right)^{-1}$,

средней (промежуточной) если $\tau_c \cong \left(\frac{3}{2}Q_0\right)^{-1}$ и быстрой если $\tau_c \ll \left(\frac{3}{2}Q_0\right)^{-1}$. Так, в случае изотропной реориентации (вращения) молекулы как целого, в случае когда $\tau_c \sim \left(\frac{3}{2}Q_0\right)^{-1}$ форма линии спектра начинает уширяться [7], вплоть до полного усреднения при $\tau_c \ll \left(\frac{3}{2}Q_0\right)^{-1}$. Спектр в таком случае имеет вид узкой изотропной (Лоренцевской) формы линии, наблюдаемой на Ларморовской частоте ядра дейтерия.

Таким образом τ_c может быть определено напрямую из анализа формы линии спектра, для движений с характерными временами порядка $10^{-4} - 10^{-6}$ с. В случае твердых тел, когда все возможные движения медленнее 10^{-4} с появляется возможность использовать двумерную ^2H ЯМР спектроскопию [8], а также эксперименты с использованием импульсной последовательности стимулированного эха [9,10]. Данные методы позволяют наблюдать сверхмедленные анизотропные движения от 10^{-3} до 10^0 с.

Если необходимо наблюдать за более быстрыми движениями и/или спектр уже имеет усредненный вид с Лоренцевской (изотропной) формой линии, то анализ динамики по форме линии становится затруднительным. В таком случае данные о молекулярной подвижности можно получить из анализа температурной зависимости (T_1, T_2) времен спиновой ^2H ЯМР релаксации. T_1 описывается функциями вида $T_1^{-1} \sim (\chi_D)^2 \frac{\tau_c}{1+(\tau_c\omega_0)^2}$, а значит соотносит время корреляции с обратной величиной Ларморовской частоты дейтерия ω_0 [1,11]. В самом простом случае T_1 зависит от температуры за счет температурной зависимости времени корреляции τ_c , которой как правило приписывают Аррениусовское поведение, т.е. $\tau_c = \tau_{c0} \exp(E_a/RT)$, где E_a это энергия активации, а τ_{c0} предэкспоненциальный множитель характеризующие данное движение. В случае наличия нескольких быстрых движений кривая T_1 релаксации как правило представляет собой сумму таких функций и соответственно имеет несколько характерных минимумов, где $\tau_c^i \sim \omega_0^{-1}$, здесь i обозначает одно из характерных движений (Рисунок 2). Позиция на температурной шкале каждого из минимумов, а также угол наклона кривой отражают кинетические параметры соответствующего движения. Стоит также отметить, что, как и форма линии спектра, время релаксации чувствительно к геометрии движения. Таким образом, для T_1 релаксации шкала времени определяется Ларморовской частотой дейтерия. Так, для величины внешнего магнитного поля в 9 Тл, частота дейтериевого резонанса равна $\omega_0/2\pi = 61.42$ МГц. В таком случае движения с характерными временами порядка $\tau_c = 10^{-8} - 10^{-10}$ с будут наиболее значимым для кривой релаксации. На практике же анализ спин-решеточной релаксации позволяет наблюдать движения в диапазоне времен от $10^{-7} - 10^{-12}$ с. При этом, если одновременно с быстрыми $\tau_c < \omega_0^{-1}$ движениями в системе присутствуют более медленные, то их наблюдение возможно при помощи анализ поперечной T_2 релаксации. Есть два сценария, в случае, когда

форма линии спектра изотропная, то есть анизотропная часть спектра полностью усреднена движениями молекулы как целого, то $T_2^{-1} \sim (\chi_D)^2 \tau_c$. В таком случае температурная зависимость T_2 релаксации отражает наиболее быстрый из изотропных процессов (Рисунок 2а). Если в ходе изменения температуры происходит изменение наиболее быстрого механизма изотропной переориентации, то это также будет отражаться изменением наклона кривой температурной зависимости релаксации (Рисунок 2а). В этом случае T_2 релаксация позволяет наблюдать движения с характерными временами $10^{-6} - 10^{-10}$ с.

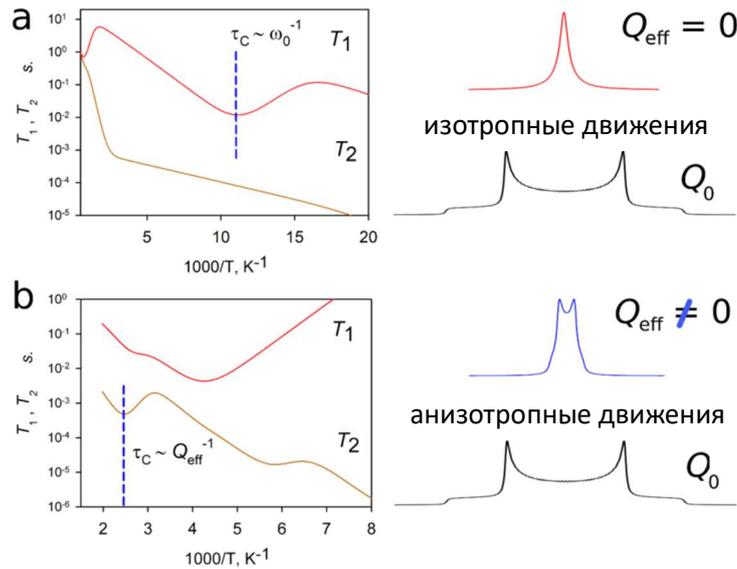


Рисунок 2 – Два общих случая температурного изменения времени спиновой релаксации: (а) присутствует изотропные движения; (б) присутствуют только анизотропные движения

В случае пластических кристаллов или молекул, адсорбированных в микропористые среды, изотропное движение может быть полностью подавлено и спектр остается анизотропным и характеризуется некоторой эффективной квадрупольной константой Q_{ef} [12-15]. Шкала времени T_1 релаксации остается неизменной, однако при вычислении T_2 релаксации в таком случае нужно учитывать флуктуации квадрупольных уровней, что приводит к тому, что движениями с временами $\tau_c \sim Q_{eff}^{-1}$ начинают отражаться на кривой T_2 релаксации в виде характерных локальных минимумов (Рисунок 2б). Это существенно, как минимум на порядок, увеличивает доступный для анализа диапазон характерных времен.

Наконец, если целевая молекула имеет разные дейтерированные фрагменты с разными Q_{eff} в силу наличия дополнительных внутренних вращений, то положение минимума будет разным для разных дейтерированных фрагментов. Например, CD-группа изобутана не имеет каких-либо дополнительных внутренних вращений, следовательно, ее динамика должна непосредственно отражать движения молекул в целом [13], в то время как дейтроны в метильных группах могут

быстро вращаться одновременно вокруг двух осей симметрии C_3 . С учетом геометрии вращения, это уменьшает квадрупольную константу Q_0 в 9 раз, $Q_{\text{eff}} = Q_0/9$ [13,16]. Следовательно, в случае анизотропных движений молекулы как целого, например диффузии, эти дейтроны будут чувствительны к движениям, которые почти на порядок медленнее, чем у дейтронов группы CD.

Как можно видеть, временные шкалы для определения τ_c оцененные на основе анализа формы линии и релаксации, частично перекрываются. Следовательно, наилучшей практикой будет одновременное рассмотрение как релаксации, так и эволюции формы линий спектров. Такой подход позволяет построить, в большинстве случаев, довольно подробную и самосогласованную динамическую модель и предоставляет информацию о характерном времени молекулярных движений, в том числе локальной диффузии в микро- и мезопористых средах.

Чтобы определить положение метода ^2H ЯМР среди других экспериментальных методов, таких как ЯМР с импульсным градиентом поля (ИГП ЯМР) и квазиупругим рассеянием нейтронов (КУРН), для измерений молекулярной подвижности и диффузии в пористых средах, необходимо принять во внимание, что рассматриваемая динамика всегда связана со средним размером молекулы и геометрией пористой матрицы каркаса-хозяина. В этом случае возможное среднее смещение молекулы находится в пределах длины 1-2 нм, что означает, что даже если наблюдается трансляционная диффузия, то она всегда осуществляется в пределах одного кристаллита даже если последний очень малого размера ($\ll 0,1$ мкм). Это делает метод ^2H ЯМР близким к КУРН, который также работает в коротком диапазоне характерных длин 0,1- 3 нм и также способен регистрировать как вращательные, так и трансляционные движения. [17] Напротив, ИГП ЯМР работает в гораздо большем диапазоне длин 1-100 мкм, требуя, таким образом, относительно крупных кристаллитов для обеспечения внутрикристаллической природы наблюдаемых движений, в первую очередь трансляционной диффузии. В то же время обычно доступные приборы КУРН могут измерять движения с характерным временем $\tau_c = 10^{-8} - 10^{-12}$ с. Это означает, что можно измерить только относительно быстрые движения. ИГП ЯМР охватывает гораздо более длительный временной диапазон, обычно 1 - 10^3 с, что позволяет в некоторых случаях измерять коэффициенты диффузии вплоть до 10^{-14} м²с⁻¹ [18,19]

Достоинством ^2H ЯМР является то, что этот метод способен охватывать чрезвычайно широкий диапазон характерных времен $\tau_c = 10^{-3} - 10^{-10}$ с, что позволяет исследовать в том числе межполостную диффузию в широком диапазоне 10^{-9} - 10^{-16} м²с⁻¹ коэффициентов диффузии, даже если кристаллиты очень малого размера (см. Таблицу 1).

Таблица 1 – Сравнение ^2H ЯМР с другими экспериментальными методами, используемыми для исследования трансляционной диффузии

Метод	Временная шкала, τ_c	Геометрическая шкала, l	Коэффициенты диффузии, D
КУРН [17]	$10^{-8} - 10^{-12}$ с	0.1-3 нм	$10^{-8}-10^{-11}$ м ² с ⁻¹
НСЕ [17]	$10^{-6} - 10^{-11}$ с	1-100 нм	$10^{-7}-10^{-12}$ м ² с ⁻¹
ИГП ЯМР [20]	$1 - 10^{-3}$ с	1-100 мкм	$10^{-8}-10^{-14}$ м ² с ⁻¹
^2H ЯМР форма линии	$10^{-3} - 10^{-6}$ с	0.3 – 2 нм, Молекулярная	$10^{-9}-10^{-16}$ м ² с ⁻¹
^2H ЯМР релаксометрия	$10^{-5} - 10^{-10}$ с	шкала	

1.3 Регистрация спектров ^2H ЯМР твердого тела методом твердотельного эха

^2H ЯМР спектры были получены путём Фурье преобразования спада сигнала свободной индукции от импульсной последовательности твёрдотельного эха [21]:

$$90^\circ_x - \tau - 90^\circ_y - \tau - \text{регистрация} - t \quad (1)$$

Здесь время рефокусировки $\tau = 20-22$ мкс, а t время выдержки между повторными экспериментами при накоплении сигнала ЯМР. Как правило время выдержки выбиралось равным как минимум 5 временам спин-решеточной релаксации T_1 . Длительность 90° -градусного импульса составляла 1.5-2.5 мкс. Из-за присутствия парамагнитных центров в некоторых материалах, спектр ^2H ЯМР искажался за счёт диполь-дипольного электрон-ядерного взаимодействия. Из-за разницы времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций основного и возмущающего взаимодействий обычная импульсная последовательность не способна корректно рефокусировать спиновое эхо, поэтому в этом случае была использована модифицированная (Echocycled) импульсная последовательность твёрдотельного эха, описанная в работе [22]. Длины импульсов и задержки при этом оставались неизменными.

1.4 Регистрация спектров ^2H ЯМР твердого тела методом стимулированного эха

Сигнал стимулированного эха возникает в результате трехимпульсной последовательности, следующего вида [23]:

$$90^\circ_y - \tau - 45^\circ_x - \tau_2 - 45^\circ_x - \tau - \text{регистрация} - t \quad (2)$$

Параметры эксперимента здесь те же, что и для обычного твердотельного эха, однако возникает дополнительная задержка τ_2 , время которой и варьируется в ходе эксперимента. Подвижность исследуемой молекулы за время τ_2 будет приводить к резкому падению интенсивности до какой-то ненулевой величины. Из скорости спада можно определить скорость молекулярного движения. Дальнейший медленный спад интенсивности с ростом τ_2 будет вызван релаксационными процессами. Это и определяет область применения метода стимулированного эха: время задержки τ_2 должно быть заметно меньше $T_{1\rho}$ и заметно больше T_2 . В зависимости от изучаемой системы метод стимулированного эха позволяет исследовать движения с характерными временами от 1 мс до десятков секунд.

1.5 Измерение времен спиновой релаксации ^2H ЯМР

T_1 релаксация измерялась методом-инверсии насыщения используя соответствующую импульсную последовательность [21]:

$$180^\circ_x - t_v - 90^\circ_x - \tau - 90^\circ_y - \tau - \text{регистрация} - t, \quad (3)$$

где t_v изменяемое время между инвертирующим 180° импульсом и последовательностью квадрупольного эха.

Время поперечной релаксации T_2 измеряется различными способами: для полностью изотропных спектров использовалась последовательность CPMG [21]

$$90^\circ_x - (\tau - 180^\circ_y - \tau)_n - \text{регистрация} - t \quad (4)$$

Здесь τ изменяемое время рефокусировки, обычно между 20 и 2000 мкс, а n количество циклов необходимое для полного спада намагниченности. Для полностью усредненных спектров с Лоренцевской формой линии, T_2 также может быть получена по формуле $T_2^* = 1/(\pi \Delta\nu_{1/2})$, где $\Delta\nu_{1/2}$ ширина на полувысоте сигнала (*fwhm*). T_2^* в принципе должно совпадать с величиной T_2 из прямого измерения, но может, по ряду причин, и отличаться. Поэтому предпочтительнее использовать данные измерений методом CPMG. Если спектр анизотропный или слишком широкий (более 10 кГц), то время T_2 релаксации можно измерить, варьируя время задержки в импульсной последовательности твердотельного эха.

1.6 Использование релаксационных фильтров для селективной регистрации спектров ^2H ЯМР

В случае, когда два сигнала перекрываются, но при этом обладают существенно отличающейся спиновой динамикой, появляется возможность, используя импульсную последовательность для измерения времени релаксации находить такую задержку, когда один из сигналов уже в нуле интенсивности, а другой еще можно наблюдать. Этот прием также позволяет определять индивидуальные времена релаксации.

1.7 Численное моделирование спектров и времен спиновой релаксации ^2H ЯМР в присутствии молекулярной подвижности

1.7.1 Расчет формы линии для ^2H ЯМР спектров

Гамильтониан квадрупольного взаимодействия в виде скалярного произведения двух неприводимых тензоров [11]:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \sum_{m=-2}^2 (-1)^m T_{2m}^I R_{2-m}^Q \quad (5)$$

где T_{2m}^I – это оператор квадрупольного момента ядра, а R_{2-m}^Q – это тензор градиента электрического поля в месте положения ядра.

В случае доминирующего Зеемановского взаимодействия [1,11], ось Z лабораторной системы координат вдоль магнитного поля \mathbf{H}_0 (для используемого магнитного поля $H_0 = 9$ Тл, частота Зеемановских переходов $\omega_{Zeeman} = \omega_0 = 61.4$ МГц, в то время квадрупольные переходы дейтерия, как уже отмечалось выше порядка ~ 100 кГц). Ось Z является осью квантования, следовательно, тензоры в уравнении (5) записаны в лабораторной системе координат.

В таких условиях вычисление квадрупольного твердотельного спектра можно проводить в рамках теории возмущения первого порядка. Тогда достаточно оставить в Гамильтониане члены, имеющие неисчезающие диагональные элементы $\langle I, m_z | T_{2m}^I | I, m_z \rangle$. Таким является только член с $m=0$:

$$T_{20}^I = \frac{1}{\sqrt{6}} (3I_z^2 - I(I+1)) \quad (6)$$

Тензор градиента электрического поля является бесследовым и в собственной системе отсчета, то собственные значения этого тензора в декартовом представлении ρ_{XX} , ρ_{YY} , и ρ_{ZZ} линейно зависимы. Поэтому обычно вводят два параметра:

$$\delta = \rho_{ZZ} \quad \eta = \frac{\rho_{YY} - \rho_{XX}}{\delta} \quad (7)$$

где η – параметр асимметрии квадрупольного взаимодействия. При этом подразумевается, что $|\rho_{ZZ}| \geq |\rho_{XX}| \geq |\rho_{YY}|$, тогда параметр асимметрии η может принимать значения от 0 до 1.

Через эти параметры выражаются компоненты ρ_{2m} неприводимого тензора квадрупольного взаимодействия в собственной системе отсчета в сферической системе координат:

$$\rho_{20} = \sqrt{\frac{3}{2}}\delta \quad \rho_{2\pm 1} = 0 \quad \rho_{2\pm 2} = -\frac{1}{2}\delta\eta \quad (8)$$

В таком случае, связь компонент тензора в собственной системе отсчета и в лабораторной задается матрицей Вигнера:

$$R_{2m}^Q = \sum_{m'=-2}^2 \rho_{2m'} D_{m'm}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (9)$$

где $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ – это углы Эйлера, связывающие собственную систему координат с лабораторной.

Подставляя матрицы Вигнера и комбинируя формулы (2), (3), (6), получаем конечное выражение для секулярной части Гамильтониана квадрупольного взаимодействия:

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 \rho_{ZZ} Q}{8I(2I-1)\hbar} (3I_Z^2 - I(I+1))(3\cos^2\beta - 1 - \eta \sin^2\beta \cos(2\alpha)) \quad (10)$$

Для удобства вводят величину квадрупольной константы в частотных единицах $C_Q = e^2 \rho_{ZZ} Q / \hbar$. Гамильтониан системы (2) в рассматриваемом приближении дает 3 уровня энергии и, соответственно, 2 частоты перехода $\omega_{1,2} = \omega_{Zeeman} \pm \omega_Q$. При суммировании вкладов каждой ориентации молекулы получается два симметричных спектра, соответствующих каждому переходу (Рисунок). Следовательно, спектр, порождаемый только квадрупольным взаимодействием, должен быть симметричен относительно Зеемановской частоты ω_{Zeeman} , которую обычно при представлении дейтериевых спектров принимают равной 0.

Зависимость квадрупольного взаимодействия от ориентации относительно магнитного поля (но не от самой величины поля H_0 !) позволяет исследовать процессы, связанные с движением молекул.

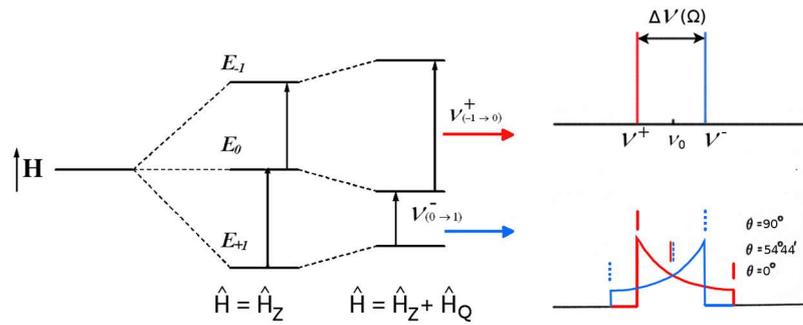


Рисунок 3 – Схематическое изображение формирования ^2H ЯМР спектра

Существует несколько подходов для описания влияния внутримолекулярной динамики на форму линии ^2H ЯМР спектра, однако наиболее удобным (для не слишком сложной системы движений) и общим является формализм, развитый авторами работ [11,24,25]. Внутримолекулярное движение можно представить себе как обмен атома, чей ЯМР спектр мы наблюдаем по нескольким положениям. Тогда, зная время корреляции движения τ (фактически скорость обмена) и частоту резонанса в каждом положении ω_i , спектр можно рассчитать, прибегнув к общему формализму теории химического обмена в промежуточной области. Например, в метильной группе углеводородов есть три эквивалентных атома водорода (в нашем случае дейтерия). Они могут между собой циклически обмениваться, вращаясь вокруг C – C связи. Физически картина обмена такова: атом находится во внешнем потенциале, в котором существует несколько локальных минимумов, которые соответствуют стабильному состоянию молекулы. Имея достаточную энергию, атом может преодолеть потенциальный барьер между ними и перейти в соседнее положение. Если барьер достаточно велик, то обычно реализуется ситуация, когда характерное время самого перехода пренебрежимо мало по сравнению со временем ожидания в потенциальной яме: $\tau_{\text{ex}} \ll \tau_w$. Тогда характерное время корреляции такого рода динамики будет определяться именно τ_w , и в дальнейшем под τ_c мы будем подразумевать именно время жизни данного состояния. В таких случаях принято говорить о внутримолекулярном обмене путем прыжков. Если же имеется непрерывное движение (например диффузия или свободное вращение вокруг выделенной оси), то формализм работает аналогичным образом, только увеличивается количество шагов в угловой сетке (т.е. вся доступная угловая область покрывается достаточно мелкой сеткой чтобы движение по своей геометрии было близко к настоящей вращательной диффузии). Поскольку операция Фурье преобразования линейна, то усреднение по всем доступным ориентациям можно выполнять сразу над временной корреляционной функцией, что технически проще и позволяет непосредственно воспроизвести условия эксперимента (как уже говорилось выше, регистрируется именно спад свободной индукции, т.е. непосредственно усредненная по пространству временная корреляционная

функция). Таким образом, численный расчет ^2H ЯМР спектров состоит в вычислении временной функции корреляции той или иной модели молекулярной динамики. Основываясь на общем формализме прыжкового обмена, а также считая, что обмен по положениям есть стационарный Марковский процесс (будущее не знает о прошлом, а только о настоящем состоянии), не сложно получить выражение для корреляционной функции, учитывающей динамику.

Рассмотрим прыжковый Марковский процесс, в результате которого происходит обмен по n положениям. Введем систему координат, в которой молекула неподвижна. Пусть ориентация внешнего магнитного поля \mathbf{H}_0 в этой системе задается полярными углами θ и φ . Каждой ориентации магнитного поля соответствуют свои частоты резонанса $\omega_1, \omega_2 \dots \omega_n$ для различных позиций ядер и своя функция интенсивности спектра $f(\omega, \theta, \varphi)$.

Форма линии ЯМР спектра $f(\omega, \theta, \varphi)$ получается из функции корреляции ядерной намагниченности во вращающейся системе координат (сигнала свободной индукции) $g(t, \theta, \varphi) = M_x(t) + iM_y(t)$ с помощью преобразования Фурье:

$$f(\omega, \theta, \varphi) = \text{Re} \int_0^\infty g(t, \theta, \varphi) e^{-i\omega t} dt \quad (11)$$

Если молекула фиксирована в пространстве, то функция корреляции имеет вид:

$$g(t, \theta, \varphi) = \sum_{i=1}^n g_i(t, \theta, \varphi) = \sum_{i=1}^n e^{i\omega_i(\theta, \varphi)t} \quad (12)$$

где i нумерует положения атома дейтерия. Использование такой функции корреляции оправдано в присутствии движения, если время корреляции этого движения велико по сравнению с обратной частотой квадрупольного сдвига ω_Q . Критерий возможности использования данной корреляционной функции зависит от применяемой модели движения.

Введем матрицу $\hat{\omega}$, на диагонали которой расположены ω_α , вектор \mathbf{g} с компонентами g_i и матрицу обмена \hat{R} , состоящую из констант скоростей перехода от одной ориентации к другой. Из соотношения детального баланса известно, что элементы этой матрицы удовлетворяют следующим свойствам:

$$R_{jj} = -\sum_{i \neq j} R_{ij} \quad \sum_{i \neq j} R_{ij} p_{eq}(j) = \sum_{i \neq j} R_{ji} p_{eq}(i) \quad (13)$$

где \mathbf{p}_{eq} – вектор равновесных населенностей. Тогда уравнение движения вектора \mathbf{g} примет вид:

$$\frac{d\mathbf{g}}{dt} = \mathbf{g}(i\hat{\omega} + \hat{R}) \quad (14)$$

Отсюда получаем корреляционную функцию:

$$\mathbf{g}(t) = \mathbf{p}_{eq} \cdot e^{(i\hat{\omega} + \hat{R})t} \cdot \mathbf{1} \quad (15)$$

где $\mathbf{1}$ – это вектор, состоящий из единиц. Вычисление действия операторной экспоненты происходит в собственной системе координат этого оператора.

Указанный метод позволяет рассчитывать спектр для импульсной последовательности, состоящей из одиночного 90° -импульса. Однако в случае ^2H ЯМР твердотельного спинового эха

необходимо учитывать эволюцию спиновой системы до рефокусировки эха. Для этого необходимо решать стохастическое уравнение Лиувилля на матрицу плотности:

$$\frac{d\hat{\rho}_i}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_i, \hat{\rho}_i] + \sum_j R_{ij} \hat{\rho}_j \quad (16)$$

где ρ_i – матрица плотности для i положения.

В результате решения данного уравнения для импульсной последовательности, состоящей из двух импульсов, разделенных временем τ , можно получить функцию корреляции ядерной намагниченности [24]:

$$g(t, \tau) = \sum_{ijk} A_{ijk}(\tau) [e^{(-i\hat{\omega} + \hat{R})t}]_{ij} \quad (17)$$

где пропагатор $A_{ijk}(\tau)$ вычисляется по формуле:

$$A_{ijk}(\tau) = [e^{(-i\hat{\omega} + \hat{R})\tau}]_{ij} \cdot [e^{(i\hat{\omega} + \hat{R})\tau}]_{jk} \cdot p_{eq}(k) \quad (18)$$

Поскольку полученная функция корреляции все еще имеет фиксированную ориентацию молекулярной оси относительно внешнего магнитного поля, то необходимо провести усреднение по все доступным углам наблюдения. В случае изотропного, порошкового, распределения ориентаций это процедура тривиальна (хотя и время затратная с вычислительной точки зрения):

$$G(\omega) = \iint g(t, \theta, \varphi) \sin\theta \, d\theta d\varphi \quad (19)$$

Далее делая преобразование Фурье по времени наблюдения t получаем форму линии ЯМР спектра дейтерия $F(\omega, \theta, \varphi)$.

1.7.2 Пример изучения молекулярной подвижности на основе анализа ^2H ЯМР спектров твердого дейтерированного трет-бутилового спирта (CD_3)СОН

Интерес к трет-бутиловому спирту (ТБС), связан в первую очередь с широким применением последнего в химической промышленности: ТБС представляет собой третичный спирт, широко используемый в химии в качестве растворителя [26], денатурант для этанола, ингредиент для удаления краски, повышающий октановое число бензина, кислородсодержащая присадка к бензину [27], а также в качестве промежуточного продукта при синтезе других химических продуктов, таких как метил-трет-бутиловый эфир, этил-трет-бутиловый эфир, гидропероксид трет-бутила, другие ароматизаторы и отдушки.

Большинство физических свойств бутиловых спиртов либо монотонно увеличиваются, либо уменьшаются в ряду из четырех изомеров *n*-, *изо*-, *сек*- и *трет*-, за одним очень отчетливым исключением: точки замерзания (в К) составляют 183,85, 165, 158,45 и 298,8 соответственно. Удивительно, но трет-бутиловый изомер замерзает при температурах более чем на 100 К выше, чем другие спирты этой серии. Считается, что это связано с эффективной сферической формой,

которая, по-видимому, значительно облегчает упаковку и водородное связывание в кристаллической форме, по сравнению с другими изомерами, с их более гибкими алкильными группами.

Характеристика молекулярного строения ТБС в твердом состоянии является сложной задачей, поскольку спирт может существовать в 5 различных твердых фазах. ТБС представляет собой кристалл с некубической структурой (фаза I) [28] непосредственно ниже температурой плавления 298,77 К. При температурах ниже 282 К стабильной является триклинная *P3* фаза II [28-31]. Структура фазы II была получена с помощью комбинации рентгенофазового анализа (РФА) и *ab-initio* расчетов методом функционала плотности [31]. На этой фазе молекулы трет-бутанола соединяются вместе в гексамеры, упакованные в форму стула [31]. Фаза II переходит в фазу I или III, если поддерживать температуру 286,14 К или 281,54 К соответственно [28,32-34]. Фаза III может существовать между 282 К и 295 К и не является кубической. Если образец достаточно чистый и ему дается время для перекристаллизации между 286 К и температурой плавления, ТБС переходит в фазу IV [30,31]. При достаточно высокой скорости охлаждения достигается стеклообразное состояние [35]. Фаза IV была первой кристаллической фазой ТВА, структуру которой удалось определить с помощью рентгеновской дифракции монокристаллов [30]. Он представляет собой триклинную структуру, состоящую из связанных водородными связями молекул ТБС, упорядоченных в спиральные цепочки вдоль *a*-оси [30], схема, сильно отличающаяся от упорядочения гексамеров, наблюдаемого на этапе II. По-видимому, образование полимеров с цепочками, связанными водородными связями, типично для всех твердых фаз, за исключением фазы II, единственное различие заключается в степени разупорядоченности цепей [30,36].

Поскольку молекулы ТБС, связанные водородными связями, в цепь или в гексамере не могут вращаться полностью свободно, они не образуют пластичный кристалл, в отличие от предположения, сделанного Тиммермансом в 1961 году [37]. Такое предположение было сделано с учетом относительно низкой энтропии плавления ($2.7 R$) из ТБС и диэлектрических исследований, которые ясно указали на наличие внутримолекулярных вращений в твердом ТБС [37]. Таким образом, становится очевидным, что молекулярная подвижность в твердом трет-бутиловом спирте может существенно влиять на его физические свойства и термодинамические величины.

Различные экспериментальные методы, такие как рассеяние нейтронов [32,33], далекий-ИК [38], низкочастотный ^2H [39], ^1H [40,41], ^{13}C и ^{17}O ЯМР [42] были использованы в попытке охарактеризовать молекулярные переориентации в твердом ТВА. К сожалению, результаты, полученные различными методами для твердого спирта, противоречивы. Методы рассеяния нейтронов и дальнего ИК дают оценку величины внутреннего барьера вращения метильной группы

около 16-17 кДж/моль в твердом состоянии, тогда как значения для того же барьера, определенные методами ЯМР, варьируются от 11 кДж/моль [42] to кДж/моль [40]. В то же время высота барьера вращения трет-бутильной группы варьируется еще больше - от 13,4 кДж/моль [40] до 37 кДж/моль [42]. Даже модели внутримолекулярной динамики ТВА различаются, и есть работы, в которых вообще не учитывалось вращение трет-бутильной группы [39]. Для решения этой задачи методом спектроскопии ЯМР на ядрах дейтерия, были приготовлены и исследованы образцы селективно дейтерированного спирта: $(CD_3)COH$ – ТБС-d₉ и $(CH_3)COD$ – ТБС-d₁.

Трет-бутиловый спирт (см. Рисунок 4) в твердом состоянии может проявлять 3 типа межмолекулярных вращательных движений. Это вращение метильных $[CH_3]$ групп вокруг их тройных осей (оси вращения C_3), вращение всей бутильной $[(CH_3)_3-C]$ группы вокруг ее тройной оси (ось вращения C'_3) и переориентация ОН-группы вокруг того же C'_3 ось. Переориентация гидрофобной $[(CH_3)_3-C]$ группы и гидрофильной (ОН-группы) в твердом ТБС должна идти независимо, поскольку этими движениями управляют совершенно разные силы молекулярного взаимодействия. Гидроксильная группа участвует в образовании водородной связи с кислородом соседней молекулы ТБС [30,31]. Вращательное движение этой ОН (в нашем случае OD) группы должно быть связано с преодолением барьера при разрыве водородных связей. В случае переориентации самой оси C'_3 это должно оказывать влияние на спектры 2H ЯМР как метильной, так и гидроксильной групп, поскольку в переориентации в таком случае участвует вся молекула. Таким образом, для выяснения возможной динамики различных фрагментов молекулы в твердом состоянии динамику метильных и гидроксильных групп следует рассматривать отдельно.

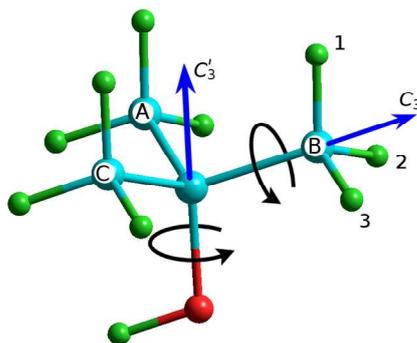


Рисунок 4 – Молекула ТБС состоит из гидрофобной $(CH_3)_3-C$ группы с двумя тройными осями вращения (C_3 и C'_3) и гидрофильной ОН-группы

^2H ЯМР спектры ТБС- d_1

На рисунке 5 показаны спектры ^2H ЯМР твердого трет-бутилового спирта с дейтерированной гидроксильной группой (ТБС- d_1). Форма линии остается практически неизменной и представляет собой анизотропный порошкообразный спектр (Пейковский дублет) в диапазоне температур 103-283 К. Параметры квадрупольного взаимодействия, полученные на основе численного моделирование спектров неизменны с температурой, и составляют ($Q_{\text{OD}} = 208$ кГц; $\eta_{\text{OD}} = 0,12$). Это характерная величина для неподвижных по шкале времени ^2H ЯМР водородосвязанных OD групп [43,44].

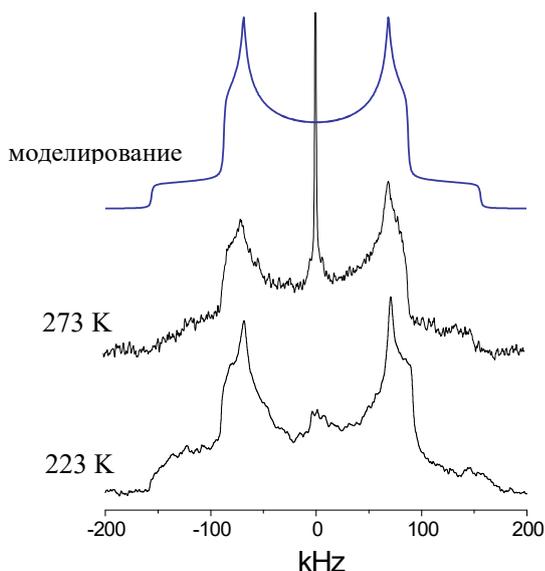


Рисунок 5 – ^2H ЯМР спектры для гидроксильных групп ТБС- d_1 при 223 К и 273 К

Выше 223 К в центральной части спектра появляется сигнал, похожий на жидкий. Это указывает на присутствие подвижных дейтерированных молекул, вовлеченных в некоторую быструю изотропную переориентацию. Интенсивность центрального пика увеличивается с повышением температуры. Однако доля подвижных молекул, исходя из количественного моделирования спектров, составляет менее 1% от общей интенсивности даже при температуре на 10 градусов ниже точки плавления. Таким образом, присутствие подвижного компонента, наиболее вероятно, связано с остатками дейтерированной воды после очистки и/или с явлением предварительного расплавления в твердом ТБС. Следовательно, мы приходим к выводу, что ниже температуры плавления, почти все молекулы ТБС жестко закреплены своими гидроксильными группами, посредством водородных связей, что соответствует расположению молекул в кристаллическом спирте [30,31]. Таким образом, для твердого ТБС возможны только внутримолекулярные вращения.

²H ЯМР спектр ТБС-d₉

Температурная зависимость ²H ЯМР-спектра ТБС-d₉ показана на рисунке 6. При температуре ниже 100 К спектр представляет собой порошкообразный паттерн с ($Q_{\text{met}} = 178$ кГц; $\eta_{\text{met}} = 0$). Это характерные значения для дейтронов в неподвижных CD_x (x=1-3) группах углеводородов [5,6]. Между 103 К и 173 К форма линии претерпевает заметные изменения из-за внутримолекулярной подвижности ТБС. При температуре выше 173 К внутренние молекулярные переориентации достигают предела быстрого обмена ($\tau_C \leq Q_{\text{met}}^{-1} \sim 10^{-6}$ с), и форма линии принимает опять вид Пейковского дублета, но с усредненными, эффективными значениями константы взаимодействия $\tilde{Q}_{\text{met}} = 18$ kHz and $\tilde{\eta}_{\text{met}} = 0$.

Наблюдаемое уменьшение значения эффективной квадрупольной константы полностью согласуется с моделью внутримолекулярной динамики ТБС (Рисунок 4). Для группы CD₃, участвующей в двух последовательных одноосных вращениях вокруг осей симметрии молекулы C₃ и C'₃, эффективная квадрупольная постоянная в пределе быстрого обмена может быть оценена как:

$$\tilde{Q}_{\text{met}} = Q_{\text{met}} \left(\frac{3\cos^2\alpha - 1}{2} \right) \left(\frac{3\cos^2\beta - 1}{2} \right), \quad (20)$$

где α - угол поворота между связями C-D и C-C, а β - угол поворота между связями C-C и C-O. Для идеальной тетраэдрической геометрии бутилового фрагмента ($\alpha = \beta = 109.5^\circ$) уравнение 18 дает эффективную квадрупольную постоянную, уменьшенную в 9 раз. Результирующее значение $\tilde{Q}_{\text{met}} = 18$ kHz кГц указывает на то, что углы α и β отклоняются от идеальной геометрии тетраэдра не более чем на $1,5^\circ$. Чтобы понять детальный механизм этих внутренних вращений и их кинетические параметры (барьеры активации и константы скорости), необходимо провести детальный анализ формы линий спектров ²H ЯМР во всем наблюдаемом диапазоне температур (103-173 К), согласно представленному выше формализму.

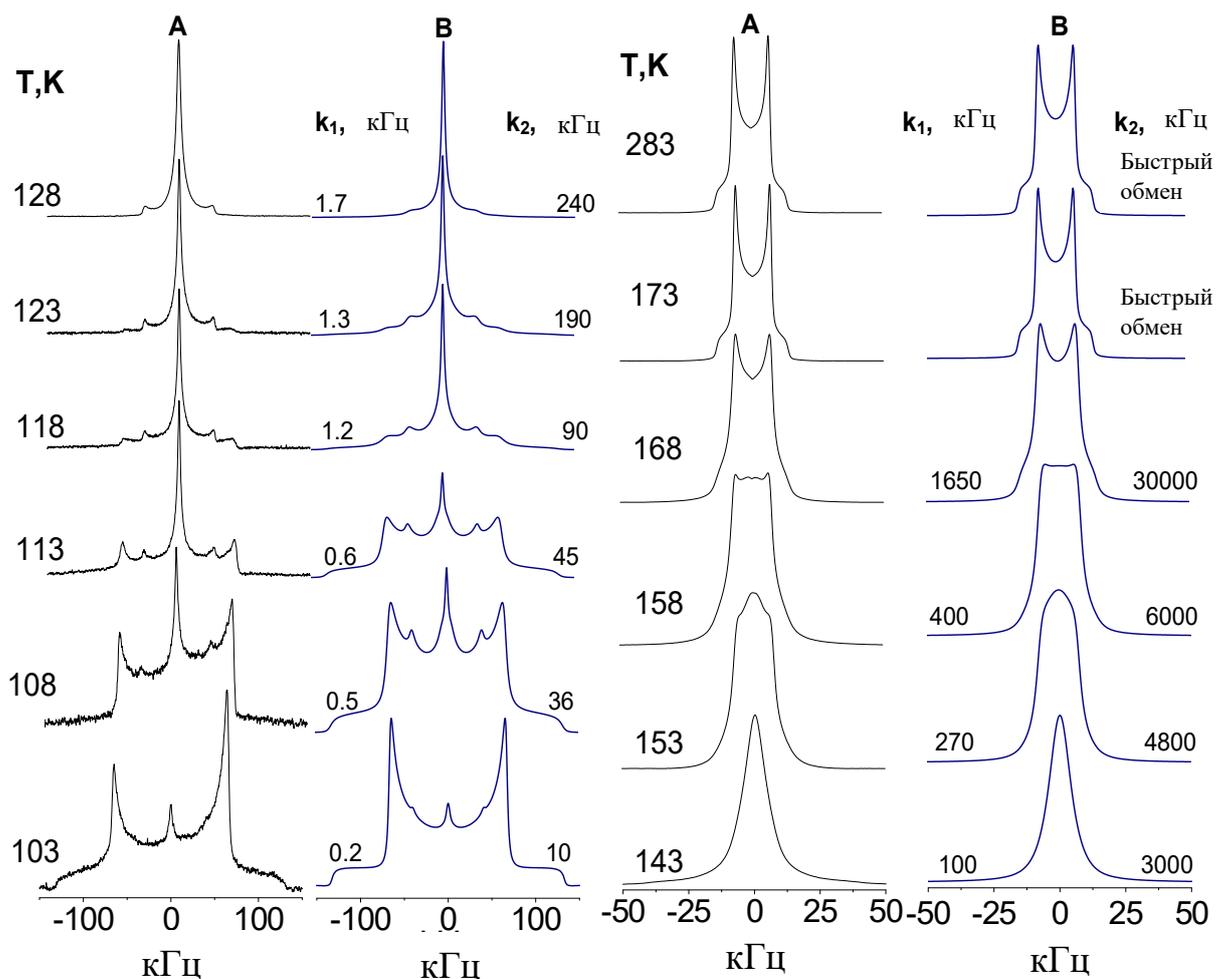


Рисунок 6 – Температурная зависимость формы линии ^2H ЯМР для CD_3 групп в ТБС-d₉: (А) экспериментальные спектры; (Б) спектры, смоделированные в рамках модели JJ с k_1 и k_2 , представленной на рисунке 7

Чтобы применить прыжковую модель для внутримолекулярных вращений в ТБС, необходимо определить их геометрический и кинетический механизм. В самом деле, для каждой степени свободы вращения существует только две возможности. В одном случае вращение осуществляется путем скачкообразного обмена по 3-м положениям узлов (J -модель), индуцированного внутренней симметрией молекулы ТБС. В другом случае движение представлено непрерывной одноосной диффузией (или, по крайней мере, скачкообразным вращением вокруг оси с числом равномерно распределенных позиций $N \geq 6$ [45], модель D). Как только принципиальный механизм отдельных вращений определен, оставшиеся степени свободы представляют собой элементарные акты перекрестных переходов, которые отражают способ соединения двух внутренних вращений.

Оказалось, что при 103-128 К корректное описание экспериментальной формы линии возможно (Рисунок 6) только в том случае, если оба вращения описываются прыжковым обменом по 3-м точкам. Кинетическая матрица K такой JJ модели формируется следующим образом:

$$K = \begin{pmatrix} \Delta_d & \Delta_{off} & \Delta_{off} \\ \Delta_{off} & \Delta_d & \Delta_{off} \\ \Delta_{off} & \Delta_{off} & \Delta_d \end{pmatrix}, \Delta_d = \begin{pmatrix} \Lambda & k_1 & k_1 \\ k_1 & \Lambda & k_1 \\ k_1 & k_1 & \Lambda \end{pmatrix}, \Delta_{off} = \begin{pmatrix} k_2 & k_3 & k_3 \\ k_3 & k_2 & k_3 \\ k_3 & k_3 & k_2 \end{pmatrix}, \quad (21)$$

Здесь $\Lambda = -(2k_1 + 2k_2 + 4k_3)$, k_1 - константа скорости для одного элементарного перехода в метильной группе (т.е. для однократного перехода вокруг одной связи С-С), а k_2 - скорость однократного перехода всего бутильного фрагмента вокруг связи С-О. Элементарная константа скорости для перехода, который обычно требует двух последовательных вращений вокруг связей С-С и С-О, определяется как $k_3 = k_1 k_2 / (k_1 + k_2)$, т.е. предполагается, что перекрестные переходы полностью определяются отдельными элементарными константами скорости. Такой выбор будет обсуждаться более подробно в следующем разделе, посвященном анализу спиновой релаксации. Полное представление о механизме внутреннего движения ТВА представлено на рисунке 7. Предполагается, что константы скорости подчиняются закону Аррениуса $k = k_0 \exp(-E/k_B T)$, где E - барьер активации, k_0 - предэкспоненциальный фактор, а k_B - постоянная Больцмана.

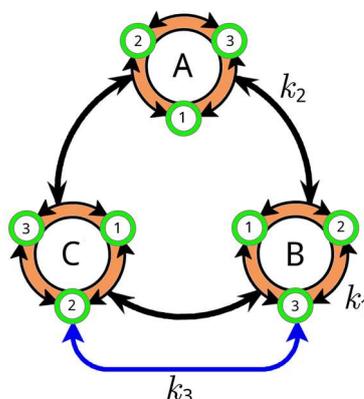


Рисунок 7 – Схематичное изображение механизма прыжкового обмена для внутренних вращений трет-бутилового спирта. Константа скорости k_1 управляет вращением внутри метильных групп (например, дейтрон в положении В1 перемещается в положение В2), в то время как k_2 отвечает за прыжковое вращение всего бутильного фрагмента (например, дейтрон в А1 перемещается в В1). k_3 - это скорость перекрестных переходов, которые требуют двух последовательных скачков по связям С-С и С-О (например, дейтрон в точке В3 переходит в С2)

Ориентации для каждой ориентации относительно кристаллической (молекулярной) системы координат молекул ТБС задаются набором углов Эйлера:

$$D_{ba}(\Omega^i) = \sum_{c=-2}^2 D_{bc}(\Omega^k) D_{ca}(\Omega^l), \quad (22)$$

$$\Omega^k = (0, \alpha, (k-1)2\pi/3), \quad k = (1,2,3)$$

$$\Omega^l = (0, \beta, (l-1)2\pi/3), \quad k = (1,2,3) \quad (23)$$

$$i = 3(k-1) + l,$$

Все положения дейтронов в случае внутримолекулярных движений равны, таким образом, $P_{eq}(i) = 1/N$ ($N=9$ для модели JJ). Графики Аррениуса для констант скорости прыжковых процессов k_1 и k_2 , полученных при численном анализе температурной зависимости формы линии ^2H ЯМР-спектров ТБС-d9, приведены на рисунке 8. Кинетические параметры, полученные на основе этих графиков, обобщены в Таблице 2.

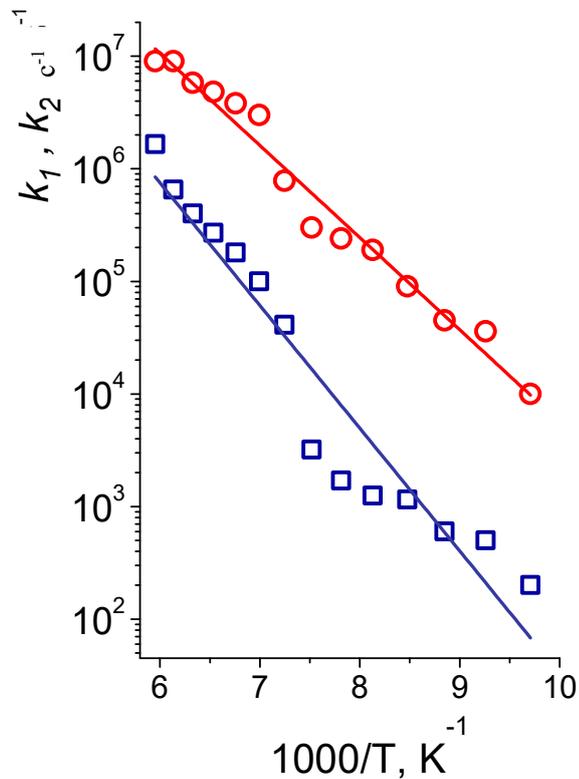


Рисунок 8 – Графики Аррениуса для констант скорости для прыжкового обмена (модель JJ) для внутримолекулярного движения ТБС-d9 при 103-168 К: (□) вращение метильных групп (k_1), (○) вращение трет-бутильных групп (k_2)

Таблица 2 – Значения параметров моделирования, использованные для определения формы линии ^2H ЯМР, получены в результате анализа внутримолекулярных вращений как метильной, так и трет-бутильной групп в ТБС-d9 в диапазоне температур 103 - 173 К

	Метильные группы	трет-бутильные группы
E_1 , кДж/моль	21	
k_{01} , с^{-1}	2.6×10^{12}	
E_2 , кДж/моль		16
k_{02} , с^{-1}		1×10^{12}
Q_{met} , кГц	178	
η_{met}	0.01	
α	70.5°	
β		69°

Ошибка в определении параметров: $Q_{\text{met}} \pm 3$ кГц; $\eta_{\text{met}} \pm 0.005$; Для активационных барьеров $E_{1,2} \pm 2$ кДж/моль; для предэкспоненциальных факторов $\sim 20\%$; для углов α и $\beta \pm 0.5^\circ$.

Анализ формы линий, представленный на рисунке 6, дает информацию о том, как внутримолекулярное движение влияет на форму линий ^2H ЯМР-спектров. При самых низких температурах вращение метильных групп почти полностью подавлено и присутствует только вращение вокруг связи С-О. В таком случае ЯМР-спектр внутренних дейтронов (отмеченный как 1 на рисунке 7) остается незатронутым движением [24], поскольку направление связи С-D для таких дейтронов параллельно оси вращения C'_3 . [46] Движение движущихся дейтронов (обозначенные как 2 и 3 на рисунке 7) порождает дополнительный сигнал с уменьшенной эффективной квадрупольной константой. Характерной особенностью этого сигнала является наличие двух симметричных пиков на частоте ± 63 кГц от центра спектра (например, Рисунок 6, $T=113\text{K}$). Их положение чувствительно к геометрии молекулы ТБС (т.е. к углам α и β). По мере повышения температуры вращение метильных групп начинает проявляться в увеличении центрального пика и одновременном затухании исходного статического сигнала. Последнее является прямым следствием того факта, что дейтроны, отмеченные как 1 на рисунке 7, больше не являются фиксированными и, таким образом, начинают подвергаться влиянию вращения оси C'_3 . Таким образом, ^2H ЯМР-спектроскопия демонстрирует способность непосредственно различать вращения C'_3 и C_3 , что позволяет фактически визуальнo отслеживать разницу между скоростями двух вращений [46].

При 173 К система достигает своего предела скорости обмена. Форма линии снова описывается Пейковским дублетом, эффективная квадрупольная константа которого определяется геометрией вращения метильной группы вокруг осей C_3 и C'_3 . Поскольку форма линии далее не изменяется, информация о динамике ТБС при 173-283 К не может быть получена из анализа формы линии. Однако доступ к этой информации можно получить, проанализировав анизотропную спин-решеточную релаксацию (T_1).

Анализ ^2H ЯМР T_1 релаксации для ТБС-d θ

Для того, чтобы расширить температурный диапазон экспериментального определения кинетических параметров для внутримолекулярных движений и проверить достоверность выбранной динамической модели выше 173 К, был выполнен анализ температурной зависимости анизотропии спин-решеточной релаксации (T_1) для усредненного Пейковского сигнала с $\tilde{Q}_{\text{мет}} = 18$ кГц. Для этого, в диапазоне 173-283 К и с шагом в 10 градусов, была записана серия частично инвертированных спектров (отличающихся по t_v) для $(\text{CD}_3)_3\text{COH}$. Пример полученных данных представлен на рисунках 9 и 11.

Моделирование формы линии частично инвертированных спектров дает информацию о механизме молекулярного движения и скоростях этих движений. Для того чтобы получить этих спектры необходимо провести преобразование Фурье функции корреляции частично инвертированного сигнала спада свободной индукции (т.е. функции корреляции $G(t, t_v, \tau)$), получаемого в ходе импульсной последовательной инверсия-восстановления:

$$G(t, t_v, \tau) = [1 - 2 \exp(-t_v/T_1)]G(t, \tau) \quad (24)$$

Здесь, t_v - время задержки в последовательности импульсов инверсии-восстановления, а τ - временная задержка между импульсами в последовательности твердотельного эха. Как полностью восстановленная $G(t, \tau)$, так и спин-решеточная релаксация T_1 являются в общем случае анизотропными и зависят от углов наблюдения θ и φ , что нужно учитывать при усреднении по все доступным ориентациям. T_1 в общем виде определяется следующей формулой (более подробно спиновая релаксация будет обсуждаться в следующем разделе) [25]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{4} \pi^2 Q_0^2 (J_1(\omega_0) + 4J_2(2\omega_0)), \quad (25)$$

Где функция спектральной плотности $J_m(\omega)$ для заданной модели движения молекулы, определяется как:

$$J_m(\omega) = 2 \sum_{a,b=1}^5 D_{m,a}(\Omega_L)^* D_{m,b}(\Omega_L) \sum_{l,k,n=1}^N D_{3,a}^l(\Omega_l)^* D_{3,a}^k(\Omega_k) p_{eq}(l) V_{l,n} \left(\frac{-\lambda_n}{\lambda_n^2 + \omega^2} \right) V_{n,k}^{-1} \quad (26)$$

Здесь Ω_L это углы наблюдения θ и φ , которые соединяют молекулярную систему отсчета с лабораторной; Ω_k это углы Эйлера которые описывают поворот соединяющий молекулярную систему отсчета с k -ой ориентацией $C-D$ связи в рамках принятой геометрии прыжковой модели; $V_{l,n}$ это матрица составленная из собственных векторов кинетической матрицы обмена K , а λ_n это собственные значения этой матрицы; N – количество ориентаций доступных для обмена.

Угловая зависимость функции спектральной плотности определяется выбранной моделью движения и отражается в анизотропии. Поскольку анизотропия зависит от модели движения, формы линий частично инвертированных спектров также будут сильно зависят от этой модели. Таким образом, можно различать возможные модели движения, анализируя частично инвертированные спектры с различными временами задержки t_v .

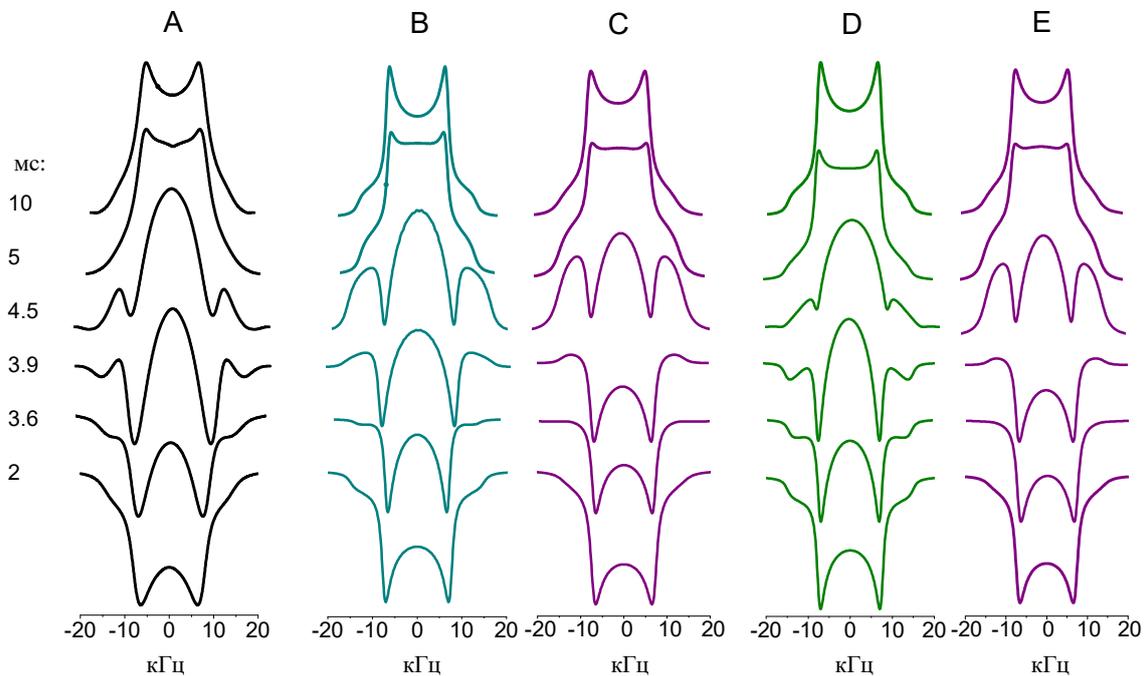


Рисунок 9 – Частично инвертированные спектры ^2H ЯМР ТБС- d_9 при 173 К: (А) – экспериментальные данные; (В)-(Е) – расчетные спектры: (В) – модель JJ , (С) – модель JJ с $k_3 = 0$, (D) – модель JD , (Е) – модель JD с $k_3 = 0$

Спектры, смоделированные в рамках модели прыжок-прыжок (JJ) при 173 К (см. Рисунок 9В), ясно показывают, что, несмотря на то, что модель идеально работает для полностью восстановленных (отрелаксированных) спектров, эта модель не дает удовлетворительного согласия с экспериментальными формами линий для частично инвертированных спектров. Такое наблюдение указывает на то, что по крайней мере одно из вращений меняет свой механизм: модель JJ меняется на модели DJ , JD или DD . (Первая позиция в аббревиатуре модель DJ обозначает переориентацию метильной группы, вторая позиция в аббревиатуре модель DJ обозначает переориентацию трет-бутильного фрагмента.) Численный расчет, выполненный для

каждого случая, показал, что среди возможных моделей только модель прыжок-непрерывная диффузия, т.е. JD , соответствует экспериментальным данным (см. Рисунок 9D). Свободная диффузия трет-бутилового фрагмента была смоделирована как процесс скачкообразного обмена по 6 позициям. Модификации общей кинетической матрицы для такого случая тривиальны.

Частично инвертированные спектры для других температур также были успешно описаны моделью JD . Было получены следующие кинетические параметры для обоих вращений: $E_1 = 22 \pm 2$ кДж/моль, $k_{01} = 1,6 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ (прыжковый обмен по трем положениям для метильной группы); $E_2 = 18 \pm 2$ кДж/моль, $k_{02} = 0,6 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ (свободное диффузионное аксиальное вращение для трет-бутильной группы). Полученные параметры очень близки к параметрам, полученным при моделировании формы линий ^2H ЯМР-спектров при 103-173 К (Таблица 2).

Чувствительность анизотропии T_1 к механизму переориентации позволяет также обосновать наличие константы скорости поперечного перехода k_3 . В принципе, экспериментальные ^2H ЯМР-спектры ТБС- d_9 , представленные на рисунке 6, могут быть смоделированы с использованием кинетической модели где $k_3=0$, а не $k_3 \neq 0$. Моделирование с $k_3=0$ отразится только на относительно небольшом уменьшении предэкспоненциальных коэффициентов k_{10} и k_{20} . Слабая зависимость модели JJ от k_3 сохраняется и в режиме быстрого обмена (Рисунок 9C). Для модели JD наличие перекрестных переходов имеет решающее значение: изменение k_3 сильно влияет на форму линии частично инвертированных спектров. Изменение константы с $k_3=0$ (Рисунок 9E) до физически оправданного максимального значения $k_3 = k_1 k_2 / (k_1 + k_2)$ (Рисунок 9D) приводит к наилучшему соответствию расчета с экспериментальной формой линии.

Изменение механизма и пределы чувствительности

Экспериментальные результаты показывают картину внутримолекулярной динамики ТБС в твердом состоянии в широком диапазоне температур и позволяют подробно описать механизм переориентации. Молекулы в целом жестко закреплены при 103-283 К за счет прочной водородной связи с их гидроксильными группами, что следует из анализа формы линий гидроксильных OD-групп. Это хорошо согласуется с расположением молекул в кристалле спирта [30,31]. В то же время алкильный фрагмент молекулы обладает высокой подвижностью: как метильные группы, так и трет-бутильный фрагмент вращаются вокруг своих осей симметрии C_3 и C'_3 соответственно. Наблюдаемые экспериментальные значения энергий активации (~ 21 кДж/моль для вращения C_3 и ~ 16 кДж/моль для C'_3) показывают, что потенциальные барьеры определяются дисперсионными взаимодействиями для обоих движений [31,47].

Оба вращательных движения начинают проявляться при температуре выше ~ 100 К в виде прыжкового вращения по 3-м положениям. Метильные группы сохраняют свой механизм переориентации вплоть до температур, близких к точке плавления ТБС, чего нельзя сказать о

вращении вокруг оси C'_3 . Анализ анизотропии спин-решеточной релаксации показывает, что как только достигается предел быстрого обмена ($\tau_c \leq Q_{\text{мет}}^{-1} \sim 10^{-6}$ s) как для метильной, так и для трет-бутильной групп (~ 173 K), механизм переориентации трет-бутильного фрагмента меняется с прыжкового обмена по трем положения на свободное диффузионное аксиальное вращение. Такое своеобразное поведение не может быть связано ни с одним из фазовых переходов в твердом спирте, поскольку ниже ~ 283 K их не наблюдается [47].

Скорее всего, это может быть связано с особенностью вращательного потенциала трет-бутильного фрагмента, который в основном имеет межмолекулярное происхождение. Такой вывод вытекает из величины активационного барьера этого движения. Было показано, что в газовой фазе вращение вокруг оси C'_3 для ТБС представлено вращением группы ОН, с механизмом вращения через прыжковый обмен по 3-м положениям. Активационный барьер для такого чисто внутримолекулярного процесса составляет ~ 4 кДж/моль [47], в то время как активационный барьер для трет-бутильного фрагмента, обнаруженного для ТБС, в ~ 4 раза больше (см. Таблицу 2). Расчеты *ab-initio* также подтверждают вывод, что потенциал вращения трет-бутильного фрагмента в конденсированной фазе в основном создается межмолекулярными взаимодействиями метил-метил [31]. По-видимому, для метильных групп это не совсем так, поскольку барьер газовой фазы для вращения составляет ~ 16 кДж /моль [47], что всего в $\sim 1,4$ раза меньше, чем в твердом состоянии, указывая, таким образом, на то, что внутримолекулярные силы все еще важны для вращения по оси C_3 .

Приведенный пример также позволяет обсудить пределы и точность ^2H ЯМР как инструмента для определения механизма движения. При температуре ниже 173 K, в режиме медленного обмена ($\tau_c > 10^{-6}$ с), движение может быть охарактеризовано с помощью анализа формы линии. Моделирование формы линии в рамках моделей *JJ* и *JD* (Рисунок 10) показывает, что разница в эволюции формы линии в двух моделях очевидна вплоть до 123 K. При температуре выше 133 K обе модели дают совершенно одинаковые результаты. Такое открытие указывает на то, что механизм вращения может быть изменен в диапазоне ~ 40 градусов, не оказывая какого-либо особого влияния на формы экспериментальных линий. Это указывает на пределы анализа формы линий ^2H ЯМР при различении механизмов внутримолекулярных вращений в частном случае двойного вращения. При этом скорости вращения все равно могут быть определены достаточно точно.

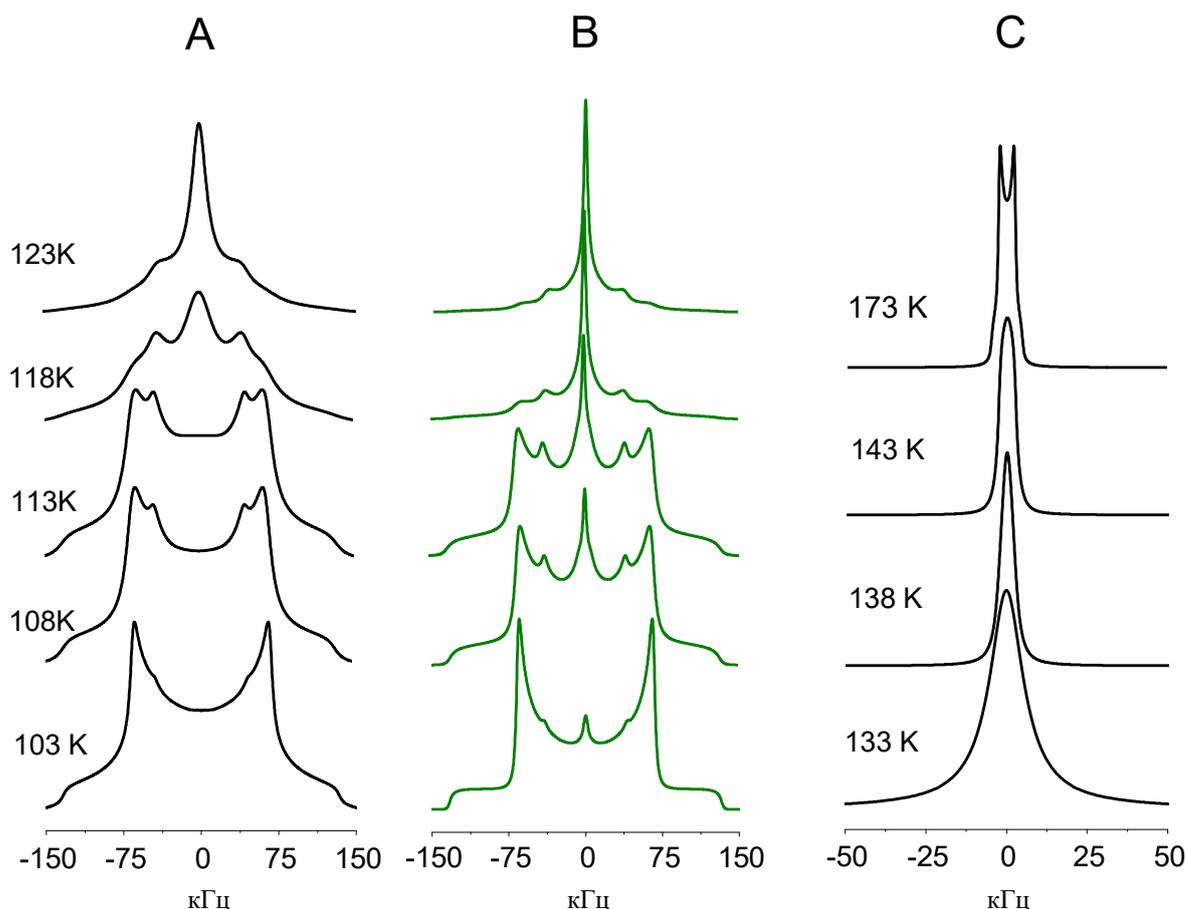


Рисунок 10 – Моделирование формы линии ^2H ЯМР-спектров для ТВС-d при 103-173 К в рамках различных моделей: (А) - модель JD ниже 133 К; (Б) - модель JJ ниже 133 К; (В) - модели JJ и модели JD выше 133 К

Для метода, основанного на анализе анизотропии T_1 , используемого для исследования динамики ТВА при $T \geq 173$ К, моделирование частично инвертированных спектров в рамках двух различных моделей вращения показывает довольно высокую чувствительность, так что можно легко установить правильную модель (модель JD , Рисунок 11D). Однако, возникает вопрос, как модели проявляют себя при более высоких температурах. Фактически, следуя предсказаниям моделей JD и JJ при более высоких температурах, удалось обнаружить, что выше ~ 243 К обе модели дают одинаковые предсказания для анизотропии T_1 (см. Рисунок 11BC). При это обе модели для корректного описания эксперимента требуют наличия элементарных перекрестных переходов (Рисунок 11 D).

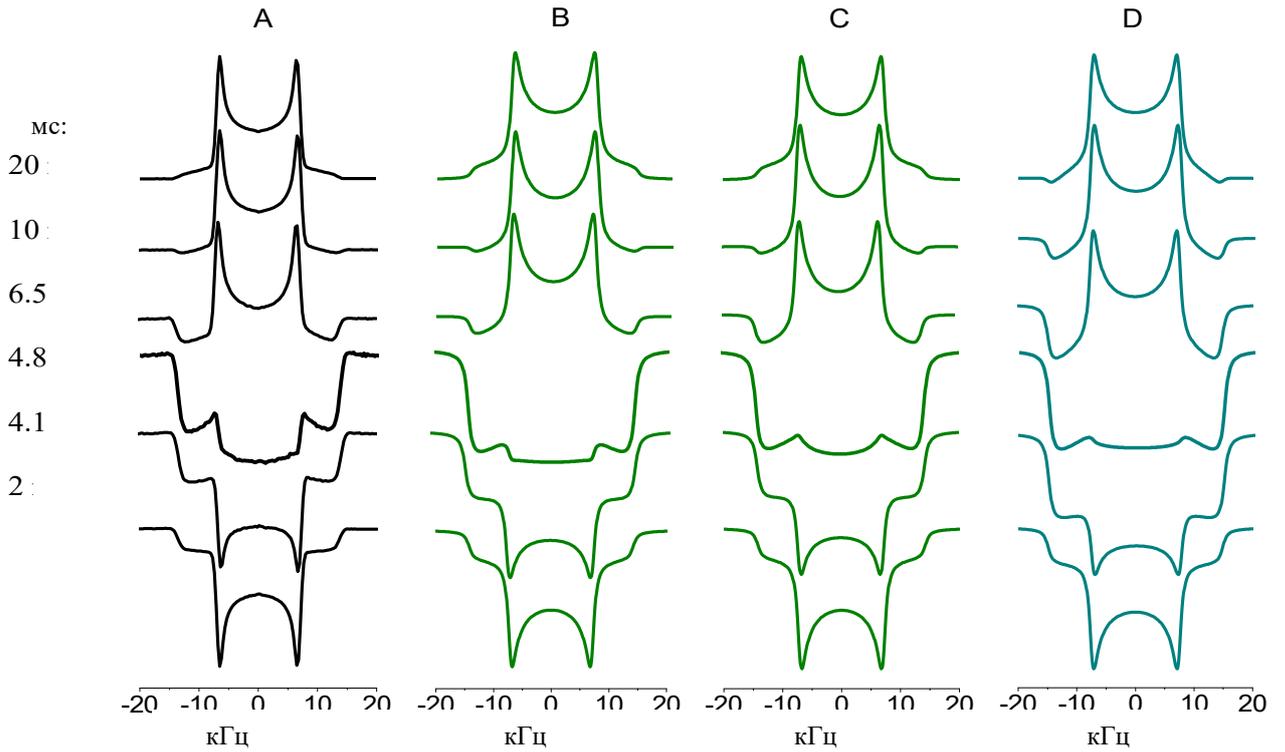


Рисунок 11 – Частично инвертированные спектры ТБС-d₉ при 243 К: (А)-экспериментальные; (В)-(D) рассчитанные в рамках: (В)- модели JJ ; (С)- модели JD ; (D)- моделей JJ и JD с $k_3 = 0$

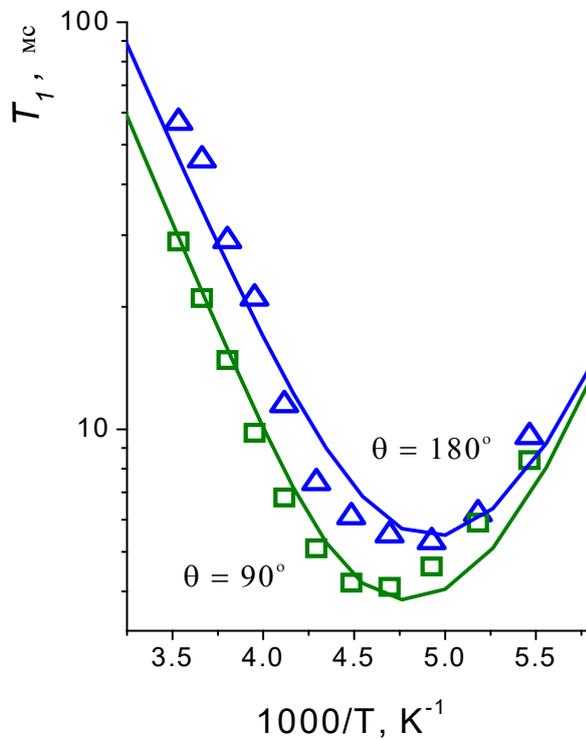


Рисунок 12 – ²H ЯМР спин-решеточная релаксация как функция температуры в 90-градусных (□) и 180-градусных (△) спектральных позиция edges для ТБС-d₉, а также расчетные кривые (модель JD , сплошные линии)

Чтобы понять причины такого поведения, необходимо проанализировать скорость движения в системе между 173 К и 243 К относительно частоты Зеемана ω_0 . На Рисунке 12 показана температурная зависимость T_1 в двух характерных спектральных положениях, а именно на так называемых перпендикулярном ($\theta=90^\circ$) и параллельном пиках ($\theta=180^\circ$) (см. Рисунок 12). Минимум в температурной зависимости T_1 около 203-213 К указывает на режимы движения с временами корреляции $\tau_c \sim \omega_0^{-1} \sim 10^{-9}$ с при этих температурах. При температуре выше минимальной считается, что движение находится в крайнем пределе сужения ($\omega_0\tau_c \ll 1$). Это подчеркивает фактические различия в условиях: при 243 К обменные скорости достаточно быстры, чтобы считаться находящимися в пределе крайнего сужения, в то время как при 173 К движения все еще слишком медленные (режим медленного обмена относительно частоты Зеемана ω_0). Моделирование анизотропии T_1 при режиме медленного обмена ($\omega_0\tau_c > 1$) и предельном сужении ($\omega_0\tau_c \ll 1$) ясно показывает, что, хотя зависимости T_1 от углов θ, ϕ для порошкового спектра явно различаются для моделей JJ и JD при предельном медленном обмене ($T=173$ К), разница в этих зависимостях исчезает при предельном сужении, наступающем при 243 К (Рисунок 13).

Это позволяет сделать вывод, что в случае двойного аксиального вращения, анализ анизотропии T_1 может быть использован для разграничения между моделями движения JJ и JD только до того момента, когда оба движения достигнут предела крайнего, то есть при $\tau_c < \omega_0^{-1} \sim 10^{-9}$ с (для внешнего магнитного поля в 9 Тл).

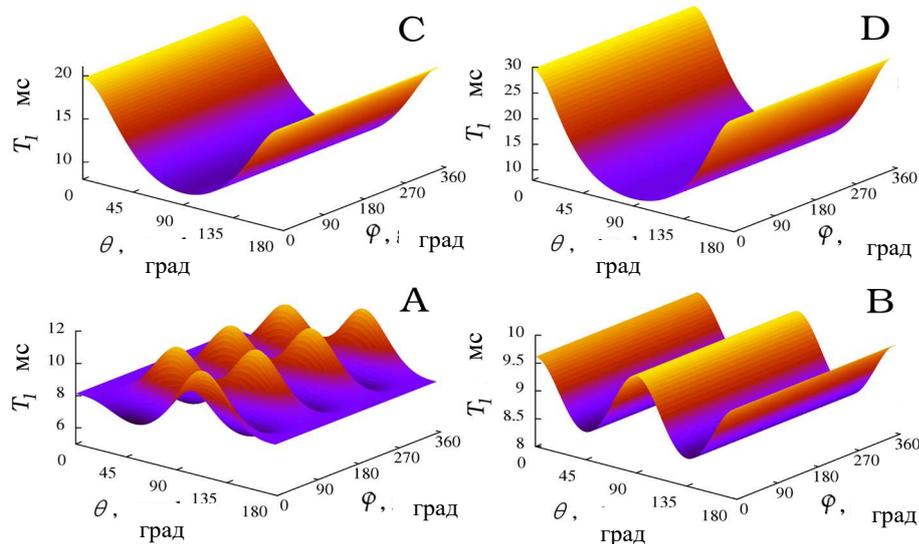


Рисунок 13 – Угловая зависимость времен релаксации, в зависимости от скорости движений:
 (А) модель J , 173К, медленный обмен ($\omega_0\tau_c > 1$); (В) модель JD , 173К, медленный обмен ($\omega_0\tau_c > 1$); (С) модель JJ , 243К, предел крайнего сужения ($\omega_0\tau_c \ll 1$); (D) модель JD , 243К, предел крайнего сужения ($\omega_0\tau_c \ll 1$)

Таким образом, совмещая анализ формы линии спектров и анизотропии времени спин-решеточной релаксации ^2H ЯМР, появляется возможность, с высокой точностью, определять механизм и скорости молекулярного вращения в конденсированном состоянии. Однако численный анализ времен релаксации требует отдельного обсуждения.

1.7.3 Расчет времен спиновой ^2H ЯМР релаксации на примере бензола C_6D_6 в твердом состоянии

Как уже обсуждалось выше, квадрупольное взаимодействие определяется анизотропным и бесследовым тензором 2-го ранга. Наблюдаемый тензор взаимодействия падает до нуля при наличии достаточно быстрого ($\tau_c \ll Q_0^{-1}$) изотропного движения. Как форма линии спектра, так и связанная с ней спиновая релаксация становятся независимыми от углов наблюдения Эйлера ($0, \theta^{\text{LAB}}, \varphi^{\text{LAB}}$). Они описывают ориентацию системы главных осей (PAS) тензора градиента электрического поля (Z -направление в направлении одной из рассматриваемых C-D связей в молекуле) относительно Z -направления лабораторной системы (LAB), которая указывает в направлении внешнего высокого магнитного поля \mathbf{H}_0 . Такой случай обычно связан с жидким состоянием, т.е. условиями, когда дейтерированная молекула способна случайным образом изменять свою ориентацию в любом направлении (простейшим примером здесь является случайное движение по поверхности сферы). В твердых телах такая изотропная вращательная диффузия обычно затруднена, но локальная симметрия может допускать вращательные движения с достаточной симметрией, такие как скачки между вершинами тетраэдра или октаэдра [48] (так называемые тетраэдрические[43] или октаэдрические[49] прыжковые модели). Переориентации в пределах таких геометрий также эффективно усредняют квадрупольный тензор взаимодействия до нуля и считаются псевдоизотропным типом движений. Анализ формы линий спектров ^2H ЯМР позволяет различать реальный изотропный и псевдоизотропный механизм переориентаций в режиме медленного обмена $\tau_c \geq Q_0^{-1}$.

Однако, как только молекула-мишень оказывается плотно заключенной в менее симметричную среду, конфигурация доступных ориентаций становится анизотропной. В таком случае формы линий спектров и спиновые релаксации также становятся анизотропными, т.е. зависящими от углов между PAS и LAB. Наличие или отсутствие такой анизотропии определяет также иерархию движений, наблюдаемых методом ^2H ЯМР.

В общем виде выражения для времен спин-решеточной и поперечной релаксаций ^2H ЯМР выглядят следующим образом:[11]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{4} \pi^2 Q_0^2 (J_1(\omega_0) + 4J_2(2\omega_0)) \quad (27)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{8} \pi^2 Q_0^2 (3J_0(0) + 5J_1(\omega_0) + 2J_2(2\omega_0)) \quad (28)$$

Здесь $Q_0 = \frac{e^2 q Q}{h}$, как и выше, квадрупольная константа дейтерия в Герцах. $J_q(0, \omega_0, \Omega^L)$ – функции спектральной плотности зависящие от Ларморовской частоты ω_0 и угла наблюдения $\Omega^{\text{LAB}} = (0, \theta^{\text{LAB}}, \phi^{\text{LAB}})$. Спектральные плотности представляют собой преобразование Фурье корреляционной функции $G(t, \Omega^{\text{LAB}})$ характеризующий молекулярные переориентации во времени. Ориентационная корреляционная функция может быть вычислена в рамках модели прыжкового обмена. Как правило предполагается, что скачкообразный обмен является случайным Марковским процессом [11,50].

$J_1(\omega_0)$ и $J_2(2\omega_0)$ являются релаксационными членами связанными с переходом между энергетическими уровнями Зеемановского взаимодействия, т.е. представляют собой неадиабатическую релаксацию, которая управляет спин-решеточной T_1 релаксацией. Вклад $J_0(\omega=0)$ связан с адиабатической релаксацией, связанной с колебаниями самих энергетических уровней Зеемана. Основным источником адиабатической релаксации для ядер ^2H является флуктуация тензора ГЭП из-за случайных движений данного ядра ^2H в пространстве. Член J_0 определяет (поперечную) спин-спиновую релаксацию T_2 и ширину отдельных спектральных линий. В случае изотропного вращения адиабатическая релаксация эффективна на любой частоте, а релаксация T_2 и ширина отдельных спектральных линий определяются независимым от частоты вкладом $J_0(\omega=0)$. Предполагая, что изотропный режим и все анизотропные режимы можно рассматривать как независимые стохастические процессы, можно вычислить спектральные плотности следующим образом [50]:

$$J_q(\omega) = 2 \int_0^\infty G_q(t) \cos \omega t dt = 2 \int_0^\infty \langle D_{0q}[\Omega_{\text{PAS}}(0)]^* D_{0q}[\Omega_{\text{PAS}}(t)] \rangle \cos \omega t dt, \quad (29)$$

Где

$$G_q(t) = G^{\text{anis}}(t) \times G^{\text{iso}}(t) = \sum_{aa'=-2}^{+2} \langle D_{0a}[\Omega_{\text{MF}}(0)]^* D_{0a'}[\Omega_{\text{MF}}(t)] \rangle \times \langle D_{aq}[\Omega_{\text{LAB}}(0)]^* D_{a'q}[\Omega_{\text{LAB}}(t)] \rangle \quad (30)$$

Индексы a , и a' это индексы проекции момента in the range $[-2, -1, 0, 1, 2]$; $D_{0q}(\Omega_{\text{PAS}})$ это матрицы вращения Вигнера соединяющие PAS и LAB системы; Ω_{MF} это Эйлеравы углы определяющие ориентацию PAS относительно молекулярной (кристаллической) системы отсчета MF. Углы Ω_{LAB} соединяют последнюю с лабораторной системой.

В простейшем случае движение это изотропное движение, заданное случайным блужданием по сфере, характеризующееся следующей корреляционной функцией [50]:

$$\langle D_{aq}[\Omega_{\text{LAB}}(0)]^* D_{a'q}[\Omega_{\text{LAB}}(t)] \rangle = G_{aa'}^{\text{iso}} = \frac{1}{5} \delta_{aa} \exp[-6Dt] \quad (31)$$

Здесь D - скорость, определяющая изотропную вращательную диффузию.

В случае, когда анизотропная часть молекулярных движений моделируется случайным прыжковым обменом между N центрами ориентации с соответствующей матрицей обмена

скоростями \mathbf{K} и равновесными популяциями \mathbf{p}_{eq} [50], функция спектральной плотности может быть представлена в следующем:

$$J_q(q\omega_0) = \frac{2}{5} \sum_{a=-2}^{+2} \sum_{k,l,\xi=1}^N D_{0,a}(\Omega_{\text{MF}}^l)^* D_{0,a}(\Omega_{\text{MF}}^k) p_{\text{eq}}(l) U_{k,\xi} \delta_{\xi,\xi} U^{-1}_{\xi,l} \left(\frac{\tilde{\lambda}_{\xi}}{\tilde{\lambda}_{\xi}^2 + (q\omega_0)^2} \right), \quad (32)$$

где $q = 0, 1, 2$; Ω_{MF}^l , $l=1..N$. N – набор индивидуальных ориентаций PAS относительно MF. Вектор \mathbf{p}_{eq} обозначает равновесные популяции. \mathbf{U} - матрица, составленная из собственных векторов матрицы скоростей \mathbf{K} , где каждый элемент k_{ij} отражает индивидуальную скорость перехода между i -м и j -м ориентациями; λ_{ξ} - их собственные значения и $\tilde{\lambda}_{\xi} = 6D + |\lambda_{\xi}|$, таким образом $\tilde{\lambda}^{-1}$ есть это и есть эффективные времена корреляции.

Когда изотропные движения отсутствуют, соответствующие корреляционные функции преобразуются в не зависящий от времени угловой член [11,25]:

$$G_q(t) = G^{\text{anis}}(t) = \sum_{aa'=-2}^{+2} \langle D_{0a}[\Omega_{\text{MF}}(0)]^* D_{0a'}[\Omega_{\text{MF}}(t)] \rangle \times D_{aq}(\Omega_{\text{LAB}})^* D_{a'q}(\Omega_{\text{LAB}}) \quad (33)$$

и спектральные плотности для N -точечной анизотропной модели вычисляться следующим образом:

$$J_q(q\omega_0) = 2 \sum_{a,a'=-2}^{+2} \sum_{k,l,\xi=1}^N D_{0,a}^l(\Omega_{\text{MF}}^l)^* D_{0,a'}^k(\Omega_{\text{MF}}^k) D_{aq}(\Omega_{\text{LAB}})^* D_{a'q}(\Omega_{\text{LAB}}) \times p_{\text{eq}}(l) U_{k,\xi} \delta_{\xi,\xi} U^{-1}_{\xi,l} \left(\frac{|\lambda_{\xi}|}{\lambda_{\xi}^2 + (q\omega_0)^2} \right), \quad \lambda_{\xi} \neq 0 \quad (34)$$

Значит, спин-решеточная (T_1) и поперечная (T_2) релаксации теперь анизотропны, и зависят от углов наблюдения $\Omega_{\text{LAB}} = (0, \theta^{\text{LAB}}, \varphi^{\text{LAB}})$. Самое простое различие между изотропной и анизотропной моделями проявляется в случае крайнего сужения [51] ($\tau_c \ll \omega_0^{-1}$). Для анизотропного движения в таких условиях мы имеем $T_2 \approx T_1$, в то время как для анизотропного случая T_1 и T_2 не обязаны сливаться, а для одиночного анизотропного одноосного вращения тривиальные оценки предсказывают $T_1/T_2 = \text{const} > 1$.

Этот теоретический результат может быть протестирован с помощью реальной системы. Удобный динамический зонд представляет собой объемный твердый бензол C_6D_6 [51-54]. При быстром охлаждении уже ниже $5,5^\circ\text{C}$ ТБС образуем поликристаллическую фазу с характерной анизотропной формой линии спектра. Следуя теории, вычислительный подход, приведенный в Уравнении 32, должен описать все аспекты анизотропных температурных зависимостей релаксации T_1 и T_2 твердого C_6D_6 .

Механизм вращения твердого бензола хорошо охарактеризован с помощью анализа формы линий твердотельных ^2H ЯМР спектров [52]. Молекула C_6D_6 аксиальное одноосное вращение по механизму прыжкового обмена по 6 положениям относительно оси симметрии C_6 (так называемое вращение в плоскости кольца) и характеризуется активационным барьером $E_{\text{S1}} = 16.8$

кДж моль⁻¹ и предэкспоненциальным фактором $k_{S10} = 2 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Ниже $T < 80 \text{ К}$ движение находится в режиме медленного обмена ($\tau_c \gg Q_0^{-1}$) и форма линии характеризуется Пейковским дублетом с ККВ $Q_{0C6D6} = 176 \text{ kHz}$. Между $90 \text{ К} < T < 150 \text{ К}$ движение находится в режиме промежуточного обмена ($\tau_c \approx Q_0^{-1}$), а выше 160 К , $\tau_c < Q_0^{-1}$ спектр представлен снова Пейковским дублетом с эффективной усредненной константой $Q_{\text{eff}} = Q_{0C6D6}/2 = 88 \text{ kHz}$. Параметры ²Н ЯМР спектра остаются практически неизменными вплоть до температуры плавления (Рисунок 14).

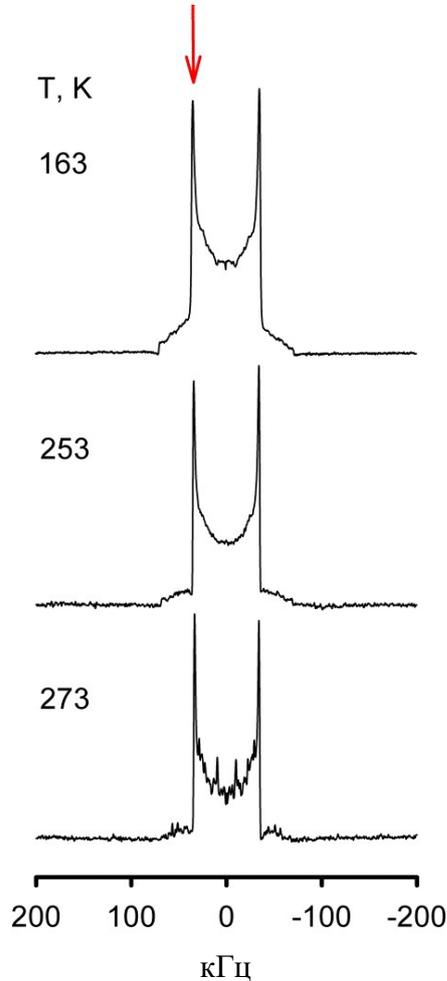


Рисунок 14 – Температурная зависимость формы линии ²Н ЯМР спектра для твёрдого поликристаллического С₆Д₆ в диапазоне температур $163 \text{ К} < T < 273 \text{ К}$

T_1 и T_2 релаксация измерялась для характерных пиков, в которых спектральная позиция соответствует углу наблюдения $\theta^{\text{LAB}} \approx 90^\circ$ (Рисунок 14, стрелка), и оба времени релаксации T_1 и T_2 не зависят от второго аксиального угла наблюдения φ^{LAB} , а значит в ходе численного анализе не требуется дополнительное усреднение по углам наблюдения [16,55]. Экспериментально определенные температурные зависимости приведены на рисунке 15.

Сравнение с экспериментов показывает, что численный расчет с моделью прыжкового обмена по 6-положениям хорошо описывает экспериментальные данные для T_1 релаксации и позволяет

определить кинетические параметры вращения $E'_{S1} = 17.0$ кДж моль⁻¹ и $k'_{S10} = 1.8 \times 10^{13}$ с⁻¹, очень близкие к тому чтобы получено независимо из анализа формы линии [52].

Однако моделирование T_2 релаксации не столь тривиально: ниже $T_B = 213$ К, экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическим прогнозом (Рисунок 15, пунктирная линия) и показывают, что релаксация не сливается в точке минимума T_1 , т.е. $T_1/T_2 \approx \text{const} > 1$.

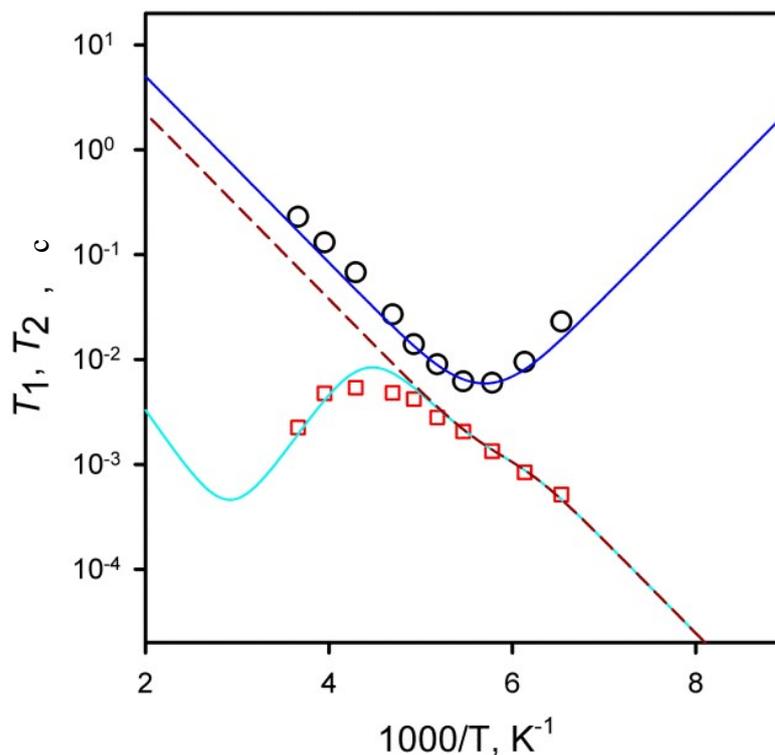


Рисунок 15 – Температурная зависимость времени спиновой релаксации ^2H ЯМР T_1 и T_2 для твердого поликристаллического дейтеробензола C_6D_6 в температурном диапазоне $163 \text{ K} < T < 273 \text{ K}$: экспериментальные T_1 (\circ), T_2 (\square) и расчетные (твердые и пунктирные линии) данные

Однако выше температуры T_B , T_2 изменяет свое поведение и наклоняется вниз, достигая локального минимума при $T_M > 273$ К. Это наблюдение подводит к “хорошо известному”, но гораздо менее обсуждаемому явлению анизотропной релаксации T_2 при наличии движений со скоростями, сравнимыми со значением постоянной квадрупольной связи. В более ранних работах такие минимумы для анизотропного T_2 в твердых системах также наблюдались [51,53,56] и были качественно связаны с необратимой потерей когерентности фазы в присутствии медленных молекулярных движений. Здесь нужно еще раз определить, что означает “медленное молекулярное движение”.

Описанные выше уравнения используемые для вычисления спиновой плотности основаны на подходе разработанном в теории Блоха-Вагнесс-Редфилда (Bloch-Wangsness-Redfield - BWR) для ЯМР релаксации[57-59]. Данный подход существенно упрощает расчет релаксаций, однако при условии что выбранное движение является быстрым на шкале ЯМР, т.е. $\Delta\omega\tau_c < 1$. Здесь τ_c это характерное время молекулярного движения (порядка λ^{-1} в уравнении 32), а $\Delta\omega$ это спектральная ширина которую усредняет это движение. Очевидно, что когда форма линии изотропна, это условие выполняется автоматически. Для анизотропной картины, подобной спектру ^2H ЯМР бензола, ситуация иная. При температуре выше 150 К вращение кольца в плоскости происходит достаточно быстро, чтобы усреднить исходную картину, если $\Delta\omega \approx Q_0$. Следовательно, для этого движения выполняется условие Редфилда. Но форма линии остается широкой и анизотропной и $\Delta\omega \approx Q_{\text{eff}} = Q_0/2$. Таким образом, любые дополнительные движения (в первую очередь анизотропные) с характерным временем, которые не удовлетворяют модифицированному условию $Q_{\text{eff}}\tau_c < 1$, т.е. $Q_{\text{eff}}\tau_c \geq 1$ не должны описываться в рамках теории Редфилда. Способ решения проблемы состоит в том, чтобы вернуться к вычислению релаксации T_2 путем решения уравнения Лиувилля для эволюции намагниченности. Таким образом, Д. Фрид и соавторы (Freed и др. [56]) разработали подход к рассмотрению электронного спинового резонанса в твердых системах. Для случая ядерного магнитного резонанса недавно был рассмотрен более практичный приближенный подход, где было показано, что медленные движения, влияющие на релаксацию T_2 , могут быть введены в качестве дополнительного члена спектральной плотности $J(\omega=Q_{\text{eff}})$ [60].

Фактически, это открывает новую возможность для исследования медленных анизотропных режимов движения в твердых или замкнутых системах, которые сосуществуют наряду с быстрыми режимами. В выбранном случае дейтеробензола наблюдаемый минимум T_2 описывается как дополнительная ограниченная либрация в конусе[61] оси симметрии бензола C_6 со следующими параметрами: $E_{S2} = 24$ кДж моль $^{-1}$, $k_{S20} = 6.4 \times 10^7$ с $^{-1}$ и $\theta_{\text{lib}} \approx 15^\circ$.

Наличие такого замедленного движения ниже точки плавления в действительности можно наблюдать и на форме линии спектра: форма линии претерпевает своеобразную трансформацию непосредственно перед плавлением, (Рисунок 14, $T = 273$ К). Он переходит от полностью однородной порошковой форме к форме с менее гладкими и более резкими отдельными пиками, типичной для малодисперсных систем, таких как ориентированные пленки или крупные монокристаллы. Такое поведение обычно указывает на то, что отдельные кристаллиты бензола становятся крупнее, поэтому усреднение порошка становится менее эффективным и однородным. Аналогичные формы можно наблюдать при более низкой температуре, если замораживание бензола проводилось медленным способом (не путем резкого охлаждения жидким азотом N_2). Перестройки и рост отдельных кристаллитов бензола указывают на то, что в

твердом теле происходит медленная и анизотропная миграция молекул. Возможно, это движение и отражено в T_2 минимуме.

Как будет показано далее, данный подход можно использовать и для молекул связанных, тем или иным образом, в пористых средах.

Глава 2. Гостевая подвижность в микропористых цеолитах

Среди всех имеющихся видов пористых сред цеолиты - кристаллические алюмосиликаты с периодической структурой, являются выделенным классом пористых веществ: эти вещества отличаются высокой химической и термической стабильностью, регулярной микропористой структурой пор, управляемой методикой синтеза, а также возможностью направленной модификации активных центров. Интерес к цеолитам связан в первую очередь с их широким использованием в промышленности: в таких процессах, как каталитический крекинг нефти, разделение углеводородов, ионный обмен и других сорбционных процессах, цеолиты до сих пор являются фактическим индустриальным стандартом. Важно отметить, что во многих случаях эффективность этих процессов напрямую зависит от характера адсорбции и диффузии удерживаемых в порах цеолитов молекул [62-64]. Поэтому информация о диффузии и молекулярной подвижности адсорбированных углеводородов (и других веществ) в порах цеолитов является критически важной при проектировании различных инженерных систем. Однако, особенность строения пор цеолита, делает их крайне интересными объектами и с точки зрения фундаментальных вопросов, так как в этих системах реализуется почти идеальный случай, когда размер пор и удерживаемых в них молекул соизмеримы. В таких условиях молекулярное поведение гостевых молекул определяется в первую очередь характером взаимодействия молекул с внутренней поверхностью пор цеолита, малый размер которых приводит к тому, что транспортная диффузия гостевых молекул сильно связана с их вращательными степенями свободы. Большое разнообразие структур цеолитов и различных углеводородов обуславливает одновременно и сложность, и интерес к данной задаче: с одной стороны, для каждой пары всегда будут свои специфические эффекты, которые могут быть важнее общих тенденций, с другой, всегда можно подобрать структуру с наиболее оптимальными составом и геометрией пор.

С точки зрения характеристики микропористой среды, идеализированная структуры цеолита, представляет собой регулярную жесткую сетку связанных полостей и каналов, внутренняя поверхность которых состоит из атомов кислорода. Такие, чисто кремниевые, варианты структур (точнее на основе SiO_2 фрагментов) действительно были синтезированы для ряда цеолитов, в частности Silicalite-1 (силикалит-1) для MFI-типа. В таком варианте взаимодействие гостевой молекулы в любой точке поры идет преимущественно через дисперсионное взаимодействие, а значит характер адсорбции и молекулярной подвижности определяется только соотношением между геометриями молекулы и пор цеолита. Интересно отметить, что в последнее время, именно этот тип цеолитов широко исследуется для задач разделения углеводородов мембранным способом.

В случае обычных цеолитов, часть атомов кремния замещается на атом алюминия (с точки зрения состава цеолиты характеризуются в первую очередь по так называемому *модулю* – соотношению кремния к алюминию Si/Al). В таком случае, на поверхности цеолита создаются точки с некомпенсированным зарядом, которые замещаются катионами. В простейшем случае это катион H^+ , что приводит к появлению высокоактивных адсорбционных центров в виде кислотных Si-OH групп. Наличие подобных центров не изменяет существенно геометрию поры цеолита, однако может влиять на динамику гостей за счет химического взаимодействия – образования водородной связи или вовлечения в химическую реакцию через образование сильно связанных поверхностных частиц. Последний процесс влияет на динамику наиболее радикально, однако зависит от химической природы гостевых молекул, так, например, линейные углеводороды остаются инертными с точки зрения химического превращения, вплоть до 150 °С. При замене протонов на катионы металлов, возникает другой сценарий изменения подвижности, а именно изменение характерных размеров пор: характерный (радиус Ван-дер Ваальса) размер катионов таких металлов как Na^+ , Ag^+ существенно больше размера H^+ иона, что напрямую влияет на максимальную пропускную способность поры цеолита. Кроме этого, если катион натрия является относительно слабым адсорбционным центром (то есть измерение геометрии поры происходит сугубо за счет уменьшения доступного для адсорбата пространства), то более крупные ионы вроде Ag^+ способны так же к образованию достаточно стабильных координационных комплексов с некоторыми углеводородами, то есть являются еще и сильными адсорбционными центрами.

Степень воздействия того или иного катиона на диффузию напрямую зависит от геометрии пор данного цеолита. Характерным и важным примером является цеолит LTA типа, в частности 5A. Цеолит 5A является промышленно доступным сорбентом, в котором 83% ионов натрия Na^+ были замещены на ионы кальция Ca^{2+} , таким образом, химический состав элементарной ячейки кристалла цеолита $Na_{1.2}Ca_{5.4}Al_{12}Si_{12}O_{48}$. Особенность структуры данного цеолита, заключается в том, что она не является системой каналов с примерно равными диаметрами, а напротив, представлена системой сферических пор большого радиуса ($d_p \sim 12 \text{ \AA}$), связанных узкими ($d_w \sim 5 \text{ \AA}$) окнами (см. Рисунок 16a). Такая организация приводит к тому, что тип катионного замещения становится крайне важным: ионы натрия могут встраиваться в позицию внутри окна, сужая его еще больше, тогда как для ионов кальция доступной является только позиция на внутренней поверхности поры (см. Рисунок 16b). Так, например замена всех катионов на Ag^+ , приводит к уменьшению окна до $d_w \sim 4 \text{ \AA}$ и позволяет создать сорбент для поглощения этилена со 100% селективностью.

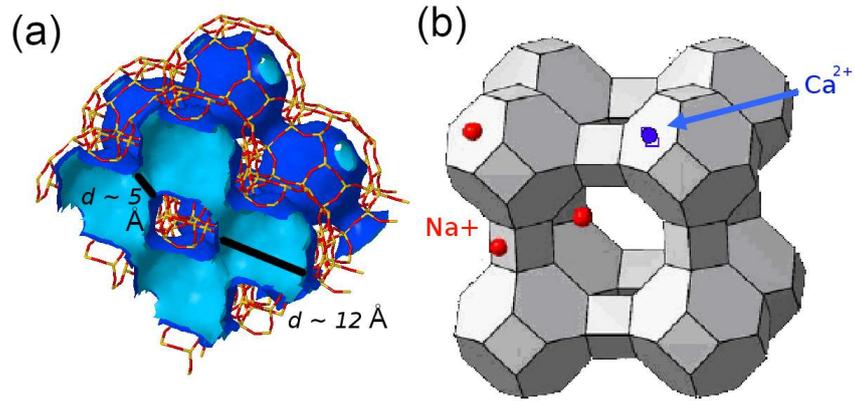


Рисунок 16 – (а) Структура α -ячейки (полости) цеолита LTA-типа 5A. (б) Возможные позиция катионов натрия (одновалентный катион) и кальция (двухвалентный катион) на внутренней поверхности цеолита LTA типа

В случае цеолитов с типичной канальной структурой, такой как у MFI-типа (silicalite-1 для чисто кремниевой формы, ZSM-5 для формы содержащей алюминий) малозначащих позиций нет, поскольку данный цеолит состоит из пересекающихся прямых и зигзагообразных каналов с характерным радиусом ($d_{ch} \sim 5.5 \text{ \AA}$). В области пересечения возникает несколько уширенная полость радиуса порядка ($d_{int} \sim 9 \text{ \AA}$) (см. Рисунок 17). Однако, расстояние между соседними пересечениями (т.е. характерная длина каналов) порядка 10 \AA , что принципиально отличается от случая цеолита 5A, где каналов, как таковых, нет. Другое принципиальное отличие состоит в том, что диаметры каналов и области их пересечения соизмеримы. Таким образом, внутреннее пространство цеолита разбито на две области с различной геометрией. Катионы могут находится в любой позиции внутренней поверхности цеолита.

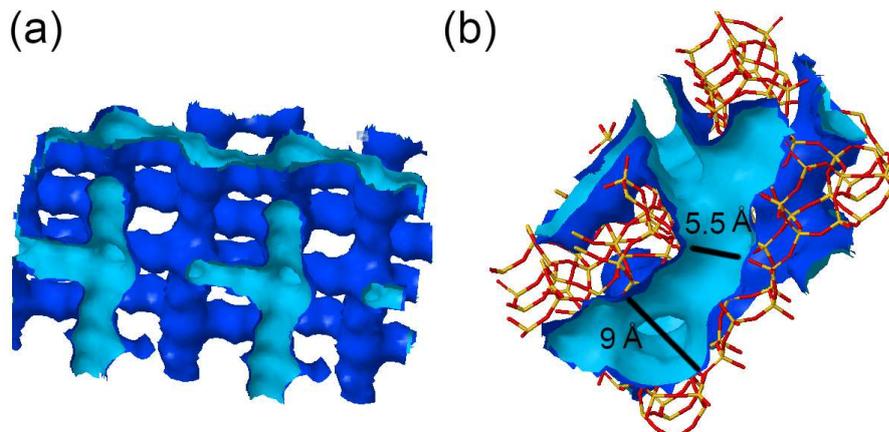


Рисунок 17 – (а) Структура пор (каналов) цеолита MFI-типа ZSM-5. (б) В цеолите ZSM-5 нет характерных сужений типа окон 5A цеолита, вместо этого на пересечении каналов образуется (относительно диаметра канала) небольшое уширение

Таким образом определение динамики гостевых молекул в цеолитах представляет собой нетривиальную задачу, поскольку в отсутствие достаточного пространства для формирования фазы часть динамических мод может быть полностью запрещена жесткой структурой цеолита, а часть остаться практически невозмущенной (например трансляционная диффузия вдоль переходящих из одного в другой прямых каналов ZSM-5 цеолита). При этом наличие сильных центров адсорбции может приводить к тому, что характерные времена для некоторых движений будут сильно увеличены и молекулярная подвижность будет характеризоваться иерархией движений с сильно отличающимися скоростями. Именно поэтому метод ^2H ЯМР спектроскопии является наиболее оптимальным для подобного рода задач, поскольку позволяет исследовать очень широкий диапазон характерных времен.

В данной главе будут рассмотрены примеры характерные для описываемых выше явлений [65]:

В первом разделе, на примере цеолита 5A, обсуждается влияние топологии пор цеолита типа полость-окно-полость на селективность каталитического превращения линейных алканов путем модуляции межполостной диффузии гостевых молекул [66]. Во втором разделе обсуждается молекулярная подвижность *n*-бутана в цеолите канального типа H-ZSM-5. Показана температурная зависимость доступности внутреннего объема пор для гостевой молекулы и, таким образом, показана оценка реальной жесткости отталкивающего потенциала поверхности цеолита [15]. В третьем разделе обсуждается влияние наличия кислых OH групп в H-ZSM-5 цеолите на динамику гостевой молекулы способной образовывать сильные водородные связи, трет-бутилового спирта [67]. В четвертом разделе обсуждается влияние катионов серебра в бицентровом цеолитном катализаторе Ag/H-ZSM-5 на подвижность и взаимодействие типа гость-хозяин этилена [68].

2.1 Подвижность линейных алканов *n*-C₆ – *n*-C₂₂ в цеолите LTA типа 5A

В 1973 году Горринг сообщил об экспериментальном исследовании диффузии линейных алканов по цеолиту T (взаимнопроросшие оффретит и эрионит) [69]. Он обнаружил, что коэффициент диффузии быстро снижается от этана к пропану, слегка повышаясь для *n*-бутана, затем снижаясь до минимума при *n*-C₈. Согласно его результатам, при температуре 300°C молекула *n*-C₁₂ перемещалась через решетку цеолита примерно в 140 раз быстрее, чем молекула *n*-C₈, и в шесть раз быстрее, чем пропан, несмотря на разницу в размерах. Высокие значения коэффициентов диффузии в диапазоне *n*-C₁₁ – *n*-C₁₂ по сравнению с более низкими значениями для *n*-C₈ и *n*-C₁₄ указывали на то, что цеолит предоставляет “окно высокого коэффициента пропускания к молекулам определенной критической длины, но не к тем, которые короче или длиннее. Это явление было обозначено как “эффект окна”. Этот эффект может иметь решающее

значение для катализа и разделения. Так, Чен и др. [70] обнаружил, что крекинг тяжелых алканов в мелкопористых цеолитах, таких как эрионит, дает необычное распределение продукта, с максимумами приблизительно при C_4 и C_{12} и четким минимумом при C_8 . Было высказано предположение, что распределение продукта в реакции крекинга было обусловлено этим аномальным явлением молекулярного транспорта [69]. Поскольку экспериментальные условия Горринга подверглись критике, реальность эффекта окна долгое время оставалась спорным вопросом. Так, более поздние исследования методами компьютерного моделирования подтвердили возможность эффекта окна для алканов $n-C_6 - n-C_{18}$ в структурах цеолита эрионита (ERI) [71] и шабазита (CHA) [71], тогда как аномальное увеличение коэффициента диффузии не было обнаружено для цеолита Линде типа А [72,73]. Рационализация эффекта окна заключалась в следующем. Коэффициент диффузии увеличивается на порядки, когда форма молекулы и клетки больше не соизмеримы, поэтому молекула в конечном итоге растягивается поперек клетки, как бы привязанной к противоположным окнам [72]. Компьютерное моделирование предсказало, что это также может произойти для цеолитов типа LTA при условии, что n -алкан достаточно длинный ($\geq n-C_{23}$), чтобы превышать диаметр (1.1 нм) α -ячейки LTA [71]. Окончательно существование эффекта окна в пористых периодических цеолитных структурах удалось подтвердить в рамках экспериментов по измерению коэффициентов диффузии $n-C_8 - n-C_{14}$ алканов в цеолите 5A [74]. Что правда показало, что существенно отличие в величине критической длины гостевой молекулы. Таким образом, стало ясно, что необходимо независимое исследование, которое бы показало наличия такого резонансного эффекта пропускания и помогло бы определить величину критической длины и ее соотношение с характерным размером пор цеолита.

Для решения этой задачи был адаптирован метод 2H ЯМР, для чего были приготовлены образцы с цеолитом 5A с адсорбированными молекулами линейных алканов в увеличенном диапазоне длин углеводородной цепи $n-C_6 - n-C_{22}$. При этом, для возможности прямого сравнения гостевой динамики между различными образцами в ходе приготовления загрузка выбиралась таким образом, чтобы на одну полость (α -ячейку цеолита) в среднем приходилось по 12 атомов углерода. Это соответствует 2-м молекулам n -гексана, 1,5 молекулам n -октана, 1-й молекуле n -додекана, 0,67 молекулы n -октадекана на полость и далее схожим образом.

При исследовании подвижности сложных молекул как линейные углеводороды, необходимо также рационально выбрать наиболее удобный молекулярный фрагмент с дейтериевой меткой-зондом. Используемые в данной работе алканы являются полностью дейтерированными, кроме этого все рассматриваемые алканы являются четными, поэтому проще всего описывать динамику углеводородной цепи относительно середины молекулы (на $C_{n/2} - C_{(1+n)/2}$ связи). Данный выбор обусловлен в первую очередь соображениями симметрии, поскольку ясно, что в

термодинамическом равновесии симметричные звенья цепи (например терминальные метильные группы) должны быть полностью равноправны. В каждом алкане существуют два химически различных элемента цепи, а именно CH_2 и CH_3 группы. Однако в общем случае, с точки зрения динамических степеней свободы, они таковыми не являются так как, если следить за динамикой определенной CH_2 группы, то чем ближе будет её позиция к терминальной метильной (CH_3) группе, тем больше будет внутримолекулярных вращательных степеней свободы (имеются в виду вращения вокруг С-С связи). С этой точки зрения, стоит ожидать, что сигнал будет состоять из $n/2$ сигналов по количеству динамически различных сегментов. Поскольку CH_3 группа будет участвовать во всех видах движений, в которые вовлечены остальные сегменты, то имеет смысл рассмотреть общую схему построения динамической модели именно на примере метильной группы.

На Рисунок 18, на примере n -гексана ($n = 6$) показана общая схема определения координатных систем необходимых для описания выбранной модели движения. Предположим, что существует два независимых типа молекулярных движений: движение молекулы в целом и движения внутримолекулярного происхождения. Такое предположение позволяет упростить общее выражение для автокорреляционной функции:

$$g(t) = \left\langle D_{q_0}^{(2)}[\Omega_{LF}(0)]^* D_{q_0}^{(2)}[\Omega_{LF}(t)] \right\rangle = \sum_{aa',bb'} \left\langle D_{qa}^{(2)}[\Omega_{LN}(0)]^* D_{qa'}^{(2)}[\Omega_{LN}(t)] \right\rangle \times \left\langle D_{b_0}^{(2)}[\Omega_{NF}(0)]^* D_{b'_0}^{(2)}[\Omega_{NF}(t)] \right\rangle \quad (35)$$

Здесь Ω_{LF} представляет собой Эйлеровский угол, соединяющий лабораторную систему отсчета (L-систему) и конечную систему отсчета (F-систему), прикрепленную к дейтерию, Ω_{LN} представляет собой угол, соединяющий L-систему отсчета и систему отсчета центра масс совмещенной с молекулярной системой отсчета N, Ω_{NF} определяет ориентацию системы координат F относительно системы координат N (см. Рисунок 18).

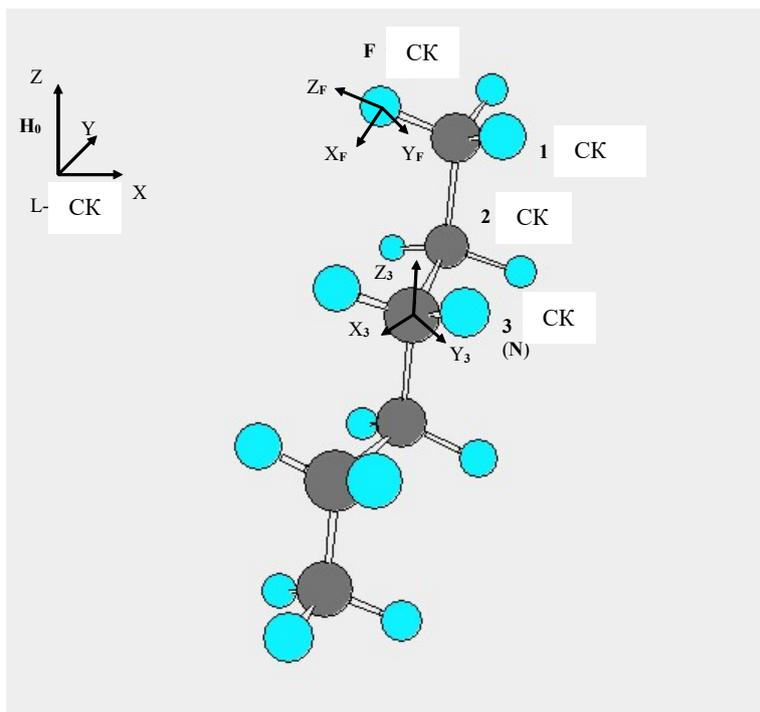


Рисунок 18 – Схематичная картина построения динамической модели для линейного алкана. Лабораторная система координат (ЛСО) имеет ось Z со направленной с внешним магнитным полем H_0 . Предположим что есть N внутренних вращательных осей, определенных таким образом, что система координат связанная с i -й осью будет иметь Z компоненту направленную вдоль C_i-C_{i+1} связи. Таким образом i -я система координат привязана к i -му атому углерода. Система координат N связана с центром цепи (геометрическим, центр масс линейной цепи), тогда как 1-ая связана с системой координат F , привязанной к атому дейтерия метильной группы, причем Z компонента этой системы координат сонаправлена с связью $C-D$

Теперь, в рамках принятого предположения о статистической независимости движения молекулы как целого и внутримолекулярных мод движения, можно рассмотреть каждый тип движения по отдельности. В случае движения молекулы как целого, можно предположить принципиально две возможности: вращательная диффузия вокруг центра масс и поступательная (трансляционная) диффузия посредством прыжков молекулы между полостями цеолита. Вращательная диффузия считается изотропной из-за сферической симметрии молекулы. Это предположение нуждается в более детальном обосновании: хотя линейные алканы не обладают такой симметрией в жестком состоянии, типичные скорости их внутримолекулярного движения (конформационной изомеризации) намного выше ($k_{\text{intra}} \sim 10^9 - 10^{12} \text{ c}^{-1}$) [12,75-77] чем скорости вращательной диффузии ($k_{\text{rd}} \sim 10^5 - 10^7 \text{ c}^{-1}$) [75-77]. Поэтому предполагается, что эффективная геометрия молекулы усреднена до сферически симметричной. Следовательно, все ориентации центра масс относительно молекулярной системы отсчета N эквивалентны, и мы вольны выбрать

более удобную. Более рациональным способом является объединение системы отсчета центра масс и молекулярной системы отсчета. Далее, поскольку геометрические размеры адсорбированных молекул и пор цеолита сравнимы [71], то очевидно, что нам необходимо принять во внимание стерические факторы, чтобы прояснить поведение молекул внутри цеолита. Адсорбированные молекулы могут находиться в двух качественно различных состояниях: свернутые внутри полости цеолита и растянутые между двумя или более полостями (Рисунок 19). Возможность изотропной вращательной диффузии очевидна для свернутой молекулы. Для случая алкана, растянутого между двумя полостями, определение изотропной диффузии теряет свой смысл, поскольку молекула не имеет достаточного пространства для свободного перемещения как единое целое. Однако возможность относительно свободного перемещения концов молекул, которые выступают через окна, все еще сохраняется. Также возможны небольшие колебания концов молекулы и другие небольшие колебания молекулы в целом. Эти последние движения могут внести свой вклад только тогда, когда вращательная диффузия замедлена или отсутствует. Для простоты мы рассматриваем их как изотропное движение молекулы в целом с эффективной константой скорости k_{iso} .

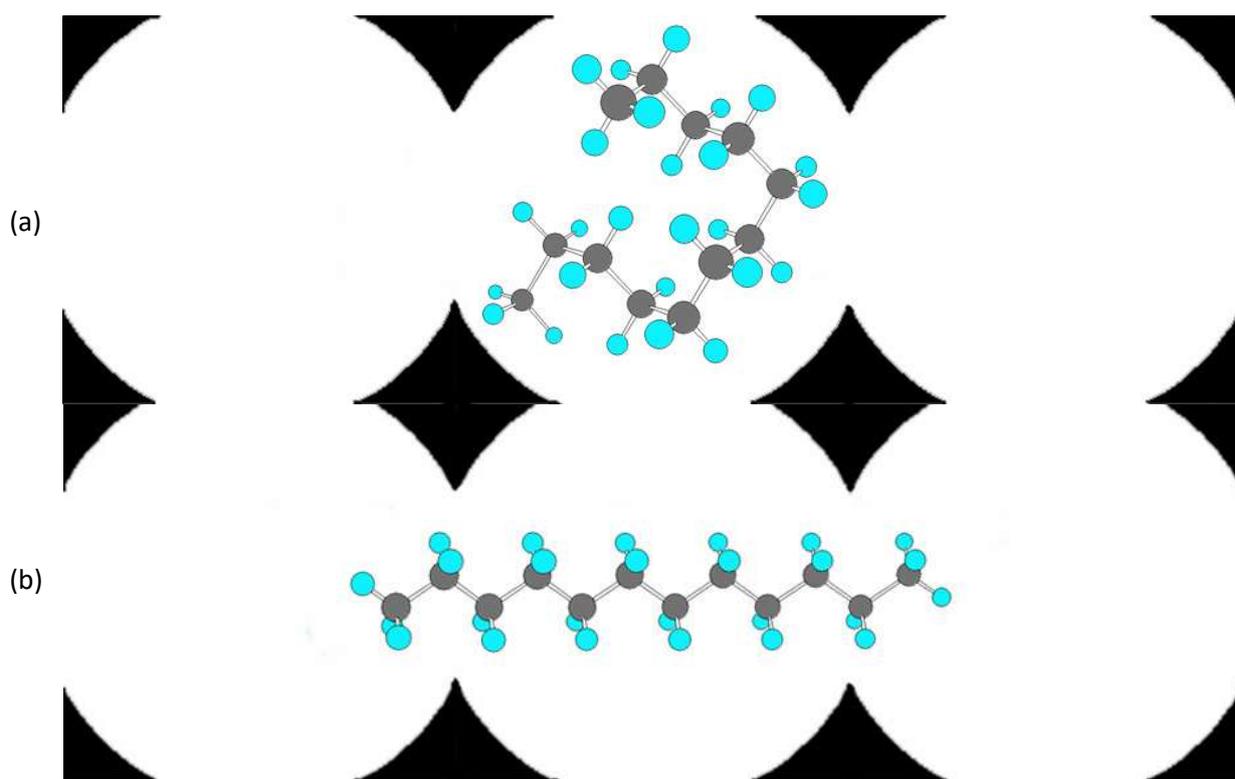


Рисунок 19 – Схематичное изображение молекулы $n\text{-C}_{12}\text{D}_{26}$ внутри цеолита 5A: (a) скрученной внутри одной α -ячейки, (b) растянутой между двумя соседними α -ячейками (полостями)

Автокорреляционная функция для изотропной вращательной диффузии хорошо известна [11,50,75]:

$$g_R(t) = e^{-t/\tau_R} \quad (36)$$

где τ_R время корреляции движения.

Поступательная диффузия посредством прыжков молекулы между цеолитными ячейками также может считаться изотропной, поскольку цеолит обладает кубической симметрией и ее автокорреляционная функция берется аналогично хорошо известному броуновскому движению:

$$g_D(t) = e^{-t/\tau_D} \quad (37)$$

где τ_D время корреляции движения.

Для различных состояний адсорбированных молекул (Рисунок 19) мы предполагаем, что существует разница в допустимых движениях для свернутых и растянутых молекул. Свернутая молекула не может перепрыгнуть в другую клетку, пока не растянется. Это не всегда возможно из-за геометрических факторов: конечного объема цеолитной полости и присутствия соседних молекул блокирующих переход. Однако переход между этими состояниями может быть быстрым (на шкале времени ЯМР). Таким образом, мы считаем, что все молекулы внутри пор цеолита в каждый промежуток времени делятся на два ансамбля: один из них состоит из молекул, диффундирующих между ячейками, а второй состоит из молекул, свернутых в клубок внутри полостей.

Внутри молекулярное движение линейных алканов проще всего описать по схеме предложенной в статье [50] в виде конформационной изомеризации. Пусть относительно середины молекулы (центра масс) выбранная молекула разбивается на два симметричных углеродных остова длиной N каждый (т.е. всего $2N$ углеродов, динамика каждого из остовов одинакова в силу симметрии). В остове есть $N-1$ C_i-C_{i-1} связей - C_3 осей вращения. Таким образом на каждой точке поворота имеется 3 варианта возможной ориентации, конформации оставшейся части углеродного скелета - транс, гош+ и гош- [50].

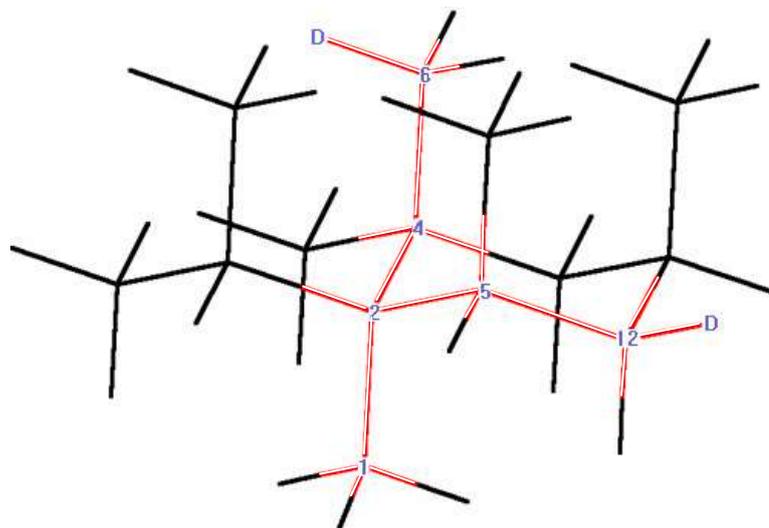


Рисунок 20 – Внутримолекулярное движение молекулы линейного алкана проще всего описывать в рамках конформационной изомеризации: здесь показаны две возможные позиции алкана на тетраэдрической сетке: (1-2-4-6) и (1-2-5-12). Таким образом, задается ориентация C-D вектора в каждой конформации. В данном случае, для того чтобы перейти из одной конформации в другую молекула должна совершить два прыжка-поворота относительно C-C связей 2-5 и 1-2

Если теперь построить тетраэдрическую сетку (что соответствует геометрии расположения внутренних связей в парафинах) и наложить на него углеродный остов нужной нам длины, то можно таким образом построить все доступные молекуле конформации (см. Рисунок 20) и вычислить эффективную ориентацию F системы отсчета (фактически ориентацию C-D вектора, к которой привязан тензор квадрупольного взаимодействия) относительно молекулярной системы координат (система координат N в нашем случае). Данный подход позволяет с хорошей точностью учесть все возможные внутримолекулярные вращательные движения в алканах и, что еще более важно, учитывать стерические ограничения, задаваемые внутренней поверхностью пор цеолита, т.е. можно выбрасывать запрещенные стерически конформации (кроме внешних запретов есть и внутренние - углеродная цепь не может, очевидно, пересекать саму себя; учесть так называемый исключенный объем). Принимая во внимание пространственные факторы цеолита и исключенный объемный эффект, мы можем выбрать допустимую конформацию для каждого состояния адсорбированной молекулы (здесь мы имеем в виду свернутое и растянутое состояния молекулы).

Общая автокорреляционная функция для такой модели известна как [50]:

$$g_{intra}(t) = \langle D_{b_0}^*(\Omega_{NF}, 0) D_{b'_0}(\Omega_{NF}, t) \rangle = \sum_{kl} D_{b_0}^*(\Omega_{NF}^l) p_{eq}(l) D_{b'_0}(\Omega_{NF}^k) p(k, t|l, 0) \quad (38)$$

где сумма пробегает все допустимые конфигурации. Другими словами $g_{intra}(t)$ является автокорреляционной функцией процесса стохастического усреднения общих допустимых конформаций ориентации вектора C-D.

Здесь $D_{b_0}^*(\Omega_{NF}^l)$ и $D_{b'_0}(\Omega_{NF}^k)$ значения определяют ориентацию вектора C-D в исходной l и результирующей k конформациях. $p_{eq}(l)$ - равновесная вероятность l-конформации. $p(k, t|l, 0)$ это условная вероятность того, что если цепочка имела конформацию l в момент времени $t = 0$, то она будет иметь конформацию k в момент времени t. В приближении вращательного изомерного состояния каждая конформация может быть представлена в виде набора *транс/гош* конфигураций. Каждая *Гош* конфигурация ~ на 2 кДж моль⁻¹ менее стабильна чем транс конфигурация [50]. Равновесная вероятность $p_{eq}(i)$ таким образом пропорциональна $\exp(-2n_i/RT)$ где n_i это количество *Гош* конфигурации в i-й конформации. Таким образом, результирующая равновесная вероятность равна:

$$p_{eq}(i) = \frac{\exp(-\frac{2n_i}{RT})}{\sum_{j=0}^M \exp(-\frac{2n_j}{RT})} \quad (39)$$

Условная вероятность (38) является функцией Грина основного уравнения для эволюции вероятности:

$$\frac{\partial p_i(t)}{\partial t} = \sum_{j=1}^M R_{ij} p_j(t), \quad (40)$$

$$p(k, t|l, 0) = \exp(Rt)_{kl}$$

Где R_{ij} является постоянной скоростью для перехода от конфигурации j к i. Матрица скоростей построена следующим образом: по построению диагональные элементы R_{ii} могут быть получены из выражения $R_{ii} = -\sum_{j \neq i} R_{ij}$. Так же R_{ij} должны удовлетворять правилу микроскопического баланса:

$$R_{ij} p_{eq}(j) = R_{ji} p_{eq}(i) \quad (41)$$

Предполагается, что для перехода от начальной конформации молекулы к конечной цепь должна совершить ряд прыжков через различные связи C-C вдоль тетраэдрической решетки. Постоянная скорости для одного элементарного перехода, т.е. для единственного скачка по одной связи C-C, принимается равной k_1 . Постоянная скорость для двух последовательных прыжков равна k_2 ; k_3 - постоянная скорость для трех прыжков и т.д. Если конечная конформация менее энергетически благоприятна, чем исходная k_1 , то скорость прямого перехода снижается на коэффициент Больцмана:

$$k'_1 = k_1 \exp\left(-\frac{(n_f - n_i)\varepsilon}{RT}\right) \quad (42)$$

где n_f и n_i число *Гош* конфигураций в начальной и конечной конформациях, $\varepsilon = 2$ кДж моль⁻¹.

Для простоты мы принимаем постоянную прямую скорости k_1 и ее обратное значение к k_1 равными для конформаций с равным числом конфигураций *Гош*. Такое же предположение делается для констант скорости многократных скачков k_2 , k_3 и т.д. Температурная зависимости констант скорости определяется законом Аррениуса. После построения матрицы констант скорости, определения ориентации для каждой конформации и определения всех константы, автокорреляционная функция может быть вычислена из уравнения (36).

На рисунке 21 показан пример того, как строится матрица скорости R для системы с тремя возможными конфигурациями в соответствии с формализмом, первоначально описанным в работе [55].

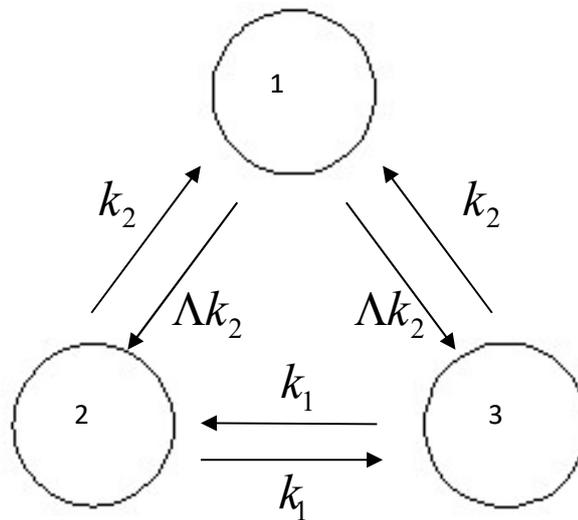


Рисунок 21 – Схематическое изображение системы с тремя неравномерно населенными ориентациями. Модельная система имеет три возможные конфигурации. Чтобы перейти из 1-й во 2-ю или в 3-ю конформацию, фрагмент должен совершить 2 прыжка по разным С-С связям.

Для перехода со 2 на 3 требуется только один прыжок. 2-я и 3-я конформации имеют одну дополнительную конфигурацию *гош* по сравнению с 1-й конформацией

В таком случае, матрица обмена выглядит следующим образом:

$$R = \begin{pmatrix} -2\Lambda k_2 & \Lambda k_2 & \Lambda k_2 \\ k_2 & -k_2 - k_1 & k_1 \\ k_2 & k_1 & -k_2 - k_1 \end{pmatrix} \quad (43),$$

где $\Lambda = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right)$.

Общее выражение для функции спектральной плотности может быть получено из уравнения (30).

2.1.1 Анализ формы линии ^2H ЯМР спектров линейных алканов в порах цеолита 5А

Рисунок 22 показывает характерную зависимость формы линии ^2H ЯМР спектра линейных алканов в порах цеолита 5А. Для каждого из алканов можно выделить три различные области в изменении формы линий спектра в зависимости от температуры. В области самых низких температур (110-150 К) присутствуют два сигнала. Оба сигнала демонстрируют форму линии Пейковского дублета. Широкий сигнал с $\frac{3}{4}Q_0 = 126$ кГц принадлежит неподвижным CD_2 -группам *n*-алканов [6,78], тогда как узкий сигнал с $\frac{3}{4}Q_1 = 42$ кГц относится к быстро вращающимся CD_3 -группам. Во второй области (140-200 К) узкий сигнал от групп CD_3 усредняется до Лоренцевской (изотропной) формы линии. Широкий сигнал по-прежнему остается анизотропным. Последняя область (170-400 К) характеризуется одной изотропной формой линии, состоящей из двух сигналов от групп CD_2 и CD_3 , отличающихся по ширине линий.

Такие температурные зависимости формы линий спектров демонстрируют последовательное изменение времени корреляции для молекулярного движения [1,11]. В первой области изотропное движение молекулы в целом переориентирует ядерные спины слишком медленно, чтобы усреднить анизотропные статические спектры, времена корреляции для этого движения таковы, что $\tau_R, \tau_D \gg \tau_{NMR}$. Однако метильные группы менее ограничены в своем движении, и они демонстрируют скачки по трем участкам или свободную диффузию вокруг связи C- CD_3 со временем корреляции $\tau_P \ll \tau_{NMR}$. Следовательно, оба сигнала демонстрируют форму линий упакованного порошка с различной эффективной константой расщепления.

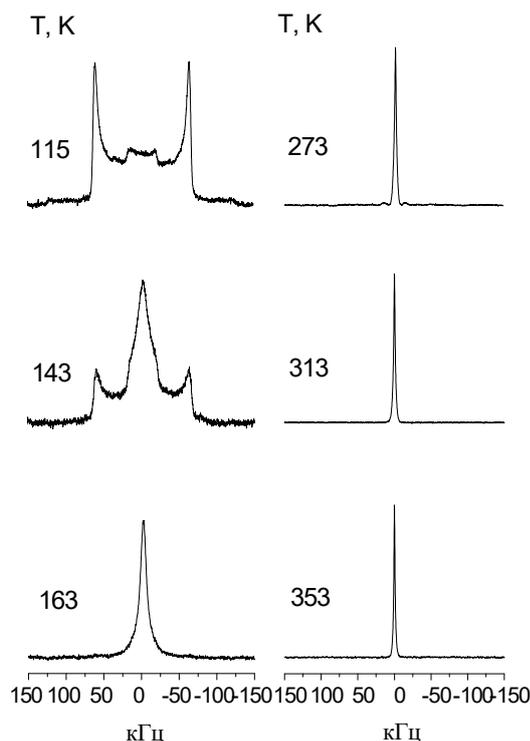


Рисунок 22 – Типичная температурная зависимость формы линии спектра ^2H ЯМР ^2H от $n\text{-C}_6$ - $n\text{-C}_{22}$ алканов адсорбированных в поры цеолита 5А на примере $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$

Вторая область соответствует росту скорости изотропного движения, она становится достаточно быстрой для усреднения анизотропного сигнала от CD_3 групп, $\frac{\tau_{\text{NMR}}}{3} > \tau_R, \tau_D > \tau_{\text{NMR}}$. В последней области скорость изотропных движений еще больше возрастает, $\tau_R, \tau_D \ll \tau_{\text{NMR}}$; сигналы групп CD_3 и CD_2 усредняются до изотропной формы линий. Температурная зависимость формы линий спектров позволяет нам сделать важное наблюдение: температура перехода к изотропной форме спектральных линий различна для разных алканов, что указывает на различную плотность упаковки гостевых молекул в порах каркаса и различную силу взаимодействия с пористой матрицей.

2.1.2 Анализ температурной зависимости времен спиновой релаксации ^2H ЯМР линейных алканов в порах цеолита 5А

Рисунок 23 показывает температурную зависимость времен спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации для метильных групп адсорбированных n -алканов в диапазоне температур, где спектры демонстрируют форму линий лоренцевского типа. Сплошные кривые, проведенные через точки данных, являются теоретическими соответствиями в соответствии с

разработанной моделью молекулярного движения для конкретных n -алканов. Эта модель обсуждается далее.

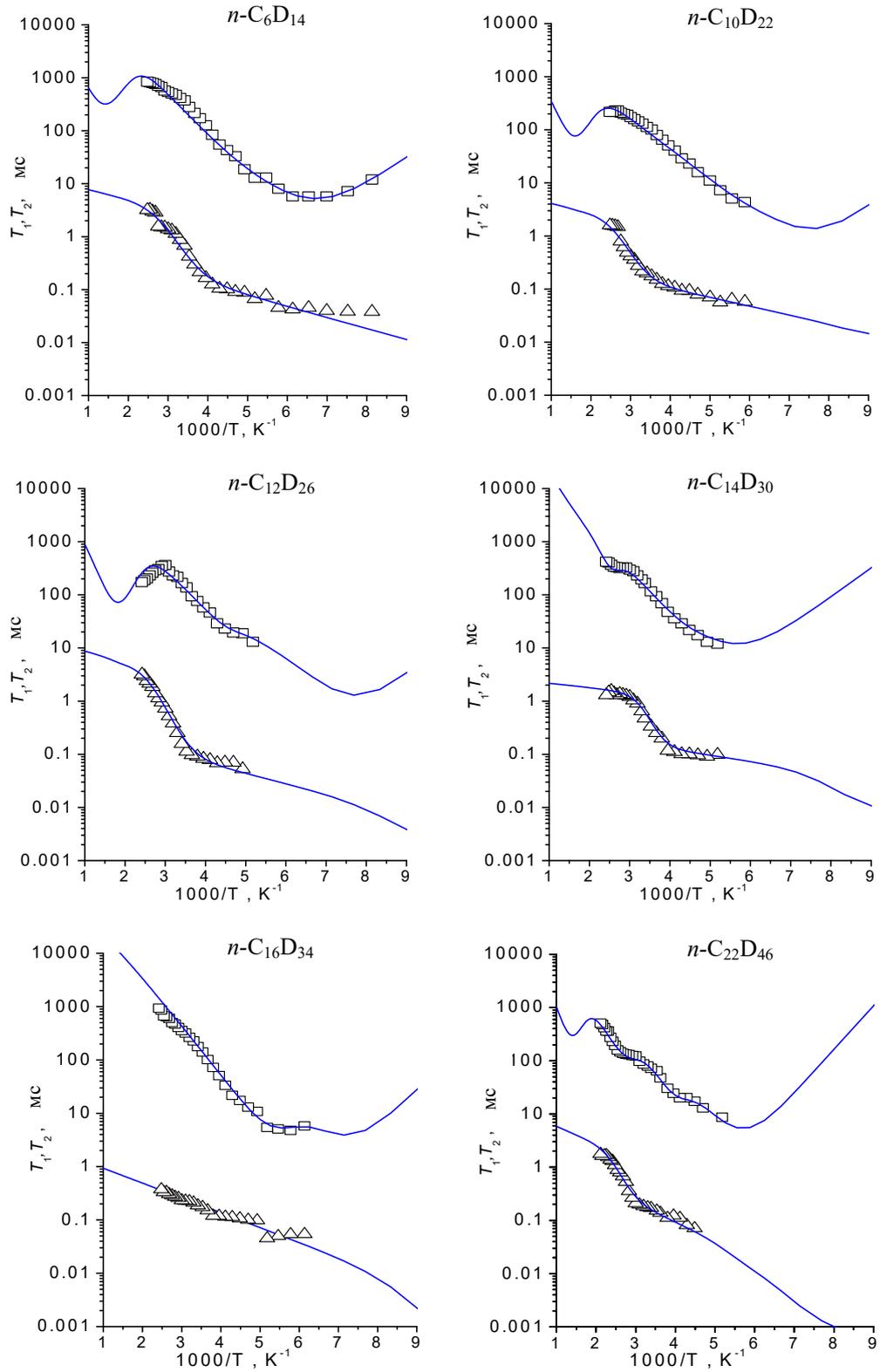


Рисунок 23 – Характерная температурная зависимость T_1 (\square) и T_2 (\triangle) релаксации для метильных групп линейных алканов $n\text{-C}_6\text{-}n\text{-C}_{22}$ адсорбированных в поры цеолита 5A

Полученные температурные зависимости времен T_1 характерны для систем с развитой молекулярной подвижностью [1,11]. Как уже отмечалось выше, основной вклад в T_1 вносят движения с характерным временем $\tau'_{NMR} = \omega_0^{-1} = 2,6 \times 10^{-9}$ s, ($\omega_0/2\pi=61.43$ МГц). Некоторые из температурных зависимостей демонстрируют четко определенный минимум, который соответствует температуре, при которой время корреляции для самого быстрого вращательного движения молекулы сравнимо с $\tau'_{NMR} = \omega_0^{-1}$. Дальнейший рост T_1 с повышением температуры определяется энергией активации молекулярного движения. Для некоторых алканов локальные максимумы также различны. Они определяют температуру, при которой внутримолекулярные движения становятся слишком быстрыми, чтобы на T_1 в большей степени влияло изотропное движение, которое слишком медленное при низкой температуре. Температурная зависимости T_2 в первую очередь определяется наиболее быстрым изотропным движением [1,11]. Как видно из Рисунка 23, T_2 монотонно увеличивается с одинаковым наклоном при самых низких и самых высоких температурах, т.е. при одинаковой энергии активации, но в средней области присутствует короткий интервал быстрого роста. Изменение наклона T_2 в зависимости от температуры может быть рационализировано предположением, что существуют два ансамбля молекул алканов, отличающихся характерным временем изотропной переориентации. Мы предполагаем, что один из ансамблей представляет собой молекулы, диффундирующие между полостями. Другой состоит из молекул, которые временно препятствуют диффузии. Диффундирующие молекулы находятся в растянутом состоянии, тогда как заблокированные молекулы, по-видимому, находятся, по крайней мере частично, в свернутом состоянии внутри полости цеолита. Свернутые молекулы могут осуществлять только изотропную переориентацию внутри ячеек, которые они уже занимают, в то время как диффундирующие молекулы также могут изотропно перемещаться прыжками между полостями. Расширение области быстрого роста T_2 определяется соотношением заблокированных молекул χ . Величину χ можно непосредственно оценить по температурной зависимости T_2 . В первом приближении можно считать, что соотношение между этими двумя ансамблями определяется исключительно геометрическими факторами цеолитного каркаса и адсорбированных молекул алканов и не зависит от температуры.

В таблице 3 представлены результаты теоретического моделирования температурных зависимостей T_1 и T_2 . В этой таблице приведен параметр χ , определяющий количество свернутых в клубок и недиффундирующих молекул: $N_{\text{coiled}} = \chi \times N_{\text{total}}$. E_{iso} , k_{iso} и E_D , k_D являются энергиями активации и предэкспоненциальными факторами для изотропного вращения молекулы в целом и поступательной диффузии молекул между порами цеолита, соответственно. k_1 , k_2 являются константами скорости внутримолекулярного движения (конформационной изомеризации) свернутых молекул. Как было описано в предыдущем разделе, это постоянная скорости для

конформационного перехода, включающего только один скачок через тетраэдрическую решетку. В основном на это влияет константа скорости перехода метильных групп по трем участкам. k_1 является менее подверженным влиянию стерических ограничений. k_2 является усредненной константой для конформационного перехода, включающего два или более скачков через тетраэдрическую решетку. Мы предполагаем, что k_2, k_3 , и т.д. не различаются по двум причинам. Во-первых, введение до 5 констант скорости внутримолекулярного движения делает нашу модель слишком сложной для анализа. Во-вторых, из наших спектральных данных и данных T_1 ясно, что наш экспериментальный метод не распознает множественные прыжки по тетраэдрической решетке как отдельные движения. k'_1, k'_2 являются константами скорости конформационной изомеризации диффундирующих молекул. Как будет показано далее, они могут существенно отличаться от констант скорости для молекул в свернутом состоянии.

Ниже механизм движения каждого типа алкана рассматривается более подробно.

Таблица 3 – Кинетические параметры для *n*-алканов, адсорбированных на цеолите 5A, полученные путем подгонки экспериментальных температурных зависимостей T_1 и T_2 , в рамках предложенной модели движения

Параметры*	<i>n</i> -C ₆ D ₁₄	<i>n</i> -C ₈ D ₁₈	<i>n</i> -C ₁₀ D ₂₂	<i>n</i> -C ₁₂ D ₂₆	<i>n</i> -C ₁₄ D ₃₀	<i>n</i> -C ₁₆ D ₃₄	<i>n</i> -C ₁₈ D ₃₈	<i>n</i> -C ₂₀ D ₄₂	<i>n</i> -C ₂₂ D ₄₆
χ^{**}	0.06	0.3	0.14	0.05	0.15	0.85	0.2	0.2	0.17
E_{iso} , кДж моль ⁻¹	2.5	4.7	3.1	3.65	1.0	4.8	5.8	5.3	5.0
$k_{0iso} \times 10^{-6}$, с ⁻¹	0.8	6.5	2.4	2.2	0.18	1.9	2.5	2.2	2.1
E_D , кДж моль ⁻¹	28 ^{***}	42 ^{***}	33	34.5 ^{***}	43	-	33 ^{***}	38	42
$k_{0D} \times 10^{-10}$, с ⁻¹	7.1	560	35	120	300	-	40	6	70
E_1, E_2 , кДж моль ⁻¹	10.5 15	10 13	12 13	19 18	19 18	17 17	24 24	22 22	26 ^{****} 26 ^{****}
$k_{01} \times 10^{-10}$, $k_{02} \times 10^{-10}$, с ⁻¹	5 100	50 4	160 10	900 240	30 20	70 70	700 700	50 50	390 ^{****} 5 ^{****}
E'_1, E'_2 , кДж моль ⁻¹	9 15	9 13	10.5 -	11.5 -	9.9 15	13 13	13 13	15 17	15 15
$k'_{01} \times 10^{-10}$, $k'_{02} \times 10^{-10}$, с ⁻¹	20 300	580 4	310 -	950 -	9 80	340 340	110 110	1420 120	320 120

* ошибка определения параметров: $\chi \pm 0.005$, кроме for *n*-C₁₆D₃₄, где ± 0.10 ; $E_{iso} \pm 3-5\%$; $E_D \pm 10\%$; $E_1, E'_1, E_2, E'_2 \pm 5-7\%$; $k_{01}, k_{02}, k'_{01}, k'_{02} \pm 10-20\%$.

** χ это параметр который определяет долю молекул временно заблокированных для диффузии.

*** данные работы [74].

**** соответствует средним значениям внутримолекулярных движений для двух типов заблокированных молекул.

2.1.3 Динамика *n*-гексана

Адсорбированный *n*-гексан имеет 21 возможную конформацию. Он полностью помещается в цеолитную ячейку. Для конформационной изомеризации не существует стерических ограничений. Для молекулы, которая находится в состоянии готовности к прыжку, т.е. с центром масс, расположенным в окне α -клетки, ситуация может быть иной: несколько конформаций теперь запрещены, но молекула может перепрыгнуть в следующую клетку. В результате вклад в скорость ($1/T_1$) спин-решеточной релаксации вносят два ансамбля молекул со слегка отличающимися значениями констант скорости (см. таблицу 3). Свернутые молекулы вносят вклад в $1/T_1$ с учетом веса χ , а диффундирующие - с учетом $1 - \chi$. Однако из-за относительно небольшой длины цепи разница между свернутыми в клубок и диффундирующими молекулами невелика. Разница отображается разницей в константах скорости конформационной изомеризации, k_1, k_2 и k'_1, k'_2 . Чтобы соответствовать экспериментальным данным, необходимо предположить, что постоянная скорости изотропного вращения молекулы в целом одинакова как для диффундирующих, так и для заблокированных молекул. Такое же предположение сделано и для других изученных алканов.

Специфическое поведение температурной зависимости T_2 также непосредственно вытекает из модели. Согласно нашей модели, эффективное время корреляции изотропной переориентации для свернутых молекул определяется τ_{iso} , $\tau_{iso} = 1/k_{iso}$, где k_{iso} - постоянная скорости для изотропного вращения. Эффективная константа скорости изотропной переориентации для диффундирующих молекул равна $k'_{iso} = k_{iso} + k_D$, $k_D = 1/\tau_D$. Из таблицы 3 видно, что энергия активации для вращательной диффузии в несколько раз ниже, чем для поступательной диффузии. Для низких температур $k_{iso} \gg k_D$ эффективная константа k'_{iso} для переориентации молекулы в целом в основном определяется константой k'_{iso} . В результате два ансамбля молекул, упомянутых выше, имеют сходные значения T_2 , определяемые k'_{iso} . С повышением температуры k_D становится сравнимой с k_{iso} , и диффундирующие молекулы имеют эффективную постоянную скорости для переориентации молекул в целом k'_{iso} , определяемую постоянной скорости поступательной диффузии. В результате наблюдается быстрый рост температурной зависимости T_2 ($T > 250$ К) с эффективным наклоном, состоящим из вкладов как ансамбля свернутых молекул (регулируется k_{iso}), так и ансамбля диффундирующих молекул (регулируется k_D). Как только температура повышается настолько, чтобы удовлетворять условию $k_{iso} \ll k_D$, ансамбль диффундирующих молекул не вносит существенного вклада в T_2 . Таким образом, T_2 определяется снова k_{iso} ($T > 300$ К). Область с быстрым ростом T_2 ($T = 250-300$ К) определяется долей диффундирующих молекул $1 - \chi$.

2.1.3 Динамика n -C₈– n -C₂₂ алканов

n -октан - это самый длинный n -алкан, который может поместиться в порах цеолита в полностью транс-конформации. Хотя число доступных конформаций больше, чем для n -гексана, молекула все еще вписывается в α -клетку цеолита, и разница в свойствах внутримолекулярного движения для свернутой в спираль и диффундирующей молекул состоит лишь в небольшой разнице в параметрах движений (см. таблицу 3).

n -декан является первым из n -алканов, полностью транс-конформация которого не соответствует цеолитной клетке. Это первая молекула, набор допустимых конформаций которой для свернутого и для диффузионного состояний различен. Было сделано предположение, что как свернутые, так и растянутые молекулы алканов n -C₆ и n -C₈ симметричны относительно точки центра масс. В случае n -декана, чтобы соответствовать экспериментальным данным, необходимо предположить, что только половина молекулы находится в свернутом состоянии внутри клетки. Вторая половина молекулы выходит из одного из окон α -клетки. Длина конца, выходящего в следующую клетку, равна длине одной метильной группы. Обнаружено, что диффундирующие молекулы растягиваются между двумя окнами пор, и единственное допустимое внутримолекулярное движение – одноосное вращение относительно связи C-CD₃. Энергия активации этого движения для свернутых в клубок и диффундирующих молекул одинакова. Поведение n -додекана почти такое же, как и у n -декана. Важное отличие заключается во внутримолекулярном движении: набор допустимых конформаций для свернутого в клубок n -додекана полностью покрывает все пространство внутри цеолитной ячейки. Хотя модель молекулярного движения для n -тетрадекана аналогична модели движения для n -декана и n -додекана, выходящие концы в следующую пору как для свернутых, так и для диффундирующих молекул представлены сегментами CD₂- CD₂-CD₃.

Случай с n -C₁₆D₃₄ более сложный. В пределах заданного температурного диапазона не наблюдается быстрого роста температурной зависимости T_2 , как это происходит, например, для n -гексана. Таким образом, нам не удалось определить параметр χ по зависимости T_2 . Прямое измерение диффузии n -C₁₆, выполненное методом NSE, показало, что значение коэффициента диффузии на порядок меньше [79], чем у n -октана [74]. Другими словами, константа скорости диффузии для n -C₁₆D₃₄ должна быть существенно меньше по сравнению с таковой для других алканов (Таблица 3). Это означает, что k_D n -C₁₆ не оказывает никакого влияния на зависимость T_2 . Другая возможность рационализировать отсутствие изгибов на зависимости T_2 для n -C₁₆ состоит в предположении, что доля диффундирующих молекул, $1-\chi$, слишком мала, чтобы отразиться на зависимости T_2 .

Параметр χ в принципе может быть оценен по температурной зависимости T_1 , хотя и с меньшей точностью. Чтобы определить параметр χ по таким данным, нам нужны более подробные

предположения о внутримолекулярном движении такой молекулы. Предположим, что молекула представляет собой растянутую через два окна α -клетки молекулу в диффундирующем состоянии. В такой ситуации она занимает три клетки, и концы молекулы, выходящие в окна клетки, имеют длину молекулы *n*-бутана. Растянутая молекула также может состоять ровно из двух частей, как два *n*-октана, соединенных в окне клетки. Заблокированные молекулы могут занимать две поры, но один из их концов находится в свернутом состоянии. Принимая во внимание возможную конформационную изомеризацию концов молекул как для свернутых, так и для растянутых молекул, для такой модели расположения алканов в порах цеолита анализ зависимостей T_1 показывает, что параметр χ должен составлять 0,85.

n-C₁₈D₃₈ длиннее и в конфигурации с только транс положениями не помещается в две поры. Релаксационная кривая опять показывает быстрый рост температурной зависимости T_2 , однако предэкспоненциальный коэффициент значительно меньше (см. таблицу 3) по сравнению с таковыми для *n*-додекана или *n*-тетрадекана. Диффундирующие молекулы *n*-C₁₈D₃₈ обладают теми же энергиями активации внутримолекулярного движения, что и диффундирующие молекулы *n*-C₁₈D₃₈ и более мелкие молекулы алканов (13 кДж моль⁻¹). Взаимодействие с цеолитным каркасом усиливается с дальнейшим увеличением длины молекул. Это приводит к увеличению энергий активации для внутримолекулярного движения свернутых молекул и для изотропного вращения (24 и 5,8 кДж моль⁻¹ соответственно).

Алканы *n*-C₂₀D₄₂ и *n*-C₂₂D₄₆ сходны по своему движению с *n*-C₁₈D₃₈, отчетливо видно влияние межполостной диффузии на температурную зависимость T_2 . Хотя их внутреннее движение может быть описано таким же образом, как и для *n*-C₁₂D₂₆ и *n*-C₁₄D₃₀, барьеры активации, определяющие это движение, близки к значениям для *n*-C₁₈D₃₈.

На температурной зависимости T_1 для алкана *n*-C₂₂D₄₆ отчетливо видны два локальных минимума. Движения, которые отвечают за них, демонстрируют сходные энергии активации - 26 кДж моль⁻¹. Значения энергий активации указывают на тот факт, что эти движения могут соответствовать молекулам в свернутом состоянии. Единственная возможность для такого поведения – это предположить, что по определенной причине, которую еще предстоит определить, эти свернутые в клубок (заблокированные) молекулы дополнительно разделены на два ансамбля с различными параметрами внутреннего движения. Предэкспоненциальные коэффициенты и энергии активации для внутримолекулярного движения свернутого *n*-C₂₂D₄₆ (Таблица 3) определяют средние константы скорости для двух динамически различных ансамблей. Численное моделирование показывает, что при аналогичных барьерах активации примерно у 17% заблокированных молекул их концы движутся примерно в 100 раз медленнее, чем у остальных 83% аналогичных молекул. Это наблюдение можно считать указанием на то, что для столь длинных молекул плотность упаковки может существенно повышаться, так как $n=23$

является предельной длиной при которой молекула алкана способна теоретически уложиться в одну пору.

2.1.4 Обсуждение

Как было показано выше, внутримолекулярное движение адсорбированных молекул зависит от длины алкана. Видно, что режимы движения различны для свернутых в клубок и растянутых (диффундирующих) молекул. Параметры, отражающие сходные режимы движения, также различны для двух ансамблей молекул. Лучшее понимание влияния клеточных ограничений на внутримолекулярное движение может дать нам зависимость энергий активации k_1 и k_2 от длины n -алкана.

Как видно из рисунков 24 и 25, как для растянутых, так и для свернутых молекул, длина которых позволяет легко помещаться в пору цеолита ($C_6 - C_{10}$), энергии активации для k'_1 , k'_2 и k_1 , k_2 имеют значения, близкие к значениям для соответствующих движений в более мелких n -алканах (таких как этан или бутан) в газовой фазе [80] с небольшим отклонением в пределах ~ 2 кДж моль $^{-1}$. Фактически, энергии активации для k'_1 и k_1 (для $C_6 - C_{10}$) имеют среднее значение 11 ± 2 кДж моль $^{-1}$. Это очень близко к энергии активации для прыжкового вращения метильных групп по связи С-С для n -алканов во чистой транс конформации ($12,5$ кДж моль $^{-1}$) [80]. Это указывает на то, что эти молекулы обычно находятся в конформациях, которые включают не более одной конфигурации *gauche*, и они относительно свободны в своем движении.

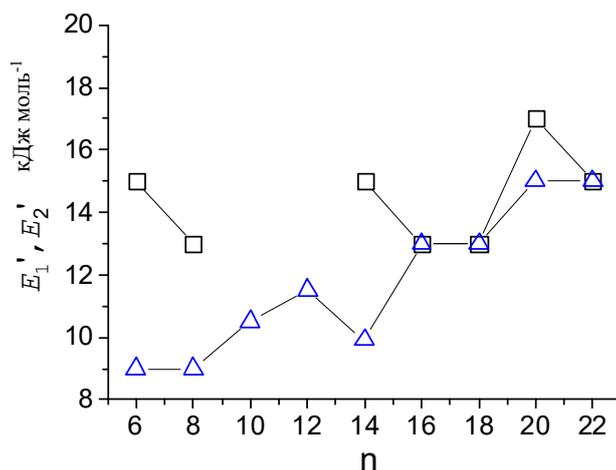


Рисунок 24 – Зависимость энергий активации E'_1 (Δ), E'_2 (\square) для внутримолекулярного вращения метильных групп от длины цепи n для растянутых молекул

Как видно из рисунка 25, энергии активации внутримолекулярного движения для свернутых молекул можно разделить на три группы. Алканы в каждой группе проявляют сходные энергии активации в диапазоне ± 1 кДж моль $^{-1}$, тогда как разница между значениями для алканов из разных

групп равна 3-5 кДж моль⁻¹. По-видимому, это различие связано с различной плотностью упаковки свернутых молекул каждой группы в порах цеолита.

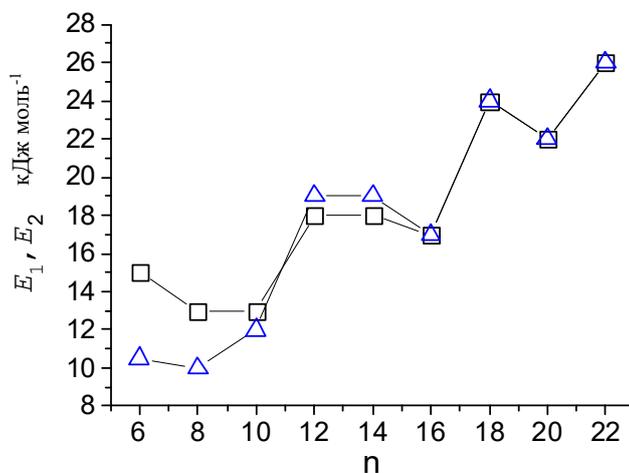


Рисунок 25 – Зависимость энергий активации E_1 (Δ), E_2 (\square) для внутримолекулярного вращения метильных групп от длины цепи n для свернутых молекул

Алканы n -C₆– n -C₁₀, как было указано выше, способны помещаться в одну пору только с одной конфигурацией *gosh*, а средняя энергия активации для внутренних вращений (усредненная по E'_1, E'_2 и E_1, E_2) составляет около 13 кДж моль⁻¹. Молекулам n -C₁₂– n -C₁₆ необходимо скручиваться более плотно, чтобы они входили в полость цеолита. Необходимы, по крайней мере, две конфигурации *gosh* в цепи алкана, и барьер повышается до среднего значения 18 кДж моль⁻¹. Алканы n -C₁₈, n -C₂₀ и n -C₂₂ представляют собой следующую группу в которой плотность упаковки такова, что энергия активации для внутренних вращений имеет среднее значение 24 ± 2 кДж моль⁻¹. Согласно недавним теоретическим исследованиям Дуббельдама и др. [72] n -C₂₃H₄₈ является самым длинным линейным алканом, который мог бы поместиться в пору цеолита 5A. Для этого алкана прогнозируется максимально возможная плотность упаковки. В связи с этим дальнейшее увеличение энергии активации внутренних движений при дальнейшем росте цепи вряд ли возможно.

Таким образом, из представленных данных ясно, что энергия активации внутримолекулярного движения свернутых молекул увеличивается с ростом цепи алкана и, следовательно, с увеличением плотности упаковки и с ростом взаимодействий алкан/цеолит и алкан/алкан-алкан, определяемых дисперсионными взаимодействиями. Более того, энергии активации для k_1 и k_2 одинаковы, поскольку они отражают внутримолекулярные движения плотно упакованных молекул. Усредненная энергия активации имеет типичное значение энергий активации для

конформационной изомеризации по связи С-С для сильно пространственно-ограниченных конформаций конфигураций n-алканов [80].

Зависимость энергии активации для изотропной переориентации от длины алканов также весьма информативна для характеристики состояния адсорбированных алканов в цеолите (Рисунок 26, А). Как было упомянуто выше, происхождение активационного барьера для изотропного вращения молекулы в целом возникает в результате дисперсионных взаимодействий молекул с внутренней структурой цеолитного каркаса. Чем плотнее молекулы упакованы внутри пор цеолита, тем сильнее взаимодействие с цеолитным каркасом. Из-за двух ансамблей молекул, присутствующих в порах цеолита, происхождение активационного барьера для изотропного вращения нетривиально.

Теперь рассмотрим движение только для $n\text{-C}_6\text{D}_{14}$, $n\text{-C}_8\text{D}_{18}$ и $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$. *n*-гексан имеет наименьшую молекулярную длину и, следовательно, наименьший активационный барьер для изотропной переориентации. $n\text{-C}_8\text{D}_{18}$ вмещается в полость в полностью транс-конформации, равновесная вероятность которой является наибольшей среди других конформаций, и, таким образом, молекула всегда непосредственно взаимодействует с каркасом цеолита обеими метильными группами. Алкан $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$ в чистой транс-конформации вмещается только в две поры и может быть в первом приближении описан как две молекулы $n\text{-C}_8\text{D}_{18}$, прикрепленные друг к другу через окно, соединяющее две α -клетки, где расположены обе части. Таким образом, близкие значения активационных барьеров для $n\text{-C}_8\text{D}_{18}$ и $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$ являются ожидаемым результатом. Аналогичное значение можно было бы ожидать для $n\text{-C}_{24}\text{D}_{50}$, поскольку мы можем описать его как три молекулы $n\text{-C}_8\text{D}_{18}$, занимающие три последующие α -клетки.

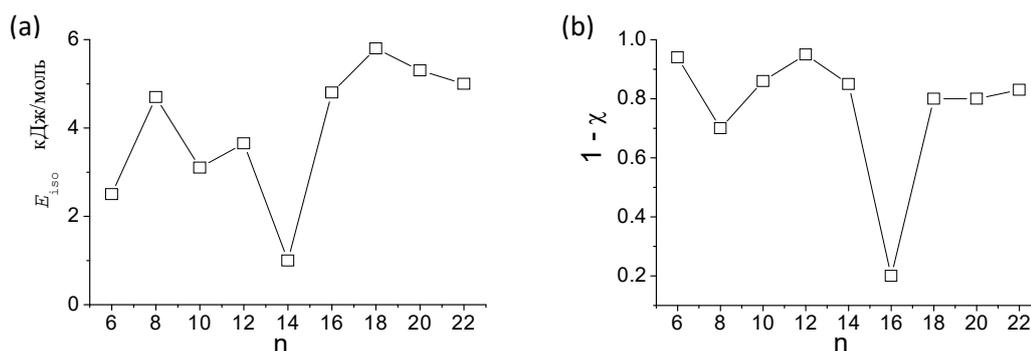


Рисунок 26 – Зависимости энергий активации E_{iso} для изотропной переориентации (a) и доли молекул в диффузионном состоянии, $1 - \chi$, (b) от длины n цепи алкана

Случай с $n\text{-C}_{10}\text{D}_{22}$, $n\text{-C}_{12}\text{D}_{26}$ и $n\text{-C}_{14}\text{D}_{30}$ более сложный. Эксперимент показывает, что для этих трех алканов E_{iso} уменьшается по сравнению с $n\text{-C}_8\text{D}_{18}$. E_{iso} достигает своего минимума для $n\text{-C}_{14}\text{D}_{30}$, затем быстро возрастает для $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$, поскольку разница между свернутым и растянутым состояниями становится незначительной. В принципе, все изученные алканы могут быть

полностью упакованы в один цеолитный каркас. Следовательно, было бы естественно предположить, что изотропная переориентация свернутых молекул представляет собой их вращение внутри цеолитного каркаса. В этом случае следовало бы ожидать, что чем длиннее молекула, тем плотнее она упакована внутри клетки, и активационный барьер должен неуклонно увеличиваться с увеличением длины алкана. Однако эта модель изотропной переориентации не может быть применима к диффундирующим молекулам. Эти алканы растягиваются поперек клетки и могут иметь эффективное изотропное движение только в том случае, если концы молекул выходят в соседние клетки. Активационный барьер для изотропной переориентации должен зависеть от длины торчащих концов: чем длиннее конец в соседней клетке, тем больше активационный барьер. Длина торчащих концов, по-видимому, немонотонно зависит от общей длины молекулы. Это отражает немонотонное изменение.

Чтобы достичь качественного согласия с экспериментом, мы должны были предположить, что активационные барьеры изотропного вращения для свернутых в спираль и диффундирующих молекул одинаковы. Эта изотропная переориентация как для свернутых, так и для растянутых алканов может быть выполнена следующим образом. Молекула, размер которой превышает C_8 , занимает по меньшей мере две поры при изотропной переориентации. Концы молекул совершают аналогичное изотропное вращение в своих клетках, и средний активационный барьер для их вращения зависит от длины каждого конца. При изотропной переориентации алканы $n-C_{10}D_{22}$, $n-C_{12}D_{26}$ и $n-C_{14}D_{30}$ занимают две ячейки лишь частично, $n-C_{16}D_{34}$ занимает ровно две поры. Хотя мы не можем точно определить, почему $n-C_{14}D_{30}$ имеет меньший активационный барьер, чем $n-C_{12}D_{26}$ или $n-C_{10}D_{22}$, можно утверждать, что они обладают большей свободой для изотропной переориентации, чем $n-C_8D_{18}$ и $n-C_{16}D_{34}$ алканы, и, следовательно, меньшим активационным барьером для него.

Для $n-C_{18}D_{38}$, $n-C_{20}D_{42}$ и $n-C_{22}D_{46}$ можно видеть, что после повышения до $5,8$ кДж моль⁻¹ активационный барьер плавно снижается до уровня ~ 5 кДж моль⁻¹, т.е. до уровня $n-C_{16}D_{34}$ (см. Рисунок 26 А и Таблицу 3). Простой способ понять такую зависимость - представить адсорбированные молекулы в виде ряда сегментов молекулярной цепи, соединенных через окна α -клеток. Каждый сегмент занимает одну α -клетку. Из-за небольшого размера окна влияние сегментов на межмолекулярное движение друг друга ослабляется. Активационный барьер для изотропного вращения может зависеть от силы взаимодействия каждого сегмента с внутренней поверхностью его поры. Другими словами, энергия активации для изотропного вращения может зависеть не только от движения сегментов с концевыми метильными группами, но и от движения внутренних сегментов молекулы. Естественно ожидать, что с увеличением длины алканов внутренние сегменты будут оказывать большее влияние на изотропную переориентацию, чем концевые сегменты. В связи с этим можно ожидать, что активационный барьер для изотропного

вращения составит около 5 кДж моль^{-1} и не будет далее увеличиваться для алканов длиной более $n\text{-C}_{22}$.

Среди всех изученных алканов $n\text{-C}_{12}\text{D}_{26}$ обладает наибольшей константой скорости диффузии (см. Рисунок 27) и, следовательно, самой высокой трансляционной подвижностью. Этот факт является дополнительным экспериментальным доказательством ускоренной диффузии $n\text{-C}_{12}$, обнаруженной ранее [74]. Следует также предположить, что предсказание о том, что алкан $n\text{-C}_{23}$ должен демонстрировать максимальную диффузию для цеолитов типа LTA, сделанное Дуббельдамом и Смитом [72] может быть следствием неточности используемой модели.

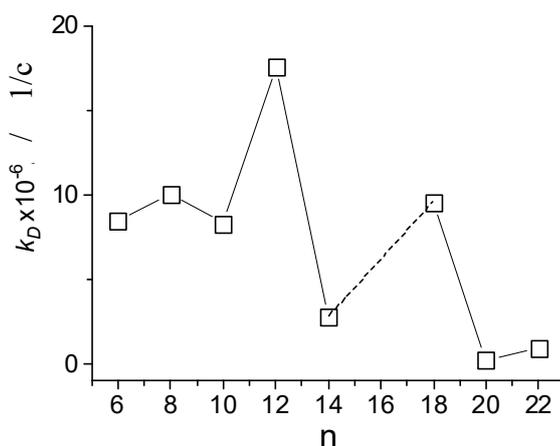


Рисунок 27 – Зависимость константы скорости диффузии k_D при 373 К от длины цепи n

Другой интересный результат заключается в зависимости параметра χ от длины алканов (Рисунок 26b). Зависимость воспроизводит немонотонную зависимость коэффициента диффузии n -алканов, адсорбированных в цеолите [74]. В этом отношении параметр χ может быть использован для качественной характеристики относительной способности алкана диффундировать в порах цеолита. Чем больше доля диффундирующих молекул, тем выше коэффициент диффузии. Представленные экспериментальные данные указывают на то, что константа скорости поступательной диффузии и параметр χ для $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$ значительно ниже по сравнению с другими исследованными линейными алканами. То же самое можно отметить и для алкана $n\text{-C}_8\text{D}_{18}$. Для алканов с длиной цепи, кратной длине n -октана, т.е. $n\text{-C}_8\text{D}_{18}$, $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$, $n\text{-C}_{24}\text{D}_{50}$ и так далее, константа скорости диффузии должна быть значительно ниже по сравнению с соседними по длине алканами.

2.1.5 Выводы

Анализ экспериментальных данных 2H ЯМР спектроскопии позволил описать вращательную динамику молекул линейных алканов ($n = 6\text{-}22$) в условиях ограниченного объема пор цеолита 5A. Внутри пор цеолита молекулы в каждый момент времени разбиты на два ансамбля:

свернутые (или заблокированные) и диффундирующие (или растянутые) молекулы. Доля одновременно вовлеченных в диффузию молекул зависит от соотношения геометрии самой молекулы и размера пор цеолита 5А. Вращательная изотропная переориентация одинакова для всех молекул и, в диапазоне температур 300-370 К, имеет характерные времена порядка микросекунд. Трансляционная диффузия растянутых молекул происходит на 1-2 порядка быстрее, чем вращательная. Внутримолекулярная динамика имеет характерные времена 10^{-9} - 10^{-11} с. Удалось показать явно особенности и различия внутримолекулярного движение линейных алканов в свернутом и растянутом состояниях. Для диффундирующих молекул характерные значения барьеров для внутримолекулярного движения E'_1, E'_2 составляют порядка 13 кДж моль^{-1} и слабо зависят от длины цепи алкана. Для свернутых молекул напротив, E_1 и E_2 нарастают с увеличением длины цепи от 13 до 26 кДж моль^{-1} . Это увеличение было интерпретировано как постепенное увеличение плотности упаковки свернутых молекул и усиления дисперсионных взаимодействий алкан/цеолит и алкан/алкан. Было обнаружено, что количество диффундирующих молекул коррелирует со скоростью диффузии измеренной в работе [44]. При этом максимальную скорость диффузии имеет алкан с $n = 12$, что экспериментально подтверждает наличия т.н. эффекта окна, т.е. увеличение скорости диффузии при росте длины цепи углеводорода в цеолите 5А.

Таким образом, было показано, как через изменение вращательной динамики адсорбированных молекул геометрия пор цеолита 5А оказывает влияние на трансляционную диффузию: α -ячейки цеолита соразмерны с продольной длиной линейных углеводородов, а окна между соседними ячейками - с поперечным размером. В таком периодическом потенциале, молекула линейного алкана никогда не сворачивается полностью в одной ячейке, хотя доступный объем допускает такую возможность. Вместо этого, молекула старается занять сразу две или более (в зависимости от длины молекулы) α -ячейки, окна между ячейками действуют как своеобразные зажимы, разделяя молекулу на сегменты. Характерная длина сегментов зависит от длины алкана таким образом, что максимальная длина любого сегмента не превышает диаметра ячейки, т.е. фрагмента -С8- (таким образом линейные алканы с $n = 16$ будут стремиться занимать более 2х ячеек). Такая сегментация цепи алкана приводит резкому ограничению вращательных степеней свободы, как внутримолекулярных, так и общих. При этом вращательные движения различных сегментов не скоррелированы, так как узкое окно между ячейками подавляет возможные корреляции. По-видимому, именно степень ограничение вращательных мод, оказывает существенное влияние на трансляционную подвижность адсорбированных молекул.

2.2 Подвижность *n*-бутана в H-ZSM-5 цеолите канального типа

Цеолит типа ZSM-5, широко используются в промышленности в таких важных процессах, как жидкофазный каталитический крекинг, переработка нефти [63,81] и разделение углеводородов [62,64]. Во всех этих процессах ключевым фактором является уникальная конфигурационная селективность цеолита [82]. Конфигурационная селективность определяется тем, как молекулы-гости взаимодействуют с матрицей-хозяином в условиях, когда размер гостя и поры соизмеримы [83]. Четкое понимание этих явлений позволит дать указания на то, чего ожидать от системы цеолит/сорбат, и направления, в которых следует модифицировать матрицу-носитель для достижения лучших эксплуатационных характеристик. С другой стороны, нормальный бутан, является одним из основных целевых углеводородов как для выделения в виде чистой фракции (например, из метан-бутановых смесей), так и для химического превращения в более ценные продукты. На данный момент для этих процессов активно рассматривают цеолит ZSM-5 и его кремниевый аналог силикалит-1 в качестве основных активных материалов (носителей). Ранее, поведение *n*-бутана в порах ZSM-5 цеолита рассматривалось численными методами, в первую очередь молекулярной динамикой (МД) [84], а также квазиупругим рассеянием нейтронов (КУРН) [85] и ИГП ЯМР [86]. В ходе данных работ удалось показать, что конформационная изомеризация (внутримолекулярные движения бутана) играют важную роль в механизме молекулярного транспорта, однако непосредственно экспериментальных данных о вращательной подвижности *n*-бутана получено не было.

Данная часть работы посвящена исследованию вращательной динамики линейного бутана в порах цеолитах ZSM-5 в условиях, когда на каждую элементарную ячейку цеолита приходилось примерно по 2 адсорбированных молекулы, т.е. в условиях малой концентрации, когда можно считать, что молекулы не взаимодействуют друг с другом. Представленные ниже результаты были описаны в работе [15].

2.2.1 Анализ формы линии ^2H ЯМР спектров *n*-бутана в порах цеолита H-ZSM-5

Для изучения динамики адсорбированного *n*-бутана- d_{10} были получены спектры ^2H ЯМР в диапазоне температур 123-413 К. Экспериментальные результаты представлены на рисунке 28 (а) вместе с результатами моделирования (b).

Форма линии ^2H ЯМР отражает способ переориентации связей C-D в *n*-бутане- d_{10} , в то время как молекула проходит поры цеолита. В *n*-бутане существует два типа неэквивалентных C-D связей с точки зрения их динамического поведения, то есть группы CD_2 и CD_3 (см. Рисунок 29).

Таким образом, общая форма линии представляет собой сумму сигналов из групп CD_3 и CD_2 , т.е. каждый моделируемый спектр представляет собой суперпозицию двух форм линии с эффективными параметрами Q_{eff} и η (Рисунки 29 и 30). Разложение спектра на два сигнала

требует определенного обоснования. Фактически, обоснованность такого предположения очевидна только тогда, когда происходит быстрый ($\tau_c \ll 1/Q_0 \sim 10^{-6}$ с) обмен между всеми возможными положениями адсорбированного н-бутана. Другими словами, все движения, в которых участвуют группы CD_3 и CD_2 адсорбированного н-бутана, находятся в режиме быстрого обмена ($\tau_c \ll 1/Q_0$).

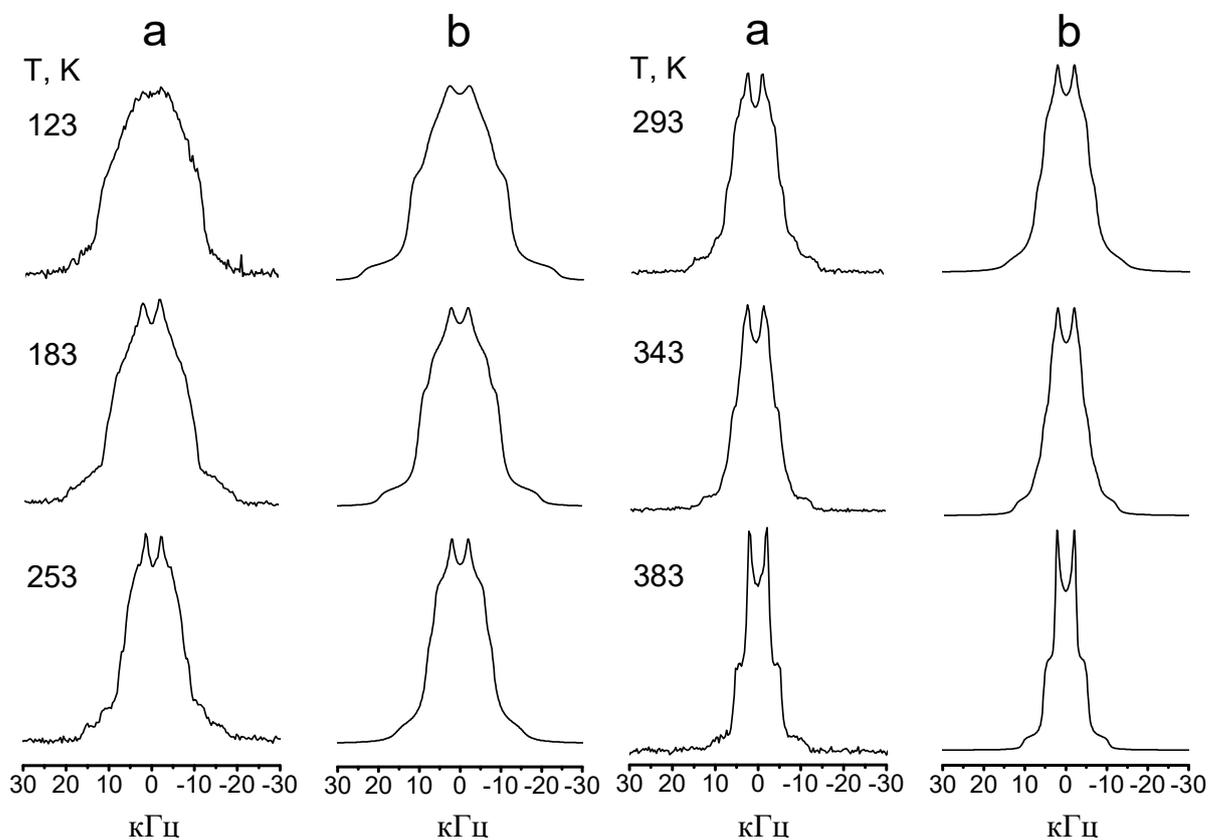


Рисунок 28 – Температурная зависимость формы линии ЯМР 2H н-бутана- d_{10} , адсорбированного на цеолите H-ZSM-5: экспериментальный (а) и смоделированный (б) спектры

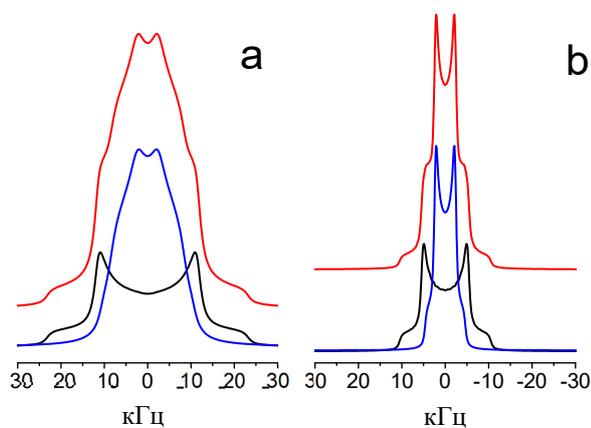


Рисунок 29 – Спектры 2H ЯМР н-бутана- d_{10} представляют собой сумму сигналов от дейтронов CD_2 и CD_3 групп. Приведен пример для двух различных температур: 143 К (а) и 383 К (б). Сигнал групп CD_2 показан черным цветом, CD_3 - синим, а их сумма - красным цветом

В данном случае, существуют прямые экспериментальные наблюдения, подтверждающие эту гипотезу. Измерения КУРН в работе ¹⁴, показывают, что *n*-бутан, адсорбированный в ZSM-5, участвует в трансляционной прыжковой диффузии (см. таблицу 4). Время пребывания трансляционной диффузии характеризуется активационным барьером $E_D = 5$ кДж моль⁻¹ и предэкспоненциальным коэффициентом $\tau_{D0} = 2 \times 10^{-11}$ с. В дополнение к поступательной диффузии данные КУРН указывают на наличие одноосного вращения молекул бутана в каналах цеолита: среднее характерное время этого процесса $\tau_R \sim 1.5 \times 10^{-11}$ с, а температурная зависимость настолько слаба, что возможна только оценка верхнего порога энергии активации, таким образом, $E_R < 4$ кДж моль⁻¹. Эти два характерных момента времени доказывают, что даже при $T \sim 100$ К *n*-бутан вовлечен в быструю по шкале времени ²H ЯМР ($\tau_D \ll 1/Q_0 \sim 10^{-6}$ с) поступательную диффузию и еще более быстрое одноосное вращение. Так же, в дополнение к измерениям КУРН, характерные времена вращательных движений в *n*-бутане могут быть оценены непосредственно по температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации (спиновая релаксация подробно обсуждается в следующем подразделе). Из измерений релаксации следует, что даже при самых низких температурах характерные времена меньше 10^{-7} с. Это подтверждает предположение о том, что все соответствующие движения в системе обнаруживаются в режиме быстрого обмена по шкале времени ²H ЯМР.

Спин-решеточная релаксация дает дополнительную возможность проверить состав спектра. Из температурной зависимости T_1 (см. Рисунок 31) следует, что сигналы от групп CD₃ и CD₂ имеют заметно различающееся время спин-решеточной релаксации выше $T \sim 203$ К, поэтому последовательность импульсов инверсии-восстановления может использоваться в качестве фильтра и может быть выполнено раздельное наблюдение обоих сигналов.³⁸ Все сказанное доказывает, что разложение спектра на два сигнала отражает реальную физическую картину, и все движения достаточно быстры.

Таблица 4 – Параметры поступательной прыжковой диффузии *n*-бутана-d₁₀, адсорбированного на цеолите H-ZSM-5, измеренные методом квазиупругого рассеяния нейтронов [85]

	300 К	353 К	413 К
D (m ² s ⁻¹)	1x10 ⁻⁹	1.4x10 ⁻⁹	1.8x10 ⁻⁹
τ_0 (s)	1.4x10 ⁻¹⁰	1.17x10 ⁻¹⁰	9x10 ⁻¹¹
$l_0 = \langle l^2 \rangle^{1/2}$ (Å)	9.2	9.9	9.9

Изменение формы линий как CD_2 , так и CD_3 -групп в зависимости от температуры отражает эволюцию движений, в которых участвуют эти два молекулярных фрагмента. Как обсуждалось выше, любое достаточно быстрое молекулярное движение, в котором участвует молекула н-бутана, определенным образом усредняет исходный статический спектр 2H ЯМР (для порошкообразного образца статическая форма линии имеет характерный Пейковский дублет), характеризующийся квадрупольной постоянной $Q_0 \sim 170$ кГц и параметром асимметрии $\eta \sim 0$ [78]. Сигнал от группы CD_3 адсорбированного н-бутана- d_{10} должен давать форму линии с меньшим эффективным Q_{eff} , чем сигнал от CD_2 , поскольку метильные группы дополнительно вовлечены в осевое вращение вокруг связи C- CD_3 . Это позволяет вести обсуждение подвижности только группы CD_2 , поскольку для анализа CD_3 групп модель может быть дополнена тривиальным образом.

Как уже обсуждалось, эксперименты показывают, что н-бутан обладает высокой подвижностью даже при самой низкой исследуемой температуре (123 К), а квадрупольная постоянная уже сильно усреднена, $Q_{eff}^{CD_2} \sim 31$ кГц (при отсутствии какого-либо движения $Q_0 \sim 170$ кГц). С другой стороны, даже при самой высокой температуре (413 К) $Q_{eff}^{CD_2} \sim 14$ кГц, т.е. спектр не усредняется до изотропной (Лоренцевской) формы линии. Значит, н-бутан в ZSM-5 настолько ограничен, что его движение всегда каким-то образом упорядочено и никакой изотропной переориентации нет.

Этот качественный результат сам по себе интересен, но необходимо сделать еще несколько количественных выводов, которые можно было бы сравнить с имеющимися теоретическими предсказаниями [84,87,88], поэтому требуется дальнейшее обсуждение возможных режимов динамики н-бутана.

Что касается внутримолекулярных степеней свободы, то только крутильные движения вокруг связей C-C проявляют большие угловые смещения и, таким образом, могут оказывать заметное влияние на форму спектральной линии. Эти движения представляют собой вращение метильной группы и конформационный обмен. Последний представляет большой интерес, поскольку очень чувствителен к нахождению молекулы в порах и может дать некоторые указания на пространственное распределение сорбата в цеолите [84,87].

Подвижность молекулы в целом гораздо сложнее и может быть описана с помощью иерархического подхода. На самом низком уровне находятся движения с малыми амплитудами смещений: либрации и колебания поперечные оси канала цеолита. Кроме того, возможны различные одноосные вращения [84,85,89] или быстрый прыжковый обмен между различными стабильными положениями н-бутана во внутреннем пространстве цеолитного каркаса. Следует также учитывать, что, поскольку геометрия каналов ZSM-5 и их пересечения совершенно различны [90], характеристики этих локальных движений в разных местах могут быть разными.

Все эти локальные движения обусловлены слабым дисперсионным взаимодействием со стенками цеолитного каркаса, и экспериментальные данные показывают (см. выше), что они характеризуются временем $\tau \ll \tau_Q \sim Q_0^{-1} \sim 6 \times 10^{-6}$ с. На самом большом масштабе молекулярного движения наблюдается диффузия: здесь переориентация молекулы происходит путем быстрого прыжкового обмена между различными каналами. Как упоминалось выше, диффузия н-бутана в ZSM-5 была экспериментально охарактеризована методом КУРН [85] и полученные характерные времена (время ожидания между прыжками) показывают, что в выбранном экспериментальном диапазоне температур диффузия также находится в режиме быстрого обмена по шкале времени ^2H ЯМР. Этот масштаб молекулярного движения подразумевает, что в течение характерного времени ЯМР-эксперимента ($\tau_Q \sim 10$ мкс), быстро диффундирующая молекула совершает все возможные движения, исследуя весь объем системы пересечения каналов цеолита. Это означает, что подробный отчет о динамике молекулы может быть составлен только с помощью МД-моделирования (успешную реализацию такого подхода можно найти в работе [91]). Что касается описания формы линии ^2H ЯМР, то правильное поведение формы линии может быть описано более чем одной моделью. Поэтому требуется упрощенный подход для характеристики изменения формы линии в зависимости от температуры.

Для такой задачи наиболее адекватный метод описания ограниченного молекулярного движения основан на параметре порядка S , обычно используемом для характеристики подвижности полимеров, макромолекул и жидких кристаллов [76,78]. В рамках этого подхода предполагается, что н-бутан (фрагменты CD_2) участвует только в быстром конформационном обмене, так что эффективная квадрупольная постоянная $Q_{\text{eff}} = S \times Q_1$, где S это ориентационный (геометрический) параметр порядка, который отражает, насколько эффективно молекула усредняет квадрупольное взаимодействие при исследовании внутреннего объема пор цеолита. По определению, параметр S включает эффект усреднения всех не внутримолекулярных перемещений по всему объему пор. $Q_1 = f \times Q_0$ представляет собой остаточную квадрупольную постоянную, оставшуюся после учета внутренних перемещений, т.е. изомеризации транс/гош (для фрагментов CD_2). Здесь f - коэффициент усреднения, обусловленный изомеризацией транс/гош. Таким образом, с формальной точки зрения общее усреднение движения выражается следующим образом $Q_{\text{eff}} = S \times f \times Q_0$. Эта формула отражает выбранный иерархический подход, и ее обоснованность основана на определенных физических допущениях: прежде всего, концепция параметра порядка в ^2H ЯМР-спектроскопии может быть применена только к движению (или набору движений), которые являются быстрыми по шкале времени ЯМР. Как уже обсуждалось, это условие в нашем случае выполняется. Поскольку предполагаем два различных параметра, f для внутренних движений и S для движений бутана в целом, нужно предположить, что эти два набора движений можно рассматривать как независимые или, по крайней мере, что иерархия

характерных времен сохраняется, т.е. внутренние движения быстрее, чем движения молекулы в целом. Последнее условие является менее требовательным и обычно выполняется при нормальных условиях, но не при всех температурах: общие активационные барьеры для внутренних вращений в коротких алканах обычно находятся в диапазоне 10-15 кДж моль⁻¹[80], в то время как данные КУРН показывают энергии ~ 5 кДж моль⁻¹[85], таким образом, может случиться так, что при низких температурах диффузия на самом деле будет происходить быстрее, чем конформационный обмен. Однако главное условие все же быстрота движений на шкале времени ЯМР и стохастическая независимость двух типа движения. Фактически, прямое моделирование формы линий спектров ЯМР ²H показывает, что при выборе определенной модели, при всех движениях в режиме быстрого обмена, конечная форма линий спектров не зависит от фактических скоростей каждого отдельного движения. Другими словами, в режиме быстрого обмена результирующие Q_{eff} и η зависят только от выбранной геометрии эмпирической модели, а не от фактических констант скоростей [24].

Теперь можно разделить внутренние движения и движения н-бутана в целом: f зависит от относительных популяций транс- и гош-состояний, чем выше популяция гош-конформации, тем меньше f . $f=1$, когда $T \rightarrow 0$ и $f=0.33$, когда $T \rightarrow \infty$ и все конформеры равновероятны, так как $f = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$, а в н-бутане- d_{10} $\theta \sim 109^\circ$. Из-за разницы в популяции конформеров в канале и на пересечении каналов [84] f зависит также от расположения молекулы в структуре цеолита. Это дает возможность проследить за распределением н-бутана в цеолите.

В совокупности эффективная частота квадрупольного взаимодействия, обусловленная изомеризацией транс/гош, может быть выражена формулами (42-45). Статический тензор квадрупольного взаимодействия с $Q_0 \sim 170$ кГц и параметров асимметрии $\eta_0 \sim 0$, дает следующее значение частот резонанса от вектора C-D в определенной ориентации:

$$\omega^i(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \sum_{a=-2}^2 Q_0 D_{0a}(\Omega^i) D_{a0}(\phi, \theta, 0) \quad (44)$$

здесь i проходит три конформера: *транс*, *гоше+* и *гош-*; $D_{ba}(\Omega^i)$ описанные выше матрицы вращения [11] определяющие ориентацию вектора C-D в каждой конформации набором углов Эйлера Ω^i ; θ, ϕ суть полярную углы наблюдения связанные с лабораторной системой отсчета. Для получения усредненных частот необходимо знать равновесную населенность каждого конформера, что может быть выражено формулами $p_j^{\text{trans}} = \frac{1}{1 + 2 \exp(-E_j/RT)}$ и $p_j^{\text{gauche}\pm} = \frac{1 - p_j^{\text{trans}}}{2}$. Как видно, равновесная населенность зависит только от температуры T и разницы в энергии E_j между транс и гош конформациями. Индекс j отражает тот факт, что в каналах и на

пересечении каналов эта энергия может быть разной [84,87], таким образом, существует 2 возможных набора вероятностей равновесия.

В каждом положении поры цеолита усреднение квадрупольного взаимодействия путем транс/гош-изомеризации может быть выражено как:

$$\omega_j = p_j^{trans} \omega^{trans} + p_j^{gauch} \omega^{gauch} + p_j^{gauch} \omega^{gauch} \quad (45)$$

Благодаря диффузии происходит быстрый обмен данными между позициями канала и пересечения. Принимая это во внимание, мы получаем выражение для эффективной частоты:

$$\omega_{Q,1} = \sum_j \rho_j \omega_j \quad (46)$$

где j пробегает два возможных положения: молекулы в каналах (ch) и на пересечениях (it). ρ_j отражает относительную численность молекул в каналах и на пересечениях каналов, соответственно, и $\rho_{ch} + \rho_{int}$.

Предполагая определенное распределение (ρ_j) содержание н-бутана в цеолите и разница энергий между транс- и гош-состояниями (E_j) формулы (42-44) позволяют непосредственно оценить коэффициент усреднения f . Имея это в виду, подгонку экспериментальных спектров можно выполнить, используя основное выражение [24]:

$$\omega_{Q_{\text{eff}}}(\theta', \phi') = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \sum_{a=-2}^2 q_{2a} D_{a0}(\phi', \theta', 0) \quad (47)$$

$$q_{2a} = \left(-\frac{\eta}{2}, 0, \sqrt{\frac{3}{2}}, 0, -\frac{\eta}{2} \right) Q_{\text{eff}}$$

q_{2a} является тензором эффективного взаимодействия, характеризующимся параметром эффективной асимметрии η и константой эффективного взаимодействия $Q_{\text{eff}} = S \times f \times Q_0$. θ', ϕ' являются полярными углами, которые соединяют систему координат главных осей эффективного тензора взаимодействия (т.е. систему координат, в которой только диагональные элементы тензора взаимодействия имеют ненулевое значение [1]) с лабораторной системой координат.

Подгонка проводилась с помощью двухэтапной процедуры: сначала моделировалась форма экспериментальной линии по двум статическим квадрупольным спектрам, чтобы получить параметры тензора эффективного взаимодействия Q_{eff} , η , а затем использовался описанный выше подход, для отдельного учета транс/гош изомеризации и параметра порядка S .

Рисунок 30 показывает параметры тензора эффективного взаимодействия, которые позволили с хорошей точностью описать форму экспериментальной спектральной линии (см. Рисунок 28, столбец б). Как и ожидалось, для Q_{eff} и η температурные зависимости ярко выражены и монотонны, за исключением последних 4 точек. В рамках нашей упрощенной концепции

параметр асимметрии не играет никакой роли, поскольку его точное значение зависит от фактической геометрии всех движений и, следовательно, не требует специального обсуждения. С другой стороны, значение η в нашем случае не имеет особого физического значения. Таким образом, монотонное уменьшение константы взаимодействия Q_{eff} может быть объяснено двумя зависящими от температуры факторами: параметром порядка S и усреднением в рамках транс/гош изомеризации бутана, что отражается в значении f . Температурная зависимость изомеризации транс/гош требует дополнительного обсуждения: отдельной оценки барьера разности энергий E_j в нашем случае невозможно, поскольку в рамках только анализа спектра, нет возможности выделить н-бутан в канале или на пересечении каналов для анализа его поведения. Таким образом, прямое наблюдение влияния чистого конформационного обмена на спектры невозможно. Однако, E_j для канала и пересечение каналов могут быть оценены на основе МД-моделирования, выполненного в работе [84]. В качестве частичного результата этой работы были вычислены равновесные вероятности для транс- и гош-конформеров в каналах и на пересечениях при различных температурах и нагрузках [84]. Следуя этим данным, мы можем оценить разницу в свободной энергии Гиббса $\Delta G_{\text{int}} \sim 2.4$ кДж моль⁻¹ на пересечениях (почти так же, как в газовой фазе [84]) и в каналах - $\Delta G_{\text{ch}} \sim 5.3$ кДж моль⁻¹. На данном этапе для оценки разностей энергий требуются физически обоснованные предположения о разностях энтропии (т.е. о вырождении состояний). В настоящей работе было сделано предположение, что количество центров адсорбции для транс-конформеров и гош-конформеров равно. Это утверждение требует обоснования: цеолит ZSM-5 имеет 3 различных участка – прямые каналы, зигзагообразные каналы и пересечения. Вычисления показывают [92], что поверхность его внутреннего потенциала образует довольно гладкий, слегка вдавленный цилиндр или трубку [92]. В таком гладком и довольно симметричном потенциале н-бутан ограничен одним средним положением вместо множества различных, четко определенных участков связывания (конечно же бутан быстро вращается [85] примерно в этом среднем положении, но делает наше приближение еще более правильным). Кроме того, моделирование МД в сочетании с измерениями рассеяния нейтронов [93] показали, что небольшие молекулы, такие как н-бутан, гораздо менее чувствительны к возможным дефектам в потенциале стенок цеолита, так что коэффициенты диффузии для коротких алканов почти одинаковы для цеолитов с различной плотностью структурных дефектов. Это доказывает, что предположение о том, что существует равное количество позиций для каждого конформера в прямом канале, является правильным. Для зигзагообразных каналов вероятность наличия нескольких центров адсорбции выглядит выше. Но в данном случае, существует прямое экспериментальное наблюдение с помощью экспериментов термопрограммируемой десорбции (ТПД) [94], которые показывают, что с точки

зрения энтропии в ZSM-5 существует только один центр адсорбции *n*-бутана. Таким образом, с точки зрения энтропии прямые и зигзагообразные каналы и все другие возможные места связывания *n*-бутана равны. Это означает, что существует равное количество возможностей для каждого конформера в зигзагообразных каналах и на пересечениях. Вопрос о местах адсорбции в местах пересечения также можно рассматривать с другой точки зрения. Как следует из результатов моделирования МД [84], количество конформеров при комнатной температуре очень похоже на то, которое было измерено для газовой фазы. Итак, с одной стороны, ясно, что даже на пересечениях *n*-бутан сильно ограничен, но, с другой стороны, конформеры транс/гош, по-видимому, не очень чувствительны к внутреннему потенциалу пересечений. Поэтому, предположение о том, что вырожденность состояний в каждом местоположении *n*-бутана внутри цеолита одинакова для каждого конформера транс/гош, является разумным. Таким образом, можно оценить разницу в энергии следующим образом $E_{int} \sim 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ и $E_{ch} \sim 5.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

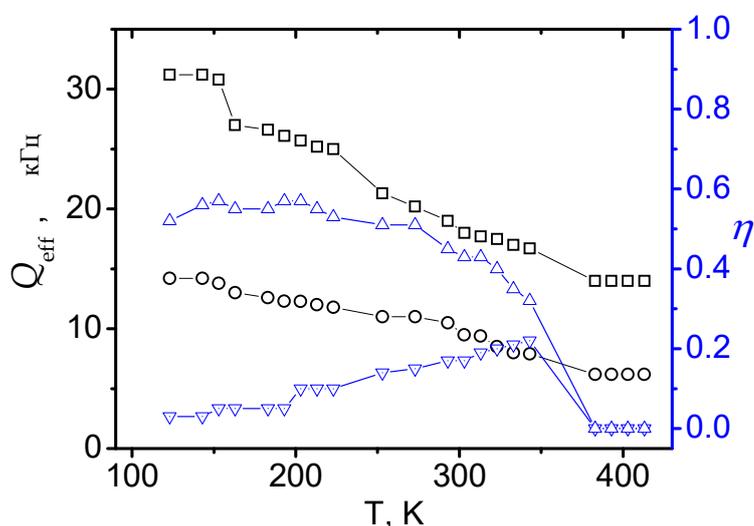


Рисунок 30 – Температурная зависимость эффективных Q_{eff} и η для *n*-бутана- d_{10} в порах цеолите H-ZSM-5. CD_2 группа: Q_{eff} (\square) и η (∇); CD_3 группа: Q_{eff} (\circ) и η (\triangle)

Полученные величины можно использовать в формулах (42-45) для моделирования спектров дейтерия. Во-первых, можно отдельно рассмотреть усреднение в зависимости от температуры из-за транс/гош изомеризации, чтобы увидеть, какую разницу можно получить, если поместить все молекулы в каналы или на пересечения. Смоделированная температурная зависимость f для обоих положений представлена на рисунке 31. Как можно видеть, эффект усреднения конформационного обмена значительно меньше в канале (f больше), чем на пересечении.

На основании оценки влияния внутренних движений, вызванных транс-/гош изомеризацией на квадрупольную константу, можно сделать анализ экспериментальных данных представленных на Рисунке 28. На рисунках 32 и 33 показаны результирующие параметры моделирования,

описанные выше. Параметр порядка S характеризуется ступенчатой зависимостью от температуры. Это может быть объяснено следующим образом: поверхностный потенциал поры цеолита не является гладким, и эффективный доступный объем для молекулы зависит от ее средней кинетической энергии, т.е. от температуры.

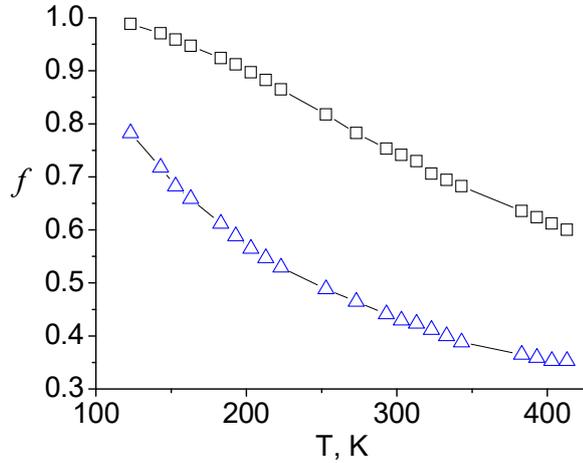


Рисунок 31 – Температурная зависимость усредняющего коэффициента f конформационного обмена в двух различных положениях внутри цеолитного каркаса: в канале (\square , $E_{ch} = 5.3$ кДж моль $^{-1}$), и на пересечении (\triangle , $E_{int} = 2.4$ кДж моль $^{-1}$)

Чем выше температура, тем менее ограничено движение адсорбированного н-бутана и тем эффективнее усредняется квадрупольная постоянная. Тот факт, что температурная зависимость является ступенчатой, вероятно, означает, что на внутренней поверхности стенок цеолитного канала имеется конечное число четко определенных потенциальных барьеров, которые дополнительно ограничивают подвижность молекул.

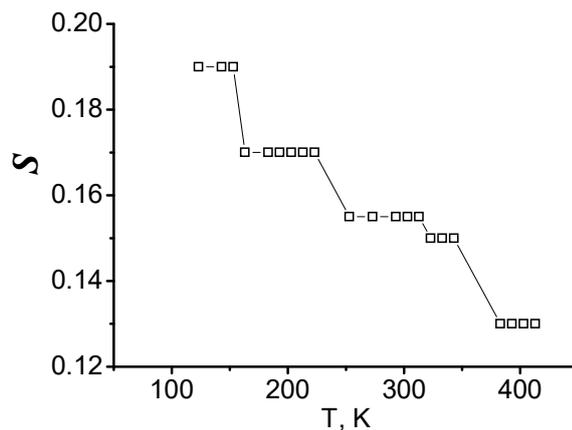


Рисунок 32 – Температурная зависимость параметра порядка S

В пределах локальных диапазонов температур, где S является постоянным, уменьшение постоянной Q_{eff} происходит исключительно из-за уменьшения f , т.е. из-за увеличения популяции гош конформеров. Поскольку это увеличение населенности различно для каналов и пересечений

каналов (см. Рисунок 33), это свойство может быть использовано для оценки распределения молекул внутри системы пор цеолита по уравнению (42). На рисунке 34 показан результат оценки: основная часть молекул находится внутри каналов. Это хорошо согласуется с более ранними теоретическими результатами [84,87], где было обнаружено, что положение н-бутана в каналах ZSM-5 энергетически более выгодно.

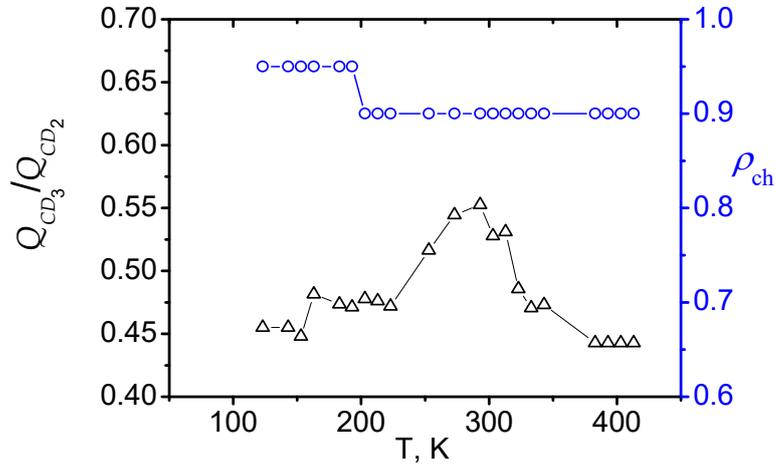


Рисунок 33 – Температурная зависимость относительной заселенности молекул н-бутана в каналах ρ_{ch} (○); и соотношение между Q константами для CD_3 и CD_2 групп (△)

Существует еще один интересный аспект температурного поведения спектров. При $T > 373$ К (см. Рисунок 30) форма линии резко меняется: постоянные Q_{eff} уменьшаются до их самых низких значений, а параметры асимметрии падают до нуля для обеих CD_3 и CD_2 группы (см. рисунки 28 и 30). Кроме того, форма линии больше не меняется, и повышение температуры не влияет на эффективные параметры. Было сделано предположение, что выше 373 К объем свободного пространства, доступного для адсорбированных молекул, достигает своего максимума, и молекулы находятся в наименее возможном упорядоченном состоянии. Нулевое значение параметров асимметрии может означать, что выше 373 К одно из движений (необязательная транс/гош-изомеризация), в котором участвуют молекулы н-бутана, переходит в одноосное вращение. Такая гипотеза подтверждается исследованием подвижности н-бутана с помощью КУРН[85].

Последнее наблюдение, которое следует обсудить, - это соотношение между Q_{eff} для CD_3 и CD_2 групп. Температурная зависимость $Q_{eff}^{CD_3}/Q_{eff}^{CD_2}$ показано на рисунке 33. Изменение температурного соотношения само по себе не столь заметно, но интересно среднее значение. На самом деле это соотношение составляет около $\sim 0,5$ при любых температурах, тогда как ожидается, что для неподвижных н-алканов оно составит около $\sim 0,33$. В действительности, такое отклонение $Q_{eff}^{CD_3}/Q_{eff}^{CD_2}$ от 0.33 не имеет реального физического смысла, поскольку недостаточно просто использовать один стерический фактор $\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$ с $\theta \sim 70.5^\circ$ (дополнение

угла соединения C^2-C^1-D , предполагая идеальную тетраэдрическую форму метильной группы) для того, чтобы учесть вращение метильной группы. Такое приближение справедливо только тогда, когда подавлены все движения, в которых участвует молекула *n*-алкана, за исключением вращения метильных групп. Если на вращение метильной группы дополнительно влияет динамика другого молекулярного фрагмента, необходимо найти правильную модель движения, чтобы получить эффективную константу взаимодействия Q_{eff} . Как уже упоминалось, такая задача невозможна без детального компьютерного моделирования.

2.2.2 Анализ спиновой релаксации ^2H ЯМР спектров *n*-бутана в порах цеолита H-ZSM-5

В режиме быстрого движения форма линий спектров дейтерия не дает никакой информации о параметрах молекулярной динамики: характерные времена и барьеры активации невозможно даже оценить. Однако, эти данные можно получить через измерение температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации. Поскольку наблюдаемые спектры проявляют анизотропную форму линий, время релаксации также демонстрирует определенную угловую анизотропию, что представляет неудобство при анализе данных. Чтобы преодолеть это, спин-решеточную релаксацию обеих групп CD_2 и CD_3 была измерена только на перпендикулярных краях их спектров как это было описано в Главе 1 [55]. Результаты вместе с результатами моделирования показаны на рисунке 34.

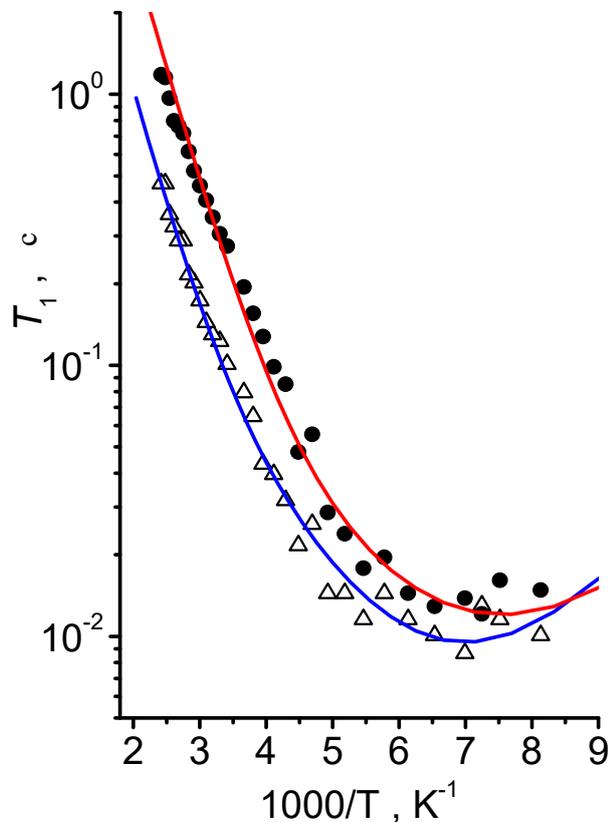


Рисунок 34 – ^2H ЯМР спин-решеточная релаксация измеренная для 90-градусных спектральных положений для CD_2 (Δ) и CD_3 (\bullet) групп для *n*-бутана- d_{10} , адсорбированного на цеолите H-ZSM-5

Тривиальный анализ, основанный на простом, независимом от модели подходе, показывает, что обе экспериментальные кривые могут быть подогнаны двумя $\sim \tau/(1+\omega^2\tau^2)$ вкладками с двумя различными временами корреляции, зависящими от температуры. Фактически, обе кривые температурной зависимости имеют две характерные области с сильно отличающимися наклонами: одна от 123 К до приблизительно 173 К почти плоская (в пределах уровня экспериментальной погрешности), в то время как вторая область от 173 К до 413 К (последняя экспериментальная точка) характеризуется хорошо выраженным наклоном. Область с большим наклоном указывает на наличие движения с высокой энергией активации (которую можно оценить по наклону), в то время как широкая “плоская” область показывает наличие движения с очень малым барьером активации.

Какие динамические режимы соответствуют этим движениям? Рассеяние нейтронов выявило поступательную диффузию и одноосное вращение,¹⁴ в то время как ²H ЯМР указывает на наличие быстрых внутримолекулярных вращений. Спин-решеточная релаксация особенно чувствительна к движениям с характерными временами $\tau_C \sim \omega_0^{-1} \sim (2\pi \times 61 \times 10^6)^{-1} \sim 10^{-8}-10^{-9}$ с, таким образом, наклон кривой зависимости от температуры будет зависеть главным образом от энергии активации движения, характерное время которого близко к этому значению в рассматриваемой температурной области. Из результатов КУРН мы можем оценить, что T_1 должно определяться главным образом диффузией в области низких температур (например, при 150 К $\tau_D \sim 10^{-9}$ с). Одноосное вращение происходит намного быстрее и хорошо выражено в экспериментах по рассеянию нейтронов [85] даже при 120 К, что означает, что его время корреляции $\tau_R \ll 10^{-9}$ с, т.е. скорее всего это наиболее быстрое движение в системе. Таким образом, в диапазоне температур, используемом в данном исследовании, одноосное вращение влияет на время релаксации спин-решетки только как усредняющий фактор, который уменьшает эффективную константу взаимодействия. Имея это в виду, можно предположить, что внутренние движения проявляются в области с более высокой температурой (см. Пример [66]).

Чтобы смоделировать температурную зависимость времени релаксации, была использована следующая модель (схематично представленная на Рисунок 35): группа CD₂ участвует в конформационном обмене по 3м положениям, затем в свободном одноосном вращении и, наконец, в скачкообразном обмене по 4 положениям н-бутана как целого (т.е. ось симметрии молекулы) между каналами цеолита. Предполагалось также, что населенность каждого из 4х каналов одинаковая. Температурная зависимость транс-гош изомеризации предполагалась такой же, как и в случае моделирования спектров. В случае группы CD₃ было введено дополнительное вращение метильной группы. Данная модель была использована для моделирования в рамках подхода, представленного выше.

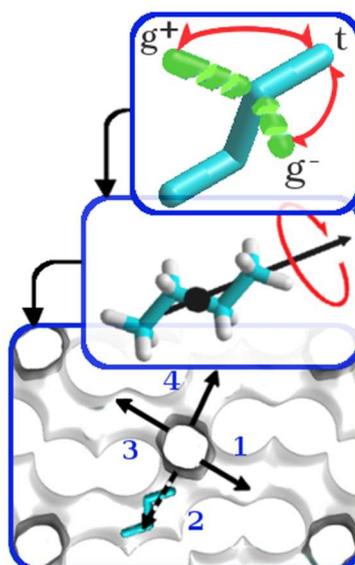


Рисунок 35 – Схематическое изображение иерархии движений, которые влияют на спектры ^2H ЯМР CD_2 -групп н-бутана: на внутреннем уровне н-бутан участвует в конформационном обмене, затем происходит одноосное вращение вдоль канала всей молекулы (предполагается, что это движение быстрое даже по шкале времени релаксации T_1), и в наибольшем масштабе н-бутан вовлекается в поступательную диффузию посредством прыжкового обмена между 4-мя каналами цеолита. Фрагмент системы каналов взят из базы данных цеолитных структур⁴³

Как видно из рисунка 34, принятая модель хорошо согласуется с экспериментальными данными. Результаты моделирования представлены в таблице 5. Из моделирования следует, что одно из двух движений имеет энергию активации ~ 12 кДж моль $^{-1}$ с предэкспоненциальным коэффициентом $\sim 10^{-12}$ с, и соответствует транс/гош изомеризации и вращению метильной группы бутана⁴². Второе имеет относительно слабый барьер ~ 5 кДж моль $^{-1}$ и предэкспоненциальный коэффициент $\sim 10^{-11}$ с. Это движение имеет параметры, близкие с данными для переориентацию молекулы из-за диффузионных прыжков между каналами цеолита[85].

Параметры, приведенные в таблице 5, подтверждают изначальное приближение: спин-решеточная ^2H ЯМР релаксация в н-бутане- d_{10} в основном определяется внутренним конформационным обменом и скачкообразной диффузией между каналами. Полученные параметры изомеризации транс/гош соответствуют типичным значениям для н-бутана [80].

Таблица 5 – Параметры, использованные для моделирования температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации ^2H ЯМР для н-бутана-d₁₀, адсорбированного на цеолите H-ZSM-5

	Q_{eff} , кГц	E_{ci} , кДжмоль ⁻¹	$\tau_{\text{ci}} \times 10^{12}$, с	E_{D} , кДжмоль ⁻¹	$\tau_{\text{D0}} \times 10^{11}$, с
CD ₂ группы	85	12	1.0	5	6
CD ₃ группы	85	11	0.5	5	6
Ошибки в оценке параметров: $Q_{\text{eff}} \pm 8$ кГц ; для активационных барьеров E_{ci} , $E_{\text{D}} \sim 10\%$. ; для всех предэкспоненциальных коэффициентов $\sim 40\%$.					

Данные прыжковой диффузии, также хорошо согласуются с результатами рассеяния нейтронов [85], несмотря на то, что предэкспоненциальный множитель в 2-3 раза больше. Это расхождение несущественно и скорее все связано главным образом с точностью определения времени релаксации и тем фактом, что была использована упрощенная модель. Константа эффективного взаимодействия $Q_{\text{eff}} \sim 85$ кГц, который меньше ожидаемого 170 кГц для Q_0 . Таким образом, корреляционная функция быстрого одноосного вращения сводится к статическому коэффициенту $\sim 1/2$, что ожидаемо, так как характерный угол вращения составляет 90 градусов.

2.2.3 Выводы

Исходя из полученных результатов, можно сделать следующие выводы о динамике молекулы н-бутана в пора цеолита ZSM-5: в экспериментально доступном температурном диапазоне, молекула н-бутана высокоподвижна. Внутримолекулярные движения представлены конформационной изомеризацией и вращением метильных групп, с характерными временами $\tau \sim 4-8 \times 10^{-11}$ с. (при $T = 300$ К) и активационными барьерами $E_{\text{ci}} \sim 11-12$ кДжмоль⁻¹. При этом равновесная населенность транс/гош конформеров высокочувствительна к эффекту ограниченного объема пор, и различается для позиций в каналах и на пересечениях. Это позволило показать, что распределение адсорбированных молекул в цеолите неравномерно: большая часть молекул находится в каналах, избегая пересечений. Быстрая переориентация молекулы, как целого, это сложное анизотропное движение, состоящее из прыжковой анизотропной диффузии через обмен между соседними каналами с характерным временем $\tau_{\text{D}} \sim 3.7 \times 10^{-10}$ с (при $T = 300$ К) и активационным барьером $E_{\text{D}} \sim 5$ кДжмоль⁻¹ и второго, вращательного движения которое, возможно соответствует одноосному вращению молекулы вдоль оси канала. Влияние движений молекулы, как целого, на форму линии ^2H ЯМР спектров было описано в рамках концепции параметра упорядоченности S. Параметр упорядоченности S это

геометрический фактор, показывающий насколько эффективно адсорбированная молекула использует внутренний объем пор цеолита. Ненулевое значение S указывает на то, что свободная вращательная диффузия молекулы *n*-бутана полностью подавлена малым размером пор цеолита ZSM-5. В процессе нагрева S падает от 0.19 до 0.15 ступенчатым образом, что, по-видимому, указывает на присутствие дополнительных внутренних барьеров на внутренней потенциальной поверхности цеолита, которые дополнительно ограничивают движение молекулы при достаточно низкой температуре.

2.3 Подвижность трет-бутилового спирта в цеолите MFI типа: силикалите-1 и H-ZSM-5

Цеолит ZSM-5 широко используется в промышленности, в таких процессах как превращения метанола в углеводороды (процессы MTG и MTO) [95], а также для синтеза *N*-алкиламидов, прекурсоров-мономеров для функциональных полимеров [96,97], производства 4-трет-бутилфенола, используемого в качестве антиоксиданта, адсорбера ультрафиолета и термостабилизатора полимерных материалов [98] и карбонилирования бутиловых спиртов [99-102]. Последняя задача актуальна в особенности, поскольку трет-бутиловый эфир используется в качестве присадки для получения высокооктановых марок топлива. Ясно, что реакционная способность бутиловых спиртов с размерами, соизмеримыми с размером пор цеолита ZSM-5, сильно зависит от молекулярной диффузии [103,104] и внутримолекулярной подвижности самих адсорбатов [105]. Поскольку спирты характеризуются наличием -ОН группы, которые могут образовывать водородные связи, то динамика будет существенно зависеть не только от геометрии каркаса и дисперсионных взаимодействий, но и от характера Бренстедовских кислотных центров (кислотных ОН групп) на внутренней поверхности пор цеолита. Для повышения эффективности процессов конверсии спиртов, катализируемых цеолитами, решающее значение имеет понимание динамического поведения спиртов, заключенных в порах цеолита. Однако на сегодняшний день информация о механизме диффузии и внутримолекулярной динамике бутиловых спиртов в системе ZSM-5 скудна [104-106]. Данный раздел посвящен экспериментальному определению влияния цеолитного каркаса H-ZSM-5 на подвижность трет-бутилового спирта. В частности, одной из важных решаемых задач, является установление влияния кислотных ОН групп. Для этого было произведено сравнение подвижности ТБС в кислотном цеолите H-ZSM-5 и структурно идентичном силикалите-1, в котором ОН группы отсутствуют. Количество адсорбированного ТБС определялось исходя из условия – не более одной молекулы на одно пересечение каналов [67]. Для более точного определения механизма транспортной межполостной диффузии, были рассмотрены две гостевые молекулы ТБС с различным положением дейтерометки: ТБС-d₉ ((CD₃)₃ОН) и ТБС-d₁ ((CH₃)₃ОD).

2.3.1 Результаты анализа формы линии спектра ^2H ЯМР трет-бутилового спирта в цеолитах MFI типа

В плотной системе пор цеолита ZSM-5 относительно крупная [13] молекула-гость ТБС способна проявлять следующие динамические режимы: внутренние вращения, подвижность внутри полости и обмен между полостями путем скачков по цеолитному каналу (Рисунок 36).

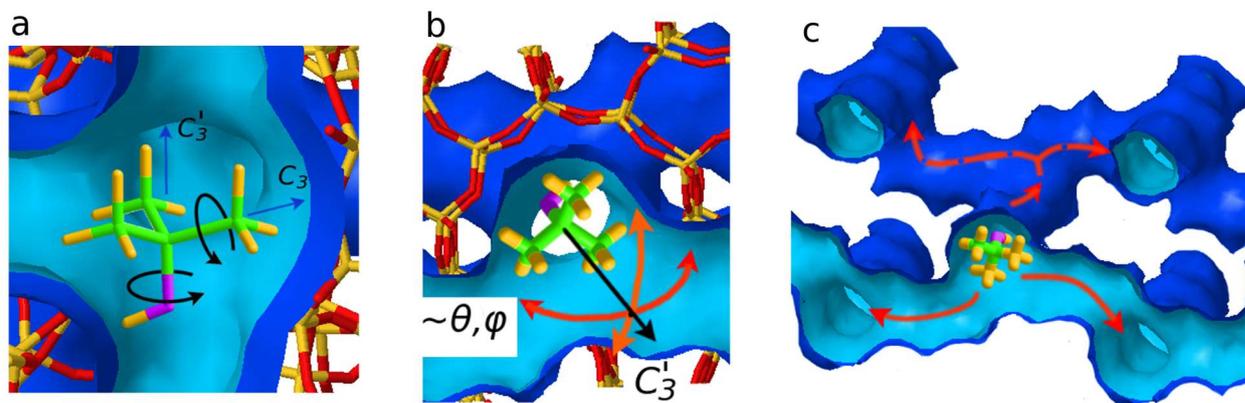


Рисунок 36 – Иерархия динамических режимов для ТБС, адсорбированного в каркасе типа MFI [92]: (a) – внутренние вращения ТВА; (b) - подвижность внутри полости; (c) – обмен скачками между полостями пересечения каналов

Анализ формы линии ^2H ЯМР спектра для ТБС в присутствии кислотных -ОН (БКС) групп H-ZSM-5 цеолита, показывает, что ТБС жестко связан с БКС в пределах пересечения каналов цеолитов. Координация с БКС настолько сильна, что предотвращает любые поступательные движения, за исключением внутренних вращений метильных групп (Рисунок 37). В то же время вращение трет-бутилового фрагмента характеризуется одинаковыми кинетическими параметрами как для H-ZSM-5, так и для силикалита-1, что видно по анализу кривых температурной зависимости спин-решеточной релаксации (см. Рисунок 38 и Таблица 6). Интересно отметить, что по сравнению с массивным образцом твердого ТБС, вращение всей трет-бутильной группы существенно быстрее, что связано с тем, что доступный объем на пересечении каналов внутри цеолита больше, чем в конденсированной твердой фазе.

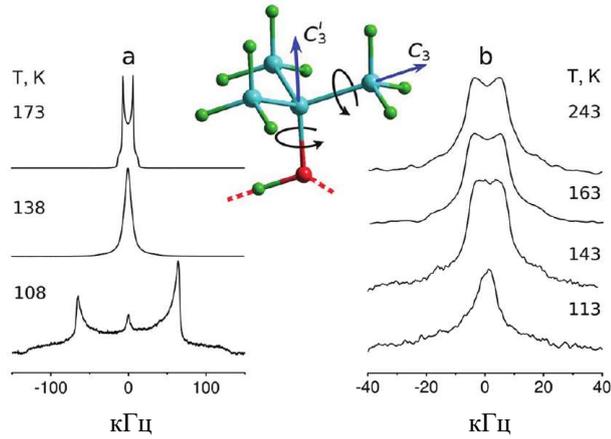


Рисунок 37 – Температурная зависимость формы линии ^2H ЯМР для CD_3 -групп $t\text{-BuOH-d}_9$, показывающая вращение метильных групп вокруг двух осей C_3 : (а) в твердом состоянии; (б) адсорбированных на H-ZSM-5

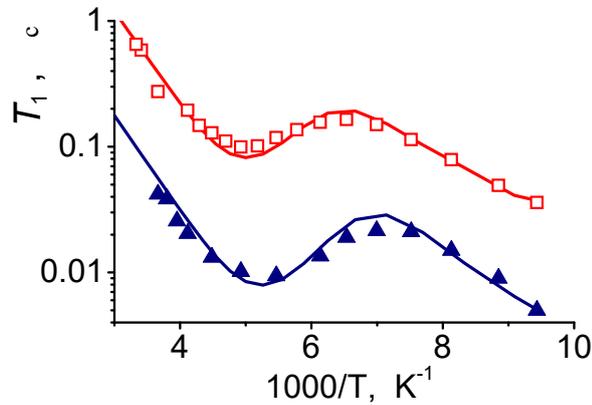


Рисунок 38 – Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации ^2H ЯМР для метильных групп ТБС- d_9 , адсорбированных на H-ZSM-5 (\blacktriangle) и силикалите (\square), вместе с кривыми для модели, подразумевающей одновременное вращение метильных групп вокруг связей $\text{CD}_3\text{-C}$ и C-O по механизму прыжкового обмена по трем положениям [16]. T_1 было измерено в центре спектра как для образцов силикалита, так и для образцов H-ZSM-5

Таблица 6 – Кинетические параметры (энергии активации и предэкспоненциальные коэффициенты k_0) вращения метильной группы вокруг связей CD₃-C и C-O в ТБС-d₉, адсорбированном на H-ZSM-5 и силикалите, в сравнении с твердым и газообразным трет-бутиловым спиртом

	силикалит	H-ZSM-5	Твердый ТБС ^а	ТБС в газовой фазе ^б
E_{met} , кДж/моль	16 ± 3	16 ± 3	21 ± 2	15
k_0^{met} , с ⁻¹	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{12}$	$(0.7 \pm 0.2) \times 10^{12}$	$(2.6 \pm 0.5) \times 10^{12}$	
E_{butyl} , кДж/моль	8.0 ± 1.6	8.0 ± 1.6	16 ± 2	4
k_0^{butyl} , с ⁻¹	$(2.0 \pm 0.6) \times 10^{12}$	$(2.0 \pm 0.6) \times 10^{12}$	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{12}$	

^аданные работы [16], ^бданные работы [47].

Таким образом, предполагая, что диффузионные барьеры, создаваемые самим каркасом, могут быть аналогичными как для ZSM-5, так и для силикалита-1, можно использовать силикалит-1 для изучения коэффициента диффузии ТБС в самих каналах MFI цеолита.

В отличие от H-ZSM-5, форма линии ²H ЯМР спектров ТБС-d₉ в силикалите-1 изменяется в широком диапазоне температур. Форма линии спектра остается анизотропной, что означает, что спирт не способен изотропно переориентироваться даже в месте пересечения каналов. Используя два образца спирта, дейтерированного либо по метильной, либо по гидроксильной группе, была измерена прыжковая диффузия внутри канальной системы, т.е. обмен молекулы путем ее прыжков от одного места пересечения к другому. В этом случае подвижность определяется геометрией системы каналов (Рисунок 39). В дополнение к внутренним вращениям трет-бутильной группы или осевому вращению O-D-группы, соответствующие формы линий ²H ЯМР спектров отражают прыжковый обмен осью связи спирта C-O по четырем положениям молекулы с направлениями главной молекулярной оси, соответствующими направлениям осей прямых и зигзагообразных каналов (Рисунок 39).

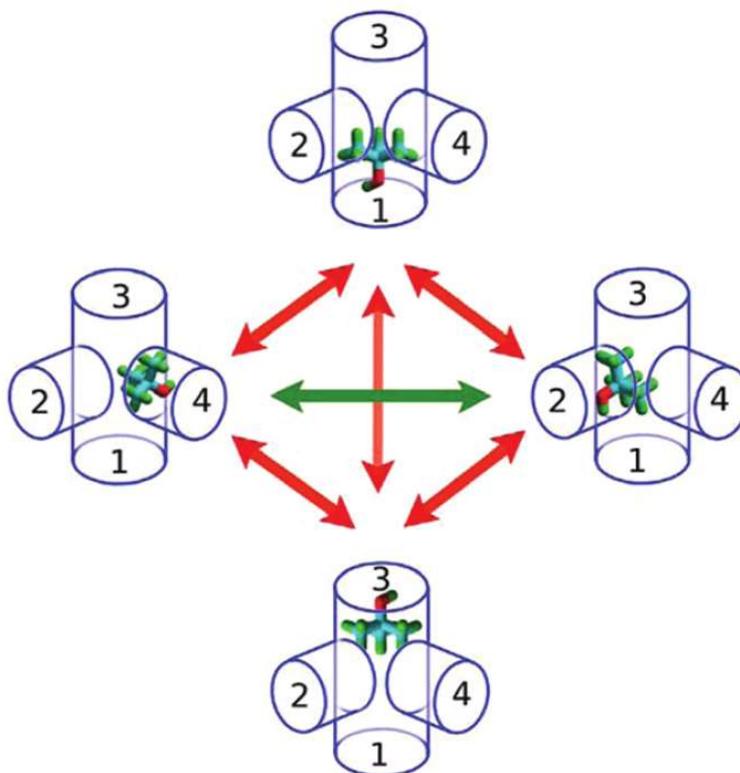


Рисунок 39 – Модель переориентации ТБС в каркасе типа MF1 путем прыжкового обмена между четырьмя позициями, соответствующими геометрии системы каналов. Модель соответствует прыжковому обмену между четырьмя ориентациями в полости пересечения каналов, так и диффузионными прыжками между полостями пересечения каналов. Красные стрелки обозначают прыжки с константой скорости k_{SZ} , а зеленые с k_{ZZ}

Предполагая, что изменение ориентации происходит во время прыжкового обмена между пересечениями, и вводя элементарные скорости скачков, а именно k_{SZ} для обмена скачками между прямым и зигзагообразным каналами, совпадающими с обменом скачками между двумя прямыми каналами, $k_{SS} = k_{SZ}$, и k_{ZZ} для обмена скачками между двумя зигзагообразными каналами. Удалось описать экспериментальную форму линии дейтериевых спектров как для групп CD_3 , так и для OD (Рисунок 40).

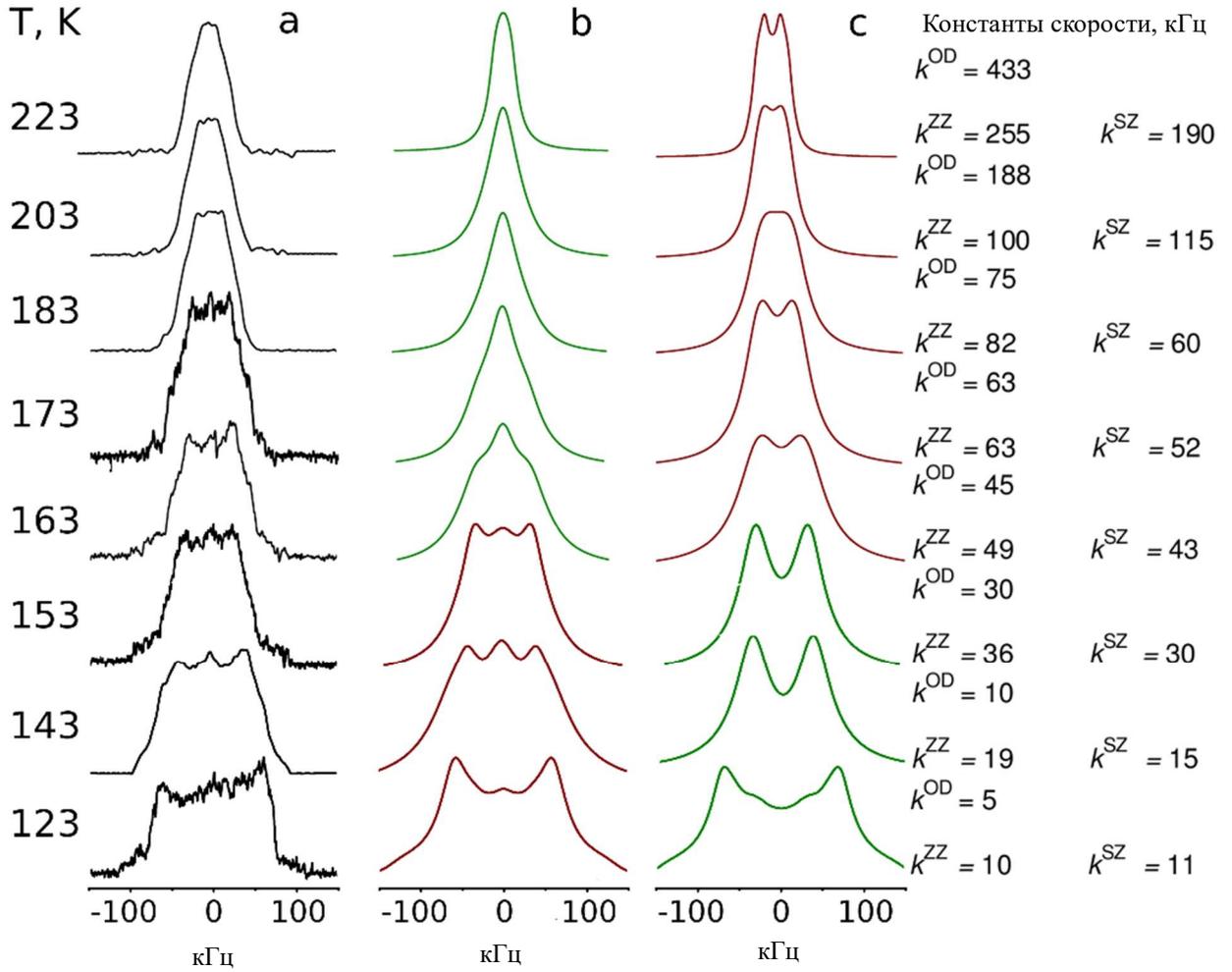


Рисунок 40 – Экспериментальная (а) и смоделированная (b, c) формы линий ^2H ЯМР спектров $t\text{-BuOD-}d_1$, адсорбированных на силикалите-1. Моделирование проводилось в соответствии с моделью обмена по четырем положениями молекулы как целого, включая также внутреннее аксиальное вращения OD группы со скоростью k^{OD} : (b) прыжковым обменом по трем положениям группы O-D, вокруг связи C-O (ось C_3); (c) свободное аксиальное вращение O-D группы вокруг связи C-O (ось C_3). Коричневая линия отражает результаты моделирования, которая согласуется с экспериментальной формой линии. Изменение коричневого цвета при 163 К с (b) на (c) подразумевает изменение механизма внутреннего вращения с повышением температуры

Было обнаружено (см. Таблица 7), что кинетические параметры для обмена скачками между зигзагообразными каналами, а также между зигзагообразным и прямым каналами аналогичны: $E_{ZZ} = 7.5 \pm 2.5$ кДж моль $^{-1}$; $k_0^{ZZ} = (10 \pm 4) \times 10^6$ Гц для k_{ZZ} и $E_{SZ} = 7.5 \pm 2.5$ кДж моль $^{-1}$; $k_0^{SZ} = (8 \pm 4) \times 10^6$ Гц) для k_{SZ} . Принимая во внимание, что константы скорости связаны с характерными временами следующим образом $k = 1/(2\pi \tau)$, можно оценить характерное время межполостной диффузии в цеолите для ТБС как $\sim 4 \times 10^{-7}$ s at 300 К. Оценка коэффициента диффузии на основе

уравнения Эйнштейна со средней длиной скачка $\sqrt{\langle l^2 \rangle} \sim 1$ нм, дает коэффициент диффузии $D = 6 \times 10^{-13} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$. Это значение аналогично значению, указанному для изобутана (молекуле аналогичного размера и строения) в силикалите-1, определенному из данных КУРН [18].

Таблица 7 – Кинетические параметры (энергии активации и предэкспоненциальные коэффициенты) для прыжкового обмена между 4 каналами цеолита для ТБС-d₉ и ТБС-d₁, адсорбированными на силикалите и кинетические параметры внутреннего вращения группы OD ТБС-d₁ на силикалите

	Обмен по 4-м положениям для ТБС-d ₉	Обмен по 4-м положениям для ТБС-d ₁	Внутримолекулярное вращение OD группы ТБС-d ₁
E_{ZZ} , кДж/моль	7 ± 2	7.5 ± 2.5	
k_0^{ZZ} , с ⁻¹	$(8 \pm 2) \times 10^6$	$(10 \pm 4) \times 10^6$	
E_{SZ} , кДж/моль	5 ± 1	7.5 ± 2.5	
k_0^{SZ} , с ⁻¹	$(4 \pm 1) \times 10^6$	$(8 \pm 4) \times 10^6$	
E_{OD} , кДж/моль			10 ± 3
k_0^{OD} , с ⁻¹			$(2.0 \pm 1.0) \times 10^{10}$

2.3.2 Выводы

Представленные данные ²H ЯМР позволили охарактеризовать поведение трет-бутилового спирта (ТБС) в каркасах типа MFI (силикалит-1 и H-ZSM-5) в широком диапазоне температур 106-453 К, что позволило показать, как сильное ограничение доступной геометрии каркасом цеолита влияет на молекулярную подвижность. В силикалите и HZSM-5 при T < 143 К молекулы ТБС находятся внутри полостей пересечения каналов, демонстрируя сходные кинетические параметры для внутримолекулярных перемещений метильных групп. Эти движения представляют собой одновременное вращение метильных групп вокруг двух осей C₃ и C'₃ (связи CD₃-C и (CD₃)₃C-O). Внутренние вращения метильных групп ТБС вокруг связей C-O менее ограничены по сравнению со случаем объемного твердого вещества ТБС [16].

В H-ZSM-5 молекула ТБС прочно связана своей гидроксильной группой, что делает молекулу в целом неподвижной на шкале времени ²H ЯМР.

В силикалите при T > 143 К группа OD крайне подвижна, поскольку участвует в прыжковом аксиальном вращении вокруг оси связи (CD₃)₃C-O (C'₃). Анализ формы линий ЯМР-спектров

дейтерия позволил проследить изменение механизма вращения OD, от вращения через прыжковый обмен по 3-м позициям до свободной вращательной (аксиальной) диффузии вокруг оси.

Молекула ТБС проявляет два типа движения как целое в силикалите при $T > 143$. Одно из движений представляет собой переориентацию между четырьмя направлениями прямых и зигзагообразных каналов, обусловленную трансляционной прыжковой диффузией. Активационные барьеры для прыжковой диффузии между двумя зигзагообразными каналами ($E_a = 7 \pm 2$ кДж моль⁻¹) и между зигзагообразным и прямым каналами ($E_a = 5 \pm 1$ кДж моль⁻¹) имеют близкие значения. Другое движение для переориентации молекулы в целом, которое, очевидно, обнаруживается выше 243 К, представляет собой ориентационные колебания молекулы ТБС, локализованной в месте пересечения каналов. Это движение описывается быстрым ограниченным колебанием молекулярной оси в секторе сферы. При повышении температуры границы колебания постепенно расширяются, обеспечивая, таким образом, большее доступное пространство для исследования молекулой ТБС. Анизотропия этого движения присутствует даже при 453 К, что свидетельствует о наличии сильного внутреннего барьера, который блокирует свободную вращательную диффузию ТБС в полости.

2.4 Подвижность π -комплекса этилена на Ag^+ центрах бицентрового цеолита Ag/H-ZSM-5

Цеолиты, обогащенные серебром, являются предметом постоянного интереса из-за их уникальных каталитических и сорбционных свойств в сочетании со значительной гидротермальной стабильностью катионных центров Ag^+ . Эти цеолиты имеют особое значение для превращения и очистки этилена. В качестве катализаторов они активны при совместной конверсии этилена с метаном на цеолите Ag/H-ZSM-5 [107-109]. В качестве сорбентов цеолиты, обогащенные Ag, проявляют высокую способность к селективной адсорбции этилена из смесей, что привело к разработке нескольких промышленных процессов на основе цеолитов AgX и AgY для разделения смесей C_2H_4/C_2H_6 [110-113].

Принято считать, что ключевым элементом как каталитических, так и адсорбционных процессов для цеолитов, содержащих Ag, является образование стабильных π -комплексов этилена с катионами Ag^+ [$Ag(C_2H_4)^+$], расположенными во внутрикристаллической полости цеолита [107,114-118]. Образование таких π -комплексов хорошо задокументировано с помощью ряда экспериментальных методов, начиная от инфракрасной спектроскопии [114] и рассеяние нейтронов [116] до 1H , 2H , ^{13}C ЯМР [115,118], ЭПР [119] и исследования молекулярных пучков [120], а также расчетными методами теоретической химии [117,120]. Образующиеся π -комплексы обуславливают селективность адсорбции этилена на катионах Ag^+ , а не на кислотных центрах Бренстеда в Ag/H-ZSM-5, которые предотвращают его низкотемпературную олигомеризацию на

этом катализаторе [118]. Высокая стабильность π -комплекса предотвращает дальнейшее вовлечение этилена в реакцию ароматизации на Ag/H-ZSM-5 при температуре до 823 К [118].

Установлено, что метан также влияет на реакционную способность этилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 путем снижения температуры участия π -комплекса в химическом превращении на 150 К. В присутствии метана π -комплексы этилена разлагаются и вовлекаются в реакции олигомеризации и ароматизации при температуре всего 673 К [118]. Это влияние метана на реакционную способность этилена объясняется конкурентным взаимодействием метана с катионными центрами Ag^+ .

Кроме того, π -комплексы этилена специфически влияют на диффузионную способность метана в Ag/H-ZSM-5, ускоряя скорость его диффузии [121]. В этом отношении присутствие или отсутствие этилена в цеолитах, содержащих Ag, может действовать как медиатор, который может регулировать доступность пор цеолита и диффузионную способность молекул-гостей нетривиальным образом [121].

Следует подчеркнуть, что некоторые специфические свойства и стабильность комплекса $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ в порах цеолита очень чувствительны к размеру и геометрии пор цеолита: более высокая адсорбционная способность и селективность в цеолитах AgA по сравнению с каркасом AgX является очень наглядным примером [111]. Следовательно, характеристика $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ комплекса является одним из ключевых этапов в понимании каталитических и адсорбционных свойств цеолитов, содержащих Ag. В частности, много информации можно получить, изучая молекулярную подвижность связанного этилена: его внутренние вращения на Ag^+ центре и возможную миграцию между соседними центрами. До сих пор подвижность комплекса $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ была детально изучена только в цеолите AgX [115], где быстрая миграция этилена между участками Ag^+ наблюдалась уже при 200 К.

В данном разделе, приводится характеристика молекулярной подвижности этилена, связанного с Ag^+ центром в цеолите Ag/H-ZSM-5, методом твердотельной ^2H ЯМР-спектроскопии [68]. Для этого, был приготовлен бицентровый Ag/H-ZSM-5 цеолит с расчетом, чтобы количество серебряных центров соответствовало количеству OH групп цеолита [68], а количество адсорбированных молекул этилена не превышало количество центров Ag^+ .

2.4.1 Анализ формы линии ^2H ЯМР спектров этилена- d_4 в порах цеолита Ag/H-ZSM-5

На рисунке 41 показана эволюция формы линии ^2H ЯМР спектра C_2D_4 , адсорбированного на Ag/H-ZSM-5, в зависимости от температуры. Как видно, анизотропная форма линии постепенно усредняется некоторыми молекулярными движениями в диапазоне температур 143-556 К. При

температуре ниже 143 К спектр представлен статическим спектром ($Q_0 = 165$ kHz, $\eta_0 = 0$), который указывает на неподвижный $\tau_C^{-1} \ll (\frac{3}{4})2\pi Q_0 \sim 10^6$ с⁻¹) [7] этилен [115].

Движения остаются медленными по шкале времени ЯМР вплоть до 300 К и предел быстро обмена ($\tau_C^{-1} \gg 10^6$ с⁻¹) достигается только при 556 К. Форма линии при 556 К остается анизотропной и представляет собой суженный порошковый Пейковский дублет с $Q_{eff} = 14$ кГц и $\eta_{eff} = 0$, что означает, что этилен все еще связан с катионами Ag⁺ и проявляет только анизотропные внутренние вращения. Это открытие подразумевает сильную разницу подвижности комплекса Ag(C₂D₄)⁺ в цеолите Ag/H-ZSM-5 по сравнению с подвижностью в AgX, где этилен очень подвижен ($\tau_C^{-1} > 10^6$ с⁻¹) уже при 200 К и дополнительно участвует в быстром изотропном скачкообразном обмене по различным участкам Ag⁺ [115]. В ходе численного анализа, удалось показать, что подвижность этилена описывается посредством двойного осевого вращения этилена в комплексе относительно оси C₂ (вдоль связи C=C) и вращения вокруг оси C'₂ ортогональной плоскости молекулы (вращение в плоскости молекулы) (Рисунок 42). Для каждого из вращений были рассмотрены возможные механизмы движения и на основании сравнения с экспериментальными спектрами определены физически реализующийся сценарий динамики в комплексе. Так, для вращения относительно C₂ оси рассматривались механизмы прыжкового вращения по n-положениям, а также вращения относительно оси C'₂ рассматривались механизмы вращения посредством осевых прыжков по k-положениям. Пример влияния механизма вращения на форму линии спектра в области промежуточного обмена представлен на Рисунке 43, для случая, когда константы скорости $k_1 = 28$ кГц и $k_2 = 180$ кГц. Сравнение с экспериментом показало, что наилучшее соответствие достигается для модели с n = 4 и k = 4 (спектр при 303 К на рисунке 41).

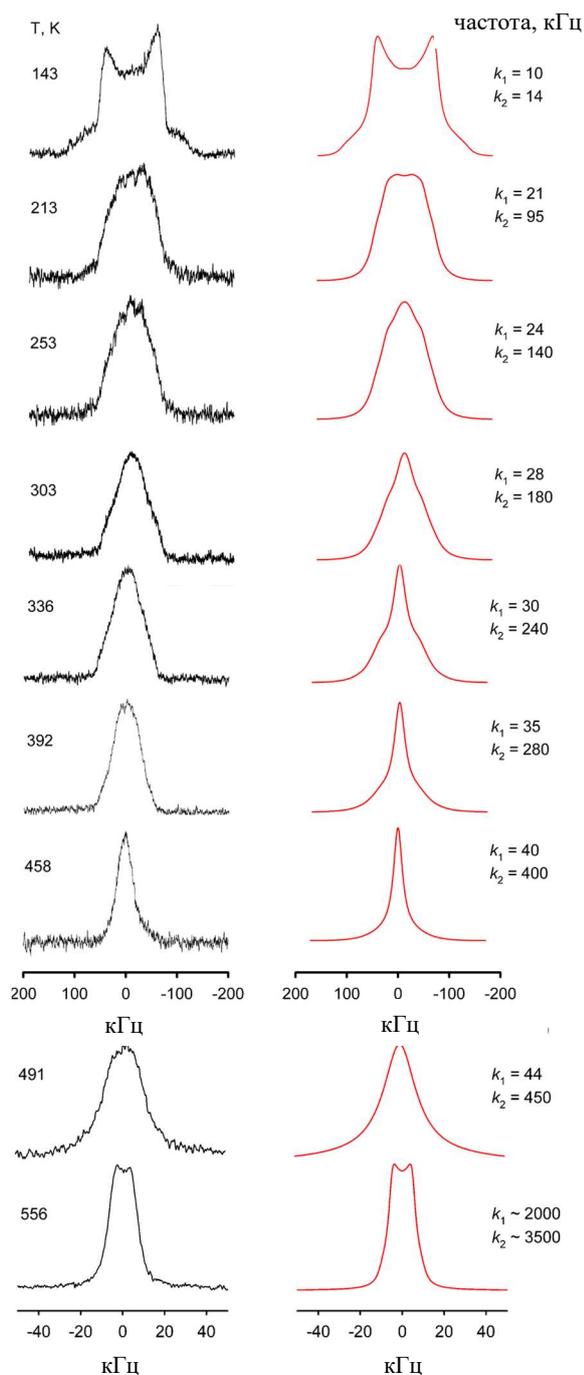


Рисунок 41 – Эволюция формы линии ^2H ЯМР спектра в зависимости от температуры для C_2D_4 адсорбированного на Ag/H-ZSM-5. Показаны как экспериментальные (слева), так и смоделированные спектры (справа). Моделирование спектров проводилось на основе модели вращения этилена вокруг C_2 и C'_2 осей с помощью механизма обмена по 4-м положениям для каждого из вращений

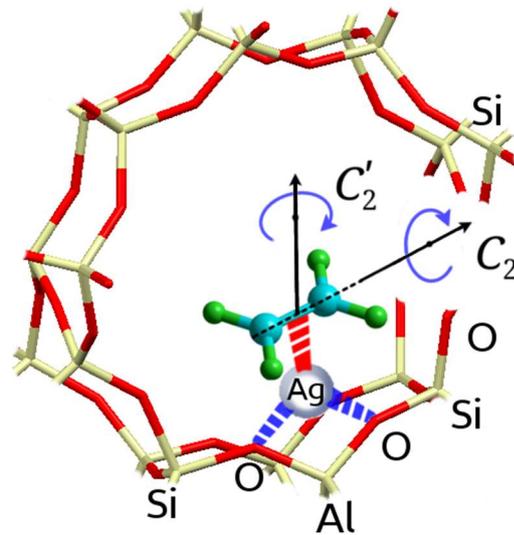


Рисунок 42 – Типы внутримолекулярных вращений этилена в π -комплексе с катионом Ag^+ , расположенном в каркасе цеолита Ag/H-ZSM-5

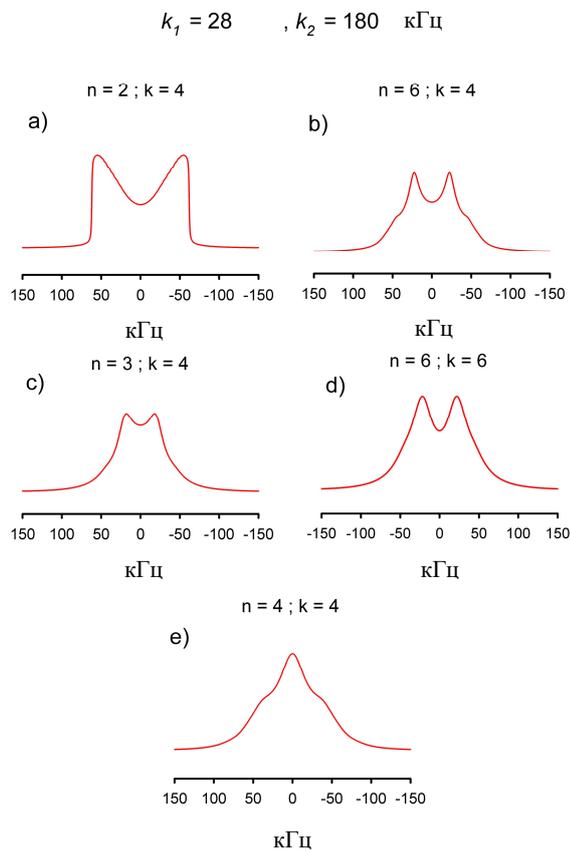


Рисунок 43 – Моделирование спектров на основе модели вращения этилена вокруг C_2 и C'_2 осей. Модель предполагает что каждое из вращений осуществляется путем прыжкового обмена n - и k -положениям соответственно. Модель была протестирована для различных значений n и k : $n = 2, k = 4$ (a) ; $n = 6, k = 6$ (b); $n = 3, k = 4$ (c); $n = 6, k = 6$ (d); $n = 4, k = 4$ (e). В случае $n \geq 6$ реализуется модель свободной аксиальной диффузии

Интересно, что вращение плоскости молекулы (постоянная скорости k_2) всегда заметно быстрее, чем вращение вокруг оси связи C=C (постоянная скорости k_1). Это может быть связано с необходимостью разрыва π -связи этилена с катионом Ag^+ при вращении молекулы вокруг оси C_2 , направленной вдоль связи C=C. Константы скорости k_1 и k_2 , полученные из соответствия экспериментальным спектрам на Рисунок 41, подчиняются закону Аррениуса вплоть до 491 К (Рисунок 44). Кинетические параметры для k_1 ($E_1 = 2.3$ кДж моль⁻¹, $k_{10} = 6 \times 10^4$ с⁻¹) и k_2 ($E_2 = 4.7$ кДж моль⁻¹, $k_{20} = 1.3 \times 10^6$ с⁻¹) показывают барьеры активации, которые в два раза меньше по сравнению с теми, о которых сообщалось для цеолитной системы AgX [115]. E_2 аналогичен энергетическому барьеру, обнаруженному для вращения вокруг оси для этилена, адсорбированного на катализаторе $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [122]. В то же время предэкспоненциальные коэффициенты являются более низкими (по крайней мере, в 10^6 раз) по сравнению со значениями, ожидаемыми для внутримолекулярного движения этилена [115] или другие слабо адсорбированные углеводороды [15,66,67,91]. По-видимому, наблюдаемые низкие предэкспоненциальные коэффициенты могут указывать на то, что движения, которые мы наблюдаем, не следует рассматривать как простые внутренние вращения адсорбированных частиц этилена, а вместо этого, как геометрически затрудненные перестройки комплекса $\text{Ag}(\text{C}_2\text{D}_4)^+$. Это обстоятельство дополнительно подчеркивает влияние ограниченности геометрии доступного для движения пространства.

При температуре выше 491 К наблюдается резкое увеличение скорости движения (в 50 раз для k_1 и в 8 раз для k_2) (см. Рисунок 44). Анализ формы линии показывает, что при 525 К спектр может быть смоделирован суммой двух сигналов I и II с относительными вкладами $n_1 = 0,4$ и $n_2 = 0,6$. Сигнал I представляет собой широкий сигнал Лоренцевского типа, который следует из картины двойного вращения, наблюдаемой при 491 К, тогда как сигнал II представляет собой анизотропный Пейковский дублет с уменьшенной квадрупольной константой. Это представляет собой случай, когда оба анизотропных движения находятся в режиме быстрого обмена $k_1, k_2 = \tau_C^{-1} \gg (\frac{3}{4})2\pi Q_0$, т.е. сигнал II соответствует увеличенным скоростям движения для k_1 и k_2 . При 556 К обнаруживается только сигнал II. Это ступенчатое увеличение скоростей вращения, проявляющееся резким изменением формы линии, может отражать переход комплекса $\text{Ag}(\text{C}_2\text{D}_4)^+$ из некоторого низкоэнергетического состояния I в возбужденное состояние II. При 525 К переход не является полным, и часть ($n_1 = 0.4$) π -комплексов все еще находится в низкоэнергетическом I-состоянии, в то время как полный переход происходит при 556 К.

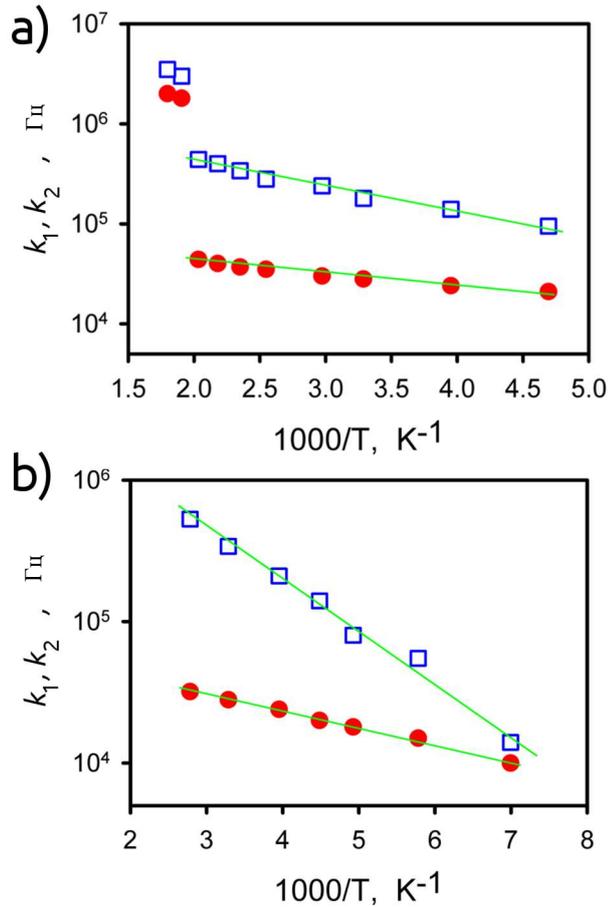


Рисунок 44 – График Аррениуса для констант скорости k_1 (●) и k_2 (□) для C_2D_4 , адсорбированного на Ag/H-ZSM-5 (a), и для смеси C_2D_4 и CH_4 (1:1), адсорбированной на Ag/H-ZSM-5 (b)

В случае смеси C_2D_4/CH_4 , адсорбированной на цеолите Ag/H-ZSM-5 в соотношении (1:1), динамика этилена соответствовала подвижности без метана вплоть до 392 К с единственной разницей в активационном барьере для вращения вокруг оси C_2' axis (вращение в плоскости молекулы k_2^{II}), который увеличился с 4.7 до 7.4 кДж моль⁻¹: $E_1^I = 2.3$ кДж моль⁻¹, $k_{10}^I = 7 \times 10^4$ с⁻¹; $E_2^{II} = 7.4$ кДж моль⁻¹, $k_{20}^{II} = 6.6 \times 10^6$ с⁻¹ (Рисунок 44b) Увеличение барьера E_2^{II} может указывать на то, что присутствие метана влияет на потенциал вращения этилена вокруг оси. Другими словами, метан, вероятно, будет взаимодействовать с комплексом $Ag(C_2D_4)^+$ даже при более низких температурах.

Однако, при $T > 392$ К характер формы линии существенно изменяется относительно ожиданий (см. Рисунок 45).

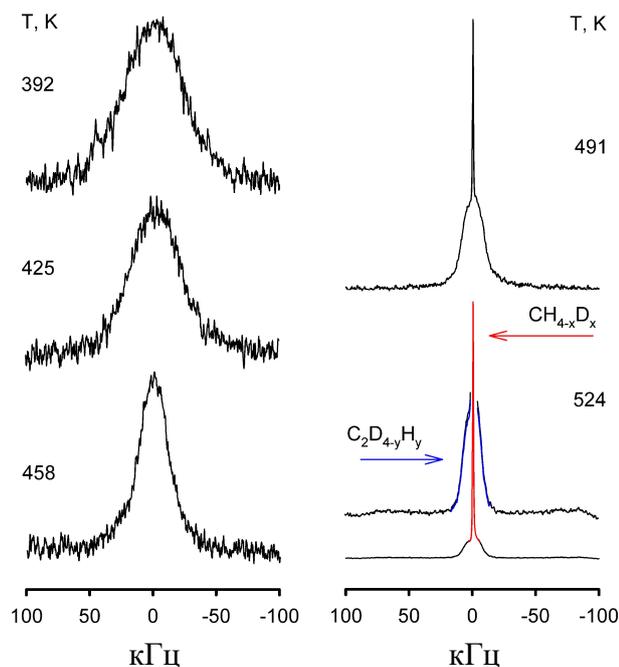


Рисунок 45 – Эволюция формы линии ^2H ЯМР спектра от температуры для C_2D_4 на $\text{Ag}/\text{H-ZSM-5}$ в присутствии метана. При 524 К красная линия отмечает узкую спектральную составляющую, в то время как синяя линия показывает более широкую спектральную составляющую. Здесь $\text{CH}_{4-x}\text{D}_x$ ($x = 1, 2, 3, 4$) обозначает дейтерированный метан с различной степенью замещения дейтерия противем, образующийся при реакции обмена H/D между C_2D_4 и CH_4 . $\text{C}_2\text{D}_{4-y}\text{H}_y$ ($y = 0, 1, 2, 3$) обозначает дейтерированный этилен с остаточным количеством дейтерия в молекуле после реакции H/D с CH_4

Более широкая форма линии спектра этилена формально указывает на то, что либо этилен перемещается медленнее при более высоких температурах, что маловероятно, либо механизм движения меняется. Но влияние метана на форму линии на этом не заканчивается. Дополнительно в спектре при 491 К появляется очень узкий изотропный пик. Его интенсивность возрастает со временем выдерживания образца при высокой температуре. Охлаждение образца до комнатной температуры показывает, что этот процесс необратим, поскольку узкий сигнал можно наблюдать и при 303 К. Ширина линии и спин-решеточная релаксация нового узкого сигнала, наблюдаемого при 303 К, совпадают с этими спектральными параметрами для дейтерированного метана CD_4 адсорбированного вместе с обычным не обогащенным этиленом C_2H_4 на $\text{Ag}/\text{H-ZSM-5}$ цеолите. Это наблюдение является прямым спектроскопическим доказательством того, что этилен и метан участвуют в реакции обмена H/D на цеолите $\text{Ag}/\text{H-ZSM-5}$ при температуре, достигающей 491 К. Однако, такая реакция не должна идти непосредственно между молекулами C_2D_4 и CH_4 . В то время как реакция обмена H/D между

кислыми ОН-группами цеолита Ag/H-ZSM-5 и метаном является хорошо задокументированным процессом [118]. Это означает, что обмен H/D между частицами C₂D₄ и CH₄ происходит в два этапа. Сначала дейтроны C₂D₄ обмениваются протонами с SiOHAl-групп цеолита. Далее, обмен происходит между дейтерированной силанольными группами и молекулой метана по хорошо известному механизму [123].

Этилен должен более свободно перемещаться по центру Ag⁺, чтобы участвовать в обмене H/D с кислой ОН-группой, расположенной вблизи участка Ag⁺. Адсорбированный метан, по-видимому, обеспечивает условия для этого. Он конкурирует с этиленом за места адсорбции Ag⁺, и при высоких температурах метан способен “выталкивать” этилен в достаточной степени, чтобы обеспечить более свободное перемещение этилена вокруг катиона Ag⁺. Это может быть причиной изменения механизма переориентации этилена в π-комплексах, которое наблюдается при температуре выше 392 К для образца, содержащего метан.

Предположив, что новое поведение C₂D₄ при температуре выше 392 К близко к изотропному, мы можем оценить кинетические параметры этого движения на основе анализа поперечной спиновой релаксации, подразумевая, что $T_2 \sim T_2^* \sim (\pi\delta\nu_{1/2})^{-1}$, где $\delta\nu_{1/2}$ - полная ширина линии на половине высоты изотропного сигнала. Температурная зависимость T_2 была рассчитана с помощью простой модели изотропной переориентации. Резкий рост T_2 с повышением температуры подразумевает, что переориентация этилена действительно регулируется новым процессом, описываемым константой скорости ($E_{\text{iso}} = 25$ кДж моль⁻¹, $k_0^{\text{iso}} = 1,4 \times 10^8$ с⁻¹) с барьером, в ~10 раз превышающим тот, который наблюдается для внутримолекулярных движений. Этот процесс может быть связан либо с поступательным движением этилена вблизи участка Ag⁺, либо с миграцией этилена между участками Ag⁺.

2.4.3 Выводы

Твердотельная ²H ЯМР-спектроскопия была использована для выявления молекулярной подвижности этилена в π-комплексе с катионным центром Ag⁺ в цеолите Ag/H-ZSM-5. Было обнаружено, что молекулы этилена остаются связанными с катионами Ag⁺ при температуре до 556 К. Адсорбируясь на катионе Ag⁺, этилен совершает два внутренних вращения вокруг своих осей симметрии: вдоль оси C₂, совмещенной со связью C=C, и вокруг второй оси C'₂, ортогональной плоскости молекул. Первое вращение выполняется со скоростью (k_1) 10-40 кГц и активационным барьером $E_1=2,3$ кДж моль⁻¹, в то время как второе движение происходит со скоростью (k_2) 10-400 кГц и $E_2= 4,7$ кДж моль⁻¹. Последнее движение происходит быстрее, чем первое. Оба движения выполняются с помощью механизма прыжкового обмена по 4-м положениям. Медленный характер этих движений может указывать на то, что их следует

рассматривать не как простые внутренние вращения адсорбированной молекулы этилена, а как геометрически затрудненные двигательные перестройки комплекса $\text{Ag}(\text{C}_2\text{D}_4)^+$.

При совместном поглощении метана цеолитом динамическая картина становится различной в двух различных температурных областях, при $T \leq 392 \text{ K}$ и $T > 392 \text{ K}$. При температуре ниже 392 К механизм вращения аналогичен механизму без совместного использования метана. Однако барьер для вращения вокруг оси C'_2 увеличивается ($E_2^{\text{II}} = 7,4 \text{ кДж моль}^{-1}$), что свидетельствует о взаимодействии метана с комплексом $\text{Ag}(\text{C}_2\text{D}_4)^+$. При температуре до 392 К форма линии адсорбированного этилена становится типичной для изотропного движения. Барьер движения $E = 25 \text{ кДж моль}^{-1}$ объясняется участием этилена в изотропных (вращательных или миграционных) движениях в присутствии метана. При $T \geq 491 \text{ K}$ анализ формы линии показывает обмен Н/Д между C_2D_4 и C_2H_4 . Температура, при которой этилен участвует в изотропном движении в присутствии метана, примерно на 160 К ниже по сравнению с температурой, при которой этилен мог бы участвовать в изотропном движении в отсутствие метана.

2.5 Заключение

В главе 2 диссертации были обсуждены подходы ^2H ЯМР спектроскопии твердого тела для изучения межмолекулярных взаимодействий гость-хозяин и молекулярной подвижности адсорбатов удерживаемых в порах цеолитов – микропористых алюмосиликатов с жесткой регулярной системой пор. Был проведен ряд экспериментальных исследований, которые показали, как соотношение между геометриями пор цеолита и гостевых молекул определяет характер подвижности последних. Были рассмотрены два принципиально разных типа топологии пор цеолита: полость-окно-полость и поры канального типа. Также было рассмотрено влияние сильных адсорбционных центров на внутренней поверхности пор цеолита MFI-типа, кислотных ОН групп и катионов серебра Ag^+ . В результате было показано, что анализ формы линии, а также времен спиновой релаксации ^2H ЯМР позволяет определить характер координации и подвижности гостевых молекул в жестком каркасе пор цеолита, а также определить влияние различных адсорбционных центров на отдельные стадии каталитического превращения углеводородов в цеолитных катализаторах.

Обобщая, данная глава диссертации представляет собой детальное экспериментальное исследование методами ^2H ЯМР спектроскопии молекулярной подвижности углеводородов в порах цеолитных сорбентов и катализаторов.

Глава 3. Структурная подвижность в микропористых металл-органических каркасах

Металл-органические координационные полимеры МОКП (иначе - металл-органические каркасы, МОК) (в англоязычной литературе – metal-organic frameworks, MOF) – новый класс микро- и мезо-пористых функциональных материалов, состоящих из атомов (кластеров) металлов соединенных между собой органическими полидентатными лигандами (линкерами) [124]. Эти материалы имеют цеолитоподобную кристаллическую структуру с регулярной системой пор, высокие удельные поверхности и объем пор, доступные для адсорбции и катализа металлоцентры. Трехмерные (3D) металл-органические каркасы могут содержать 1D, 2D и 3D системы каналов молекулярных размеров с различными по форме структурами, и проявлять разнообразие топологий. МОКП нашли свое применение в качестве сорбентов [125], в том числе, для хранения водорода [126-128] и парниковых газов (метан и CO₂) [129-134], в качестве материалов для разделения углеводородов [135,136] и катализаторов [137-147], средств для селективной доставки лекарств [148], в качестве сенсоров для вредных газов и паров (CO, CHCl₃ и др.) [149], нашли применение в электронных и оптико-электронных устройствах [150] и др.

Принципиальное отличие МОКП от традиционных микро-мезопористых материалов с упорядоченной молекулярной структурой, таких, как, например, цеолиты, является наличие подвижности органического каркаса как целого или его отдельных фрагментов [65]. Это явление является следствием гибридной природы строения МОКП, так как химические связи между неорганическим центром и органическим линкером допускают определенную свободу в положении линкера или его части в общей структуре каркаса. Это приводит к тому, что оптимальные по энергии конфигурации каркаса существенным образом зависят от внешних воздействий, таких как температура, давление и, в особенности, присутствие гостевых молекул. Иными словами, структура каркаса, а вместе с ней и внутренние поры, могут изменяться под влиянием адсорбата. Такие каркасы принято называть дышащими. При этом структурные изменения затрагивают, как неорганический центр, так и конфигурацию органических линкеров, что приводит одновременно к изменению внутренней геометрии пор и изменению электронного строения доступных центров адсорбции. Наиболее яркими представителями данного класса материалов являются каркасы MIL-53 [151] и Zn[BDC][dabco] [152], а также каркасы семейства CRM [153]. Наряду с наличием, структурной подвижности, для некоторых МОКП характерна подвижность самих линкеров или их фрагментов. Для МОКП, у которых неорганические центры связаны 1,4-бензодикарбоксилатными (BDC) линкерами для фениленового фрагмента (ФФ) линкера возможно вращение плоскости кольца вокруг оси C₂ посредством прыжков на 180° (π-прыжки) или ограниченные по амплитуде вращательные колебания (либрации): MIL-47, MIL-53, MOF-5, UiO-66, MIL-101, и др. Для МОКП с жесткой структурой каркаса движение каркаса, как

правило, ограничено либрационными колебаниями, как в случае с ZIF-8 [154] и NOTT/MFM-115 [155] (Рисунок 46).

Вследствие того, что размеры гостевых молекул, как правило, соизмеримы с размерами пор МОКП, а линкеры каркаса являются элементами, формирующими стенки и входные окна пор МОКП, подвижность линкеров может существенно влиять на характер адсорбции и подвижность гостевых молекул, поскольку вращение изменяет геометрию пор, их эффективный размер, а также локализацию центров адсорбции (линкеры в МОКП могут выступать в качестве адсорбционных центров) и их доступность (Рисунок 47).

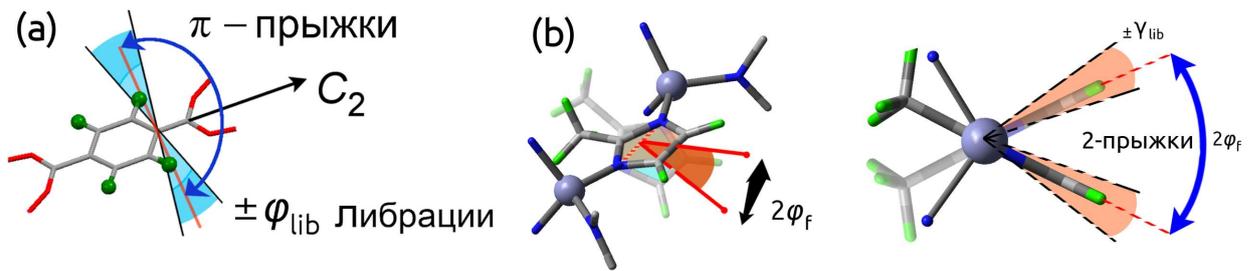


Рисунок 46 – Для МОКП на основе карбоксилатных линкеров (а) подвижный фрагмент линкера способен совершать ограниченные по амплитуде либрации, а также полностью проворачиваться относительно оси вращения. Для МОКП с жесткой структурой каркаса на основе метил-имидазолатного линкера (б) свободное аксиальное вращение линкера невозможно, однако допустимы либрации различной амплитуды

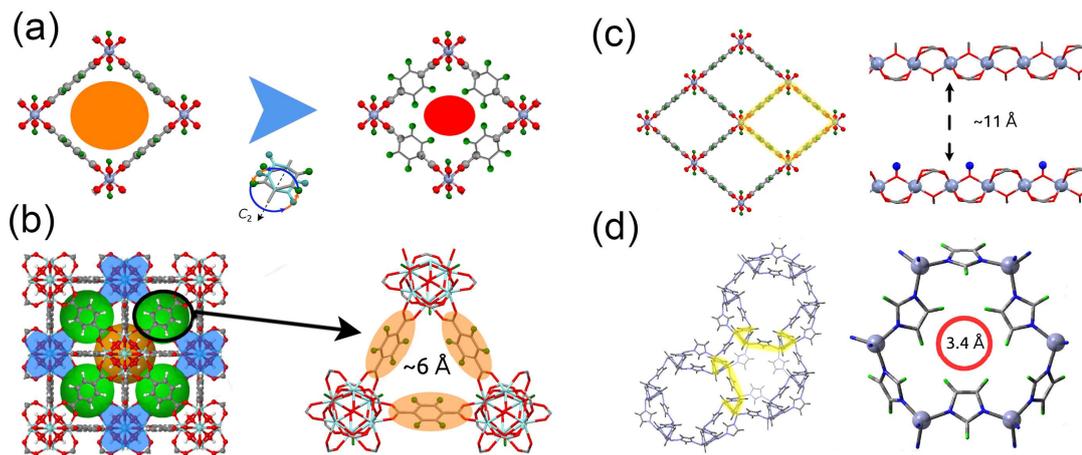


Рисунок 47 – Подвижность фрагментов линкеров каркаса может приводить: (а) к изменению эффективного объема пор каркаса; (б) к изменению апертуры окон, соединяющих полости между собой. (с) MIL-53 – характерный пример каркаса канального типа. (д) ZIF-8 – пример каркаса с топологией пор полость-окно-полость

Таким образом, принципиальным отличием МОКП от пористых сред с жестким цеолито-подобным каркасом, является адаптивность структуры к наличию гостевых молекул, так как адсорбированные с поры молекулы-гости оказывают влияние на подвижность линкеров [10,156], изменяя их скорость движения и его механизм [157,158] или регулируя структурные переходы в МОКП [159]. Анализ подвижности линкеров позволяет осуществлять мониторинг структурных переходов в МОКП [157,159], изменяющих геометрию, величину внутренней поверхности и внутренний объем пор, а также напрямую давать оценку характеру взаимодействий гостевых молекул с пористым каркасом.

Это особенно важно для изучения каталитических процессов на МОКП: механизмы катализа в МОКП на молекулярном уровне остаются практически неизученными. Очевидно, что структурная подвижность каркаса и высокая лабильность линкеров в условиях ограниченного объема пор, соизмеримых с размерами молекул реагентов должна оказывать влияние на ход химической реакции. Доступность и взаимодействие молекул–реагентов с активными центрами в МОКП – катионами металлов, в существенной степени определяется наличием различных функциональных групп (например, NH_2 -, $-\text{NO}_2$, F, COOH) или объемных заместителей (Ph-, t-Bu-, и др.) в мобильных линкерах, оказывающих влияние на взаимодействие активный центр-реагент. Различия в специфическом взаимодействии углеводородов (реагентов) с разными по природе или размерам заместителями в линкерах может приводить к существенному различию в диффузии в МОКП одного типа, но имеющие различные функциональные группы или заместители в линкерах. Поэтому, различия в реакционной способности углеводородов в МОКП с разными заместителями в линкерах может быть связано с различиями в коэффициентах диффузии и внутримолекулярной подвижности реагентов. В связи с этим знания о диффузии и внутримолекулярной подвижности конкретного углеводорода в МОКП приобретает особое значение, как для понимания самой реакционной способности углеводорода, так и установления влияния динамики линкеров каркаса на реакционную способность углеводорода, вовлеченного химическое превращение в МОКП. При этом, изменение динамики (скорости и механизма движения) линкера при адсорбции реагента на активный центр можно использовать в качестве индикатора наличия взаимодействия реагент-активный центр, так и доступности центра для активации молекулы.

Иными словами, структурная подвижность МОКП является важным и по своему уникальным инструментом анализа механизмов молекулярных процессов, протекающих в порах носителя.

В данной главе будут рассмотрены примеры характерные для описываемых выше явлений [65], а именно: обсуждается влияния геометрии связи линкера на вращательный барьер линкера. На примере практически важного МОКП ZIF-8 показаны возможности ^2H ЯМР для определения детального механизма движения метил-имидазолатного линкера с непрямым типом связывания

(угол между двумя связывающими линкер с неорганическими центрами и обеспечивающими подвижность связями равен 145° , а не 180° как в линкерах карбоксилатного типа, см. Рисунок 46), а также показано влияние гостевых молекул бензола на подвижность линкеров и сделаны выводы о характере адсорбционных центров в ZIF-8 [160,161]. Также обсуждается влияние плотности упаковки каркаса для подвижности линкеров на примере частично аморфизированного каркаса ZIF-8 [162]. На примере МОКП $[\text{Me}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})]$ ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) обсуждается влияние типа неорганического катиона на подвижность карбоксилатного линкера [163]. Обсуждается влияние гостевых молекул на подвижность карбоксилатных линкеров в МОКП канального типа [10,159] и МОКП с трёхмерной системой пор типа полость-окно-полость [156,164-166]. Обсуждается возможность направленного контроля за механизмом и скоростью вращения линкеров путем направленного изменения строения линкера или внедрения координирующей гостевой молекулы [155,167-169].

3.1 Подвижность метил-имидазолатного линкера в пористом МОКП ZIF-8

Цеолитоподобные имидазолатные каркасы (ZIF-8) представляют собой подсемейство металл-органических каркасов (МОК/МОКП), характеризующихся пористой структурой, образованной металлическими центрами и органическими линкерами на основе имидазолатных (IM) строительных блоков. Материалы семейства ZIF привлекли к себе значительное внимание благодаря своей высокой (для МОК) термической и химической стабильности [131,154,170], выдающимся свойствами по адсорбции и разделению углеводородов [171-176], а также широкими возможностями контроля над функциональными свойствами материалов в ходе синтеза [176]. Среди известных структур ZIF материал ZIF-8 на основе атомов Zn, связанных 2-метилимидазолом (2-MIm), оказался наиболее интересен в силу своей исключительной стабильности [154] а также молекулярно-ситовых свойств [171-175]. Последние, как считается, в основном основаны на геометрии пор каркаса, состоящих из больших сферических полостей $\sim 11,6 \text{ \AA}$ соединенных очень узкими окнами $\sim 3,4 \text{ \AA}$ [131], что, теоретически, должно позволять селективно отделять даже молекулы метана. Таким образом ZIF-8 по формальному строению является практически предельным вариантом топологии пор типа полость-окно-полость.

Однако экспериментально было доказано, что гораздо более крупные молекулы (например, 1,2,4-триметилбензол с кинетическим диаметром $\sim 7,6 \text{ \AA}$) способны проникать в полости ZIF-8 благодаря гибкости апертуры окон пор [172,177-184]. Было высказано предположение, что эта гибкость на молекулярном уровне осуществляется за счет высокоамплитудного поворота, флипа, 2-MIm-линкера [179,185-187]. Стоит отметить, что ранее считалось, что с точки зрения характера встраивания имидазолатного линкера в каркасе такое движение маловероятно, поскольку связи Zn-N с двух сторон плоскости имидазолиевого кольца образуют угол в 145° (так называемый

цеолитный угол связи), а не 180° . Иными словами две оси вращения линкера не сонаправлены. Первое экспериментальное доказательство такого движения линкера было связано со структурным фазовым переходом, происходящим в ZIF-8, заполненном MeOH, при очень высоких давлениях ($\sim 1,47$ ГПа) [177]. Хотя для некоторых других сорбатов было обнаружено, что такой переход происходит при гораздо более низких давлениях [178], было очевидно, что сам по себе этот процесс не мог объяснить пересечение окна молекулой-гостем, подобной MeOH, ниже точки фазового перехода.

Это указывает на то, что явление раскрытия окна в ZIF-8 должно быть связано со структурной динамикой каркаса, т.е. относительно быстрыми движениями 2-MIm-линкеров, аналогичными движениям, о которых сообщалось для МОК на основе карбоксилатов [157,164,188-191]. Наблюдение за такими движениями имеет решающее значение для понимания особенностей взаимодействия гость-хозяин в ZIF-8. Более того, было показано, что динамическая гибкость окон имеет решающее значение для моделирования диффузии даже таких малых молекул, как H_2 [192]. Таким образом, знание движения, проявляемого линкерами, также является важным шагом для понимания диффузии в ZIF-8.

До сих пор движение имидазольного линкера и его возможные стабильные положения относительно плоскости окон оценивались в основном с помощью вычислений [178,186,187]. Существовала только одна экспериментальная попытка изучения подвижности линкера методами нейтронного рассеяния, однако было обнаружено только быстрые вращения метильной группы линкера [193].

Данная часть работы посвящена исследованию вращательной динамики дейтерированного 2-MIm линкера в ZIF-8, как в свободной от гостей форме, так и в присутствии гостевых молекул. Также будет рассмотрено влияние аморфизации каркаса на структурную подвижность. Представленные ниже результаты были описаны в работах [160,161] и [162].

3.1.1 Подвижность 2-MIm-линкера в ZIF-8: анализ формы линии 2H ЯМР спектров

Стремясь, в конечном счете, исследовать подвижность линкеров ZIF-8 на присутствие относительно крупных молекул, таких как бензол, сначала был проведен анализ изменения формы линии 2H ЯМР для дейтерированных линкеров в зависимости от типа гостя: метанол (остаточное давление Pr <1 Бар), воздуха (Pr \sim 1 Бар), C_6H_6 с \sim 2 молекулами на полость и насыщенным образцом (\sim 6 мол./полость, Pr <1 бар), а также материал без гостей (вакуумная активация).

На рисунке 48 показано, что все образцы характеризуются практически идентичной формой линий при комнатной температуре.

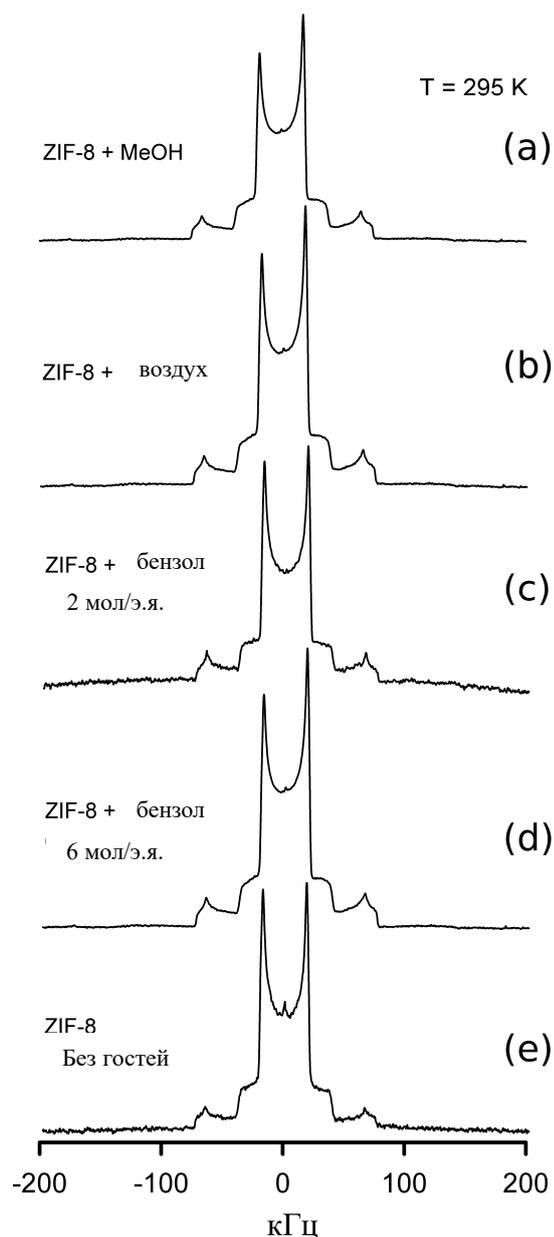


Рисунок 48 – Форма линии ^2H ЯМР ZIF-8 с линкерами 2-MIm- d_5 в зависимости от типа гостей: MeOH ($P_r < 1$ Бар) (a); воздух ($P_r \sim 1$ Бар) (b); C_6H_6 (2 мол/полость) (c); C_6H_6 насыщенный ($P_r < 1$ Бар) (d); (активированный) без гостей (e)

Сходные особенности формы линий для всех образцов обнаруживаются в очень широком диапазоне температур: 93-550 К. Поскольку формы линии на данном случае напрямую коррелирует с типом молекулярного движения [78] это означает, что тип движения линкеров идентичен для всех образцов.

Такой результат является неожиданным с учетом хорошо известного влияния адсорбатов на динамику линкеров в других известных МОК [157,159,164,188-190]. Форма линий ^2H ЯМР спектров линкеров ZIF-8 практически не зависит от типа адсорбированного гостя или его загрузки. Это указывает на то, что на движение линкера не влияет тип гостя и его загрузка.

Наблюдаемая форма линий указывает на то, что линкеры либо статичны по шкале времени ЯМР, либо движутся слишком быстро, чтобы быть заблокированными гостями.

Чтобы решить этот вопрос, был проведен детальный анализ наблюдаемой формы линии ^2H ЯМР для образца, загруженного MeOH (см. Рисунок 49). Выбор мотивирован следующим образом. Изучение структурной динамики ZIF-8 осложняется возможностью фазового перехода, вызванного гостем (фаза I - фаза II), который непосредственно влияет на ориентацию 2-mIm линкеров. Первое четкое наблюдение фазового перехода, вызванного гостем, было получено для материала, загруженного MeOH, но при очень высоких давлениях ($\sim 1,47$ ГПа) [177]. Следовательно, в наших экспериментальных условиях мы можем сосредоточиться на общей фазе I, стабильной при низких или умеренных давлениях MeOH.

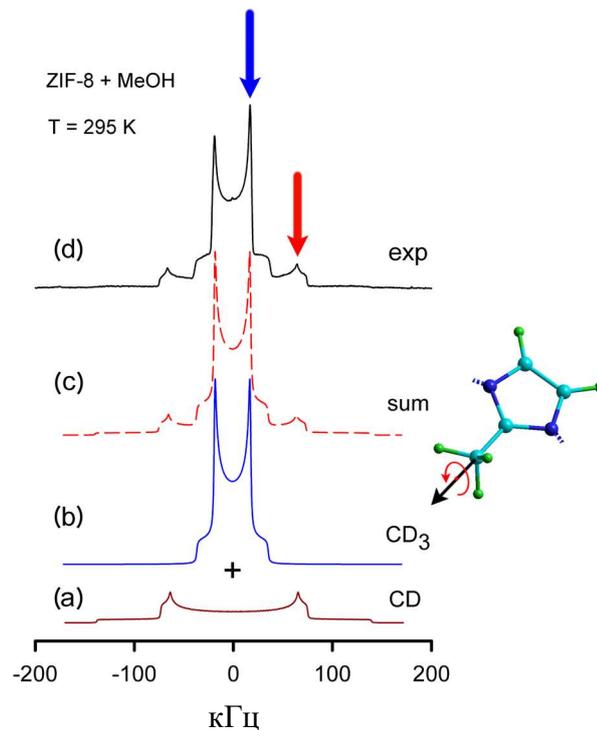


Рисунок 49 – Разложение ^2H ЯМР спектра на компоненты для ZIF-8 насыщенного MeOH. Спектр состоит из широкого сигнала от групп CD (a) и более узкого сигнала от группы CD₃ (b) входящих в 2-mIm-линкер. Стрелки указывают на положения спектра, в которых была измерена спин-решеточная релаксация

Спектр состоит из двух сигналов: узкого осесимметричного паттерна, ожидаемого для быстро вращающихся групп CD₃[66,78,193] 2-mIm, и широкого, который следует отнести к группам CD. Экспериментальные спектральные особенности групп CD₃ объясняются очень быстрым аксиальным вращением вокруг оси C₃ [193], в то время как форма линий групп CD должна отражать только динамику 2-mIm линкера в целом. Следует отметить, что в отсутствие свободного одноосного вращения движение линкеров должно вызывать видимый параметр

асимметрии в форме линий CD-групп. Поэтому ниже мы сосредоточимся на анализе формы линии дейтерия, возникающей из-за групп CD.

Форма линии CD-групп характеризуется эффективной квадрупольной постоянной $Q_{\text{eff}} = 185$ кГц и заметным параметром асимметрии $\eta_{\text{eff}} = 0,08$ (см. Рисунок 50). Это указывает на то, что плоскость 2-MIm подвижна, поскольку неподвижные группы CD_n ($n=1,2,3$) обычно демонстрируют осесимметричную форму [78]. (Дополнительные соображения, подтверждающие подвижность 2-mIM CD-групп, приведены в разделе релаксационного анализа). Поскольку эта форма линии наблюдается уже при 93 К, можно сделать вывод, что движение, ответственное за форму линии, очень быстрое по шкале времени. Численное моделирование спектра показало, что форма линии лучше всего соответствует 2-точечным поворотам плоскости 2-mIM, ограниченной сектором $2\varphi_f = 34^\circ$ (см. Рисунок 50). Это означает, что средние положения линкера 2-MIm не лежат в плоскости окна полости ZIF-8. Вместо этого они занимают два возможных положения, наклоненных к плоскости окна на $\varphi_f = \pm 17^\circ$, что в целом согласуется с недавно опубликованными результатами численного моделирования в рамках ZIF-8 [187], а также с данными структурного анализа. Предполагая нулевой параметр асимметрии $\eta_0 = 0$ для статичного тензора квадрупольного взаимодействия для CD групп, численный анализ формы линии дает оценку базовой (не усредненной) квадрупольной константы $Q_0 = 203$ кГц. Это означает, что линкер ZIF-8 подвижен, однако угловая амплитуда его движения очень ограничена.

Геометрические соображения позволяют дать оценку, как эта подвижность может изменить эффективную апертуру окон полости ZIF-8. Поскольку линкеры могут занимать два положения относительно плоскости окна, есть два основных варианта: либо соседние линкеры наклонены симметрично, либо занимают противоположные положения (см. Рисунок 51).

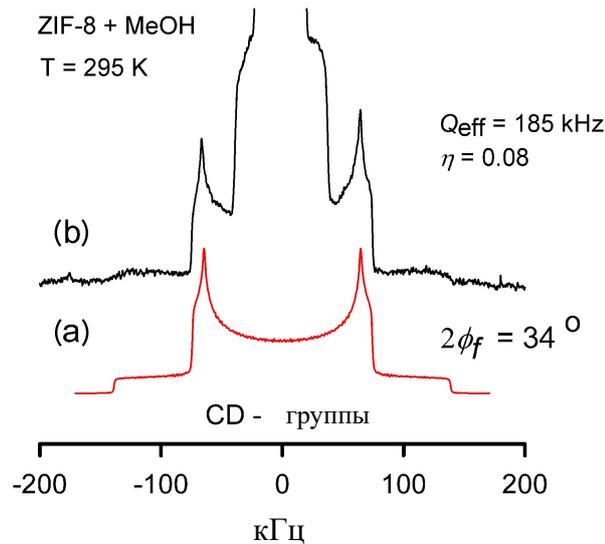


Рисунок 50 – Форма линий ^2H ЯМР-спектра для CD групп при 295 К для ZIF-8, загруженного MeOH. Экспериментальные (б) и расчетные результаты (а). Эффективные параметры тензора квадрупольной связи ($Q_{\text{eff}} = Q_{\text{eff}}$ кГц, $\eta_{\text{eff}} = 0,08$) указывают на наличие быстрых двухпозиционных переворотов, ограниченных сектором $2\phi_f = 34^\circ$

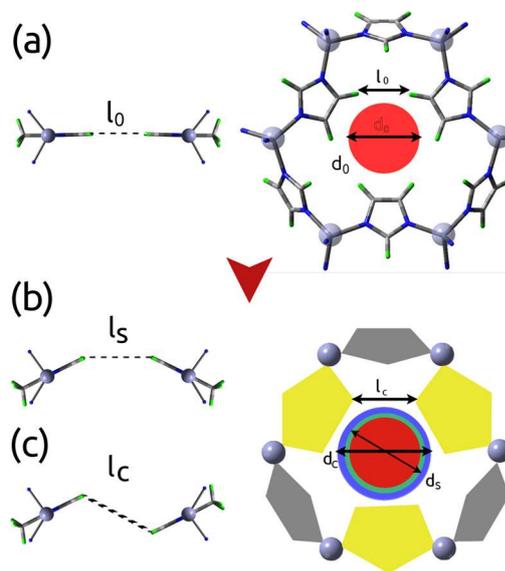


Рисунок 51 – Возможные положения для ориентации линкеров 2-MIm относительно плоскости окна ZIF-8: в плоскости – l_0 , d_0 (а); линкеры наклонены симметрично – l_s , d_s (b); линкеры занимают противоположные положения – l_c , d_c (c). Максимальная эффективная апертура d_c реализована для случая противоположных положений (c). Здесь l_i ($i=0,s,c$) - расстояние между ближайшими атомами водорода СН-групп двух соседних линкеров, а d_i - эффективный диаметр отверстия окна

Максимальный эффективный размер окна d_c реализуется для противоположных положений. Простые геометрические соображения (основанные на геометрическом расположении атомов и приближении ван-дер-ваальсовых радиусов) позволяют эффективно увеличить проем окна примерно на 17%. Это соответствует эффективному увеличению апертуры с обычно предполагаемых 3,4 Å [178,180,187,192,194-196] до ~ 4 Å. Последнего достаточно для метана и объясняет относительно небольшой барьер для его диффузии в ZIF-8 [192,197]. Однако окно все еще слишком мало для более крупной молекулы, такой как бензол. В то же время известно, что ароматические молекулы, такие как бензол или ксилолы, способны проникать в поры ZIF-8 при нормальных условиях. Таким образом, из-за присутствия гостя линкеры ZIF-8 могут демонстрировать большие амплитуды вращения. Анализ формы линий ^2H ЯМР при высоких температурах может дать информацию на возможность такого механизма.

Форма линии ^2H ЯМР для CD групп остается неизменной в диапазоне температур 93-383 К, показывая, что присутствует только быстрый обмен по двум положениям с ограниченной амплитудой (см. Рисунок 52).

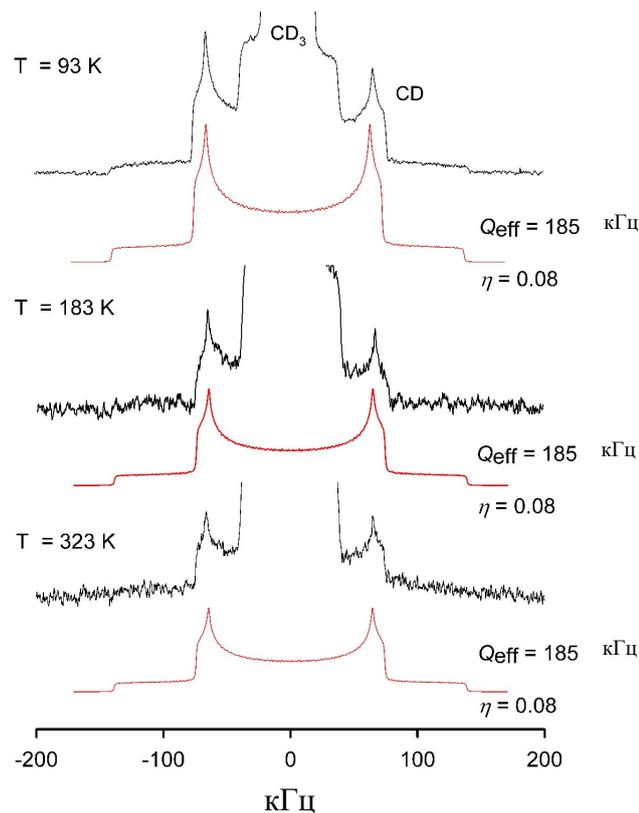


Рисунок 52 – Температурная зависимость формы линий ^2H ЯМР спектров для CD групп для ZIF-8, не содержащего гостей (для образцов с гостями форма линии меняется схожим образом)

Однако дополнительное усреднение спектра становится видимым выше 393 К. Влияние нового движения становится более очевидным с повышением температуры (Рисунок 53), что в конечном итоге приводит к эффективной квадрупольной постоянной $Q_{\text{eff}}^{\text{lib}} \sim 170$ кГц и нулевому

параметру асимметрии $\eta_{\text{eff}}^{\text{lib}} = 0$ при ~ 557 К. Такая эволюция не может быть описана простым увеличением угла поворота в обмене по двум положениям или изменением модели на непрерывную либрацию в секторе. Напротив, форма линии идеально описывается дополнительными либрационными колебаниями в 2-х положениях равновесия (Рисунок 54).

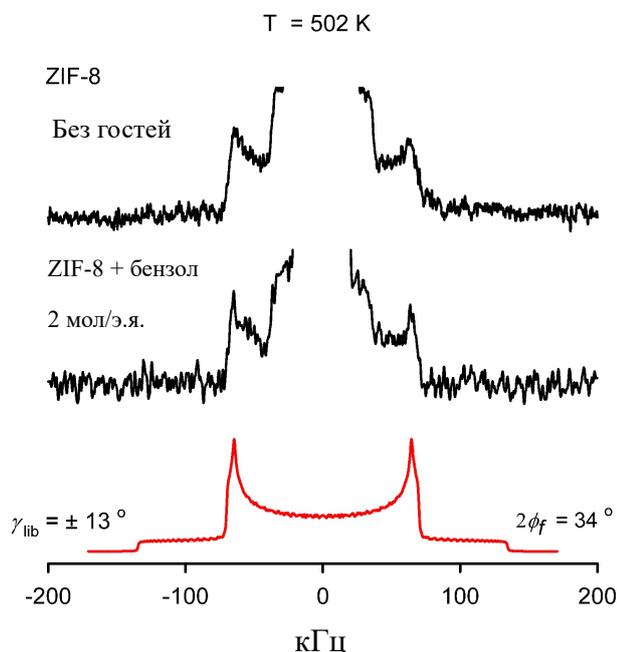


Рисунок 53 – Форма линий ^2H ЯМР-спектров CD-групп для образца ZIF-8, не содержащего гостей, при 502 К: форма линий усредняется дополнительными колебаниями плоскости линкеров 2-MIm. Материал, наполненный бензолом, демонстрирует точно такое же температурное поведение формы линии

Угловая амплитуда этих колебаний γ_{lib} непрерывно увеличивается с повышением температуры, достигая при ~ 550 К значения $\gamma_{\text{lib}} = \pm 17^\circ$, сравнимого с амплитудой, основных прыжков по двум положениям (флипов). Непосредственно это означает, что при термической активации эффективная апертура из-за движения линкеров увеличивается на 37%, т.е. до $\sim 4,7$ Å. Это значение все еще мало для бензола или ксилолов, но оно показывает, что потенциально линкер способен скручиваться гораздо сильнее, чем показали первоначальные результаты ^2H ЯМР при комнатной температуре. Можно предположить, что присутствие гостей вблизи окон индуцирует эти повороты, объясняя довольно большие, но не запрещающие ($40\text{-}60$ кДж моль $^{-1}$) активационные барьеры для трансляционной диффузии молекул с кинетическим диаметром более 5 Å [179,182].

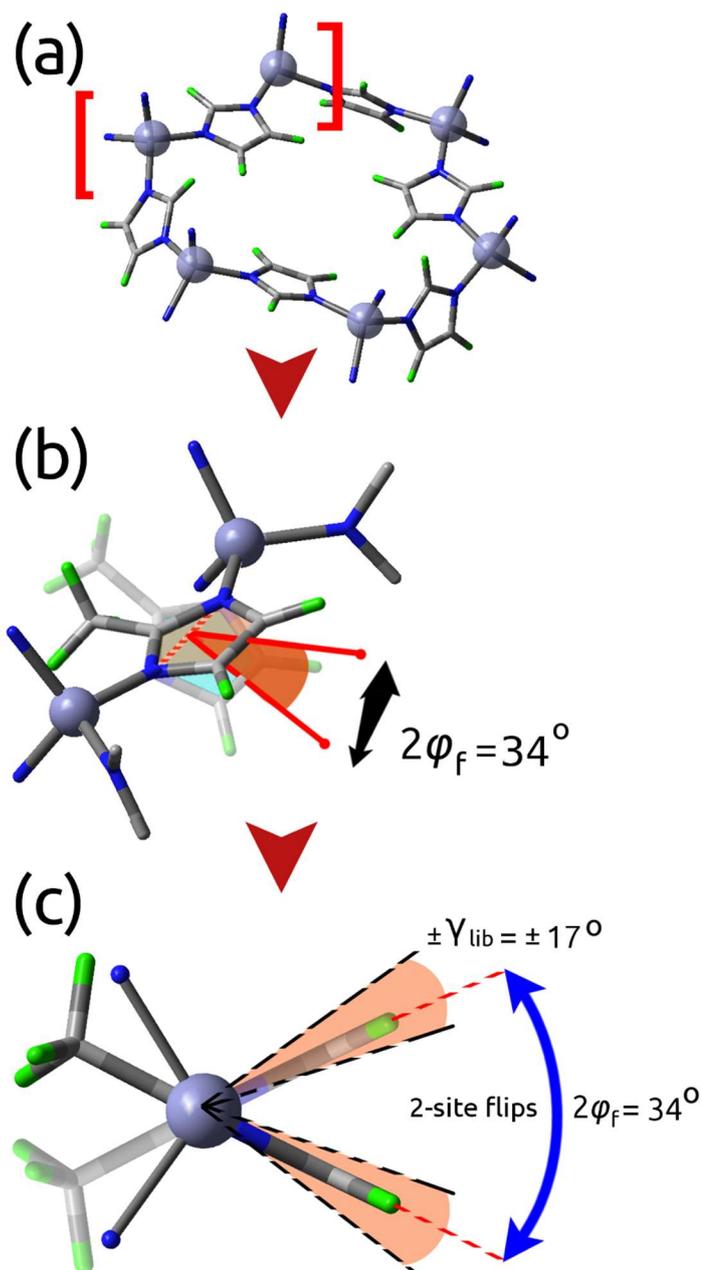


Рисунок 54 – Модель движения линкеров ZIF-8: при нагревании за быстрым обменом по 2-м положениям следуют быстрые колебания в равновесных положениях (ориентациях). При высоких температурах амплитуда либрации сравнима с амплитудой переворотов, что значительно увеличивает апертуру окон ZIF-8.

До настоящего времени информация о материалах MOF с линкерами, демонстрирующими в дополнение к вращательным прыжкам по двум положениям либрационные движения, скудна. Поэтому интересно сравнить известные случаи [164], [190] с ZIF-8 и отобразить угловое смещение линкера из-за колебаний в зависимости от температуры (см. Рисунок 55). Как и ожидалось для гармонического осциллятора, амплитуда смещения связана с температурой как $\alpha_i \gamma_{\text{lib}}^2 \sim T$, где α_i - коэффициенты, индивидуальные для каждого линкера и типа материала.

Результаты аппроксимации (см. Рисунок 55, пунктирные линии) показывают, что для всех температур либрации линкеров по-прежнему находятся в гармоническом режиме, однако коэффициент силы α_i и пороговая температура T_{lib} , при которой либрации становятся заметными, заметно различаются для разных МОК.

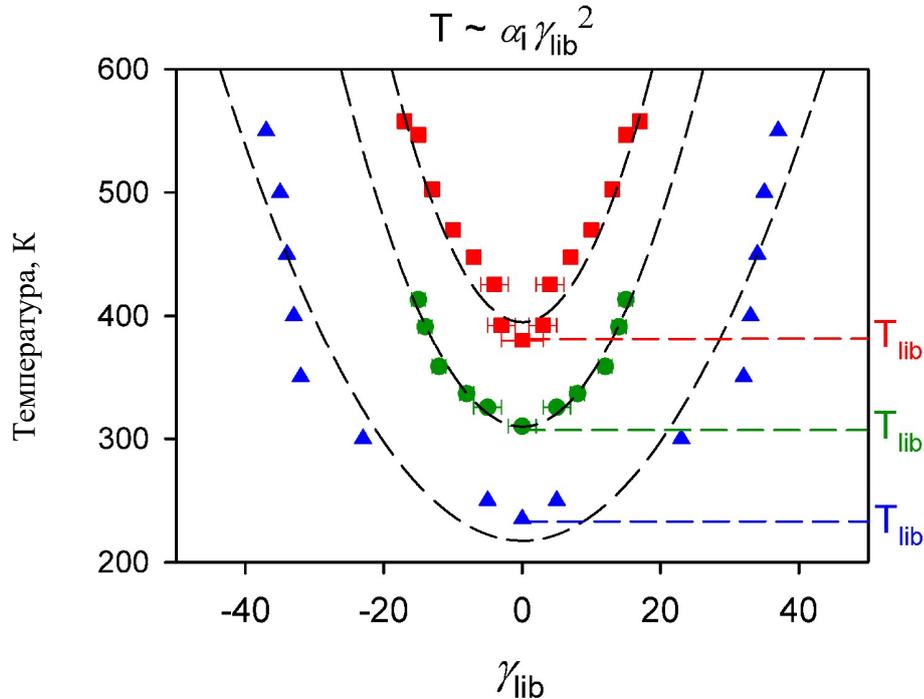


Рисунок 55 – Угловое смещение γ_{lib} из-за либраций в зависимости от температур: ZIF-8 (\square) [160]; UiO-66[164](\bullet); PAF3 [190](\blacktriangledown); как и ожидалось для торсионного гармонического осциллятора, амплитуда смещения связана с температурой как $\alpha_i \gamma_{lib}^2 \sim T$, где α_i - коэффициент, индивидуальный для каждого типа линкера (пунктирные линии)

Полученные результаты показывают возможные механизмы вращения линкера в ZIF-8, однако в форма линии не позволяет определить кинетические параметры данных движения и не отражает влияние гостевых молекул. Поэтому, чтобы уловить взаимодействие бензола с линкерами ZIF-8 "гость/хозяин", был проведен анализ спиновой релаксации способной улавливать более быстрые движения.

3.1.2 Подвижность 2-MIm-линкера в ZIF-8: анализ спиновой релаксации ^2H ЯМР

Температурная зависимость анизотропной (см. Рисунок 49) спиновой T_1 и T_2 для активированного ZIF-8 представлена на Рисунке 56.

Анализ спиновой релаксации показывает, что в кристаллах ZIF-8 группы CD (а вместе с ними и весь линкер) реализуют три вида движений: (i) быстрая ограниченная либрация; (ii) более медленное вращение линкера с большой амплитудой ("движение раскрытия окна"); и (iii)

медленная ограниченная либрация, связанная с “мягкими колебательными режимами” линкера всего каркаса в целом. Численные данные моделирования представлены в таблице 8.

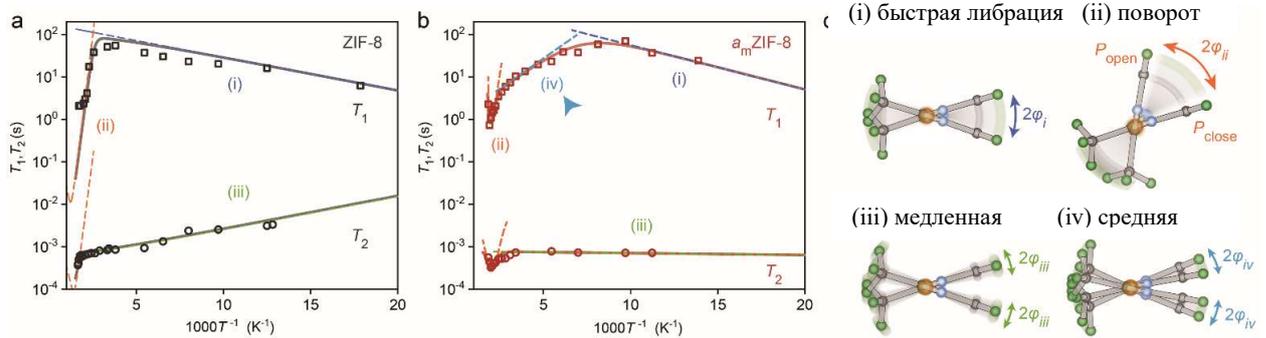


Рисунок 56 – 2H ЯМР-кривые релаксации T_1 (квадраты) и T_2 (круги) в зависимости от температуры для CD-групп 2-MIm-линкера в (a) кристаллическом ZIF-8 и (b) аморфизированном amZIF-8. Результаты численного моделирования представлены сплошными линиями. Пунктирные линии подчеркивают отдельные режимы движения. (c) Схематическая иллюстрация четырех основных движений линкеров в ZIF-8 и amZIF-8

Сверхбыстрое движение (i) соответствует быстрому обмену между двумя равновесными ориентациями линкера в обычном состоянии ZIF-8. Скорость этого движения обеспечивается в первую очередь сверхнизким активационным барьером в 1.5 кДж моль $^{-1}$. Движение (iii) является наоборот сверхмедленным, хотя так же достаточно низкоэнергетическим, и отвечает за коллективные колебательные моды в кристалле ZIF-8. Фактически это движение соответствует звуковым модам в ZIF-8.

Наиболее интересным движением является высокоамплитудное движение (ii), которое характеризуется очень большим активационным барьером $E_A = 60 \pm 5$ кДж/моль, предэкспоненциальным коэффициентом $\tau_0 \sim 10^{-12}$ с. Геометрически это движение соответствует как поворот линкера относительно плоскости окна ZIF-8 на большую амплитуду $\phi_{ii} = (80 \pm 10)^\circ$, выполняемого со скоростью ≈ 1 Гц – 5×10^5 Гц в диапазоне температур 300-600 К. То есть именно это движение и отвечает за физическую возможность прохождения в поры ZIF-8 формально слишком крупных молекул. Ясно, что это же движением и является лимитирующей стадией для любой межполостной диффузии в данном каркаса. Важным аспектом данного движения является то, что оно характеризуется не равномерным распределением популяции основного (закрытого) и активного (открытого) состояний. В частности, относительная вероятность для раскрытого состояния составляет всего 0.1. Это и объясняет почему данное движение не проявляется на

форме линии спектра – вторая позиция в обмене слишком мала по населенности чтобы оказать существенное изменение спектра, даже в случае быстрого обмена. Таким образом раскрытие окна ограничивается не только высоким активационным барьером, но и является термодинамически не выгодным. По-видимому, это связано со стерическими ограничениями, возникающими при взаимодействии линкеров при сильном отклонении от положения равновесия.

Таблица 8 – Параметры моделирования T_1 и T_2 релаксации в ZIF-8 и a_m ZIF-8

	движение (i)			движение (ii)			движение (iii)			движение (iv)			движение (v)		
	φ_i (°)	$E_{a,i}$ (кДж моль ⁻¹)	τ_i (с)	φ_{ii} (°)	$E_{a,ii}$ (кДж моль ⁻¹)	τ_{ii} (с)	φ_{iii} (°)	$E_{a,iii}$ (кДж моль ⁻¹)	τ_{iii} (с)	φ_{iv} (°)	$E_{a,iv}$ (кДж моль ⁻¹)	τ_{iv} (с)	\mathcal{G}_v (°)	$E_{a,v}$ (кДж моль ⁻¹)	τ_v (с)
ZIF-8	± 17	1.5	8.9×10^{-14}	80°	60	2.3×10^{-12}	± 6	1.5	1.3×10^{-6}	--	--	--	70.5	1.5	5.3×10^{-13}
a_m ZIF-8	± 17	2	2.3×10^{-14}	48°	50	3.2×10^{-13}	± 6	0.1	1.9×10^{-7}	± 6	5.5	4.0×10^{-9}	70.5	3.8	7.3×10^{-13}

$Q_{CD,} = 203$ кГц для движений (i)–(iv) и $Q_{CD3,} = 170$ кГц для движения (v). $\tau = 1/(k 2\pi)$, где k – константа скорости в Гц. Погрешность для энергетических барьеров активации составляет 10%. Это составляет 20% для предэкспоненциальных коэффициентов и 10% для углов. Равновесная населенность открытого состояния (P_{open}) для движения (ii) ZIF-8 и a_m ZIF-8 составляла 0,1 и 0,01 соответственно. P_{eqII} для других движений были одинаковыми для всех ориентаций.

3.1.2 Подвижность 2-MIm-линкера в ZIF-8: влияние аморфизации

Аморфные МОКП (amMOFs), лишенные какого-либо дальнего порядка, но сохраняющие основную кристаллическую связность металлических центров с органическими линкерами, в последние годы стали новым подклассом КОМП материалов и в настоящее время активно исследуются. Благодаря своей сильно неупорядоченной структуре amMOF способствуют улучшению функциональных возможностей ионной или электронной проводимости кристаллической фазы. Кроме того, amMOF сохраняют механические свойства, а также частично пористость, что обеспечивает и новыми функциями, такими как необратимое поглощение адсорбатов, а также регулируемое по времени высвобождение терапевтических агентов, чего невозможно достичь с использованием исходных кристаллов МОКП. Таким образом, поскольку некоторые преимущества amMOF связаны с модуляцией гостевой диффузии, выяснение структурной подвижности в данных материалах, крайне важно для получения лучшего понимания диффузии в amMOF. В данном контексте изучение влияния процесса аморфизации на ZIF-8 крайне важно не только с точки зрения прикладного характера, но и с точки зрения фундаментальных вопросов связанных с тем как именно коллапсирует пористая структура МОКП. Структурная подвижность линкеров здесь опять выступает в качестве уникального зонда.

Аморфизацию ZIF-8 была проведена с помощью шаровой мельницы согласно ранее изученным методом [162]. Рентгенограммы полученного в ходе мехактивации порошка amZIF-8 показали широкие пики из-за отсутствия структурной периодичности на большом расстоянии [162]. Спектры рентгеновского поглощения по краям Zn-K (XAS) показали, что локальная структура amZIF-8 идентична структуре кристаллов ZIF-8, что указывает на то, что amZIF-8 сохраняет координационную геометрию вокруг ионов Zn^{2+} кристаллической фазы. Анализ формы линии 2H ЯМР спектров также показал спектры идентичные спектра кристаллической фазы, что подтверждает сохранение координации подавляющего большинства линкеров после аморфизации.

Наиболее интересные результаты дал анализ спиновой релаксации (см. Рисунок 56): так, оказалось, что в дополнение к динамическим модам присутствующим в кристаллической фазе, у amZIF-8 наблюдаются новый тип движения (iv). Это движение представляет собой дополнительные либрации с промежуточной скоростью движения. Помимо появления дополнительного движения, изменения претерпевают практически все динамические моды. Так, ϕ_i , $E_{a,i}$ и τ_i быстрых малоамплитудных прыжком между двумя равновесными ориентациями линкера (i) для amZIF-8 характеризуются как $\pm 17^\circ$, $2.0 \text{ кДж моль}^{-1}$, и $2.3 \times 10^{-14} \text{ с}$ соответственно, что практически идентично кристаллической фазе. Наблюдения показали, что изменения вращательного потенциала линкеров, вызванные аморфизацией, не повлияли существенно на движения с малыми углами смещения. Напротив, высокоамплитудные движения (ii)

претерпевают существенные изменения при аморфизации. Константы скорости $a_m\text{ZIF-8}$ становятся быстрее ($\tau_{ii} (a_m\text{ZIF-8}) \sim 5.3 \times 10^{-8} \text{ с} < \tau_{ii} (\text{ZIF-8}) \sim 4.2 \times 10^{-6} \text{ с}$, при 500 К), но углы вращения существенно меньше ($\varphi_{ii} (a_m\text{ZIF-8}) \sim 48^\circ < \varphi_{ii} (\text{ZIF-8}) \sim 80^\circ$). Высокоамплитудное вращение также характеризуется равновесной населенностью открытого состояния (P_{open}). В $a_m\text{ZIF-8}$ P_{open} уменьшается до 0.01, что в 10 раз меньше чем в ZIF-8 ($P_{\text{open}} = 0.1$). Это проясняет затрудненность для вращения с большой амплитудой в аморфной фазе. Это наблюдение согласуется с исчезновением гистерезиса в изотерме сорбции N_2 [162]. Амплитуда медленных коллективных колебаний (iii) в $a_m\text{ZIF-8}$ ($\varphi_{iii} = \pm 6^\circ$) соответствует кристаллической фазе, ZIF-8 ($\varphi_{iii} = \pm 6^\circ$), однако само движение (iii) становится практически безбарьерным в $a_m\text{ZIF-8}$ ($E_{a,iii} = 0.1 \text{ kJmol}^{-1}$) а константа скорости увеличивается в ~ 10 раз ($\tau_{iii} = 1.9 \times 10^{-7} \text{ с}$). Вероятно, это связано с тем, что аморфная фаза имеет сильно неупорядоченную структуру и подавляет коллективные фоновые колебания, то есть наблюдаются отдельные локальные движения, что характерно для стёкол. Новый вид либрации (iv) в $a_m\text{ZIF-8}$ довольно своеобразен, поскольку представляет собой процесс активации, с барьером лишь немного большим, чем для быстрых либраций (i), но с промежуточной скоростью движения. Однако, одновременно, он очень ограничен по угловой амплитуде, как и в случае медленного режима (iii) ($\varphi_{iv} = 12^\circ$). Его присутствие может указывать на то, что аморфная фаза обладает дополнительным коллективным режимом колебаний решеток и/или дополнительной степенью свободы в вращательном потенциале, ответственном за локальные вращения линкеров, по сравнению с кристаллической фазой.

Также была определена подвижность CD_3 groups в 2-MIm-линкере посредством измерения T_1 релаксации соответствующих спектральных позиций (Рисунок 57). Кривые, как в кристаллической, так и в аморфных фазах соответствуют той динамической модели что и для CD группы, но с дополнительным движением – аксиальным вращением метильной группы (движение (v), Таблица 8). В кристаллическом ZIF-8, CD_3 группы вращаются с крайне малым барьером поскольку направлены прямо в пустоту полости, в то время как в аморфизированном состоянии это движение (v) характеризуется гораздо более длинными временами, поскольку ($\tau_v \sim 7.3 \times 10^{-13} \text{ с}$) барьер выше почти в два раза ($E_{a,v} \sim 3.8 \text{ кДж моль}^{-1}$). По-видимому, это указывает на коллапс пористой структуры, что соответствует более плотной упаковке линкеров в аморфном $a_m\text{ZIF-8}$.

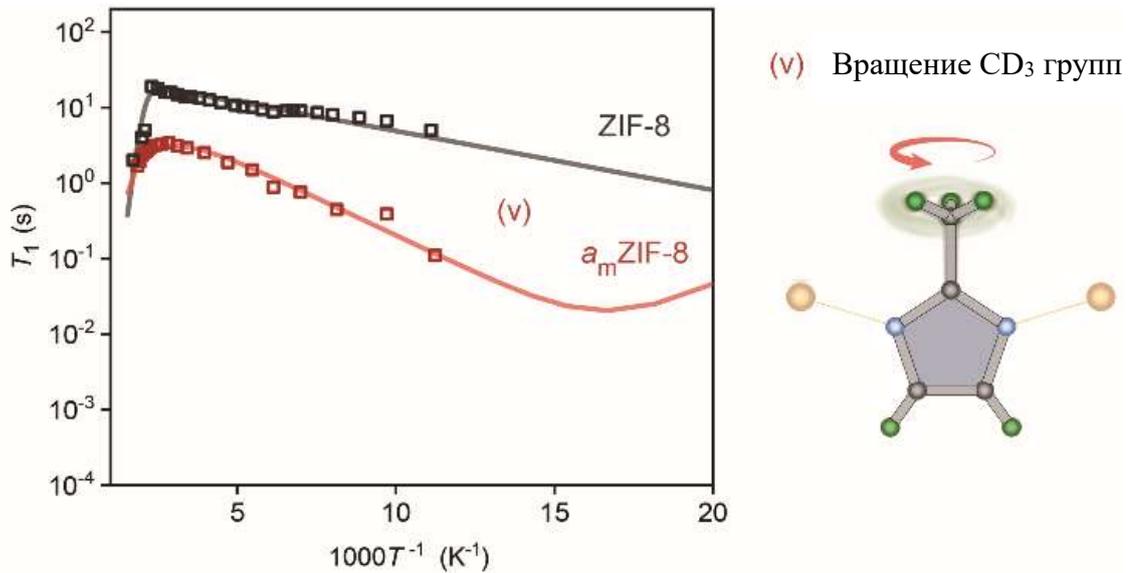


Рисунок 57 – ^2H ЯМР T_1 релаксация как функция температуры для CD_3 групп дейтеро-2-mIM-линкера ZIF-8 (black) и $a_m\text{ZIF-8}$ (red). Численное моделирование дано сплошными линиями

3.1.3 Подвижность 2-MIm-линкера в ZIF-8: влияние гостевых молекул

Влияния гостевых молекул также изучалось в первую очередь при помощи определения подвижности линкеров через измерение спиновой релаксации. Экспериментальная зависимость времен релаксации T_1 для образцов, не содержащих гостей, и образцов, с различным количеством адсорбированного бензола, приведены на Рисунке 58.

В отсутствии гостевых молекул релаксация линкера в рассматриваемом температурном диапазоне определяется в первую очередь быстрым обменом по двум равновесными положениям линкера, иначе – быстрыми 2-х позиционными прыжками. При загрузке молекул бензола поведение кривой T_1 резко меняется. Температурная зависимость T_1 состоит из двух областей. Ниже определенной температуры наклон зависимости T_1 аналогичен наклону для пустого материала или материала без примесей (ЛТ – область низких температур). Выше некоторой температуры наклон заметно увеличивается (НТ – область высоких температур). Положение изгиба на склоне смещается в сторону более низких температур, когда загружается больше гостей. Экспериментальные кривые T_1 для образцов с различными загрузками C_6H_6 дают еще одно важное наблюдение: поведение кривой выше температуры изгиба (область НТ) идентично для всех нагрузок и полностью отличается для материала без примесей. Кривые T_1 ниже области

изгиба характеризуются такими же активационными барьерами, как и в случае материала, не содержащего примесей.

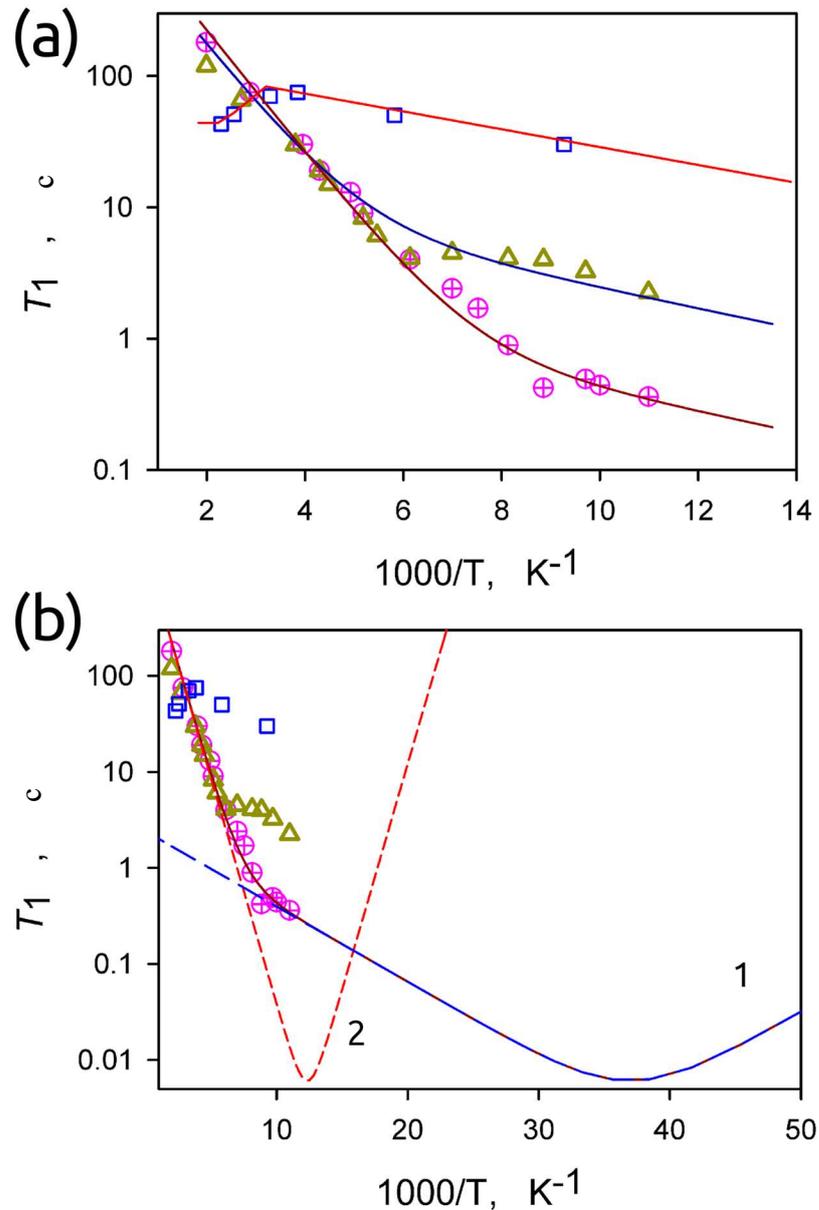


Рисунок 58 – Температурная зависимость спин-решеточной 2H ЯМР релаксации для 2-mIM CD-групп. (а) Экспериментальные результаты для ZIF-8 без примесей (\square); ZIF-8, с C_6H_6 (2 мол/полость) (\triangle); ZIF-8, насыщенный C_6H_6 (6 мол/полость) (\oplus). Результаты моделирования представлены соответствующими сплошными линиями. (б) Кривая моделирования для образца ZIF-8, насыщенного C_6H_6 (сплошная линия), является результатом двух механизмов релаксации, соответствующих двум динамическим состояниям I и II групп CD

Сравнительный анализ различных кинетических моделей [160] показал, что такое поведения можно описать только в рамках следующего механизма: при гостевой загрузке линкер в ZIF-8

существуют в двух разных состояниях, I и II. Эти состояния можно также рассматривать как два кинетических механизма релаксации, действующих в рамках одного и того же движения. Для состояния I молекулы-гости могут быть расположены в полости за пределами области окна. С точки зрения потенциального барьера, линкер ведет себя так же, как и в материале, не содержащем гостей. Можно ожидать, что второй кинетический параметр, предэкспоненциальный (или столкновительный) фактор, будет чувствителен к присутствию гостей из-за дополнительных случайных столкновений, которые обычно снижают скорость вращения. Для состояния II молекулы-гости расположены вблизи области окна (Рисунок 59). Такая картина отражает взаимодействие гостя и матрицы хозяина в топологии каркаса ZIF-8 с сверх узкими окнами между полостями, аналогично с описанным выше случаем для цеолита 5A с схожей топологией пор. Важным следствием такого состояния является то, что соответствующие кинетические параметры (активационный барьер и предэкспоненциальный коэффициент) не должны сильно зависеть от концентрации гостей, поскольку только одна молекула за раз может вписаться в окно (по крайней мере, когда рассматривается бензол), т.е. кинетические параметры в состоянии II будут зависеть главным образом от характера конкретного гостя, занимающего окно.

При этом, для данного случая оба процесса I и II протекают одновременно, т.е. в пределах изученных концентраций нагрузки и характерного экспериментального времени движение представлено моделью движения с единой геометрией (быстрый обмен по 2-м положениям, как в пустом материале) но, управляемой эффективной константой скорости $k_{CD} = k_{CD}^I + k_{CD}^{II}$, соответствующей механизмам I и II.

Движение линкеров с бензолом, расположенным вблизи окон, характеризуется значительно более высоким активационным барьером $E_{CD}^{II} = 9$ кДж моль⁻¹ и предэкспоненциальным коэффициентом $k_{CD0}^{II} = 5.8 \times 10^{13}$ с⁻¹ при промежуточной загрузке 2 молекул бензола на полость и $E_{CD}^{II} = 9$ кДж моль⁻¹ с предэкспоненциальным коэффициентом $k_{CD0}^{II} = 7.8 \times 10^{13}$ с⁻¹ для случая насыщения. Как и ожидалось, предэкспоненциальные коэффициенты почти одинаковы для обеих концентраций. Процесс I, связанный со свободными движениями окон, очень сильно зависит от присутствия гостей: для промежуточной загрузки $E_{CD}^I = 1.5$ кДж моль⁻¹, $k_{CD0}^I = 6 \times 10^{11}$ с⁻¹ и для насыщенного случая $E_{CD}^I = 1.5$ кДж моль⁻¹, $k_{CD0}^I = 0.97 \times 10^{11}$ с⁻¹. Другими словами, хотя барьер действительно остается прежним, предэкспоненциальный множитель снижается в 10 раз при промежуточной нагрузке и еще в 6 раз больше, когда материал насыщен бензолом.

Это явное доказательство того, что линкеры в ZIF-8 тесно взаимодействуют с гостями и играют важную роль в механизме молекулярного транспорта, а их динамика может использоваться в качестве датчиков концентрации гостей.

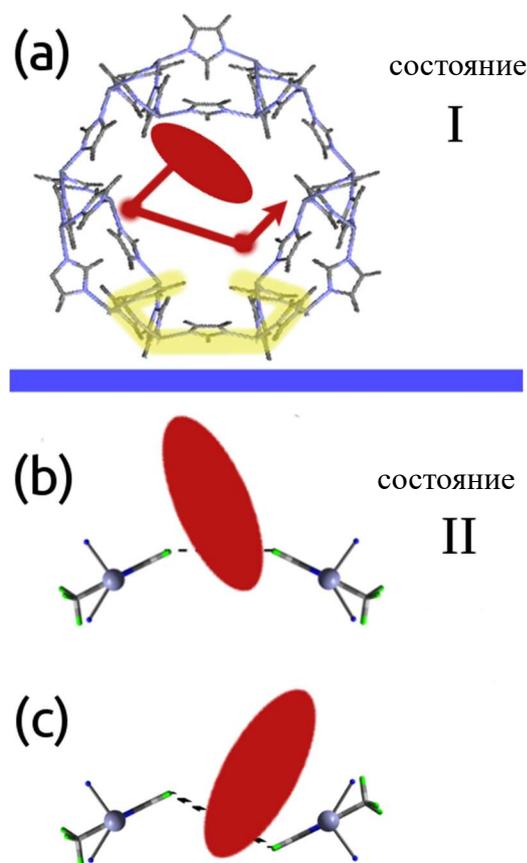


Рисунок 59 – Схематическое изображение возможной локализации гостевой молекулы в полости ZIF-8. Локализация молекулы-гостя в центре полости, за пределами области окна, состояние I (a) и вблизи области окна, состояние II (b,c)

Таким образом, анализ релаксации T_1 позволяет уточнить, что полость ZIF-8 разделена на две области, доступные для бензола, - центральную часть полости и область, где бензол взаимодействует с окном. Следует отметить, что когда гость входит в зону окна, это еще не акт диффузии, а всего лишь предварительный этап, когда молекула приближается и вписывается в оконный проем. Чтобы пройти дальше и диффундировать в следующую полость, молекула должна преодолеть гораздо более высокий барьер (~ 40 кДж моль⁻¹ для бензола [179,182]). Таким образом, гостевая молекула подходит к окну, но возвращается обратно в исходную полость в большинстве своих попыток.

3.1.4 Выводы

С помощью ²N ЯМР удалось показать, что линкеры ZIF-8 очень подвижны и демонстрируют сложную иерархию движений, на которую оказывает влияние как фазовое состояния материала,

кристалл или аморфизированное состояние, так и наличие гостей. В при этом, за счет изначального малого размера апертуры окна полостей каркаса, динамика ликеров, особенно их высокоамплитудное вращение, является всегда лимитирующим процессом, который регулирует молекулярный транспорт в данном каркасе. Стоит также отметить, что область у окна является вторым адсорбционным центром в ZIF-8, наряду с центральной областью поры.

3.2 Подвижность терефталатных линкеров в МОКП UiO-66

Схожая картина с ZIF-8 явление наблюдается для МОКП на основе циркония, UiO-66 (Рисунок 47b). Данный каркас состоит из циркониевых кластеров ($Zr_6O_4(OH)_4$) связанных между собой карбоксилатными линкерами [198]. В данном случае линкерами являются анионы терефталевой кислоты (BDC), в которых подвижным является фенильный фрагмент, связанный в каркасе посредством двух С-С связей. В силу строения терефталевой кислоты эти С-С связи сонаправленны (угол между соответствующими направлениями равен 180°) и, в отличие от каркаса ZIF-8, отдельно взятый линкер не имеет явных геометрических ограничений для вращения. Каркас также характеризуется топологией пор типа полость-окно-полость. В данном случае окно формируется тремя BDC линкерами (Рисунок 47b). В отличие от ZIF-8 равновесное положение плоскости линкера повернуто относительно плоскости окна, т.е. окно всегда частично раскрыто. Однако, средний размер окна всегда остается $\sim 6 \text{ \AA}$.

Интерес к данному типу каркаса, связан в первую очередь с его исключительными термической и химической стабильностью, что делает UiO-66 весьма привлекательным в качестве платформы для ряда применений, включая катализ [199-203], газофазная и жидкофазная обработка отходов [204-206], а также разделение молекулярных смесей из углеводородов/ CO_2/H_2 [207-212].

Данная часть работы посвящена исследованию вращательной динамики дейтерированного терефталатного линкера в UiO-66, как в свободной от гостей форме, так и в присутствии гостевых молекул. Также будет рассмотрено влияние вариации строения неорганического центра каркаса на структурную подвижность. Представленные ниже результаты были описаны в работах [156,164-166].

3.2.1 Структурная подвижность в UiO-66 по данным 2H ЯМР спектроскопии

Изучение подвижности линкера методами 2H ЯМР спектроскопии [164,165] (Рисунок 60), а также терагерцовой спектроскопией [213] показало, что наряду с относительно медленными осевыми прыжками (π -флипами) k_{uiO} ($E = 30 \text{ кДж моль}^{-1}$, $k_{uiO} = 1.6 \times 10^{12} \text{ Гц}$), линкер также осуществляет быстрые ($\sim 10^{10-11} \text{ Гц}$) либрации относительно положения равновесия. Анализ температурной зависимости амплитуды либраций показал, что данный процесс отражает гармонические колебания в положении равновесия вращательного потенциала линкера [160].

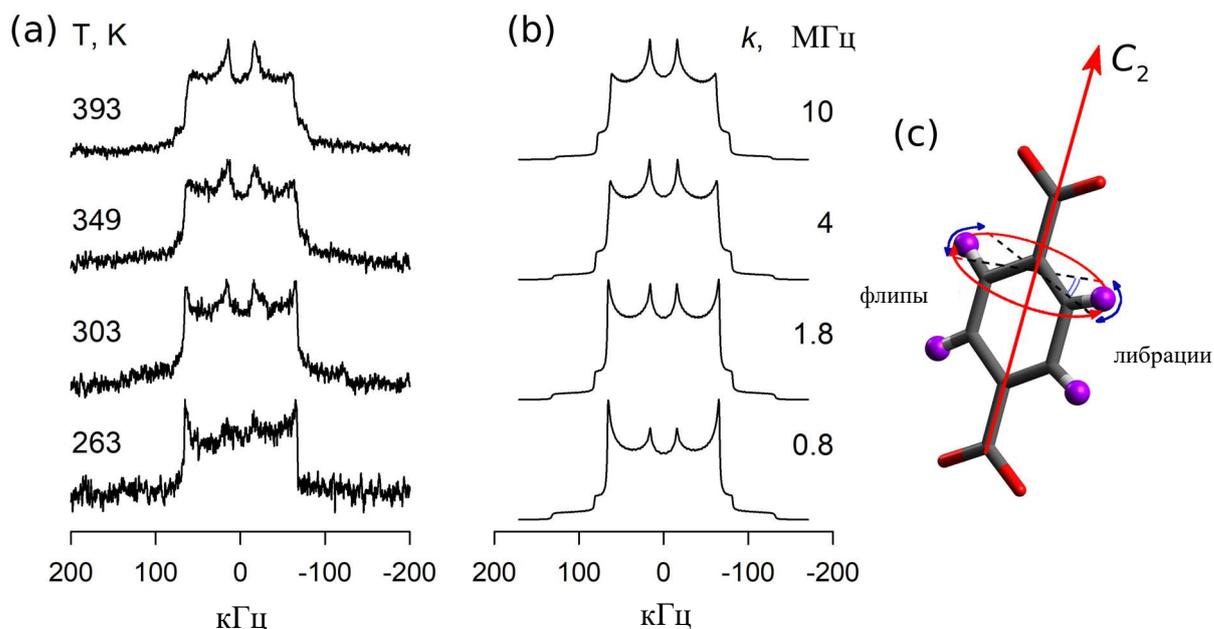


Рисунок 60 – Экспериментальные (а) и смоделированные (б) спектры ^2H ЯМР дейтерированного UiO-66 без гостевых молекул в гидроксильной форме при 263-393 К ($\sigma = 5$). (с) схематическое изображение модели движения линкера

Интересной особенностью UiO-66 является наличие дефектов в структуре: как правило в каркасе отсутствует приблизительно каждый 12-ый линкер, т.е. у каждого Zr центра отсутствует в среднем 1 BDC линкер. Это приводит к тому, что вместо одного значения длины связи Zr-O в неорганическом центре существуют 3 типа связи Zr-O с различным расстоянием Zr-O [214]. Эти три вариации распределены случайным образом, что приводит к слегка различающимся конфигурациям электронного строения связей линкера с неорганическим центром. Это означает наличие распределения по скоростям во вращательном потенциале фенильных фрагментов линкера. В предположении, что вращательный потенциал характеризуется Гауссовым распределением [164], константа скорости вращения линкера будет характеризоваться Log-нормальным распределением с некоторой шириной распределения σ . Было обнаружено, что $\sigma = 5$ для кристаллов UiO-66 с минимальным количеством дефектов. Помимо собственно информации о характере динамики линкеров это наблюдение открывает возможность для *in-situ* характеристики количества дефектов в системе, поскольку можно ожидать, что различное количество дефектов будет приводить к различным величинам σ .

Другой важной особенностью UiO-66 является существование двух модификаций неорганического центра: Zr кластер в данном МОКП может существовать в гидроксильном ($\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$) и в дегидроксильном (Zr_6O_6) состояниях. Для удаления поверхностных OH групп и получения дегидроксильрованной фазы, необходимо проводить активацию материала

при 250° С [214]. Общая геометрия пор каркаса при этом не меняется. Процесс дегидратации полностью обратим насыщением каркаса водой. Наличие или отсутствие ОН групп в каркасе существенным образом меняет его свойства, как сорбента и катализатора, поскольку меняет электронную структуру и тип адсорбционных центров [215]. Показано, что состояние Zr кластера также существенно меняет кинетические параметры вращения BDC линкера $k_{\text{Uio}}^{\text{hydro}}$ ($E = 13.5$ кДж моль⁻¹, $k_{\text{Uio}}^{\text{hydro}} = 4.8 \times 10^8$ Гц). Активационный барьер для осевых прыжков уменьшается в 2 раза, но и предэкспоненциальный множитель также существенно падает (~ в 10⁴ раз). Это приводит к тому, что скорость вращения BDC линкера при T > 250 К больше в дегидроксилированном материале. Это приводит к уменьшению эффективного размера окон между полостями, что напрямую влияет на трансляционную диффузию гостевых молекул [215].

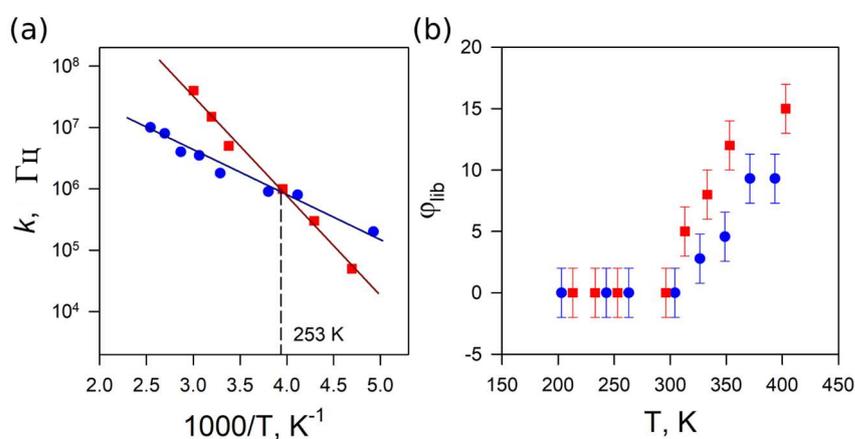


Рисунок 61 – (а) График Аррениуса константы скорости вращения линкера k в гидроксильированной (•) и дегидроксильированной (■) формах UiO-66-d4. Сплошные линии показывают соответствие графиков. (б) Температурная зависимость угла либрации в гидроксильированной (•) и дегидроксильированной (■) формах UiO-66-d4

Сравнение быстрых ограниченных колебаний в положении равновесия линкера, также зависит от состояния неорганического кластера: постепенное уменьшение эффективной квадрупольной константы ²N ЯМР спектра, позволяет оценить угловую амплитуду колебаний в зависимости от температуры. Данные показывают (см. Рисунок 61b), что амплитуда колебательного движения фениленовых колец ниже в гидроксильированной форме, что может означать меньший размер оконного проема для рассеивающегося гостя в этой форме.

Основываясь на анализе подвижности терефталатного линкера, можно сказать, что более высокая амплитуда колебаний и более высокая скорость высоко амплитудного вращения (флипов) выше 253 К в дегидроксильированной форме являются факторами, которые могут способствовать более быстрой диффузии гостевых молекул именно в дегидроксильированной форме.

На примере адсорбированного бензола, удалось показать [156], что, как и в случае ZIF-8, линкеры находятся в непосредственной близости с одним из основных центров адсорбции. Это отражается в замедлении динамики линкеров (Рисунок 62) и на зависимости активационного барьера осевых прыжков от степени заполнения пор α : барьер растет линейно пропорционально количеству адсорбата ($E = 38.5$ кДж моль⁻¹ при $\alpha = 0.5$ и $E = 48$ кДж моль⁻¹ при $\alpha = 1$). Таким образом, существует селективное взаимодействие гостевой молекулы с линкером, а значит один из центров адсорбции расположен рядом с окном полости. При этом следует отметить и качественное различие с ZIF-8, в случае которого увеличение барьера движения линкера происходило только один раз и не изменялось от загрузки. По-видимому, это связано с тем, что в ZIF-8 окно крайне малого размера и геометрически около него есть место только для одной молекулы, в то время как у UiO-66 размер окна существенно больше и допускает нахождение в непосредственной близости от линкера сразу нескольких гостевых молекул, т.е. взаимодействие зависит уже не от факта наличия или отсутствия молекулы у окна, а от средней плотности гостей в данной части поры каркаса.

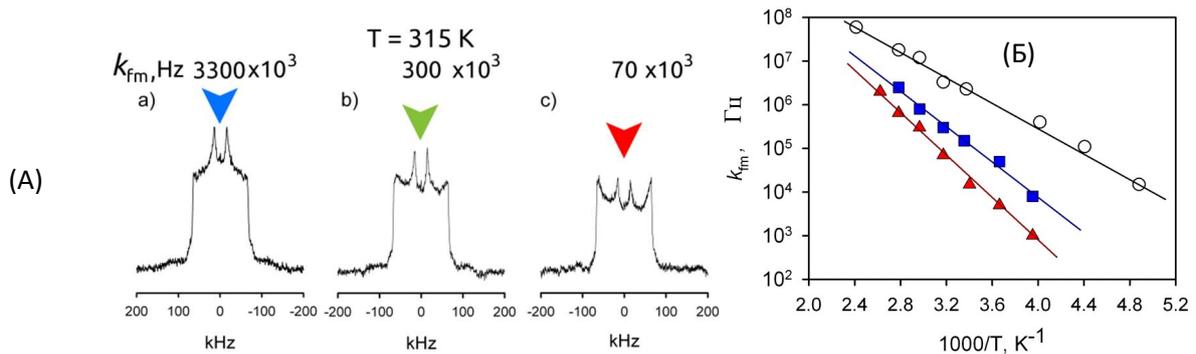


Рисунок 62 – (А) Влияние загрузки бензолом на форму линии фениленового фрагмента и скорость его движения π -флипов при 315 К. Пустой UiO-66 (Zr) без гостей (а); загрузка бензола составляет 12 мол./ед.с. (b) и 22 мол./ед.с. (с). Соответствующие константы скорости k_{fm} (в единицах Гц) показаны над каждым спектром. (Б) Графики Аррениуса для средних констант скорости π -флипов k_{fm} для UiO-66 (Zr): материал, свободный от гостей (○), материал, содержащий бензол 12 мол./ед.с. (□) и 22 мол./ед.с. (Δ)

3.2.2 Выводы

²H ЯМР позволила экспериментально определить сложную иерархию структурных движений каркаса МОКП UiO-66 (Zr). Движения линкеров представлены прыжковым обменом по двум положениям относительно оси симметрии линкера на 180° градусов, π-флипами, а также ограниченными либрационными колебаниями. Несмотря на то, что размер окна больше чем в случае ZIF-8, структурная подвижность может также оказывать существенное влияние на гостевые молекулы и взаимодействует с ними, поскольку область рядом с линкерами, которые и образуют межполостные окна, является одним из адсорбционных центров. Так, в присутствии бензола активационный барьер для более медленных π-флипов зависит от загрузки бензола почти линейным образом, что замедляет само движение. Быстрые колебания в положении равновесия имеют характерное время ~ 10¹⁰ Гц и не имеют заметной зависимости от гостевой нагрузки. Важным результатом является факт влияния на структурную подвижность координации (воды) к неорганическому центру (оксокластер циркония). Этот результат указывает на возможность влияния на структурную подвижность каркаса путем изменения электронного строения неорганического центра МОКП.

3.3 Структурная подвижность в МОКП с трехмерной системой каналов

Описанные выше МОКП с трехмерной системой пор, как правило, представляют собой полости, соединенные окнами. Однако, для систем типа MOF-5 или Zn[BDC][dabco] [152,189,216] размер окна сопоставим с размером полости. Эти каркасы представляют собой трехмерную (3D) систему пересекающихся каналов.

Среди МОКП с 3D-системой пор, MOF-5 является наиболее изученным материалом [216]. В данном каркасе неорганические узлы на основе ZnO₄ кластера соединены между собой терефталатными (BDC) линкерами, образуя жесткую кубическую решетку. В результате, для движения фениленовых фрагментов BDC линкеров в MOF-5 практически отсутствуют стерические ограничения. Несмотря на это, измерения методом ²H ЯМР спектроскопии показали [189], что движение фениленовых фрагментов (ФФ) BDC линкеров представляет собой π-флипы с константой скорости k_5 ($E = 47$ кДж моль⁻¹, $k_{50} = 0.2 \times 10^{12}$ Гц), аналогично движениям описанным для UiO-66, но без быстрых либрационных движений. Стоит отметить, что вращательный барьер π-флипов для MOF-5 является одним из самых больших наблюдаемых МОКП в отсутствие адсорбированных гостевых молекул, что по-видимому определяется в первую очередь электронным строением каркаса. Каркас Me[BDC][dabco] (Me = Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) отличается от MOF-5 тем, что линкеры вдоль одной из осей заменены на более короткий фрагмент dabco=1,4-дiazобикакло[2.2.2]-октан. Такой широкий набор вариации катионов, позволяет, без изменения строения самого каркаса, проверить, насколько изменение

размера катиона влияет на структурную подвижность. Данная часть работы посвящена исследованию вращательной динамики дейтерированного терефталатного линкера в $\text{Me}[\text{BDC}][\text{dabco}]$ ($\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$), далее ZnMOF, как в свободной от гостей форме, так и в присутствии гостевых молекул. Также будет рассмотрено влияние вариации строения неорганического центра каркаса на структурную подвижность. Представленные ниже результаты были описаны в работе [163].

3.3.1 Структурная подвижность в МОКП ZnMOF по данным ^2H ЯМР

Сложность анализа формы линии ^2H ЯМР спектров (см. Рисунок 63) для МОКП ZnMOF связана с тем, что катионы никеля, меди и кобальта имеют не нулевой электронный спин и парамагнитны. Особенно наглядное, влияние парамагнитного электрон-ядерного дипольного возмущения на дейтериевые спектры, видно на примере каркаса на основе кобальта, $[\text{Co}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$, поскольку влияние парамагнитного взаимодействия на форму линии ^2H ЯМР спектров возрастает с увеличением величины спина электрона [217].

Для моделирования формы линии спектра, на которую влияет парамагнитный центр, был использован общий подход, описанный ранее [188,217] для твердых упорядоченных систем. Этот подход требует информации о взаимном расположении парамагнитных центров и обменных позиций для атомов дейтерия, которую можно получить из кристаллографических данных (см. Рисунок 64). Принимая во внимание дипольное взаимодействие дейтерия с восемью соседними парамагнитными участками, такой подход позволил идеально описать экспериментальные формы линий, наблюдаемых для материалов на основе кобальта, никеля и меди (см. Рисунок 64b, c, d).

Таким образом, несмотря на наличие парамагнитного возмущения, методом ^2H ЯМР спектроскопии удалось показать [163], что для всех $\text{Me}[\text{BDC}][\text{dabco}]$ с $\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ BDC линкеры также испытывают π -флиппы, с константой скорости k_{znmof} ($E = 32\text{-}36$ кДж моль $^{-1}$, $k_{\text{znmof}} = 0.3\text{-}7 \times 10^{11}$ Гц), слабо зависящей от типа катиона, что коррелирует с наблюдениями для семейства каркасов MIL-53.

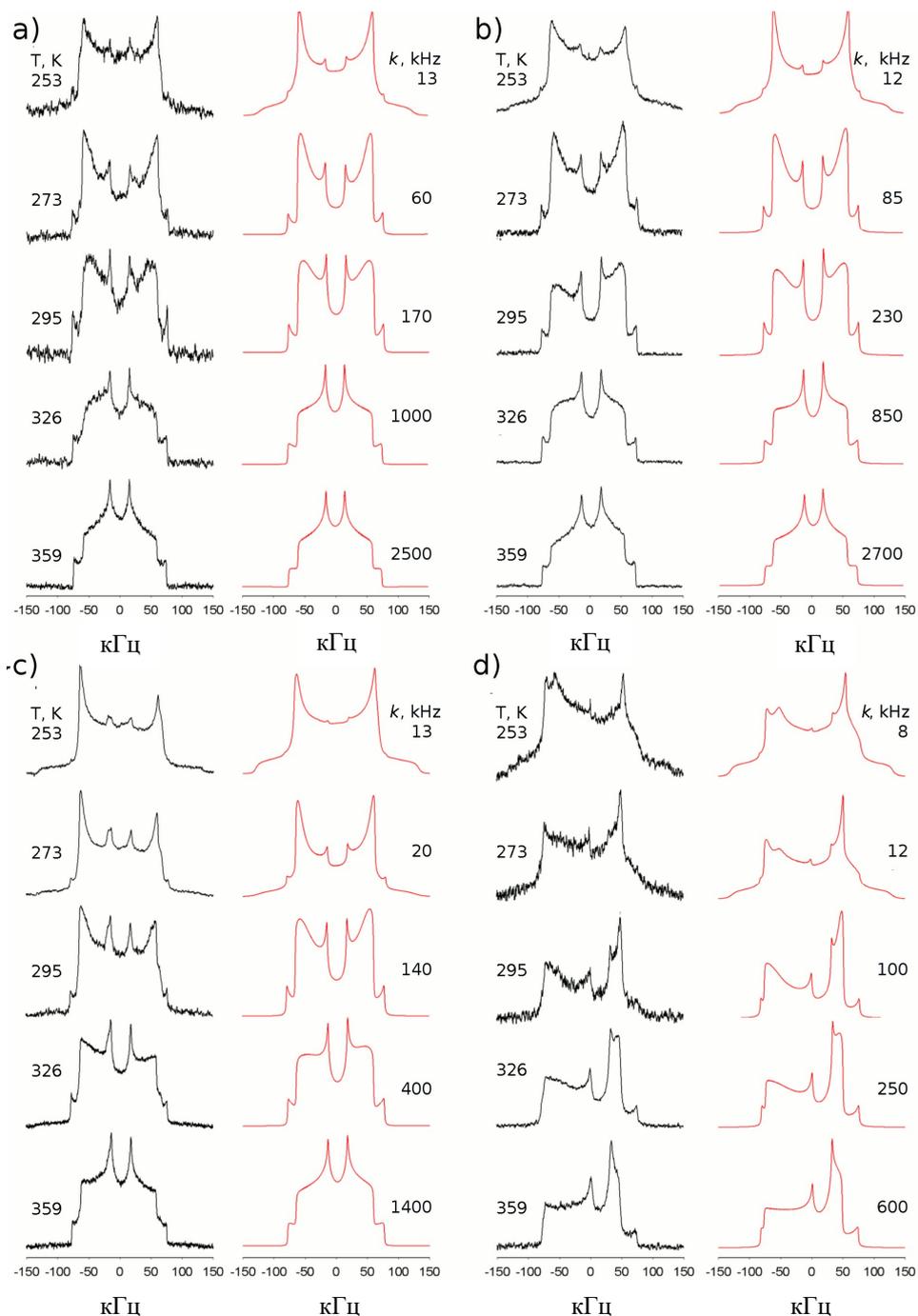


Рисунок 63 – Экспериментальные (слева) и смоделированные (справа) спектры ЯМР дейтерия образцов без гостей $[M_2(bdc)_2(dabco)]$, где $M=Zn$ (a), $M=Ni$ (b), $M=Cu$ (c), $M=Co$ (d).

Соответствующие константы скорости k для переориентации фенолового кольца с помощью π -флипов показаны рядом с каждым моделируемым спектром

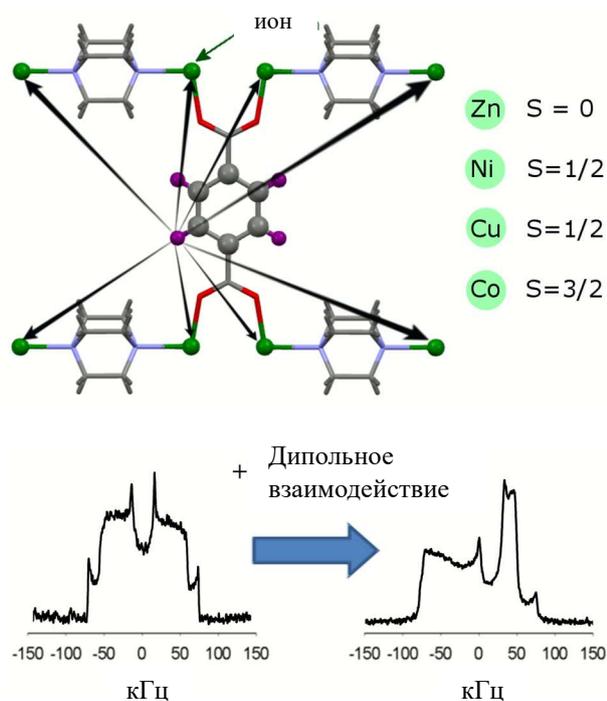


Рисунок 64 – Вверху: основные оси дипольного взаимодействия между ядром ^2H (фиолетовым) и металлическими центрами (зеленым), показанные черными стрелками. Внизу: влияние диполь-дипольного взаимодействия на форму линии ^2H ЯМР-спектра на примере ZnMOF на основе кобальта

Анализ подвижности линкеров в случае насыщения каркасов гостевыми молекулами диметилформамида (ДМФА), показывает, что для всех типов катиона происходит существенное увеличение активационного барьера до ~ 53 кДж моль $^{-1}$ (см. Таблица 9). При этом небольшое отличие наблюдается только для материала на основе катиона цинка. Образцы были полностью насыщены ДМФА в одинаковых условиях. Поэтому, с учетом того, что динамика в цинковом каркасе без гостей не отличается от других каркасов, можно сделать вывод, что в цинковом каркасе плотность упаковки гостевых молекул несколько меньше, чем в остальных соединениях.

Таблица 9 – Энергии активации (E_a) и предэкспоненциальные коэффициенты (k_0) для прыжкового вращения фениленовых колец посредством π -флипов в МОКП $[M_2(bdc)_2(dabco)] \cdot G$.

соединение	без ДМФА		с ДМФА	
	E_a , кДж·моль ⁻¹	k_0 , с ^{-1*}	E_a , кДж·моль ⁻¹	k_0 , с ^{-1*}
$[Zn_2(bdc)_2(dabco)]$	36 ± 2	$7 \cdot 10^{11}$	47 ± 2	$9 \cdot 10^{10}$
$[Ni_2(bdc)_2(dabco)]$	36 ± 2	$1 \cdot 10^{12}$	53 ± 4	$3 \cdot 10^{11}$
$[Cu_2(bdc)_2(dabco)]$	34 ± 2	$1 \cdot 10^{11}$	53 ± 7	$8 \cdot 10^{11}$
$[Co_2(bdc)_2(dabco)]$	32 ± 2	$3 \cdot 10^{10}$	55 ± 4	$3 \cdot 10^{11}$

*стандартная ошибка определения 50%.

3.3.2 Выводы

Методом 2H ЯМР спектроскопии было проведено исследование динамики вращения фениленовых колец терефталатных линкеров в серии МОКП $[M_2(bdc)_2(dabco)]_xG$ ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$; $G =$ нет или диметилформамид). Подвижные фрагменты испытывают только один вид движений – вращение относительно оси симметрии C_2 плоскости фенильного кольца путем прыжков по двум положениям на 180-градусов. Исследование влияния различных факторов на подвижность фенилена выявило, что электронная структура катиона металла оказывает относительно слабое влияние на параметры движения: скорости движения и энергии активации одинаковы (в пределах 10% изменения среднего барьера) для материалов с различными катионными центрами. Основные параметры движения контролируются в основном геометрией каркаса, а также присутствием молекул-гостей. Загрузка молекул DMF в MOF-каналы приводит к резкому снижению скорости, по меньшей мере, на два порядка и увеличению энергии активации движения фениленового кольца терефталатного линкера с 32-36 кДж моль⁻¹ до 47-55 кДж моль⁻¹.

3.4 Направленный контроль за подвижностью линкеров путем модификации неорганического центра на примере МОКП MIL-101 (Cr)

Несмотря на то, что вариация катиона оказывает слабое влияние на структурную подвижность линкера, пример UiO-66 показывает, что существенное изменение электронной структуры неорганического центра возможно при помощи координации специально подобранных гостевых молекул-зондов. Для того, чтобы показать универсальность а вариативность данного подхода, была изучена возможность влияния на динамику каркаса изменением электронного строения неорганического центра, без изменения строения самого каркаса, для МОКП MIL-101 (Cr) [218]. Данный каркас, состоящий из неорганических узлов-тримеров Cr_3O , соединенных между собой

BDC линкерами, образует жесткую структуру с двумя типами пор с размерами 29 Å и 34 Å, в которых отсутствуют заметные стерические ограничения для движения ФФ BDC линкеров. В активированном состоянии неорганический центр обладает тремя координационно-ненасыщенными металлическими центрами, которые выступают в роли сильных Льюисовских кислотных центров. Таким образом координация различных гостевых молекул к данным центрам должна приводить к существенному изменению электронного строения центра, а значит и электронной части вращательного потенциала терефталатного линкера.

Данная часть работы посвящена исследованию вращательной динамики дейтерированного терефталатного линкера в МОКП MIL-101 (Cr), как в свободной от гостей форме, так и в присутствии гостевых молекул-зондов. В качестве координирующих агентов использовались гости различных молекулярных размеров, обладающие различными электрон-донорными группами, OH (вода, трет-бутанол) и N (ацетонитрил и пиридин). Количество адсорбированных молекул-зондов подбиралось в соответствии с количеством свободных Льюисовских центров в активированном МОКП MIL-101 (Cr). Представленные ниже результаты были описаны в работе [168].

3.4.1 Характеристика подвижности линкеров МОКП MIL-101 (Cr) методом ^2H ЯМР

Методом ^2H ЯМР спектроскопии удалось показать [168], что адсорбция гостевых молекул способных к селективному связыванию с данными центрами действительно способна радикально влиять на динамику ФФ линкеров, снижая активационный барьер вращения.

Поскольку катион Cr^{3+} характеризуется электронным спином $S=3/2$, то форма линии дейтериевых спектров оказывается существенно возмущенной (см. Рисунок 65). Используя описанный ранее подход, тем не менее, регистрируемые спектры позволяют определить характер структурной подвижности. Свободный от гостя MIL-101 демонстрирует иное динамическое поведение по сравнению с тем, которое обычно наблюдается для МОКП с терефталатными линкерами [188,189]. Так, форма линии показывает наличие двух режимов вращения фенилена, сопоставимых по популяциям, p_{fast} и p_{slow} , с быстро и медленно вращающимися фениленами (Рисунок 66). В обоих вращающихся видах дейтроны характеризуются сходными параметрами тензора связи с $Q_0 = 165 \pm 5$ кГц и $\eta = 0$. Подвижность в каждом случае (образцы без гостей и загруженные образцы) представлена 180-градусными прыжками по двум положениям (π -флипами), обусловленным единственной стабильной ориентацией линкера (см. Рисунок 66).

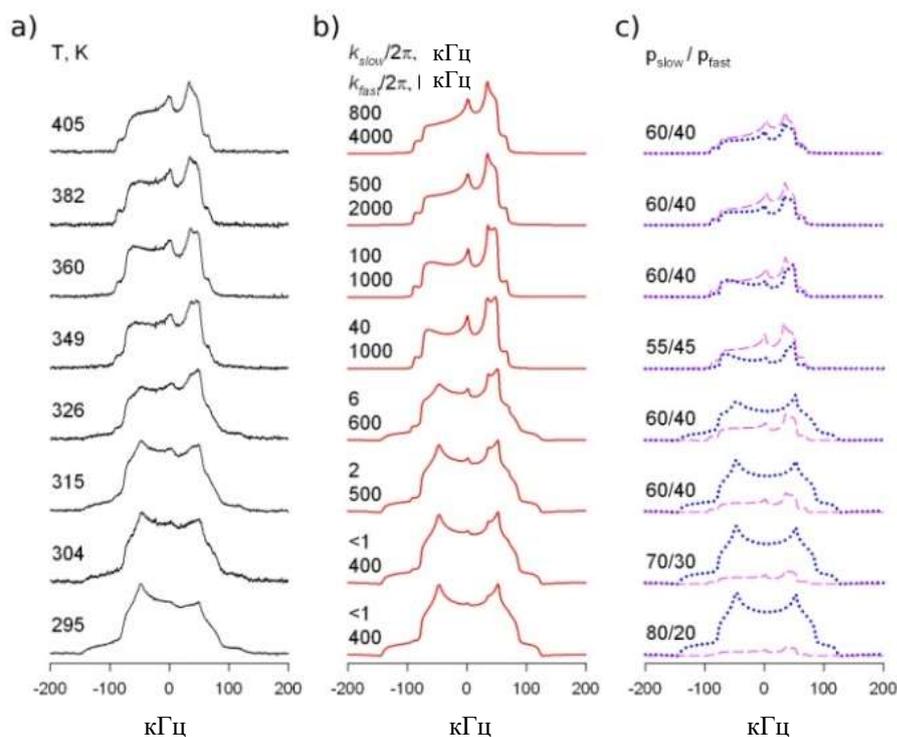


Рисунок 65 – Эволюция формы линии ^2H ЯМР спектров в зависимости от температуры для MIL-101(Cr), не содержащего гостей. Экспериментальный (a) и смоделированный (b) спектры; (c) деконволюция экспериментального спектра с помощью двух линий, соответствующих медленному (пунктирная линия) и быстрому (пунктирная линия) режимам движения

Являясь нежелательным помехой для изучения динамики, парамагнитное взаимодействие позволило получить стабильную ориентацию плоскости фениленового кольца относительно плоскости, состоящей из четырех атомов кислорода, связанных с тримерами Cr_3O (см. Рисунок 66). Из этого следует, что как для фракций с быстрым, так и для фракций с медленным переворачиванием угол ориентации между плоскостью четырех атомов кислорода и плоскостью фениленового кольца составляет $\varphi \approx 45^\circ$ (см. Рисунок 67). Адсорбция гостя не влияет на эту ориентацию.

Существование двух режимов вращательного движения терефталатного линкера, предположительно, обусловлено особенностью соединения терефталата с Cr_3O -тримером, основным строительным блоком MIL-101 [218]. Основной строительной единицей 3D-каркаса MIL-101 является супертетраэдр (ST), образованный четырьмя Cr_3O тримерами. Каждый тример связан с другими шестью перемычками в виде линкера. В синтезированном материале Cr_3O тример состоит из трех ионов хрома, каждый в октаэдрическом окружении с четырьмя атомами кислорода бидентатных дикарбоксилатов, одним атомом $\mu_3\text{O}$, который связывает три октаэдрических положения и одно положение, занимаемое либо концевой координированной группой воды, либо группой фтора [218] (см. Рисунок 66).

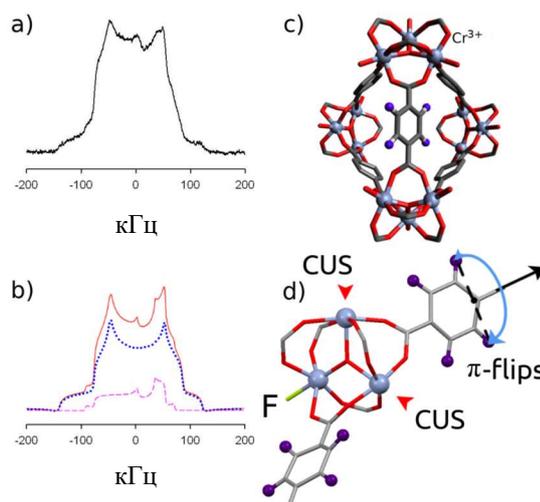


Рисунок 66 – Экспериментальный (а) и смоделированный (б) спектр ^2H ЯМР для MIL-101(Cr) без гостей при 315 К; (б) Спектр состоит из двух линий, соответствующих линкерам с различной подвижностью; (в) супертетраэдр (ST) является основной структурной единицей из 3D-каркаса MIL-101, состоящего из четырех Cr_3O -карбоксилатных тримеров, соединенных бидентатными линкерами с фениленовыми кольцами, демонстрирующими π -флипы; (д) линкеры не эквивалентно связаны с Cr_3O -тримером, располагаясь либо между двумя октаэдрами Cr с CUS, либо между октаэдром Cr с CUS и октаэдром с фтором, непосредственно координированным с атомом хрома

В общей сложности каждый Cr_3O^- тример связан с шестью терефталатными фрагментами, двумя скоординированными молекулами воды и одной группой фтора (Рисунок 66). При активации материала молекулы воды удаляются, образуя два координационно ненасыщенных металлических участка (CUS), основных активных центра адсорбции и катализа в этом МОКП. Из-за такой неоднородной координации бидентатные терефталатные линкеры занимают неравнозначные положения вокруг тримера: два из них расположены между двумя Cr октаэдрами с CUS, в то время как четыре линкера расположены между октаэдром Cr с CUS и октаэдром с фтором, непосредственно координированным с атомом хрома. CUS и F могут вызывать различные искажения геометрии октаэдров Cr, тем самым создавая специфический эффект на электронное состояние и геометрию связи соответствующего бидентаткарбоксилата, непосредственно связанного с вращающимися фениленовыми кольцами. Именно эта разница в связывании и ответственна за два типа линкера с разной скоростью вращения.

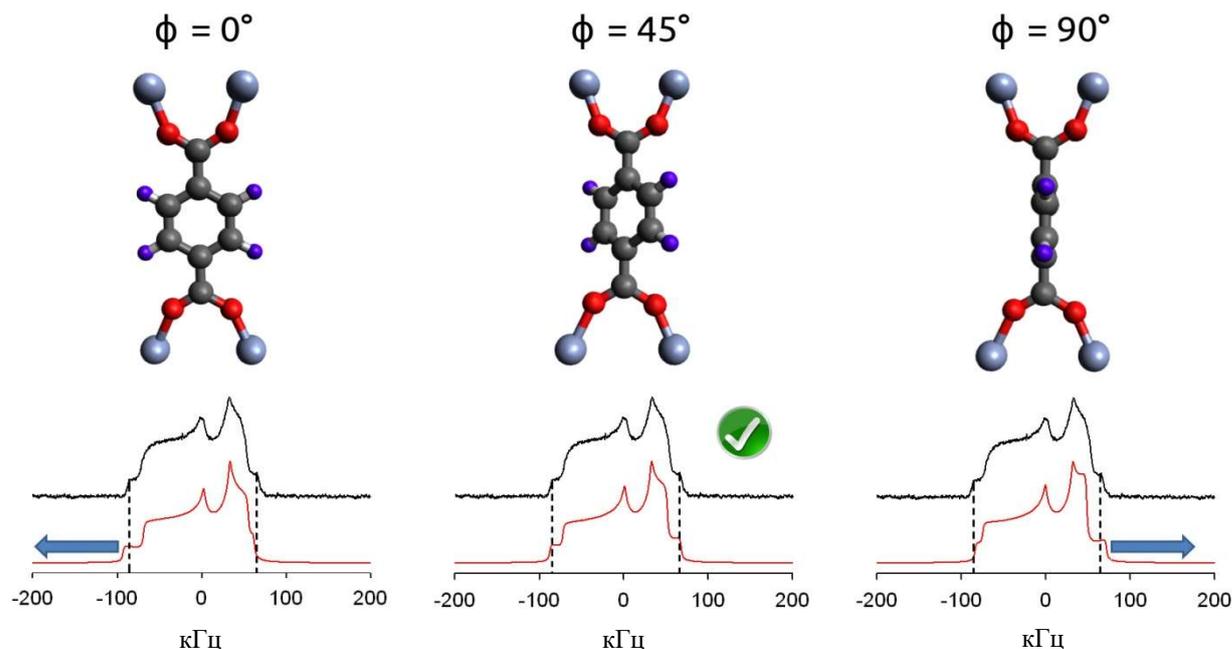


Рисунок 67 – Анализ парамагнитного возмущения формы линии ^2H ЯМР спектров подвижных фениленов в MIL-101 позволил показать, что ароматическое кольцо в стабильных положениях повернуто на 45° относительно плоскости, образованной четырьмя участками связывания металлов. (экспериментальная – черная линия, моделирование – красная линия)

Температурная зависимость скоростей вращения (k_{fast} , k_{slow}) для обеих фракций описывается, обычным для активационного движения, законом Аррениуса и характеризуется резко отличающимися кинетическими параметрами (Таблица 10). Например, при 315 К скорость вращения при быстром движении в 200 раз выше, чем при замедленном. Вращательный барьер для быстрого движения $E_{\text{fast}}=24$ кДж моль $^{-1}$ является самым низким среди зарегистрированных для вращения фенилена в МОКП с терефталатными линкерами, в то время как $E_{\text{slow}}=73$ кДж моль $^{-1}$ для медленного движения является наоборот, одним из самых высоких значений для вращения линкера, когда-либо зарегистрированных в МОКП в активированном состоянии. Самый высокий барьер, о котором когда-либо сообщалось до сих пор, составляет 47 кДж моль $^{-1}$ в MOF $^{-5}$ [189].

Таблица 10 – Кинетические параметры: энергии активации и предэкспоненциальные коэффициенты для медленных и быстрых π -флипов фениленовых колец в свободном от гостевых молекул и загруженном гостевыми молекулами MIL-101(Cr)

MIL-101(Cr) ▼	E_{slow} , кДж моль ⁻¹	k_{slow}^0 , с ⁻¹ [a]	E_{fast} , кДж моль ⁻¹	k_{fast}^0 , с ⁻¹ [a]
Без гостей	73 ± 4	4×10 ¹³	24 ± 3	4×10 ⁹
+ вода	43 ± 2	2×10 ¹¹	27 ± 3	4×10 ⁹
+ ацетонитрил	43± 2	2×10 ¹¹	24± 2	4×10 ⁹
+ трет-бутанол	23 ± 2	3×10 ⁷	13 ± 1	1×10 ⁸
+ пиридин	23 ± 3	6×10 ⁷	10 ± 1	4×10 ⁷
+ H ₂ O+трет- бутанол	44± 2	1 × 10 ¹²	22± 2	2 × 10 ⁹
+ H ₂ O+циклогексанон	43 ± 3	3 × 10 ¹¹	27± 3	5 × 10 ⁹
[a] ошибка определения предэкспоненциальных факторов порядка 20%				

Анализ кинетических параметров показывает, что молекула воды, координируемая с CUS [219], вызывает существенное изменение параметров вращения, несмотря на то, что не должна создавать никаких дополнительных стерических ограничений для вращения фениленов из-за ее относительно небольшого размера. При этом более медленная фракция вращающихся фениленов сильно реагирует на координацию молекул воды. В то время как кинетические параметры для быстрых переворотов остаются почти неизменными, у медленной фракции значительно снижается барьер активации вращения ($E_{slow} = 43$ кДж моль⁻¹), а скорость переворота увеличивается. Например, при 315 К фенилены вращаются примерно в 8 раз быстрее по сравнению с материалом без гостевых молекул. Это первый пример ускорения вращения линкеров в МОКП, вызванного адсорбцией гостя. Значительное уменьшение торсионных барьеров и увеличение скорости вращения свидетельствуют о том, что координация воды с CUS действительно приводит к модификации электронного состояния тримерного октаэдрического

кластера Cr_3O . Следовательно, можно сделать вывод, что координация молекулы-донора с CUS фактически изменяет вращательный потенциал линкера, заметно снижая активационный барьер для вращения.

В случае адсорбции трет-бутанола на MIL-101(Cr), координация гостевой молекулы воздействуют как на быстрый, так и на медленный режимы, демонстрируя заметное уменьшение барьеров вращения в 2 и 3 раза, $E_{\text{fast}} = 13$ кДж моль⁻¹ и $E_{\text{slow}} = 23$ кДж моль⁻¹, соответственно (Таблица 10).

Для молекул-гостей с атомами-донорами электронов азота, координированными с CUS, таких как ацетонитрил или пиридин, влияние координации на барьер вращения и скорость также заметно, как и для молекул-доноров с координацией кислорода с CUS. Аналогично трет-бутанолу, скорость увеличивается, а энергетический барьер уменьшается для обоих режимов вращения (Таблица 10). При этом при совместной адсорбции воды и трет-бутанола или воды и циклогексанона, изменение кинетических параметров не происходит.

Таким образом, характер изменений позволяет сопоставить кинетические параметры вращения линкеров (скорость и барьер π -флипов BDC линкеров) и типом гостевой молекулы. В частности можно сказать, что трет-бутанол и циклогексанон не способны эффективно вытеснять воду с Льюисовских центров, что нужно учитывать при использовании данного МОКП в качестве каталитической системы.

3.4.2 Выводы

Методом ²H ЯМР спектроскопии показано, что адсорбция гостевых молекул способных к селективному связыванию с данными центрами способна радикально влиять на динамику ФФ линкеров, снижая активационный барьер вращения. При этом, характер изменений позволяет сопоставить кинетические параметры вращения линкеров (скорость и барьер π -флипов терефталатных линкеров) и типом гостевой молекулы. На основании этих данных, показано, что в случае предварительной адсорбции воды на эти центры, молекулы трет-бутанола или циклогексанона не способны эффективно вытеснять воду с в этих центров.

3.5 Подвижность линкеров в МОКП канального типа

Одними из наиболее характерных МОКП с ярко выраженной динамикой линкеров являются каркасы канального типа MIL-47 (V^{4+}) и MIL-53 ($\text{Me} = \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) [151,220,221]. MIL-47 характеризуется жестким каркасом состоящим из одномерных цепей V^{4+}O_6 октаэдров, связанных между собой BDC линкерами, представляющие собой производные терефталевой кислоты и образующие одномерные ромбовидные каналы с характерным размером ~ 10 Å (Рисунок 47с). Семейство MIL-53 отличается “дышащим” каркасом и наличием дополнительной -ОН группы на мостиковом (Me-O-Me) кислороде. Характерное отличие МОКП данного типа

связано с тем, что образующие каналы фенильные фрагменты линкеров упакованы более плотно, чем МОКП с трехмерной структурой пор вроде MOF-5 или ZnMOF.

Данная часть работы посвящена исследованию вращательной динамики дейтерированного терефталатного линкера в МОКП MIL-47(V), MIL-53(Al/Cr), как в свободной от гостей форме, так и в присутствии гостевых молекул, изомеров ксилола. Представленные ниже результаты были описаны в работах [10,159,188].

3.5.1 Подвижность линкеров в МОКП канального типа по данным ^2H ЯМР

Используя методы твердотельной ЯМР спектроскопии на ядрах дейтерия (^2H ЯМР) [159,188,222], удалось показать, что фениленовые фрагменты (ФФ) терефталатных линкеров MIL-47 и MIL-53 в обоих случаях подвижны, их движение представляет собой прыжки плоскости фениленового кольца по двум положениям на 180° относительно оси симметрии C_2 (π -флипы). В обоих случаях скорость процесса (см. Таблица 11) описывается Аррениусовской зависимостью с константами скорости k_{47} ($E = 45$ кДж моль $^{-1}$, $k_{470} = 1.4 \times 10^{10}$ Гц) и k_{53}^{Cr} ($E = 41$ кДж моль $^{-1}$, $k_{530} = 2.0 \times 10^{10}$ Гц) для MIL-53(Cr^{3+}) и k_{53}^{Al} ($E = 37$ кДж моль $^{-1}$, $k_{530} = 0.6 \times 10^{10}$ Гц) для MIL-53(Al^{3+}) (Рисунок 68a). Данные результаты были получены для движения линкеров в отсутствие адсорбированных гостевых молекул, при этом MIL-53 с дышащей структурой каркаса находился в полностью раскрытой форме, геометрически идентичной структуре MIL-47, что гарантирует схожесть стерических барьеров для вращения. Таким образом установлено, что для гибкого MIL-53 барьер для вращения меньше, а скорость вращения больше, чем для жесткого MIL-47, что, по-видимому, определяется изменением электронной структуры неорганического центра при переходе от 4-х валентного катиона V^{4+} к 3-х валентному Cr^{3+} с внедрением OH группы в металлокластер. При этом для MIL-53 изменение катиона Cr^{3+} на Al^{3+} слабо влияет на кинетические параметры вращения. На примере MIL-53 (Al) изучено влияние адсорбированных (гостевых) молекул (ксилола) на подвижность фениленового фрагмента (ФФ) линкера, как функцию параметра относительного заполнения пор, α [156,159]. Для $\alpha=0.5$ изомеры ксилола индуцируют структурный фазовый переход частично сужая поры (сжатая фаза iX). Незначительное сужение канала упорядочивает упаковку гостевых молекул выстраивая их вдоль оси канала [223], что отражается в резком увеличении активационного барьера вращения линкеров $k_{53}^{\text{Al}}_{\alpha 0.5}$ ($E = 55$ кДж моль $^{-1}$, $k_{530} = 2.2 \times 10^{11}$ Гц) (Рисунок 68b). При нагреве образца свыше 453 К, параметры вращения скачкообразно меняются и становятся близки к параметрам вращения для пустого каркаса $k_{53}^{\text{Al}}_{\alpha 0.5}$ ($E = 39$ кДж моль $^{-1}$, $k_{530}/2\pi = 0.74 \times 10^{10}$ Гц), что коррелирует с фазовым изменением структуры – переходом к фазе с полностью раскрытыми каналами [223].

Таблица 11 – Энергии активации и предэкспоненциальные коэффициенты для вращения фениленовой группы путем π -флипов вокруг $C_{\text{Phenyl}} - C_{\text{COO}^-}$ -связи в терефталатном линкере для различных МОКП

соединение	E_a , кДж моль ⁻¹	k_0 , с ⁻¹	ссылка
MOF-5 (Zn) Без гостей	47 ± 8	0.2×10 ¹² *	[189]
UiO-66 (Zr) Без гостей	30 ± 2	(0.5±0.8)×10 ¹²	[164]
MIL-47 (V) Без гостей	45 ± 1	(1.4±0.3)×10 ¹⁰ *	[188]
MIL-53 (Cr) Без гостей	41 ± 1	(2.0±0.3)×10 ¹⁰ *	[188]
MIL-53 (Al) Без гостей	37±1	(0.6±0.2)×10 ¹⁰	[159]
MIL-53 (Al) 1.5 мол/эл.яч. о-ксилола LP фаза	39±1	(0.74±0.25)×10 ¹⁰	[159]
MIL-53 (Al) 1.5 мол/эл.яч. о-ксилола NP фаза	55±1	(2.3±0.3)×10 ¹¹	[159]
MIL-53 (Al) 3.5 мол/эл.яч. о-ксилола	52±3	(2.0±1.0)×10 ¹⁰	[159]
MIL-53 (Al) 3.5 мол/эл.яч. p-ксилола	51±3	(2.0±1.0)×10 ¹⁰	[159]

Стоит отметить, что температурная зависимость скорости вращения линкеров не только отражает этот переход, но и позволят показать наличия температурного гистерезиса данного процесса при циклировании температуры снизу вверх и сверху вниз. При полной загрузке ($\alpha=1$)

плотность упаковки такова, что ксилолы (*орто* и *пара* изомеры) стабилизируют полностью раскрытую фазу при всех температурах. В рабочем диапазоне ^2H ЯМР спектроскопии, при $T > 423$, динамика линкеров описывается Аррениусовским законом и меняется идентичным образом для обоих изомеров: $k_{53}^{\text{Al}}_{\alpha 1}$ ($E = 52$ кДж моль $^{-1}$, $k_{530}/2\pi = 2.0 \times 10^{10}$ Гц) для *орто* и $k_{53}^{\text{Al}}_{\alpha 1}$ ($E = 51$ кДж моль $^{-1}$, $k_{530}/2\pi = 2.0 \times 10^{10}$ Гц) для *пара*-ксилола соответственно [159]. Это доказывает, что при данных температурах плотность упаковки изомеров одинакова. Однако, измерения подвижности линкеров методом стимулированного эха, при температуре ниже точки кипения ксилолов (то есть при температуре, где наблюдается селективность разделения) наглядно показывает (Рисунок 68с) [10], что динамика линкеров существенным образом зависит от типа адсорбированного изомера и отражает таким образом механизм селективного разделения изомеров ксилола

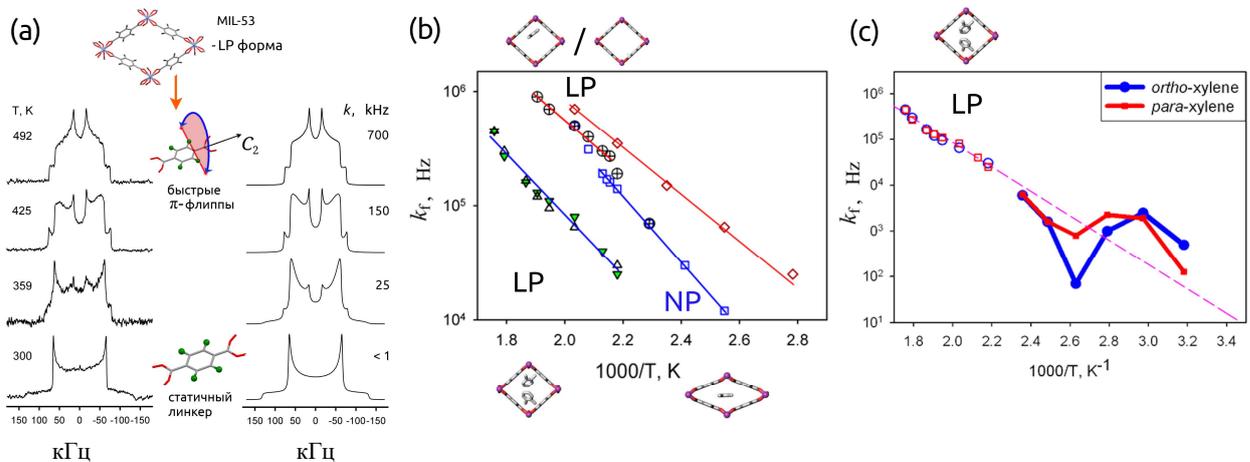


Рисунок 68 – (а) Подвижность ФФ ВDC линкеров в МОКП MIL-53 (Al) наглядно отражается в изменении формы линии ^2H ЯМР спектра. (б) Температурная зависимость константы скорости вращения линкеров в MIL-53 k_r для пустого каркаса в полностью раскрытой LP форме (\diamond), для частично заполненного ксилолами каркаса ($\alpha=0.5$) в сжатой NP форме (\square) и LP форме (\oplus), полностью заполненного каркаса ($\alpha=1$) пара- (Δ) и орто- (∇) ксилолами. (с) Зависимость константы скорости вращения ФФ ВDC линкера при $T < 393$ К ведет себя не монотонно и демонстрирует более сильное взаимодействия ортоксилола с линкерами

3.5.1 Выводы

Методом ^2H ЯМР спектроскопии было проведено исследование динамики вращения фениленовых колец терефталатных линкеров в серии МОКП канального типа MIL-47(V) и MIL-53 (Cr/Al). Подвижные фрагменты испытывают только один вид движений – вращение относительно оси симметрии C_2 плоскости фенильного кольца путем прыжков по двум положениям на 180-градусов. Исследование влияния различных факторов на подвижность фенилена выявило, что электронная структура катиона металла оказывает относительно слабое

влияние на параметры движения: скорости движения и энергии активации незначительно изменяются только при переходе от жесткого MIL-47 на основе катиона ванадия в гибком каркасу MIL-53 на основе катиона алюминия или хрома. Основные параметры движения контролируются в основном геометрией каркаса, а также присутствием молекул-гостей. В силу большей плотности упаковки линкеров в МОКП канального типа, предэкспоненциальный множитель для π -флипов почти на 2 порядка ниже по сравнению каркасами с трехмерной системой пор.

Для каркасов с гибкой структурой MIL-53 динамика очень чувствительна к кристаллическому состоянию (LP-открытое или NP-закрытое состояния) и загрузке ксилола и зависит от плотности упаковки молекул-гостей. Скорость ниже, а вращательный барьер выше для состояния NP по сравнению с теми же параметрами в состоянии LP. При загрузке 3,5 мол./эл.яч. п-/о-ксилола MIL-53 (Al) существует только в жидком состоянии в исследуемом диапазоне температур. Скорость медленнее, а барьер выше, чем эти параметры в материале, не содержащем гостей. При загрузке 1,5 мол./эл.яч. ксилол не оказывает сильного влияния на параметры вращения фениленовых групп для состояния LP, скорость лишь немного медленнее, чем для материала, не содержащего гостей, в то время как энергия активации аналогична (состоянию LP) материала, не содержащего гостей. Для NP-состояния с загрузкой 1,5 мол./эл.яч. энергия активации аналогична энергии активации для (LP-состояния) MIL-53 с более высокой загрузкой ксилола, но за счет предэкспоненциального множителя фениленовые кольца вращаются быстрее по сравнению с их вращениями в состоянии LP при более высокой нагрузке. Полученные данные дают возможность контролировать динамику терефталатфениленов в MIL-53 путем загрузки молекул-гостей и контролировать гибкость каркаса этого MOF путем анализа динамики фрагментов каркаса.

3.6 Направленный контроль за подвижностью линкеров путем модификации органического линкера на примере МОКП семейства NOTT/MFM

Другим интересным примером управления подвижностью линкеров в МОКП является направленное изменение в структуры самого линкера. Этот подход реализован для семейства МОКП NOTT/MFM-1xx на основе катиона меди Cu^{2+} и гексакарбоксилатных или октокарбоксилатных линкеров. В случае гексакарбоксилатных линкеров, линкеры состоят из изменяющейся центральной части ((N), C_6H_3) и (1,3,5-триазин-2,4,6-(NH)₃) (Рисунок 69а-с), к которой присоединены карбоксилатные лиганды ($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2$). В такой конфигурации фениленовые кольца $-\text{C}_6\text{H}_4-$ связаны с двух сторон одинарной связью (C-C или C-N) с углом близким к 180° и способны к вращению (Рисунок 69). В случае октокарбоксилатных линкеров, линкеры состоят из тетра-координированной изменяемой центральной части ((c=c) и (2,3,5,6-тетрафенилен)) (Рисунок 70). Координация подвижного фенильного фрагмента аналогична.

Изменение строения линкера меняет как электронную часть вращательного потенциала, так и стерическую, за счет изменения плотности упаковки подвижных фрагментов линкера.

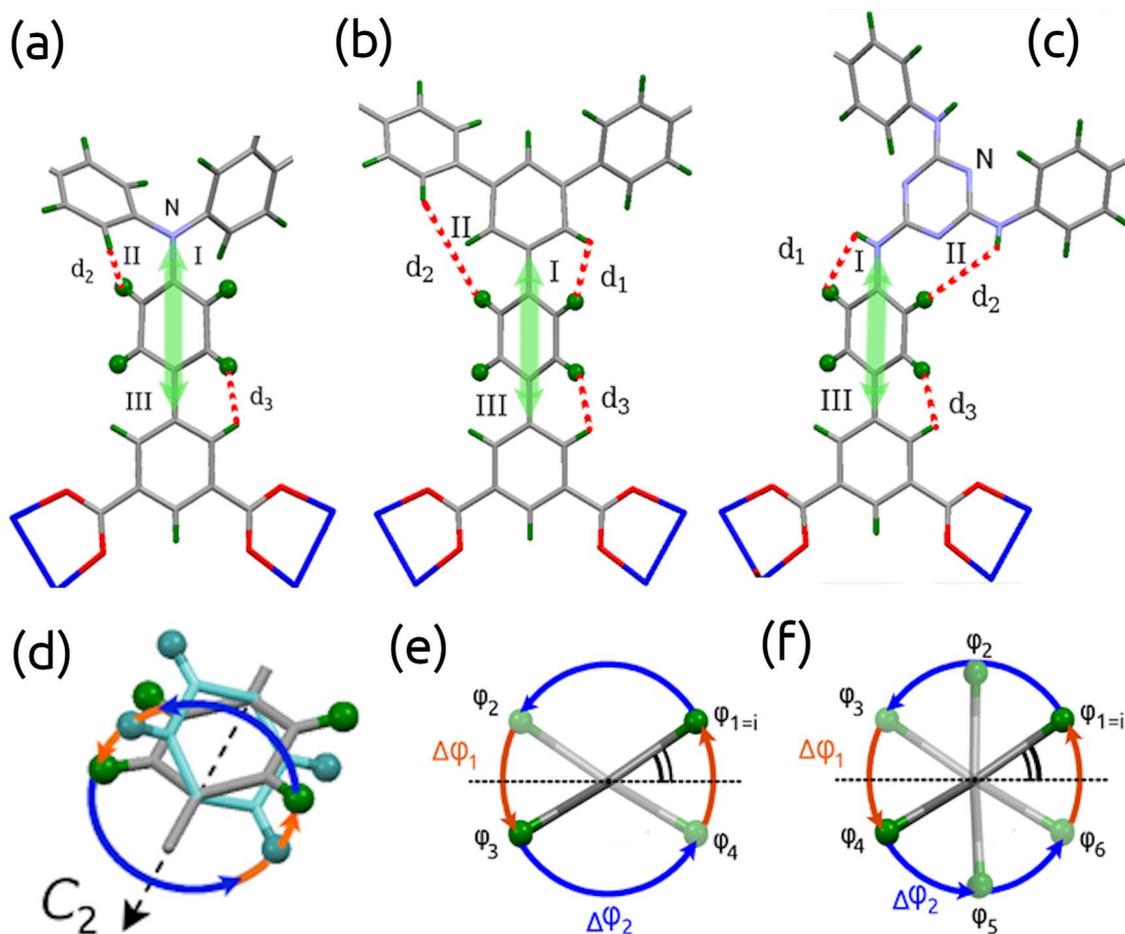


Рисунок 69 – Структура гексакарбоксилатных линкеров для МОКП MFM-115 (a), MFM-112 (b) и MFM-160 (c). Для данных МОКП подвижным фрагментом выступает $-C_6H_4-$ фрагмент карбоксилатного лиганда (d). Механизм вращения обмена по 4-м (e) и 6-и (f) положениям

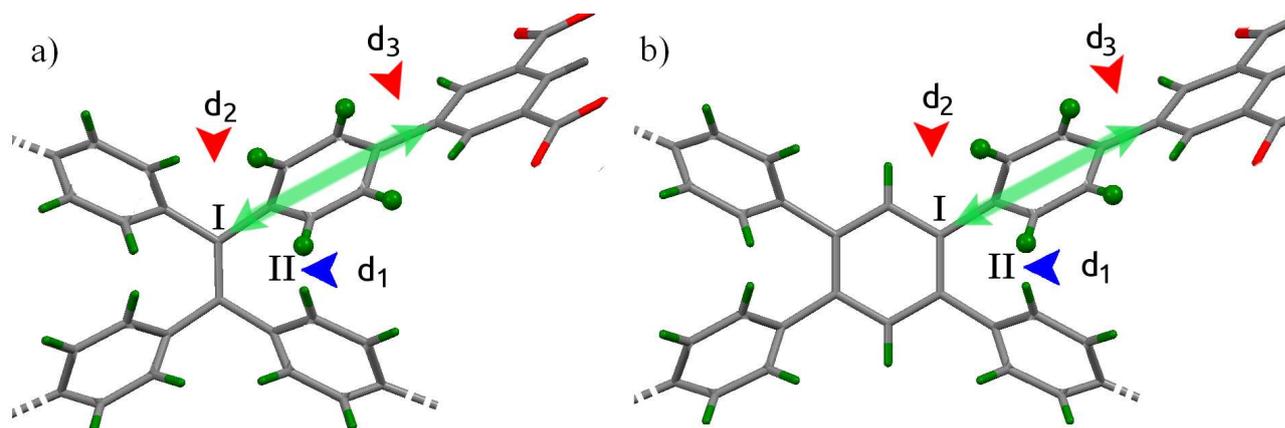


Рисунок 70 – Структура октокарбоксилатных линкеров и Схема взаимодействий, которые могут влиять на вращательную подвижность фенильных фрагментов в MFM-180 (a) и MFM-181 (b). d_1 это кратчайшее расстояние доступное для Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между атомами водорода входящими в соседние фенильные фрагменты. Это расстояние практически не изменяется при переходе от одного материала к другому, а значит и кинетические параметры движения тоже должны быть схожими

Данная часть работы посвящена исследованию вращательной динамики селективно дейтерированного фенильного фрагмента линкеров в МОКП NOTT/MFM-112,115,160 и NOTT/MFM-180,181, в свободной от гостей форме. Представленные ниже результаты были описаны в работах [155,167,169].

3.6.1 Характеристика структурной подвижности в МОКП NOTT/MFM-180,181 методом ^2H ЯМР

При помощи метода ^2H ЯМР на ядрах дейтерия была изучена подвижность МОКП NOTT/MFM-180/181. На Рисунке 71 показаны экспериментальные данные вместе с результатами численных расчетов формы линии дейтериевых спектров.

Экспериментальные результаты, приведенные на Рисунке 71 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.

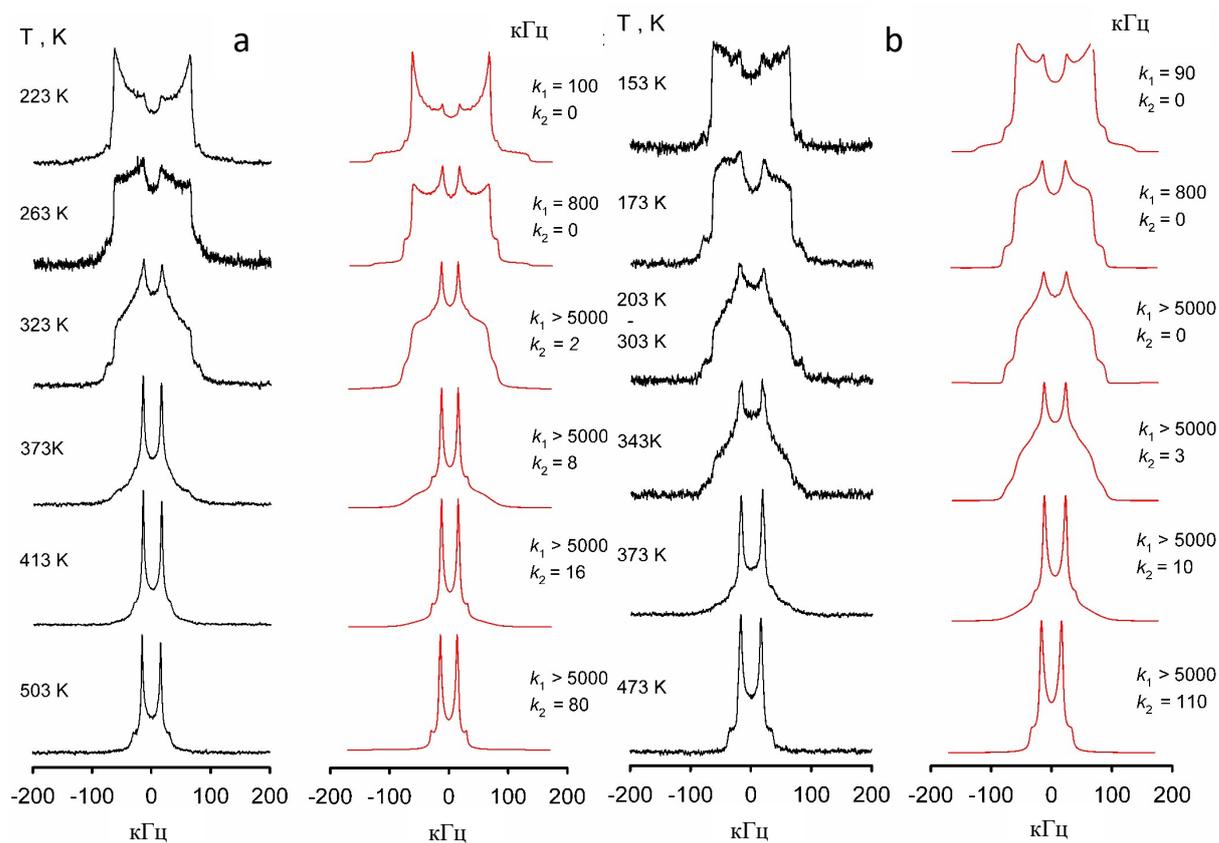


Рисунок 71 – Температурная зависимость формы линии ^2H NMR спектров активированных МОКП NOTT/MFM-180 (a) и 181 (b): экспериментальные результаты (черная линия) и численный расчет (красная линия)

Качественно, механизм схож для обоих лигандов. Наблюдается 3 режима: от низких температур (<143 K) 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 МОКП уже наблюдалось [157], сложный механизм молекулярных вращений в МОК, описанный выше ранее не наблюдался. Схематично механизм движения описан на Рисунках 72 и 73.

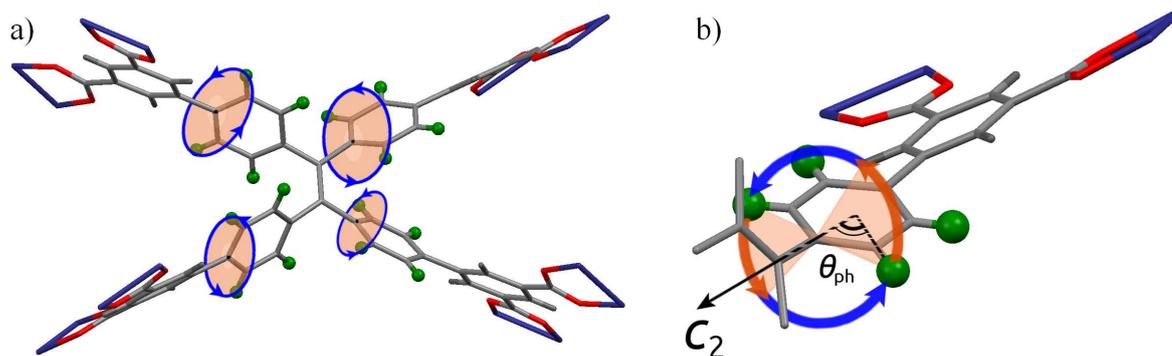


Рисунок 72 – (a) К изучаемых МОК в каждом линкере существуют 4 подвижных фенильных фрагмента; (b) Дейтерированные фрагменты вовлечены в аксиальное вращение относительно оси симметрии 2-го порядка, однако механизм вращения реализуется через 2 стадии: быстрый обмен по двум положениям в ограниченном секторе и более медленном обмене между этими секторами

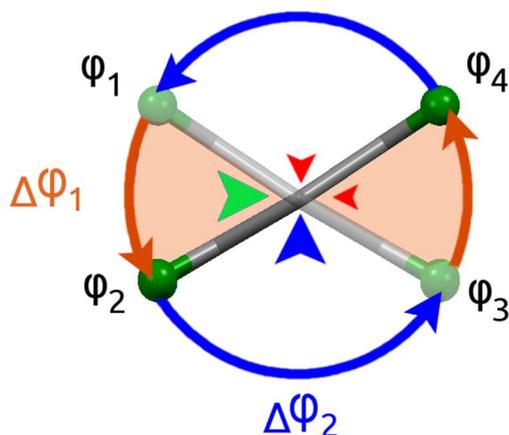


Рисунок 73 – Схематичная модель механизма вращения фенильных фрагментов в МОКП NOTT/MFM-180/181. Вращения реализуется посредством обмена по 4-м стабильным положениям с двумя независимыми константами скоростей k_1 ($\Delta\varphi_1$) и k_2 ($\Delta\varphi_2$). Красные стрелки указывают на вращательные барьеры, более низкие по отношению к барьерам отмеченным зеленой и синей стрелками

Данная модель подвижности позволяет полностью воспроизвести наблюдаемые ^2H ЯМР спектры, а значит корректно отражает динамические процессы, происходящие в МОКП. Важно отметить, что сравнение между двумя материалами позволяет однозначно соотнести физическую природу двух основных наблюдаемых барьеров 1 и 2 (отмечено зеленым и синим на Рисунке 70).

Поскольку Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия для обоих материалов не должны существенно отличаться, то только силы электронной природы (отмеченные зеленой стрелкой на Рисунке 70 и 75) 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 (Рисунок 74) обоих движений позволяет сделать однозначный вывод, что процесс регулируемый k_1 ($\Delta\phi_1$) определяется именно силами электронной природы, в то время как процесс k_2 ($\Delta\phi_2$) определяется стерическими барьерами обусловленные силами Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия между соседними фенильными фрагментами. При этом для k_1 параметры в NOTT/MFM-180 ($E_1 = 26$ кДж моль $^{-1}$; $k_{10} = 1.6 \times 10^{11}$ Гц), для NOTT/MFM-181 ($E_1 = 20$ кДж моль $^{-1}$; $k_{10} = 9 \times 10^{11}$ Гц). Для k_2 в NOTT/MFM-180 ($E_2 = 28$ кДж моль $^{-1}$; $k_{20} = 3 \times 10^7$ Гц), а для NOTT/MFM-181 ($E_2 = 34$ кДж моль $^{-1}$; $k_{20} = 4.6 \times 10^8$ Гц).

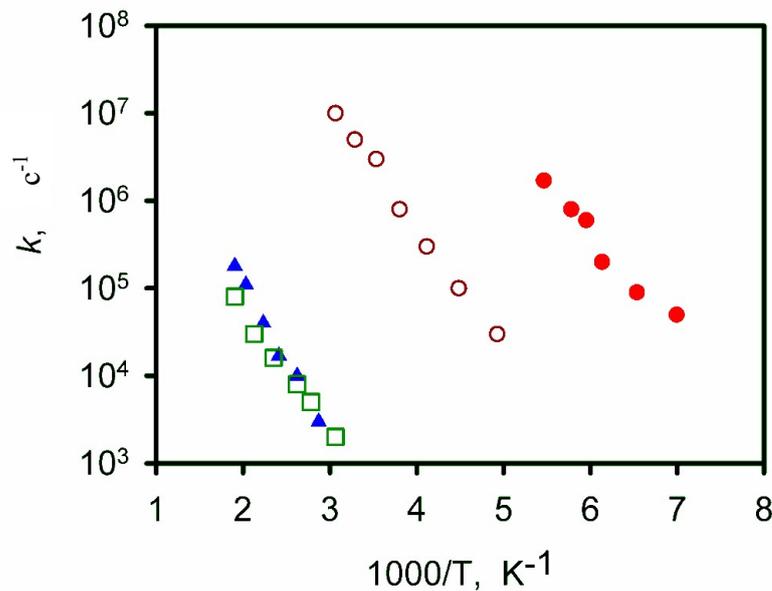


Рисунок 74 – Аррениусовский график констант скоростей вращения k : (○) k_1 и (□) k_2 для NOTT/MFM-180; (●) k_1 и (▲) k_2 для NOTT/MFM-181

3.6.2 Характеристика структурной подвижности в МОКП NOTT/MFM-112, 115,160 методом ^2H ЯМР

Как и в случае октокарбоксилатных линкеров, в данных МОКП фениленовые фрагменты испытывают более сложное вращение, которое описывается прыжковым обменом по 4-м или по 6-и положениям (Рисунок 69e,f). При этом скорость и механизм вращения регулируется строением центрального фрагмента. Так, для материалов на основе гексакарбоксилатов, MFM-112/115 реализуется механизм вращения фениленового кольца относительно оси симметрии C_2 посредством обмена по 4-м положениям, причем обмен описывается одной константой скорости прыжков k_{mfm} [155]. Показано, что при переходе от более плотной упаковки для MFM-115 к менее плотной упаковке для MFM-112, барьер вращения падает с 40 кДж моль $^{-1}$ до 8 кДж моль $^{-1}$

соответственно, а скорость вращения увеличивается в 10^4 раз при $T = 303$ К. Данное изменение связано с уменьшением стерических ограничений для вращения фениленового кольца. Однако для гексакарбоксилатного МОКП MFM-160, в котором центром линкера выступает триазиновый фрагмент, барьер вращения уменьшается до 2 кДж моль $^{-1}$ [169]. По-видимому, это изменение отражает в первую очередь изменение электронного строения линкера, поскольку стерические ограничения меняются незначительно относительно MFM-112.

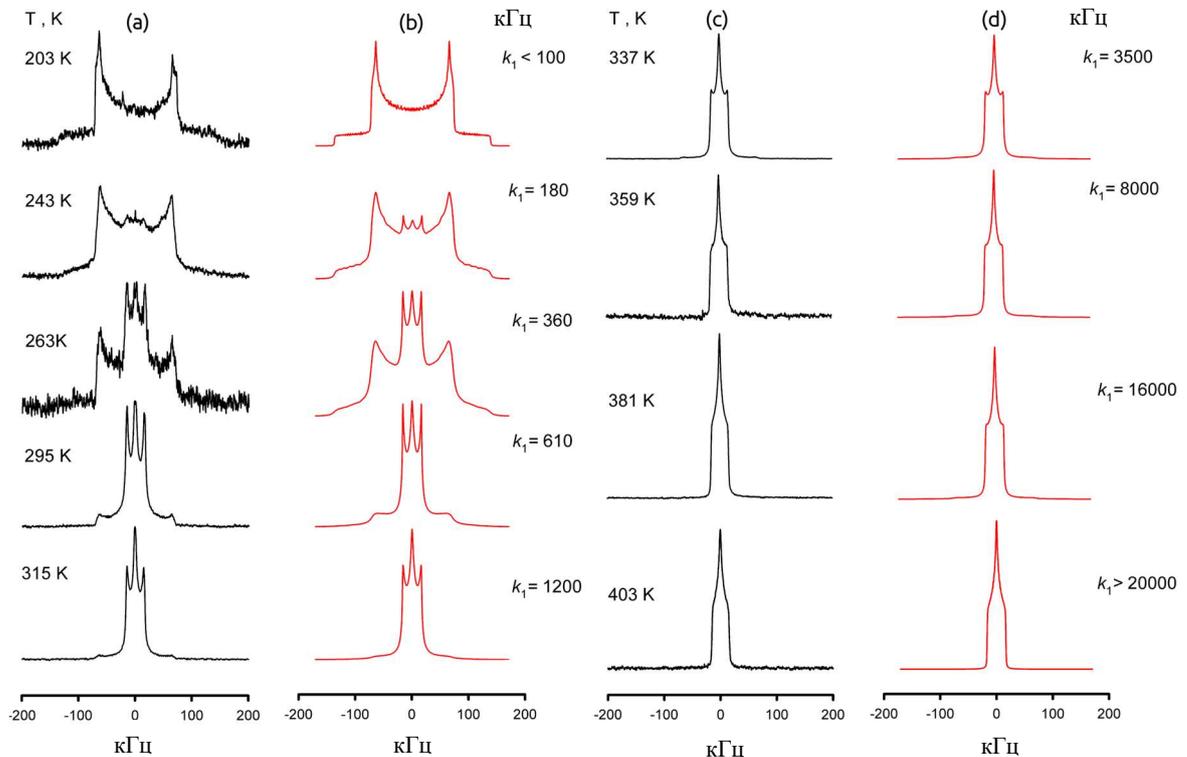


Рисунок 75 – Температурная зависимость формы линий ^2H ЯМР спектров для дейтерированных фенильных фрагментов в: MFM-115a-d $_{12}$ без гостей – (а, с) экспериментальный и (b, d) моделирование

Интересно отметить, что для MFM-115 (Рисунок 76) на самом деле наблюдается два принципиально разных кинетических механизма вращения: как видно из графика Аррениуса (Рисунок 76а), температурная зависимость постоянной скорости обмена k характеризуется двумя областями: ниже 283 К движение характеризуется барьером $E = 14$ кДж моль $^{-1}$ и предэкспоненциальным коэффициентом $k_0 = 2 \times 10^8$ с $^{-1}$; выше 283 К движение характеризуется барьером $E = 40$ кДж моль $^{-1}$ и $k_0 = 5 \times 10^{12}$ с $^{-1}$. Механизм вращения задается вращением с 4-точечным прыжковым обменом. Положения для каждой из 4х ориентаций задаются следующими осевыми углами: $\varphi_1 = 42^\circ$, $\varphi_2 = 138^\circ$, $\varphi_3 = 222^\circ$, $\varphi_4 = 318^\circ$.

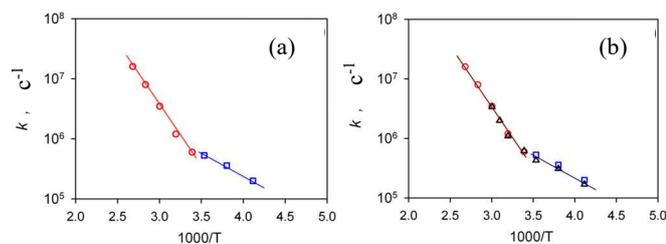


Рисунок 76 – (а) Графики Аррениуса константы скорости вращения k_1 (\square) для MFM-115a-d12, не содержащего гостей, и (b) k_1 (Δ) для каркаса MFM-115a-d12, загруженного CH_4 при давлении 10 бар и 298 К

Такие резкие изменения как активационного барьера, так и предэкспоненциального коэффициента указывают на то, что существуют два возможных вращательных стохастических механизма, которые конкурируют, причем форма линии ^2H ЯМР отражает более быстрое движение. В MFM-115 три вращающиеся фенильные группы связаны с одним N-центром, и, следовательно, ожидается, что их пространственное взаимодействие будет заметно сильнее, чем в MFM-112. Таким образом, ожидается, что индивидуальное вращение каждого фенильного кольца будет характеризоваться высокой энергией активации и нормальным предэкспоненциальным коэффициентом $\sim 10^{12} \text{ c}^{-1}$. Однако, поскольку три фенильные группы создают молекулярный “шестеренчатый” механизм, можно ожидать потенциального коррелированного вращения. В таком случае можно было бы ожидать, что общий барьер активации будет намного ниже по сравнению с отдельными вращениями. Однако вероятность того, что такое совместное движение произойдет (т.е. количество попыток), будет также значительно ниже. Следовательно, низкоэнергетический режим характеризуется гораздо более низким предэкспоненциальным коэффициентом, составляющим $\sim 10^8 \text{ c}^{-1}$. Это первый пример прямого наблюдения того, как механизм молекулярные вращения в МОКП переключаются с корреляционного на индивидуальный.

3.6.3 Выводы

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

Как в случае гекса, так и октокарбоксилатных линкеров, контроль за вращением подвижного фениленового фрагмента осуществляется по двум направлениям: за счет изменения стерических взаимодействий (дисперсионных сил) и изменения электронной структуры линкера. Изменение дисперсионных взаимодействий происходит в первую очередь за счет изменения плотности упаковки линкеров, а значит и их потенциального прямого контакта. Для неплотных упаковок,

изменение электронного строения линкера является определяющим влиянием на характер вращательного потенциала.

Заключение

В главе 3 диссертации были обсуждены подходы ^2H ЯМР спектроскопии твердого тела для изучения структурной подвижности металл-органических каркасов. Было показано как структурная подвижность зависит от типа органического линкера, его строения, плотности упаковки в каркасе, строения химической связи с неорганическим центром, а также от наличия гостевых молекул. Был проведен ряд экспериментальных исследований для выделения возможных механизмов влияния гибкости и как частного случая, структурной подвижности каркаса на молекулярную подвижность гостевых молекул. Был установлен характер структурной подвижности в каркасе ZIF-8 (Zn) на основе метилимидазолиевого линкера, с топологией пор полость-окно-полость. Показано наличие двух основных динамических мод (сверхбыстрые низкоамплитудные либрации и медленные высокоамплитудные повороты линкера) и их влияние на эффективную апертуру окна. Показано, что в случае уплотнения упаковки аморфизацией каркаса, динамика линкера изменяется. Показано, что для гостевых молекул бензола окно полости является адсорбционным центром и наличие гостевых молекул напрямую влияет на структурную динамику. Приводится механизм молекулярной подвижности, также кинетические параметры движений. Было показано, что влияние типа катиона в металлическом центре слабо влияет на структурную динамику карбоксилатного линкера на примере каркаса $\text{Me}[\text{dabco}][\text{BDC}]$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}$) с трехмерной канальной системой пор. Было показано, как типа катиона в металлическом центре, а также концентрации гостевых молекул влияет на структурную подвижность каркаса канального типа (структура пор состоит из одномерных каналов) на примере каркасов семейства MIL-47/53. Показано, что в подобных каркасах зависимость от типа металлического центра более выраженная, а также что гостевые молекулы индуцируют структурный фазовый переход (сжатие каналов), что изменяет структурную подвижность. Обсуждается структурная подвижность карбоксилатного линкера в каркасе UiO-66 (Zr) с трехмерной системой пор типа полость-окно-полость. Показано влияние наличия дефектов в каркасе на подвижность, а также наличия структурной воды в неорганическом центре каркаса. Показано, что в данном каркасе окно не является точечным адсорбционным центром для бензола, что приводит к линейной зависимости активационного барьера для вращения линкера от концентрации адсорбата, что отличается от ситуации для каркасов с другой топологией. Была показана возможность контроля над структурной подвижностью путем внесения направленных модификаций электронной структуры линкера, а также неорганического центра, на примере каркасов серии MFM (Cu) и MIL-101 (Cr).

Обобщая, данная глава диссертации представляет собой детальное экспериментальное исследование методами ^2H ЯМР спектроскопии структурной подвижности в пористых МОКП и установления взаимосвязей между динамикой и строением каркаса, его фазового состояния, а также наличия гостевых молекул.

Глава 4. Гостевая подвижность в микропористых металл-органических каркасах

Представленные в предыдущей главе результаты показывают, что металл-органические каркасы, действительно представляют собой уникальный тип пористых сред, структура которых активно адаптируется под влиянием адсорбированных гостевых молекул. Тем не менее, основным практическим вопросом, все же остается установление взаимосвязи между строением каркаса и молекулярной подвижностью самих гостевых молекул. В данной главе будут рассматриваться отдельные аспекты этой сложной задачи, а именно: (1) используя в качестве молекулы зонда дейтеробензол C_6D_6 , будет проведен сравнительный анализ гостевой подвижности в МОКП с различной топологией пор [48,49,182,224,225]. (2) На примере МОКП ZIF-8, как предельном случае топологии пор полость-окно-полость, будет проведен сравнительный анализ молекулярной подвижности для различного соотношения между характерным размером гостевой молекулы и размером окна [192,197,225-227]. (3) На примере дышащего каркаса MIL-53 с поверхностными гидроксильными (-ОН) группами, будет обсуждаться влияние функциональных групп способных к образованию водородных связей в гостевых молекулах на их динамику [228,229]. (4) На примере МОКП MIL-100 (Al) с координационно не насыщенными металлическими центрами (CUS, сильными Льюисовскими кислотными центрами) будет обсуждаться влияние сильных адсорбционных центров на адсорбцию и молекулярную подвижность гостевых молекул [230]. (5) Будет обсуждаться влияние структурной гибкости в каркасах канального типа, MIL-53, на молекулярную подвижность и механизм селективности разделения изомеров ксилола [231,232].

4.1 Подвижность молекулы-зонда C_6D_6 в МОКП с различной топологией пор

Бензол является простейшим ароматическим соединением и его подвижность в различных средах имеет практическую ценность и фундаментальный интерес сама по себе. При этом бензол, молекула с относительно простой геометрией (плоский правильный шестиугольник) в которой каждый из 6 атомов водорода эквивалентен, как с химической точки зрения, так и с точки зрения молекулярной подвижности. Кроме этого, при нормальных условиях бензол является жидкостью и, как правило, достаточно сильно сорбируется в пористые среды чтобы загрузка пор не менялась существенно при увеличении температуры. Таким образом дейтеробензол является практически идеальной молекулой-зондом для сравнительного анализа влияния геометрии пор на гостевую подвижность. Рассматриваемые каркасы представлены на Рисунке 77.

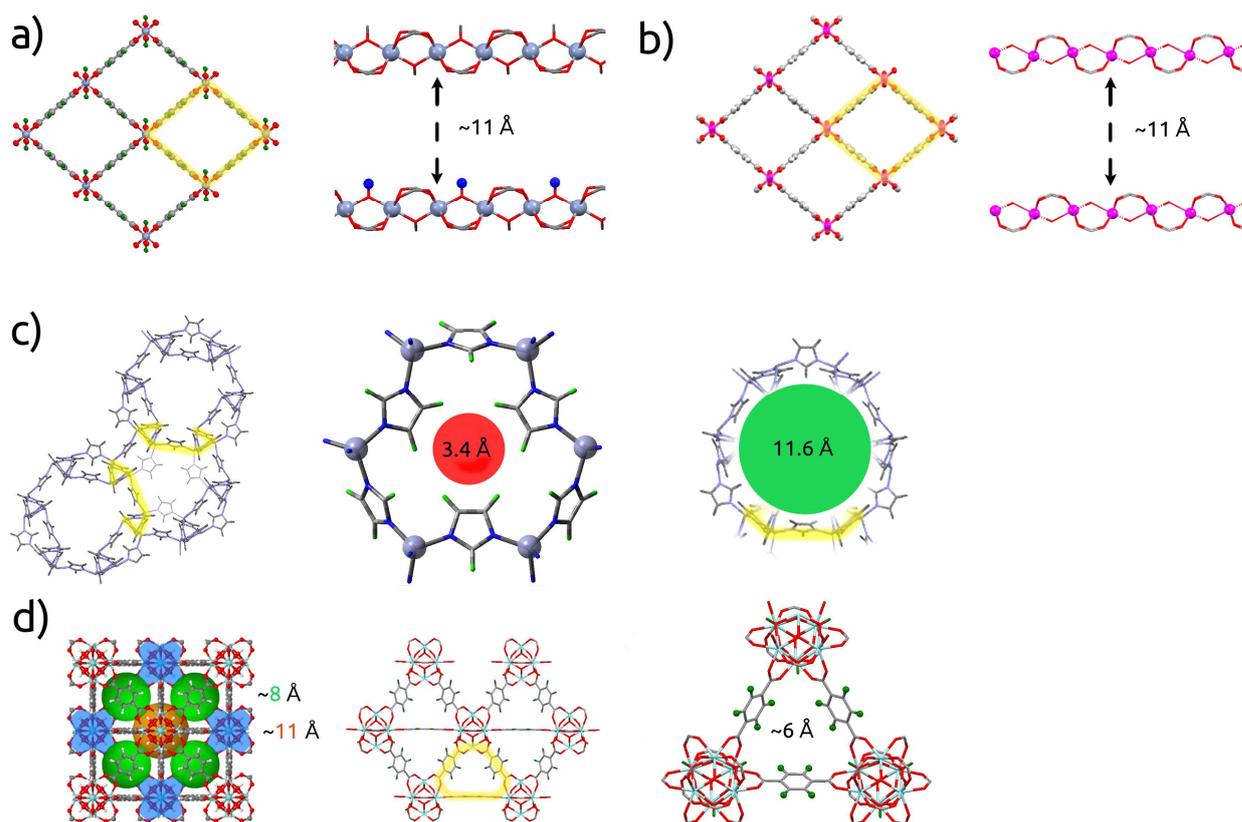


Рисунок 77 – Схематичное представление основных рассматриваемых геометрий каркасов: а) MIL-53 (Cr/Al) – 1D каналный каркас с характерной апертурой ромбовидного канала (по диагонали) порядка 1.1 нм. MIL-53 – каркас с гибкой структурой способный, обратимо, частично сжимать апертуру канала по одной из диагоналей. На внутренней стороне канала, на неорганических центрах регулярно расположены основные -ОН группы. б) MIL-47 (V) – 1D каналный каркас с характерной апертурой ромбовидного канала (по диагонали) порядка 1.1 нм. Аналог MIL-53 без -ОН групп и с жестким каркасом. в) ZIF-8 (Zn), наиболее характерный пример каркаса с трехмерной системой пор с топологией полость-окно-полость. Предельный случай доступной пористости, т.к. статичный размер окна крайне мал – порядке 0.34 нм. г) UiO-66 (Zr) каркас с трехмерной системой пор с топологией полость-окно-полость. В отличие от ZIF-8 размер окна заметно больше, порядка 0.6 нм, но есть два типа пор – октаэдрические с размером ~ 1.1 нм и тетраэдрические с размером ~ 0.8 нм

Ниже представлен анализ молекулярной подвижности дейтеробензола в каждом из выбранных каркасов. Результаты данной работы представлены в публикациях [48,49,182,224,225].

4.1.1 Подвижность C_6D_6 в МОКП канального типа MIL-47 и MIL-53 (Cr)

Поскольку выбранные МОК канального типа с относительно гладким внутренним потенциалом стенок, то можно предположить, что один из основных видов движения это трансляционная одномерная диффузия вдоль канала. Однако, такое движение, если не скоррелировано с вращательной переориентацией, не будет давать существенного вклада в результаты ^2H ЯМР, поскольку угловое смещение относительно лабораторной системы будет крайне мало. Поэтому для данного случая, необходимо дополнительно использовать методы прямой наблюдения трансляционных смещений, а именно – квазиупругое рассеяние нейтронов (КУРН), а также методы молекулярной динамики (МД).

4.1.2 Данные КУРН для C_6H_6 в MIL-47

Экспериментальные спектры QENS, полученные после вычитания вклада пустой структуры, показаны на Рисунке 78. Измеренные интенсивности представлены в терминах динамического структурного фактора $S(Q, \omega)$, где $\hbar Q$ и $\hbar\omega$ - передача импульса и энергии соответственно.

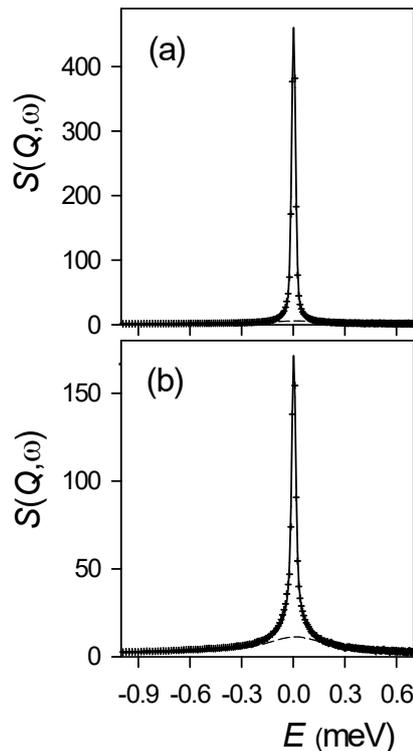


Рисунок 78 – Сравнение экспериментальных и расчетных спектров КУРН, полученных для бензола в MIL-47(V) при 370 K, для двух значений Q : (a) $0,21 \text{ \AA}^{-1}$, (b) $0,44 \text{ \AA}^{-1}$. Крестики соответствуют экспериментальным точкам, а сплошные линии - рассчитанным спектрам, пунктирные линии указывают вклад от вращения

Измеренные интенсивности пропорциональны функции рассеяния, которая является результатом свертки поступательного и вращательного движений. Что касается вращения, то одноосное вращение вокруг оси бензола C_6 , состоящее из аксиальных прыжков на $2\pi/6$, объясняет

широкую компоненту спектра КУРН на Рисунке 78. Для этой модели [233] радиус вращения сходится к $2,5 \text{ \AA}$ при различных температурах, что близко к ожидаемому радиусу вращения бензола. Изотропная вращательная модель при этом не дает должного согласия с экспериментом. Вращение C_6 является самым быстрым движением, оно происходит в масштабе времени пикосекунд, и его энергия активации составляет $2,9 \text{ кДж/моль}$.

Другое молекулярное движение, наблюдаемое КУРН, — это перемещение вдоль каналов. Сопоставление спектров КУРН показало, что одномерная диффузия лучше соответствует экспериментальным данным, чем трехмерная диффузия, при любых температурах. Обнаружение того, что спектры КУРН могут быть подобраны с помощью обычной одномерной диффузии, указывает на то, что молекулы бензола способны проходить друг через друга в каналах MFL-47(V), т.е. диффузия с ограничениями не наблюдается [234,235]. Характер уширения спектра КУРН, соответствует трансляционной диффузии с прыжковым механизмом смещения вдоль оси канала. КУРН спектры хорошо описываются если предположить модель прыжковой диффузии с гауссовым распределением длин скачков.

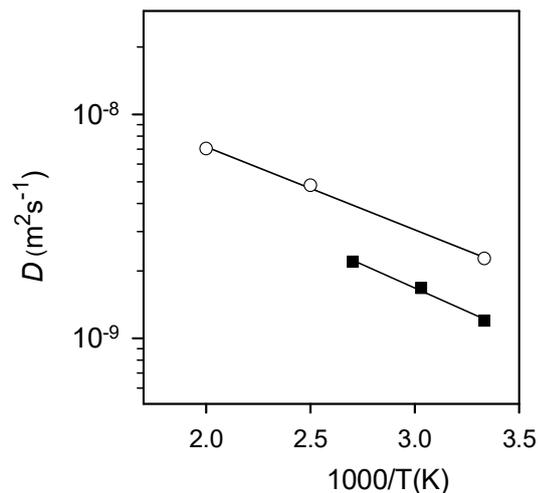


Рисунок 79 – Коэффициенты самодиффузии (D_s) бензола в MFL-47(V) в зависимости от температуры: КУРН (полные символы) и МД (пустые символы)

Коэффициенты самодиффузии, которые представлены на Рисунке 79, представляют собой усредненные по ориентации значения ($D_s = D_{1d}/3$). Энергия активации, в рамках закона Аррениуса, составляет 8 кДж/моль . Следует подчеркнуть, что КУРН исследует диффузию на молекулярном уровне (Рисунок 80), т.е. на нескольких элементарных ячеек (до 3-х нм).

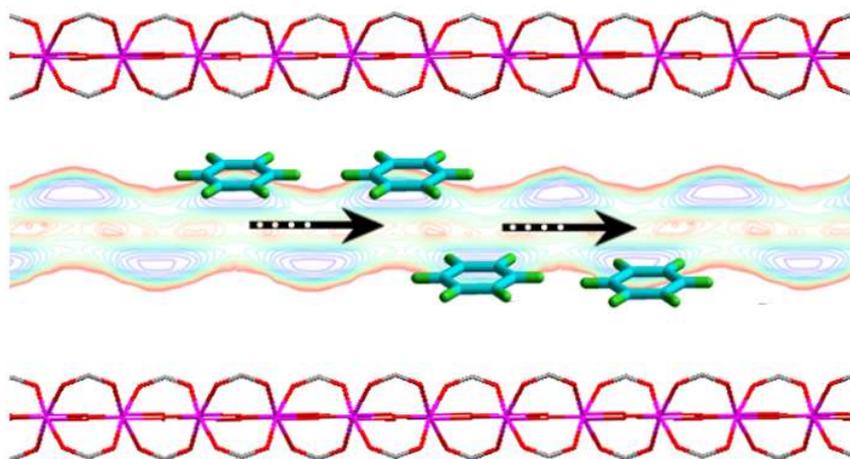


Рисунок 80 – Бензол внутри MIL-47(V) перемещается вдоль оси каналов короткими прыжками между потенциальными карманами – минимумами потенциала свободной энергии

4.1.3 Данные МД для C_6H_6 в MIL-47

Чтобы получить дополнительное микроскопическое представление о действующем механизме диффузии, было проведено компьютерное моделирование МД для концентраций бензола и температур, имитирующих условия эксперимента. В результате этих экспериментов были получены изоповерхности свободной энергии на основе вероятностей пространственной плотности, в то время как траектории, по которым движется молекула бензола, были тщательно проанализированы. На изоповерхностях свободной энергии, соответствующих наиболее вероятным пространственным вероятностям (Рисунок 81), видны четыре отчетливые области с более низкой энергией, они обозначены A1, A2, B1 и B2. Видно необычное периодическое распределение зон, образующих спираль внутри канала. На основании этого можно предположить, что бензол будет перемещаться по пути с минимальной энергией, включающему последовательности скачков между этими областями.

Внутри этих зон центры масс бензола расположены на среднем расстоянии $1,8 \text{ \AA}$ от центра канала, и молекулы предпочтительно ориентированы так, чтобы их ось C_6 была перпендикулярна туннелю, с четырьмя возможными ориентациями в плоскости канала, разделенными на 90° . Из изоповерхностей свободной энергии в сочетании с траекториями МД можно выделить три основных скачка, каждый из которых связан с определенным барьером активации:

(i) поступательное движение вдоль канала путем прыжков между участками, расположенными в одинаковых положениях X,Y внутри канала (т.е. $A1 \rightarrow A'1 \rightarrow A1$), при этом молекула скользит так, чтобы ее ось C_2 была параллельна туннелю (скачок 1 на Рисунке 81d). Это смещение требует преодоления энергетического барьера в 6-7 кДж/моль.

(ii) обмен прыжками между двумя позициями в одной и той же плоскости Z , т.е. прыжки $A1 \rightarrow A2$ или $B1 \rightarrow B2$, как показано стрелкой 2 на Рисунке 81d. Энергетический барьер для этого движения составляет 5-6 кДж/моль.

(iii) поперечный переход между участками $A1 \rightarrow B1$ или $A2 \rightarrow B2$ (переход 3 на Рисунке 81d). Это последнее движение характеризуется более высоким энергетическим барьером в 12 кДж/моль и включает в себя как изменение положения в плоскости канала, так и вдоль оси каналов.

Эти траектории МД были в дальнейшем использованы для расчета коэффициента самодиффузии бензола. Смоделированные значения D_s представлены на рисунке 79, активационный барьер составляет 7,1 кДж/моль. Расчеты были выполнены в предположении полностью жесткого каркаса, что объясняет небольшое отклонение, наблюдаемое в эксперименте. Поступательная самодиффузия вдоль осей C_2 или C_6 , извлеченная из автокорреляционных функций скорости, показывает, что молекула бензола скользит в основном вдоль одной из своих осей C_2 . Это указывает на то, что в масштабе длины в несколько нм. диффузия в основном регулируется скачками первого типа, т.е. $A1 \rightarrow A'1 \rightarrow A1$, при этом молекула бензола движется вдоль оси канала. Кроме того, моделирование МД свидетельствует о быстрой динамике вращения вокруг оси C_6 с энергией активации 2,7 кДж/моль. Это показывает, что описание МД поступательного и вращательного движений бензола C_6 очень хорошо согласуется с измерениями КУРН.

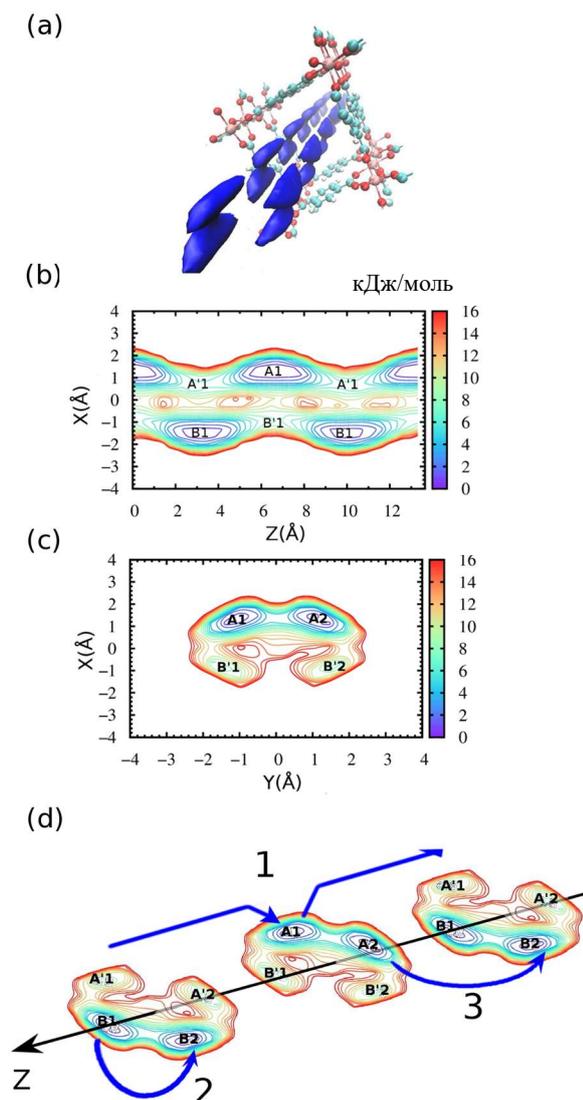


Рисунок 81 – (а) Исоповерхность свободной энергии при 5 кДж/моль, показывающая области низкой энергии для бензола в MIL-47(V) вдоль двойной винтовой оси. (b) двумерный срез карты свободной энергии вдоль направления канала, расстояние между изолиниями составляет 1 кДж/моль; A1 и B1 - карманы свободной энергии, в то время как A'1 и B'1 - барьеры. (c) двумерный срез карты свободной энергии через плоскость канала (расстояние между изолиниями 1 кДж/моль); A1 и A2 - карманы свободной энергии, в то время как B'1 и B'2 - барьеры. (d) Представление трех основных скачков для бензола в канале MIL-47(V)

Анализ траекторий МД, ответственных за второй и третий основные скачки, свидетельствует о том, что эти движения имеют больше степеней свободы: обычно ось C_2 большинства молекул расположена вдоль оси канала, и это сохраняется во время скачков. Однако существуют два типа событий, при которых ориентация молекулы изменяется: первый и наиболее частый ($\sim 1\%$ всех скачков) сочетает в себе перемещение в плоскости (x,y) с $\pi/2$ -вращением молекулы бензола вокруг своей оси C_2 , параллельной каналу. Второй, менее частый ($\approx 0,1\%$ всех скачков), изменяет

ориентацию молекулы во время скачка таким образом, что в конечном положении молекула стоит своей плоскостью, перпендикулярной оси канала. Скорости, оцененные для событий, связанных с переориентацией молекулярной плоскости относительно оси канала, слишком малы, чтобы быть обнаруженными методом КУНР. Третий основной прыжок сталкивается с такой же ситуацией из-за его более высокого барьера активации.

Чтобы экспериментально подтвердить наличие этих необычных движений, необходим метод, способный отслеживать более медленные вращения, был применен метод спектроскопии ^2H ЯМР.

4.1.4 Данные спектроскопии ^2H ЯМР для C_6D_6 в МП-47

Экспериментальные результаты (Рисунок 82) показывают, что при температуре ниже 163 К форма линий ^2H ЯМР-спектров характеризуется симметричным Пейковским дублетом с квадрупольной константой $Q_1 \approx 93$ кГц; таким образом, при низких температурах бензол участвует исключительно в одноосном вращении вокруг оси симметрии C_6 .

Выше 163 К форма линии начинает заметно изменяться, демонстрируя постепенный рост двух дополнительных сигналов: нового анизотропного с меньшей эффективной константой взаимодействия $Q_2 \approx 47$ кГц и изотропного, расположенного в центре спектра. С изменением температуры оба сигнала растут, демонстрируя довольно своеобразное преобразование формы линии вплоть до точки, когда как исходный, так и узкий анизотропный сигналы полностью исчезают, оставляя только сигнал с изотропной формой линии. Такое поведение указывает на то, что выше 163 К молекулы бензола в МП-47(V) вовлечены по меньшей мере в 2 типа вращений: одно отвечает за узкий анизотропный сигнал, а второе - за изотропный.

Эффективная константа взаимодействия для анизотропного сигнала $Q_2 = Q_1/2$ и его форма указывают [25], что соответствующее движение представляет собой анизотропное вращение бензола вокруг одной из его осей симметрии C_2 .

Движение, ответственное за изотропный сигнал, более сложное: с одной стороны, форма линии предполагает переориентацию молекул с симметрией, достаточно высокой для усреднения квадрупольного взаимодействия, с другой стороны, это, безусловно, не изотропная вращательная диффузия, поскольку последняя демонстрирует совершенно иную картину изменения режима промежуточного обмена [7]. Эволюция формы линии указывает на псевдоизотропную переориентацию скачка, т.е. когда движение представлено дискретными скачками с достаточно высокой симметрией [11,236]. Такие наблюдения дают общую картину молекулярной переориентации. Однако, для понимания спектров ^2H ЯМР необходимы результаты, полученные с помощью молекулярного моделирования.

Анализ формы линий спектра дает довольно четкую картину эффективной геометрии движения [25]. В сочетании с анализом профиля свободной энергии спектроскопические данные предоставляет точную информацию о действующем механизме движения бензола. Действительно, вторая ($A1 \rightarrow A2$) и третья ($A2 \rightarrow B2$) последовательности скачков (Рисунок 81d) показывают, что при движении внутри канала бензол эффективно вращается вокруг своей оси C_2 на $\pi/2$ скачка, создавая, таким образом, винтообразную траекторию. Это движение отражает анизотропную часть эволюции спектров 2H ЯМР.

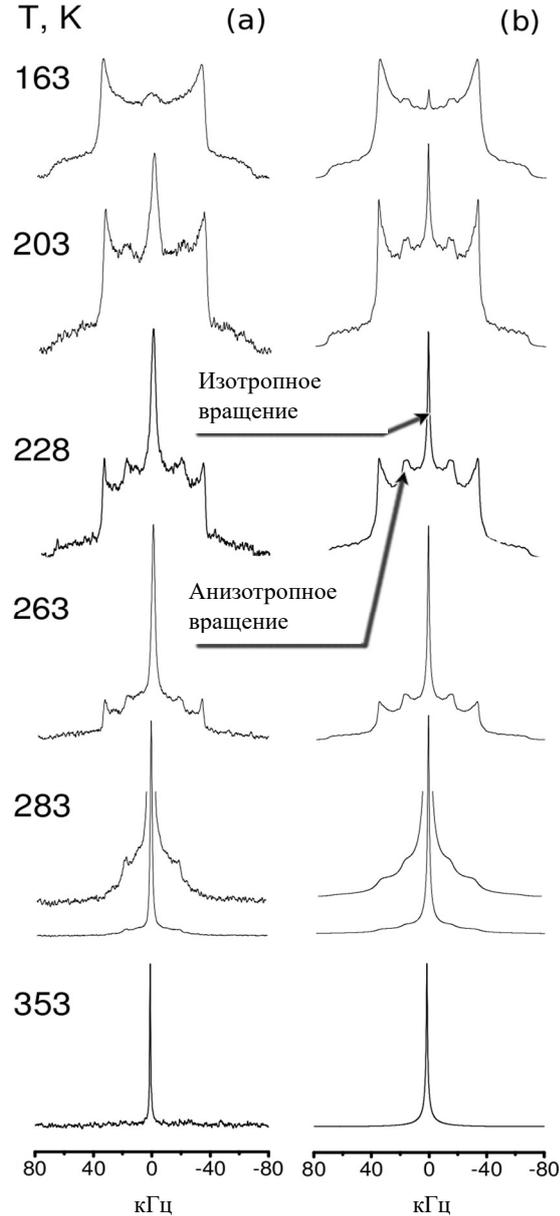


Рисунок 82 – 2H ЯМР результаты: (а) зависимость формы линий экспериментальных спектров от температуры бензола- d_6 , адсорбированного в MIL-47(V); (б) смоделированные спектры

Движение, ответственное за полное усреднение любых анизотропных особенностей формы линии, также соответствует выводам, сделанным на основе траекторий МД: в $\approx 0,1\%$ скачков ориентация молекулярной плоскости становится перпендикулярной оси канала вместо того, чтобы быть ориентированной вдоль оси. Это движение приводит к повороту молекулы относительно оси канала, создавая, таким образом, дополнительную ориентацию бензола внутри канала. Когда скорости скачков достаточно высоки, обмен между всеми возможными ориентациями эффективно обеспечивает (псевдо-)изотропное усреднение формы линии.

Моделирование спектров показывает, что такой механизм переориентации полностью описывает экспериментальные формы линий (Рисунок. 82). Более того, кинетические параметры для каждого процесса прыжкового вращения показывают хорошее соответствие со значениями, предсказанными в результате МД-моделирования: обмен скачками между двумя положениями в одной и той же плоскости Z в сочетании с $\pi/2$ вращением молекулы бензола характеризуется $E_2 = 6$ кДж/моль и $k_{20} = 0,6 \times 10^6$ с $^{-1}$, а движение, которое включает в себя как смещение в плоскости (x,y) , так и сдвиг между плоскостями Z , также связанное с вращением $\pi/2$, характеризуется $E_3 = 13$ кДж/моль и $k_{30} = 5 \times 10^6$ с $^{-1}$ (см. Рисунок 83).

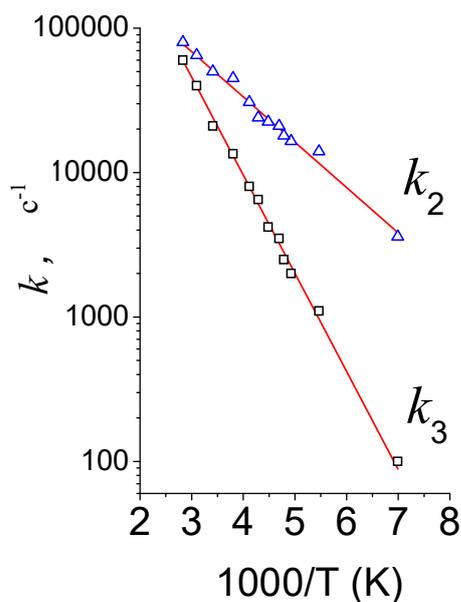


Рисунок 83 – График Аррениуса для вращательных движений бензола, наблюдаемых с помощью ^2H ЯМР: k_2 – постоянная скорости для прыжков между двумя положениями в одной и той же плоскости среза z канала, связанных с $\pi/2$ вращением молекулярной плоскости бензола; k_3 – постоянная скорости для скачков, которые включают оба смещения в (x,y) плоскости и сдвиги между плоскостями z также связаны с вращением $\pi/2$. Символы представляют экспериментальные данные, линейные соответствия даны сплошными линиями

Малые значения предэкспоненциальных коэффициентов указывают на то, что мы отслеживаем редкие скачки, соответствующие смещениям, связанным с переориентацией молекулярной плоскости бензола относительно оси каналов. Это последнее наблюдение полностью согласуется с предсказаниями МД и объясняет, почему эти движения не могут быть измерены с помощью КУРН.

4.1.5 Данные КУРН для C_6H_6 в MIL-53 (Cr)

Адсорбция бензола в MIL-53(Cr^{3+}) приводит к значительным изменениям картины дифракции нейтронов с появлением новых Брэгговских пиков, что происходит одновременно со снижением интенсивности первоначально присутствующих. Это наблюдение согласуется с тем, что для данного каркаса было показано, что адсорбция гостей приводит к изменению структуры - “дыхание каркаса”. Наличие гетерогенного распределения кристаллитов приводит к образованию фазовой смеси, содержащей крупнопористую форму (LP) со структурой, которая не адсорбирует бензол, и более сжатой структурой, когда в ее порах присутствуют молекулы-гости [237-244]. Рентгеноструктурный анализ показал, что при адсорбции бензола, большая часть кристаллов MIL-53 переходит в моноклинную форму с узкими порами (NP) соответствующую сокращению элементарной ячейки на 6 % за счет уменьшения одной из диагоналей ромбовидного сечения канала (Рисунок 84).

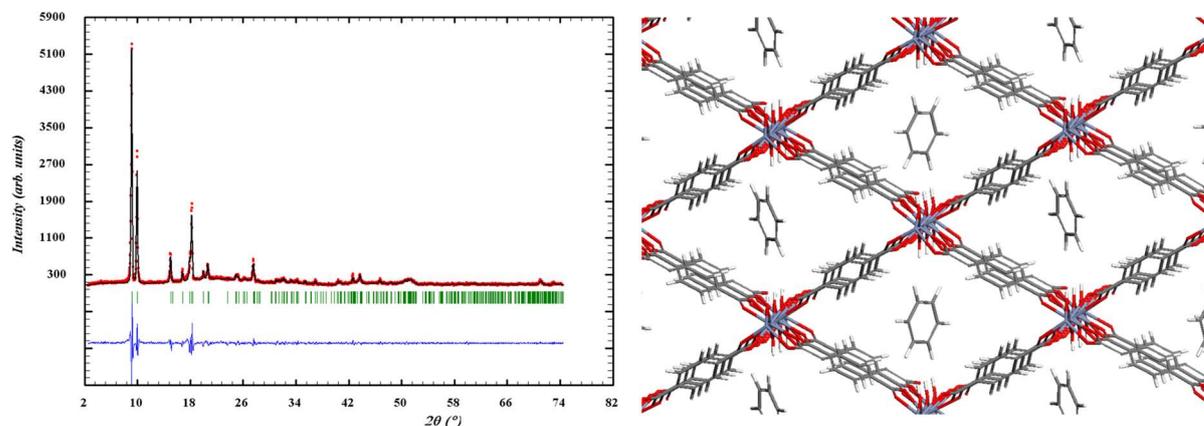


Рисунок 84 – РСА для загруженной бензолом формы MIL-53(Cr^{3+}) NP (слева). На графике представлены экспериментальная (красная) и расчетная дифрактограммы (черная), разностная кривая (синяя) и положение Брэгговских пиков (зеленая) ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). DFT-предсказанная кристаллическая структура для формы NP, насыщенной бензолом (справа)

Диффузия бензола в NP-форме MIL-53(Cr^{3+}) доступна в масштабе времени нейтронного эксперимента в диапазоне температур 300-450 К. Большое влияние температуры на спектральный

профиль видно из Рисунка 85. Малое значение переноса волнового вектора на этом рисунке, $Q = 0,36 \text{ \AA}^{-1}$, гарантирует, что увеличение уширения упругого пика происходит за счет быстрой диффузии на большие расстояния, вклад вращения при этом значении Q невелик [17]. Анализ зависимости формы линии от Q при данной температуре показывает, что при малом Q вклад вращения пренебрежимо мал, этот вклад постепенно увеличивается с увеличением Q , что позволяет однозначно определить параметры трансляционной диффузии.

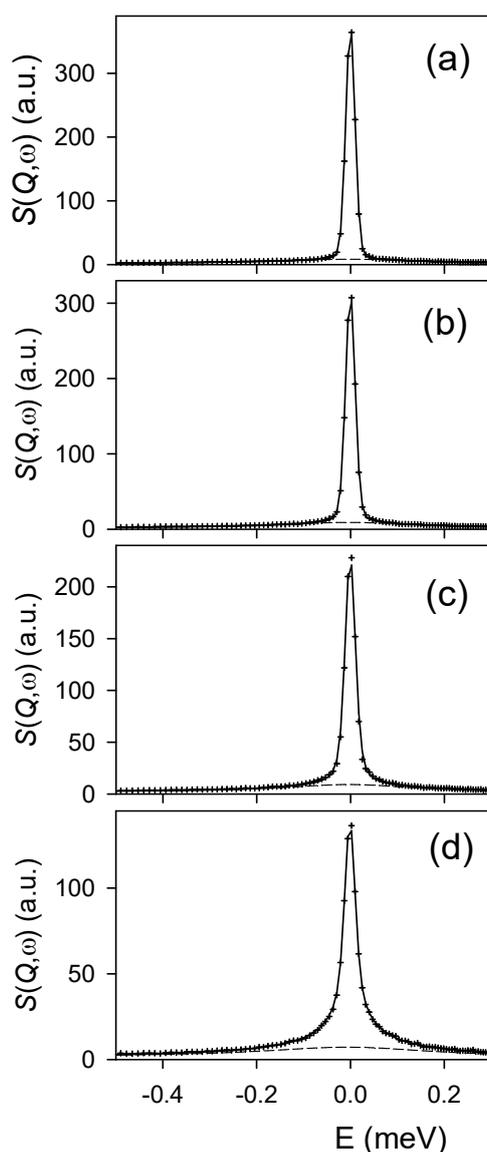


Рисунок 85 – Сравнение экспериментальных (крестики) и подогнанных (сплошные линии) спектров КУРН, полученных для бензола в MIL-53 (Cr^{3+}) при различных температурах: (a) 300 К, (b) 350 К, (c) 400 К, (d) 450 К. Пунктирные линии указывают вклад вращения ($Q = 0,36 \text{ \AA}^{-1}$)

Измеренные интенсивности могут быть интерпретированы путем анализа самодвижений атомов водорода из-за большого некогерентного сечения рассеяния водорода. Спектры были

обработаны с использованием одномерной функции поступательного рассеяния, свернутой с функцией одноосного вращательного рассеяния вокруг оси C_6 , а также с инструментальным разрешением. Форма линии явно соответствует одномерной модели нормальной диффузии [245], в которой молекулы могут проходить мимо друг друга в каналах MIL-53 (Cr^{3+}), диффузия с ограничениями (в один ряд) не наблюдалась. Для одноосного вращения бензола среднее время между последовательными скачками, τ , находится на шкале времени пикосекунд.

Отличное соответствие между экспериментальными и расчетными спектрами КУРН позволяет с хорошей точностью определить уширение, обусловленное трансляционной диффузией. Значения HWHM (полуширина на полувывоте максимума сигнала), полученные при четырех различных температурах, представлены на Рисунке 86 в зависимости от Q^2 .

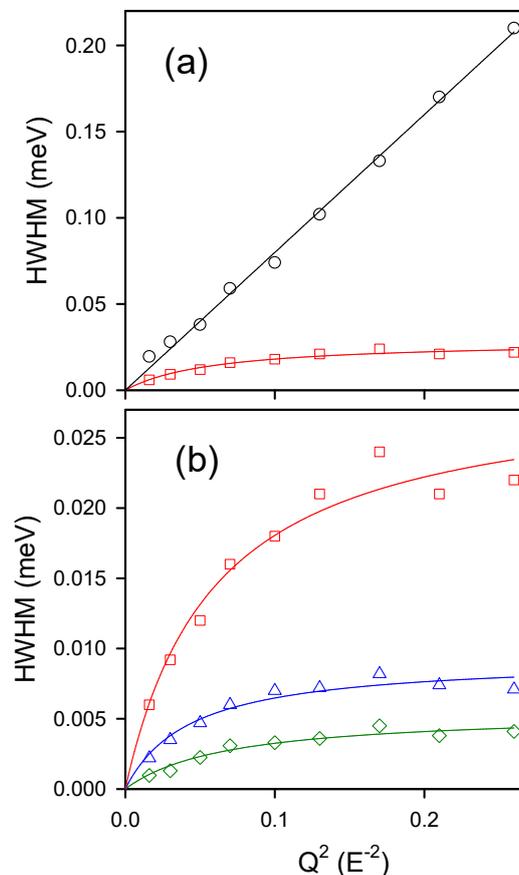


Рисунок 86 – Уширение упругого пика в зависимости от Q^2 вследствие перевода бензола в MIL-53(Cr^{3+}) при различных температурах: (\diamond) 300 К, (\triangle) 350 К, (\square) 400 К, (\circ) 450 К. Для рисунков (a) и (b) используются общая шкала абсцисс и две шкалы ординат. Символы соответствуют индивидуальным соответствиям спектров, а сплошные линии - одновременным соответствиям с моделью прыжковой диффузии

При низких температурах, 300-400 К, экспериментальные точки отклоняются от прямых линий, и тенденция характерна для прыжковой диффузии с распределением длин скачков. При этих температурах модель диффузии с одним скачком Шелендера [246] позволяла одновременно

описать все спектры. Тщательный анализ Рисунка 86b показывает, что последние две точки ($Q_2 = 0,21$ и $0,26 \text{ \AA}^{-2}$) имеют тенденцию опускаться ниже линии, которая могла бы быть зафиксирована моделью Jobic [247]. Однако это не влияет на определение коэффициентов самодиффузии, которые зависят от малого диапазона Q (соответствующего большим расстояниям).

При 450 К НWHM пропорционален Q^2 , как и ожидалось для непрерывной или фиктивной диффузии [17]. Этот режим не был достигнут для бензола в MIL-47 (V^{4+}) из-за более низкой температуры, 370 К [49].

4.1.6 Данные МД для C_6H_6 в MIL-53 (Cr)

Анализ результатов МД позволил нам получить более глубокое представление о действующем механизме микроскопической диффузии. Двумерные карты свободной энергии для бензола были рассчитаны при 300 К в плоскостях, перпендикулярных (XY) и параллельных (YZ) каналу MIL-53 (Cr^{3+}), с использованием метода выборки гистограмм (Рисунок 87). Они показывают, что области с более низкой энергией расположены в центре поры. Траектория с минимальной энергией, нарисованная путем следования нижним энергетическим частям Рисунка 86, показывает, что динамика бензола в основном ориентирована вдоль направления туннеля с последовательностью скачков между областями вблизи групп μ_2 -ОН. Проверка траекторий МД подтвердила этот профиль диффузии, а также отсутствие диффузии с ограничениями, что подтверждает выводы, сделанные на основе анализа спектров КУНР. Такое поведение отличается от механизма диффузии типа спирали, который наблюдается в MIL-47 (V^{4+}). Это связано с сочетанием меньшего размера пор NP-версии MIL-53 (Cr^{3+}) и присутствием групп μ_2 -ОН.

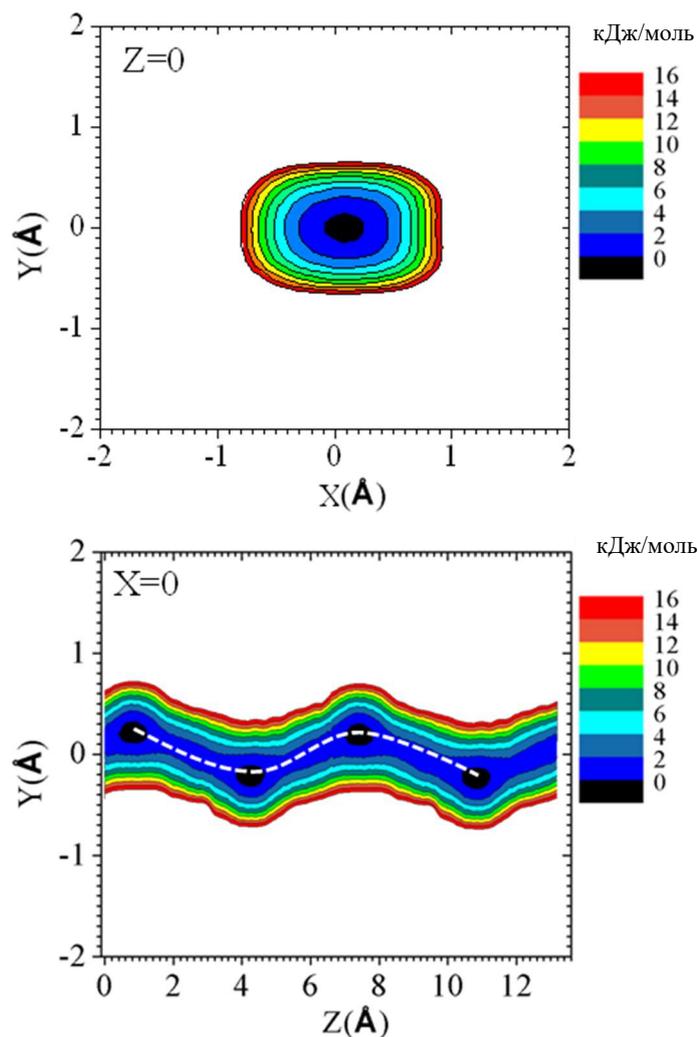


Рисунок 87 – Двумерный срез карт свободной энергии, рассчитанных при 300 К для бензола в NP-форме MIL-53(Cr^{3+}) в плоскости канала (XY-слева) и вдоль направления канала (YZ-справа).

Пунктирные линии являются ориентирами для глаз

На Рисунке 88 показано, что центры масс бензола сосредоточены в узком участке коридора, локализованном очень близко к центру канала, и что молекулы предпочтительно ориентированы так, чтобы их ось C_6 была почти перпендикулярна туннелю (ось Z), что связано лишь с небольшой амплитудой переориентации относительно канала плоскость (менее 20°). Это справедливо для всего исследованного диапазона температур. Такое распределение молекул внутри пор согласуется с оптимизированным расположением DFT, представленным на Рисунке 84. Механизм диффузии описывается прыжками бензола между соседними низкоэнергетическими бассейнами, соответствующими областям, близким к группам $\mu_2\text{-OH}$. Молекула ведет себя подобно вращающемуся диску с поступательным движением вдоль оси канала в сочетании только с переориентацией вокруг своей оси C_6 .

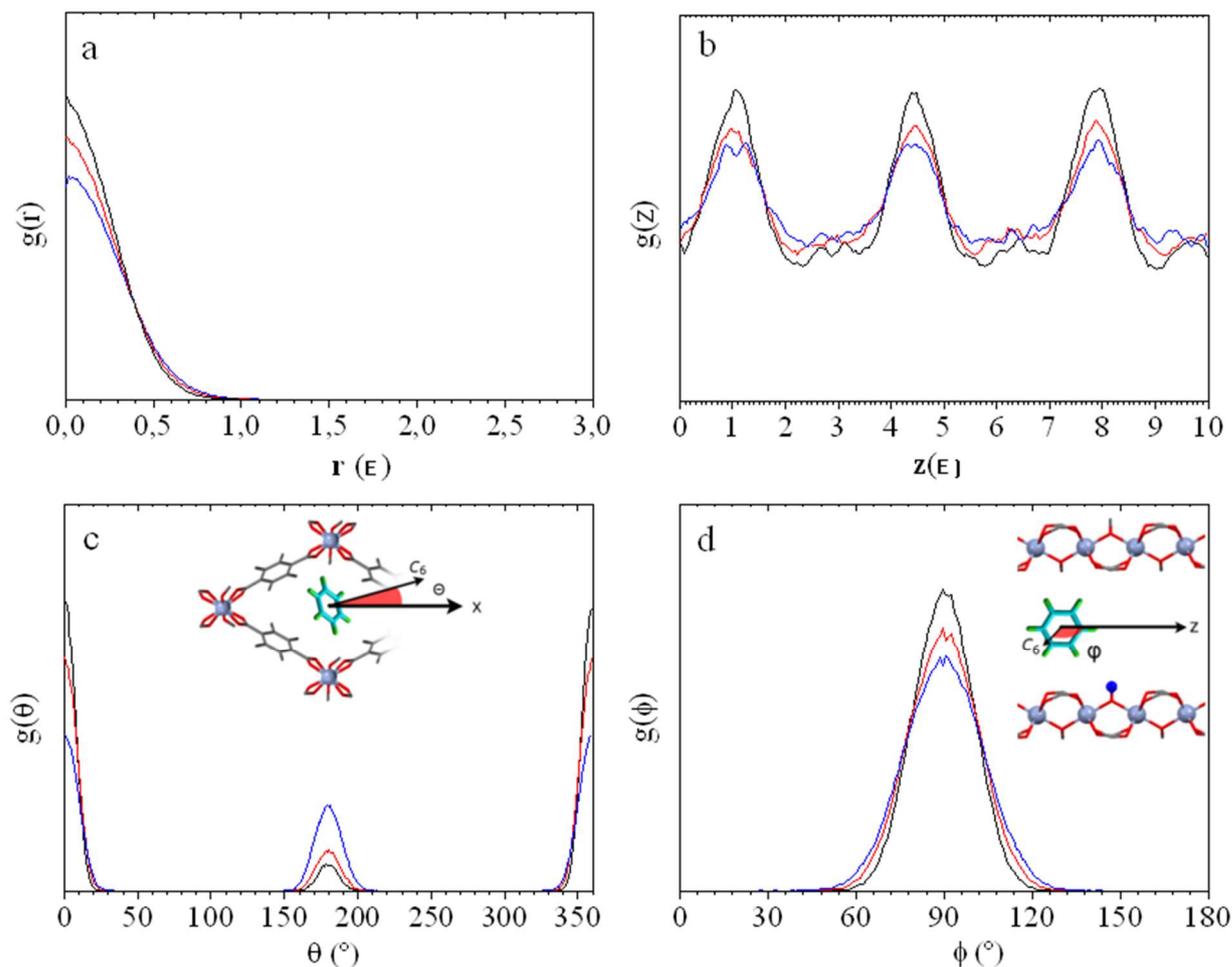


Рисунок 88 – МД расчёты распределения центров масс бензола в NP-форме MIL-53(Cr³⁺) радиально от центра (a) и вдоль канала (b) с ориентациями оси C₆ в плоскости канала (c) и вдоль туннеля (d). Эти данные представлены при 300 К (черный), 400 К (красный) и 500 К (синий). φ и Θ соответствуют углу, образованному между осью C₆ бензола, осью канала и плоскостью канала соответственно

Усредненные по ориентации коэффициенты самодиффузии КУРН и МД ($D_s = D_{1D}/3$) хорошо согласуются, как показано на Рисунке 89, в то время как их энергии активации, рассчитанные по графикам Аррениуса (17,0 кДж/моль против 8,0 кДж/моль), отклоняются. Эти значения несколько ниже экспериментальных значений наблюдаемых для MIL-47 (V⁴⁺) (от 1,2 до 2,2x10⁻⁹ м²/с в диапазоне температур 300-370 К) [49]. КУРН напрямую измеряет смещение ядер водорода в пространстве, и если есть вращательное движение, с близкой скоростью в исследуемом диапазоне движений, то оно может давать дополнительный вклад в смещения, смешиваясь таким образом с трансляционными движениями, которое в данном случае характеризуется малой длиной среднего смещения. Таким образом это может повлиять на эффективную энергию активации для трансляционной диффузии.

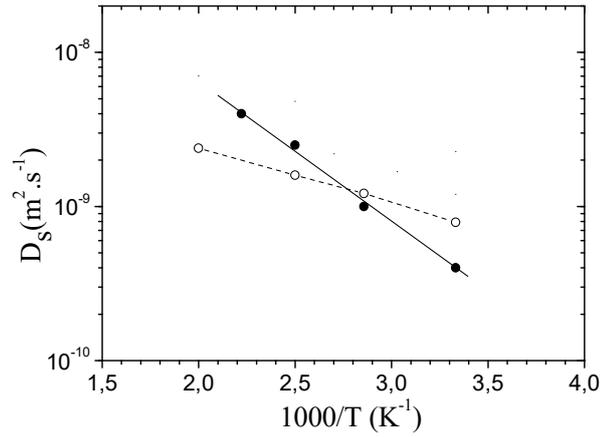


Рисунок 89 – Коэффициенты самодиффузии бензола в MIL-53 (Cr): КУРН (полные символы) и МД (пустые символы)

4.1.7 Данные ²H ЯМР для C₆D₆ в MIL-53 (Cr)

Чтобы более точно исследовать вращательную подвижность бензола внутри каналов MIL-53 (Cr³⁺), была измерена эволюция формы линий ²H ЯМР-спектров дейтерированного соединения в широком температурном диапазоне. Результаты представлены на Рисунке 90.

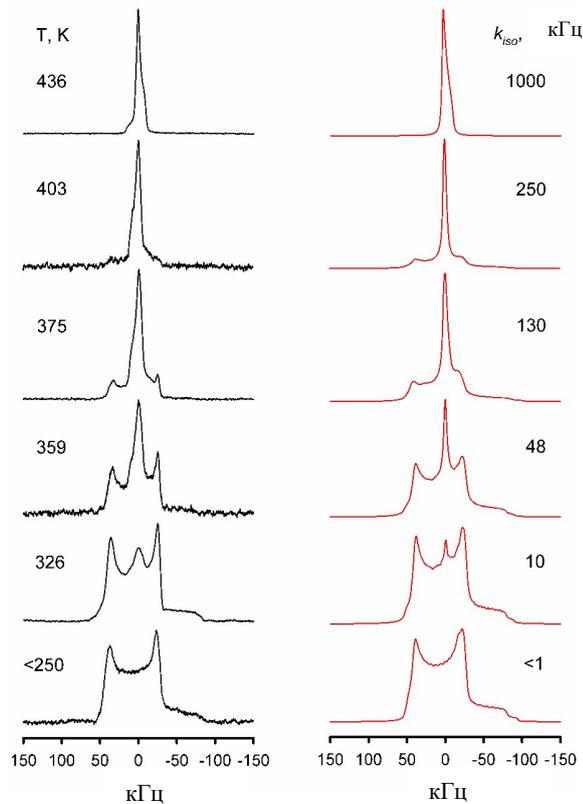


Рисунок 90 – Изменение формы линий ЯМР-спектров бензола-d₆ ²H в MIL-53 (Cr): – экспериментальные результаты (слева); смоделированные (справа)

Форма экспериментальной линии изменяется от широкой и чисто анизотропной картины, наблюдаемой в диапазоне от 100 до 250 К, до узкой, близкой к жидкообразной форме выше 430 К. Анизотропная форма линии, наблюдаемая при температуре ниже 250 К, задается искаженной порошковой формой линии с эффективным значением константы взаимодействия $Q_{\text{eff}} = Q_0/2 \sim 85$ кГц. Наблюдаемое значение Q_{eff} характерно для быстрого одноосного вращения бензола вокруг оси симметрии C_6 [13], [52,248].

Такое динамическое поведение характерно для бензола в объемном состоянии [52,248], адсорбированного в мезопористых силикагелях [52], микропористых цеолитах [236,249-254] и MOF MIL-47(V_4^+) [49] и MOF-5 [255]. Почти во всех зарегистрированных случаях ротация C_6 бензола характеризуется самым низким активационным барьером и представляет собой самый быстрый внутримолекулярный динамический режим.

В то же время форма линии спектра заметно отличается от осевой симметрии, ожидаемой для быстрого одноосного вращения вокруг C_6 . [49] Наблюдаемые искажения формы линий спектров ^2H ЯМР являются следствием сильного электронно-ядерного дипольного взаимодействия спина дейтерия с парамагнитными центрами Cr^{3+} в каркасе MIL-53 (Cr^{3+}). Следовательно, для количественной оценки подвижности бензола необходимо учитывать это парамагнитное взаимодействие. Общий формализм, необходимый для вычисления парамагнитных искажений в спектрах ^2H ЯМР, хорошо известен [22,188], и он может быть применен в случае определенных геометрий, т.е. когда для каждого парамагнитного участка заданы расстояние и ориентация его g-тензора и его собственное положение относительно содержания дейтерия в выбранном месте может быть рассчитано по кристаллографическим данным [188]. Эти параметры могут быть использованы для вычисления частот искажений, которые в дальнейшем будут стандартным образом введены в процедуру подгонки.

Сила взаимодействия с парамагнитными ионами пропорциональна их полному электронному спину и быстро уменьшается с расстояниями ($\sim 1/r^3$), поэтому следует учитывать только ближайшие к парамагнитным центрам ионы. Ранее, такой подход позволил корректно воспроизвести спектр ^2H ЯМР дейтерированных линкеров в MIL-53 (Cr^{3+}), приняв во внимание только 8 ближайших ионов Cr^{3+} [188]. Однако в данном случае также необходимо определить положение бензола внутри каналов. Данные КУРН показывают, что бензол быстро диффундирует вдоль канала (т.е. ось Z) с быстрым вращением вокруг оси C_6 . Форма линий ЯМР-спектров дейтерия не изменяется при 100 К-250 К, что позволяет предположить, что, кроме одноосного вращения C_6 , нет никакого другого вращательного движения быстрее 10^3 Гц. Таким образом, при температуре ниже 250 К бензол действительно можно рассматривать как вращающийся диск, парящий в середине канала, что также подтверждается при температуре 300 К с помощью МД-моделирования. Поскольку эти два движения явно быстрые по шкале времени ЯМР, можно

предположить, что влияние разных парамагнитных центров усреднено. Это может быть использовано для определения геометрических параметров модели взаимодействия бензола с парамагнитными центрами внутри канала MOF.

Ионы Cr^{3+} занимают углы поперечного сечения канала MIL-53 и образуют цепочку вдоль его оси Z. Учитывая эту симметрию, можно предположить, что каждая цепочка ионов может быть представлена одним парамагнитным центром с тензором эффективного взаимодействия (см. Рисунок 84). Эффективную константу парамагнитного взаимодействия можно рассматривать как эффективное значение изотропного g-тензора, но физически она в основном связана с усредненным расстоянием между дейтерием и парамагнитным участком и изменением ориентации. В качестве первого шага моделирования спектров необходимо настроить константу эффективного взаимодействия. Форма линии не изменяется при 100 К - 250 К, и можно предположить, что на нее влияет только вращение оси C_6 со скоростью вращения, указанной в пределе быстрого обмена. Полярный угол (угол поворота) между осью C_6 и направлением связи C-D для геометрии бензола равен $\theta_{C_6} = 90^\circ$. На Рисунке 90 показано, что такой подход позволяет идеально подогнать форму экспериментальной линии. Модели, в которых предполагалось расположение бензольного кольца ближе к одной из стенок, показали плохое соответствие с экспериментальными формами линий.

Кроме того, необходимо ввести дополнительное движение, чтобы воспроизвести изменение формы линии при температуре выше 250 К. В дополнение к вращению C_6 бензол может проявлять анизотропную переориентацию вокруг своих осей C_2 . Изотропная переориентация может представлять собой еще одну возможность. Реальная изотропная переориентация представляет собой непрерывную вращательную диффузию, в то время как псевдоизотропная переориентация представляет собой движение, представленное дискретными скачками с достаточно высокой симметрией (т.е. тетраэдрический или октаэдрический) [49]. После опробования различных моделей было обнаружено, что только псевдоизотропная модель переориентации позволяет хорошо согласовать экспериментальные данные. Температурная зависимость скорости прыжков переориентации соответствует закону Аррениуса (см. Рисунок 91) с соответствующим барьером активации 49 кДж моль⁻¹ и предэкспоненциальным коэффициентом $k_0 = 6.1 \times 10^{11} \text{ c}^{-1}$.

Такой высокий предэкспоненциальный коэффициент указывает на то, что это движение носит локальный характер, что контрастирует с ситуацией, наблюдаемой в MIL-47(V_{4+}) [49]. Однако из-за высокого барьера активации его результирующая скорость довольно низкая, т.е. при умеренных температурах ($T < 400 \text{ K}$) эти внеплоскостные переориентации сильно затруднены. По той же причине эта динамика не отражена в наших моделях МД. Этот экспериментальный результат полностью подтверждает динамическое поведение, описанное КУРН и МД, и подчеркивает высокую степень удержания бензола в структуре MIL-53 (Cr^{3+}) NP.

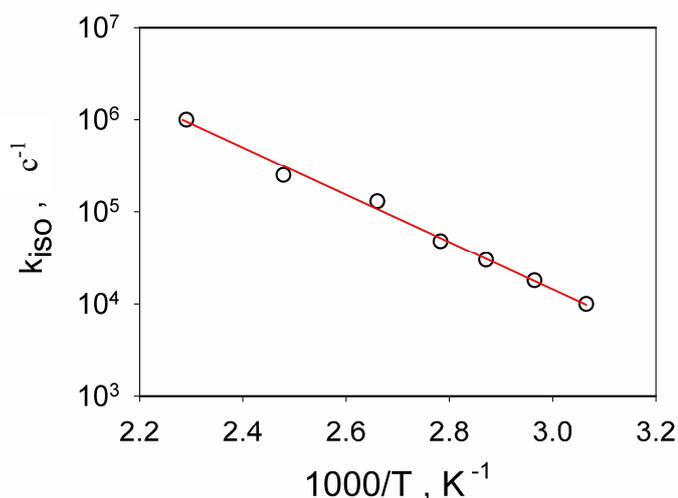


Рисунок 91 – График Аррениуса константы скорости переориентации псевдоизотропного скачка (обмена по октаэдру)

4.1.8 Выводы

В МОКП канального типа, MIL-47(V) и MIL-53 (Cr), молекула бензола диффундирует по каналам 1D. Для МОКП с жестким каналом MIL-47, одновременно с трансляционным движением молекула бензола случайным образом поворачивается скачками на 90 градусов, совершая, таким образом, спиральное движение. Это связано с тем, что низкоэнергетические карманы для бензола располагаются вблизи ароматических колец линкера. В случае МОКП MIL-53 (Cr) с гибкой структурой, было установлено, что адсорбция гостя индуцирует сжатие структуры в направлении узкой формы пор, что ограничивает диффузию гостя в области с центром в середине поры. Бензол диффундирует с помощью (i) поступательного механизма с 1D-скачком вдоль туннеля, ось C_6 которого перпендикулярна оси канала, определяемого присутствием групп μ_2 -ОН на стенке пор MOF, в сочетании с (ii) быстрым одноосным вращательным движением вокруг оси C_6 . Любое другое вращательное движение, которое включает в себя вращение фенильных колец вокруг оси канала, гораздо менее вероятно из-за высокого энергетического барьера активации (49 кДж моль⁻¹), что более чем в три раза выше, чем у MIL-47 (V^{4+}). Бензол можно рассматривать как вращающийся диск, который быстро диффундирует через центральную часть канала короткими скачками между соседними низкоэнергетическими бассейнами, расположенными вблизи групп μ_2 -ОН каналов MIL-53(Cr^{3+}). Это динамическое поведение значительно отличается от движения по спирали для MIL-47 (V^{4+}), и ясно подчеркивает, что не только сжатие структуры, но и присутствие групп μ_2 -ОН управляют взаимодействиями хозяин/гость и, таким образом, механизмом трансляционной диффузии.

4.1.9 Подвижность C_6D_6 в МОКП с топологией полость-окно-полость, UiO-66 (Zr): пример широких окон

Как уже упоминалось выше, UiO-66 - это термически и химически стабильный микропористый МОКП, образованный кластерами оксида циркония, соединенными вместе терефталатными линкерами (BDC). Поскольку апертура окна порядка 6 \AA , то не удивительно, что пористая матрица данного каркаса может вмещать достаточно крупные молекулы, такие как ксилолы или кофеин, что открывает такие возможности, как разделение ароматических соединений [256] или доставка лекарств [191,257]. Следовательно, молекула-зонд, такая как бензол, должна достаточно быстро диффундировать. Действительно, в ходе работы удалось показать, что диффузия бензола, хотя и является достаточно сложным процессом, но достаточно быстра, для того чтобы быть наблюдаемой прямым методом регистрации трансляций – квазиупругим рассеянием нейтронов. Это важное обстоятельство, поскольку пористая система данного каркаса предполагает отсутствие свободного смещения молекул, как в канальных МОКП, а значит данные спектроскопии ^2H ЯМР должны отражать все моды движения, включая элементарный акт трансляционной диффузии. Это позволило сравнить два метода и показать их взаимозаменяемость для подобных систем.

4.1.10 Подвижность бензола в МОКП UiO-66 по данным КУРН

Спектры КУРН состоят из упругого пика, который может быть шире инструментального разрешения из-за смещения, расположенного на широкой квазиупругой составляющей из-за вращения. Для бензола, адсорбированного в цеолитном Na-мордените [233] или в МОКП MIL-47 и MIL-53 [49,224], вращательное движение молекулы может быть описано одноосным вращением вокруг оси C_6 с прыжками по $2\pi/6$. В UiO-66 квазиупругая интенсивность, наблюдаемая при вращении, слишком мала, чтобы соответствовать вращению C_6 , даже при 450 К. Это проиллюстрировано на рисунке 92, где экспериментальный спектр, полученный при $Q = 0,66 \text{ \AA}^{-1}$, сравнивается с расчетным спектров по модели, включающей только вращательное движение C_6 (без перемещения).

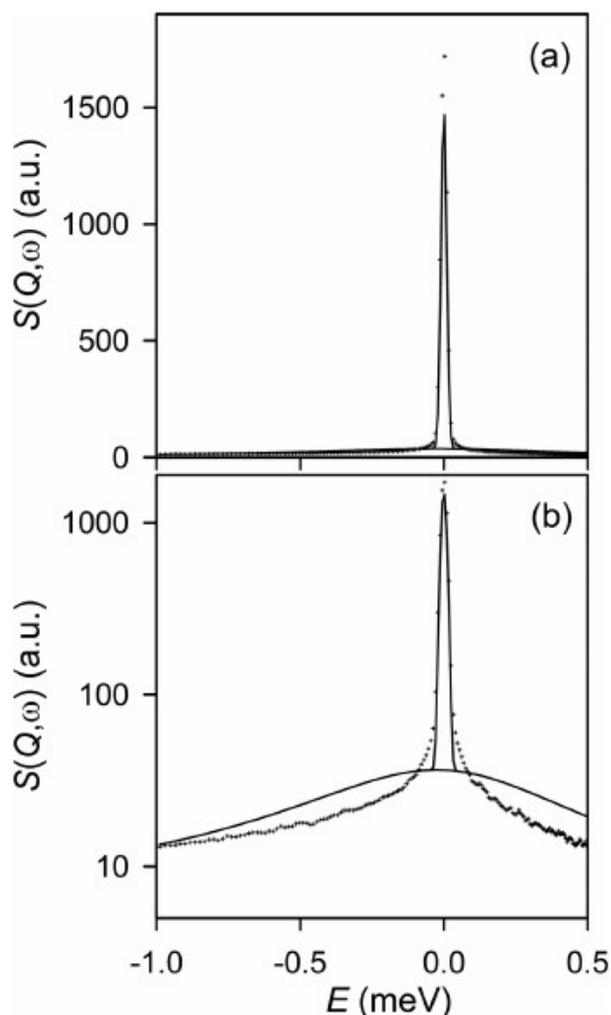


Рисунок 92 – Сравнение экспериментальных (+) и смоделированных (сплошные линии) значений и спектров для бензола в UiO-66 при 450 K ($Q = 0,66 \text{ \AA}^{-1}$). Ордината масштабируется линейно в (a) и логарифмически в (b)

Из рисунка 92 видно, что смоделированный спектр состоит из упругого пика, ширина которого определяется инструментальным разрешением, и широкого квазиупругого вклада, обусловленного вращением C_6 . Эта модель вращения не согласуется с данными, и меньшая экспериментальная интенсивность широкой квазиупругой составляющей показывает, что амплитуда вращения меньше, чем одноосное вращение C_6 . Аналогичный случай наблюдался для бензола, адсорбированного в цеолите ZSM-5, где было обнаружено, что одноосное вращение C_6 достигается только при низкой концентрации и высокой температуре и что модель одноосного вращения при N-кратном косинусном потенциале согласуется с экспериментальными данными [258]. Однако результаты также указывали на присутствие различных молекул бензола или на более сложную форму потенциала. По-видимому, это относится к бензолу в UiO-66.

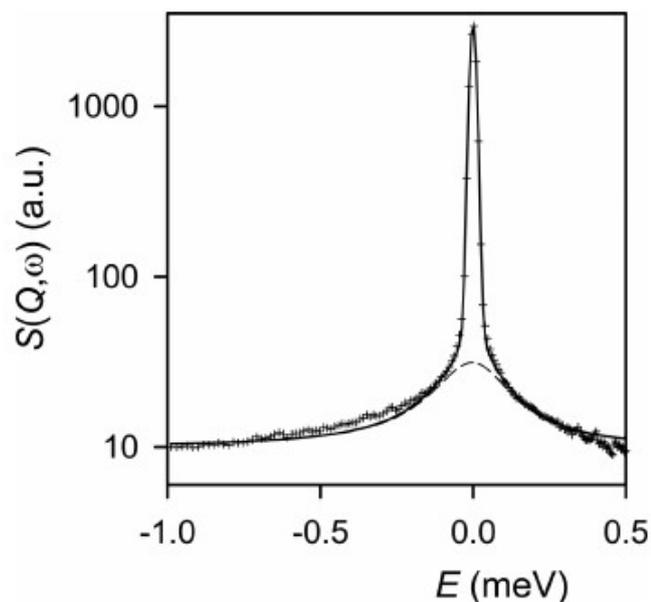


Рисунок 93 – Сравнение экспериментальных (+) и смоделированных (сплошная линия) спектров КУРН для бензола в UiO-66 при 450 К. Пунктирная линия указывает на квазиупругий вклад от вращения ($Q = 0,41 \text{ \AA}^{-1}$)

Подгонка с одноосным вращением с переменным радиусом вращения, скрученным с диффузией, дают разумное согласие со спектрами КУРН, как показано на рисунке 93 для $Q = 0,41 \text{ \AA}^{-1}$. Уширения, вызванные перемещением, невелики, но основание эластичного выступа на рисунке 93 лучше воспроизводится с добавлением поступательной компоненты в ходе расчета. Молекулы бензола могут иметь различные вращательные движения на шкале времени пикосекунд, но только один вид бензола диффундирует между клетками на шкале времени наносекунд. Коэффициенты самодиффузии (D_s) удалось получить только при самых высоких температурах, применив к данным модель диффузии Фика, как показано на рисунке 94 при 450 К. Полученные значения D_s составляют $3,3 \times 10^{-11} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ при 400 К и $8,3 \times 10^{-11} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ при 450 К. Из двух температур можно получить только оценку энергии активации диффузии: 27,6 кДж/моль. Однако ясно, что коэффициент диффузии бензола в UiO-66 намного меньше, чем в MIL-47 или MIL-53[49,224]. Энергия активации также была ниже в MIL-47 и MIL-53, 8 и 17 кДж/моль соответственно.

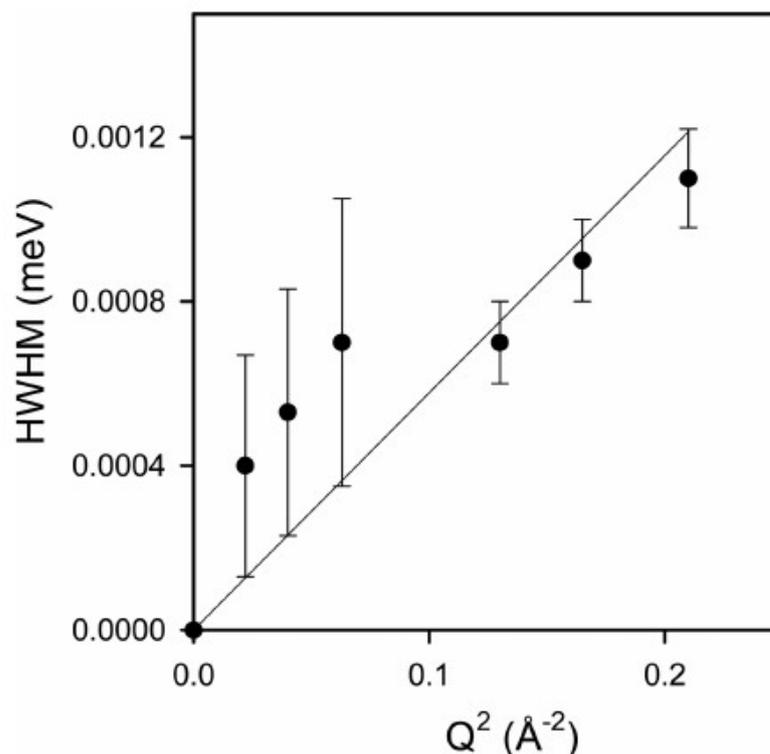


Рисунок 94 – Полуширина при половинном максимуме в зависимости от Q^2 поступательной составляющей для бензола в UiO-66 при 450 К. Заполненные кружки соответствуют численному расчет спектров КУРН, прямая линия – модельной диффузии по Фику

4.1.11 Подвижность бензола в МОКП UiO-66 по данным ^2H ЯМР: анализ формы линии

Данные КУРН указывают, что бензолные "гости" населяют две динамически отличающиеся фракции и что обмен между этими двумя видами происходит довольно медленно. Для изучения подвижности бензола методом ^2H ЯМР, была выбрана та же загрузка гостевых молекул, примерно в 12 молекул на элементарную ячейку UiO-66. В идеальном случае это должно обеспечить полностью однородное распределение молекул бензола между четырьмя большими и восемью малыми ячейками UiO-66, т.е. по 1 молекуле на полость. Тогда форма линии спектра ^2H ЯМР должна отражать сложную картину движения бензола, которая следует из измерений КУРН. Температурная зависимость ^2H ЯМР спектров представлена на рисунке 95.

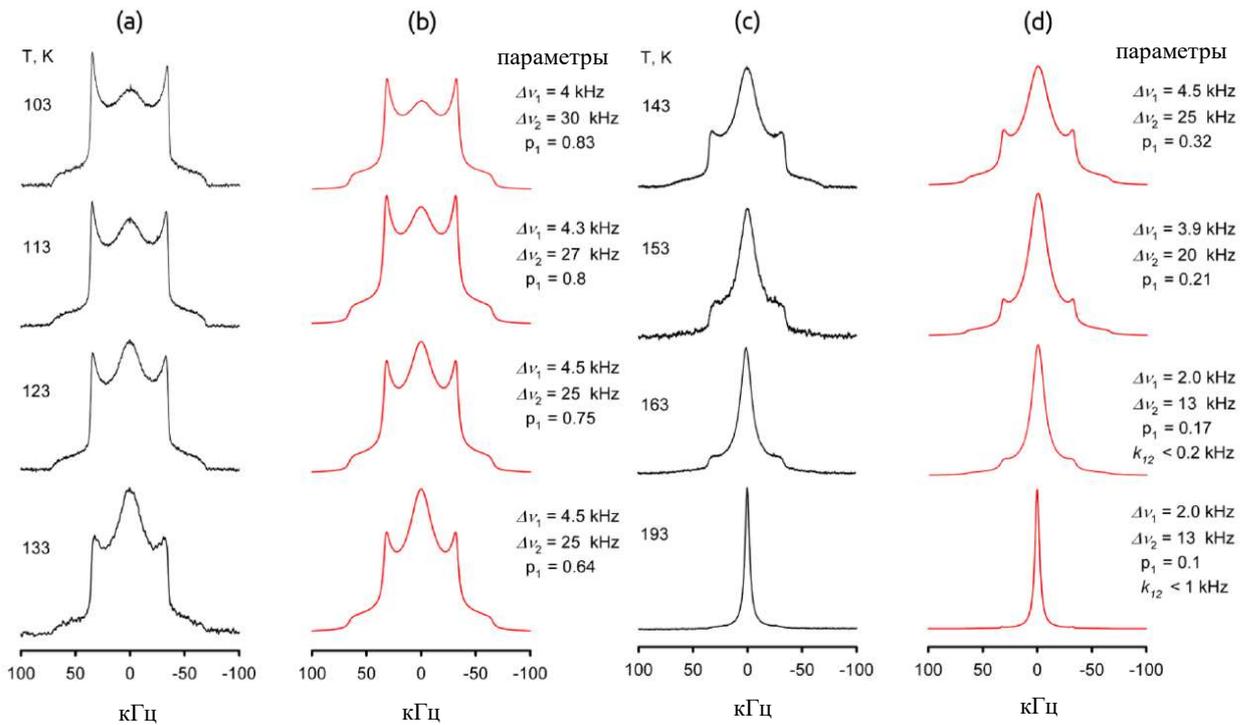


Рисунок 95 – Экспериментальные (а, с) и смоделированные (b, d) ^2H ЯМР-спектры C_6D_6 в UiO-66 в зависимости от температуры. k_{12} - постоянная скорости обмена между двумя динамически различными состояниями, p_1 - заполненность состояния, соответствующая анизотропному сигналу. $\Delta\nu_1$ и $\Delta\nu_2$ - здесь соответствующие ширины линий, используемые для подгонки отдельных спектральных компонент

Выше $T > 193 \text{ K}$ наблюдается форма линии Лоренца, соответствующая единственному изотропному сигналу. При $T < 193 \text{ K}$ спектр состоит из двух сигналов. Один из них изотропен даже при 100 K . Другой – анизотропный, в виде дублета Пейка, который соответствует постоянной квадрупольной связи $Q_o = 176 \text{ кГц}$. Быстрое вращение вокруг оси, перпендикулярной связи C-D, уменьшает расщепление в два раза. Полученное расщепление в 66 кГц типично для бензола, вращающегося вокруг своей оси симметрии C_6 [78]. Интенсивность изотропного сигнала уменьшается в пользу анизотропного при понижении температуры. Пример разложения спектра приведен на рисунке 96.

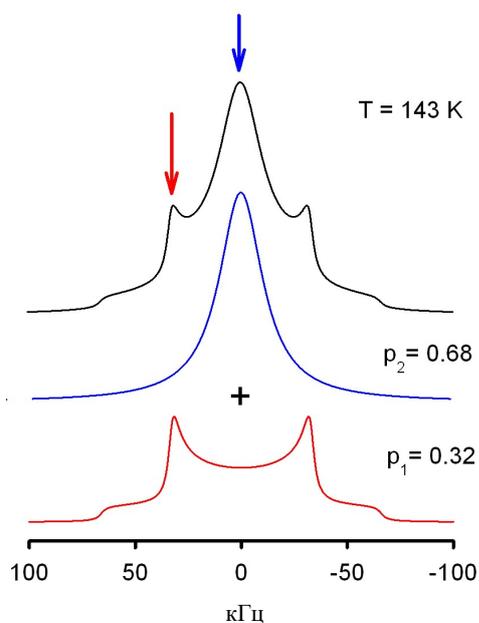


Рисунок 96 – Моделирование ^2H ЯМР-спектра C_6D_6 в UiO-66 при 143 К в виде суммы двух сигналов с анизотропным (популяция p_1) и изотропным (популяция p_2) формами линии. Стрелки показывают резонансные положения для измерений T_1 двух спектральных компонент

Хотя анизотропный сигнал идеально описывается вращением в плоскости бензольного кольца относительно оси C_6 , оно наблюдается его только в пределе быстрого вращения, $\tau_c \ll [(\frac{1}{2})(\frac{3}{4})2\pi Q_0]^{-1} \approx 10^{-6}$ с [7], при любых температурах.

Подобное вращение в МОКП для бензола наблюдается и для MIL-47 [49], MIL-53(Cr)[224] и MOF-5 [255] при температурах порядка 100 К. Но присутствие двух динамически отличающихся видов пока не наблюдалось для материалов типа МОКП. Скорее всего, этот факт связан с наличием двух типов ячеек в каркасе UiO-66, больших октаэдрических и маленьких тетраэдрических ячеек, которые обеспечивают различное удержание молекул-гостей.

Сравнение формы линий ЯМР ^2H для бензола в MOF MIL-47 и MIL-53 с таковой в UiO-66 может дать информацию о локализации молекул бензола, имеющих две разные формы линий, внутри полости UiO-66. Изотропная переориентация бензола в MIL-47 характеризуется активационным барьером около 13 кДж моль^{-1} [49], барьер увеличивается почти до 40 кДж моль^{-1} для MIL-53 (Cr) [224]. Поры в MIL-47 и MIL-53 представляют собой одномерные каналы ромбической формы, степень стерического удержания которых определяется размером диагоналей ромба. В MIL-47 минимальная диагональ составляет около 11 \AA , в то время как в MIL-53 (Cr) она уменьшается примерно до 9 \AA в фазе с узкими порами (NP). Поскольку средний диаметр составляет около 8 \AA [198,210] в маленькой полости UiO-66, возможный барьер для переориентации оси C_6 бензола (кинетический диаметр $5,9 \text{ \AA}$) внутри клетки может быть

недопустимо высоким. Диаметр большой полости составляет около 11 Å, что достаточно велико для переориентации оси C_6 , обеспечивающей изотропное движение. Следовательно, можно предположить, что анизотропный сигнал следует отнести к молекулам бензола, находящимся в маленьких ячейках или ограниченным пространством между ячейками (окнами пор), в то время как более подвижная фракция молекул бензола может находиться в больших ячейках.

Моделирование экспериментальных спектров, что, по крайней мере, до 163 К обмен между этими двумя бензольными фракциями происходит медленнее, чем 100 Гц [259]. Кроме того, моделирование формы линий позволяет получить относительные популяции двух динамических состояний. Температурная зависимость константы равновесия, $K_{eq} = p_1/p_2$, хорошо описывается линейной зависимостью в логарифмических координатах со следующими параметрами: $K_{eq} = 0,00038 \cdot \exp(-8500/RT)$. Это простое поведение подтверждает предположение о том, что мы имеем дело с системой с двумя состояниями, и дает количественное описание наблюдения о том, что динамическое состояние с изотропной формой линии энергетически более благоприятно на 8,5 кДж моль⁻¹ по сравнению с состоянием с анизотропной формой линии.

Таким образом, данные ²H ЯМР подтверждают результаты КУРН, что бензол в UiO-66 существует в двух динамически различных фракциях, которые могут обмениваться очень медленно при $T < 163$ К. При температуре выше 193 К в спектре остается обнаруживаемой только подвижная фракция.

Чтобы получить дополнительные кинетические подробности, касающиеся подвижности наблюдаемых частиц бензола, были измерены времена релаксации (T_1 и T_2) для изотропных и анизотропных сигналов в спектральных положениях, указанных стрелками на рисунке 96.

4.1.12 Подвижность бензола в МОКП UiO-66 по данным ²H ЯМР: анализ времен спиновой релаксации

Моделирование спиновой релаксации требует в общем случае двух обменивающихся видов моделирования индивидуальных релаксаций каждого состояния и химического обмена между ними. Однако анализ формы линии показывает, что анизотропный рисунок виден только до 200 К, а скорость обмена между изотропным и анизотропным сигналами очень низкая ниже этой температуры (см. выше). Следовательно, можно ограничить рассуждения нашим первым предположением о том, что релаксация либо анизотропного, либо изотропного сигнала рассматривается индивидуально.

Анизотропный сигнал принадлежит молекулам бензола, расположенным в тетраэдрических (маленьких) ячейках. Здесь этот вид обозначается как замкнутый вид или замкнутое состояние для молекул бензола. Изотропный сигнал ниже 163 К принадлежит бензолу, расположенному в октаэдрических (больших) ячейках. Этот вид обозначается как подвижный вид или подвижное

состояние бензола. Следовательно, подразумевается следующее предположение, что подвижные виды обладают достаточной степенью свободы, чтобы демонстрировать случайные переориентации со сферической (истинно изотропное вращение) или тетраэдрической/октаэдрической (псевдоизотропное вращение) симметрией.

Другое предположение касается подвижного состояния. Обмен между двумя состояниями, скорее всего, представляет собой миграцию между клетками UiO-66, т.е. обмен является основным этапом межполостной диффузии молекул бензола. Когда обмен происходит достаточно быстро, два состояния эффективно объединяются, и выбранная молекула показывает характеристики движения обоих состояний, т.е. все молекулы теперь учитываются в подвижном состоянии. Таким образом, при диффузии подвижные частицы могут проявлять движения, характерные для молекул, находящихся в замкнутом состоянии в маленьких полостях. Следовательно, необходимо учитывать их для динамической модели подвижных молекул. Напротив, замкнутые молекулы наблюдаются только при температуре ниже 163 К с очень медленным обменом между порами. В этом случае, аналогично анализу формы линии, релаксация анизотропного сигнала должна отражать только динамику бензола, заключенного внутри небольших полостей.

Рисунки 97а и 97б показывают температурные зависимости времени релаксации для бензола в UiO-66. Представленные данные о релаксации для изотропных и анизотропных сигналов показывают, что динамическое поведение обоих видов бензола очень сложное: в обоих случаях релаксация T_1 и T_2 имеет множество характерных точек (локальные минимумы, изгибы и изменение наклона кривых релаксации), показанных **a**, **a'**, **b**, **b'** и т. д. Каждая из характерных точек указывает на некоторый определенный динамический режим в системе, который далее характеризуется анализом эволюции релаксаций T_1 и T_2 с температурой. Качественное сравнение эволюции релаксации с температурой для изотропного и анизотропного сигналов при $T < 163$ К показывает, что эти два вида действительно имеют заметно различающуюся динамику, что подтверждает предположение рассматривать их как отдельные, не обменивающиеся бензолом виды, расположенные в разных средах.

В случае анизотропного сигнала, возникающего от частиц бензола, заключенных в маленькие ячейки UiO-66, релаксация T_1 ясно показывает наличие двух режимов быстрого движения, обозначенных точками **a**, **b** на рисунке 97. В то же время анализ формы линии однозначно указывает на движение с эффективной геометрией одноосного 6-точечного прыжкового плоского вращения (Рисунок 98).

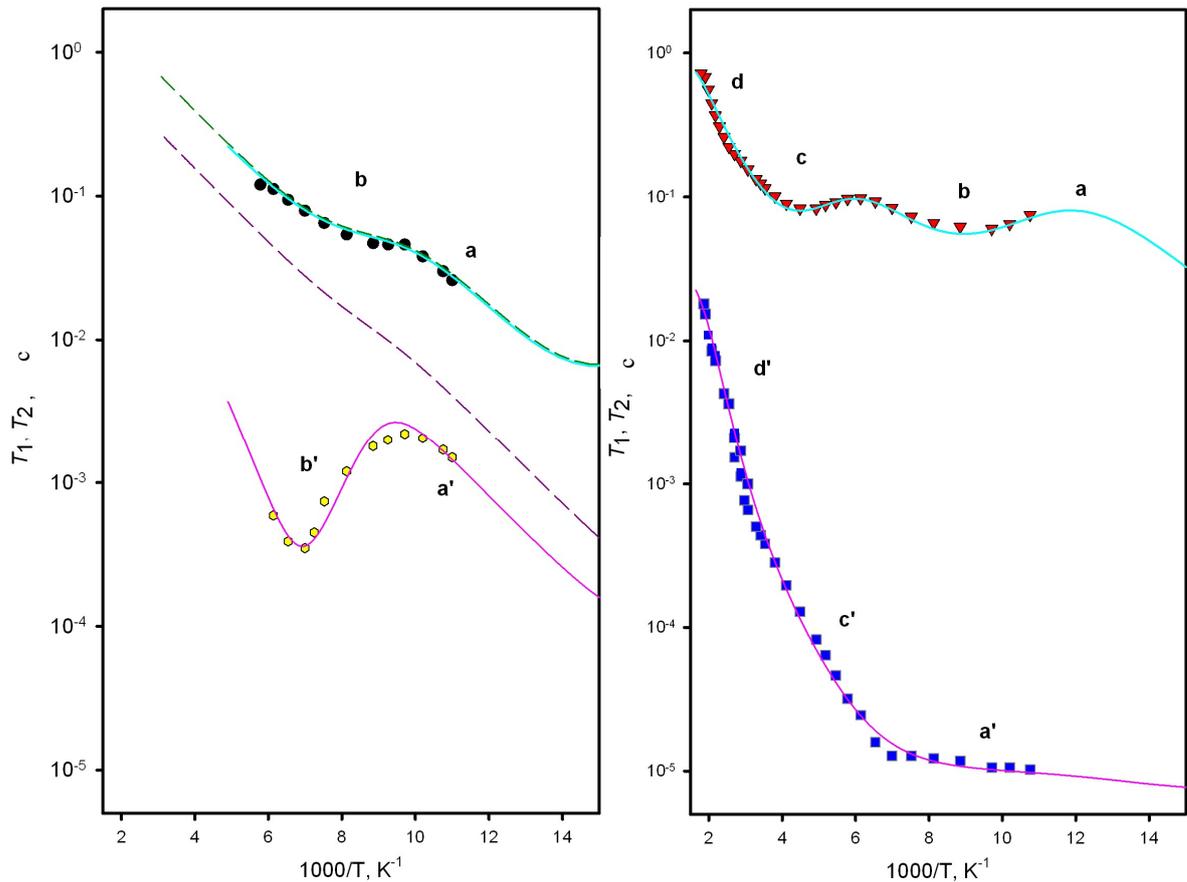


Рисунок 97 – Температурные зависимости релаксаций T_1 и T_2 ^2H ЯМР для (а) анизотропного сигнала C_6D_6 , заключенного в UiO-66 - экспериментальные T_1 (\bullet) и T_2 (\circ) и смоделированные (сплошные и пунктирные линии) результаты, и (б) для изотропного сигнала - экспериментальные результаты T_1 (\blacktriangledown), T_2 (\blacksquare) и смоделированные (сплошные линии)

Это означает, что наблюдаемые два быстрых движения не изменяют эффективную геометрию плоского вращения. Возможная модель движения, которая позволяет соответствовать релаксации T_1 и сохраняет эту эффективную геометрию движения, включает в себя следующие два режима: первый - это ограниченные колебания плоскости бензольного кольца или связи C-D вокруг оси C_6 при угле плоской либрации $\varphi < 60^\circ$. Второе движение - это вращение вокруг той же оси C_6 , которая реализует одноосное вращение (плоское вращение, см. Рисунок 98).

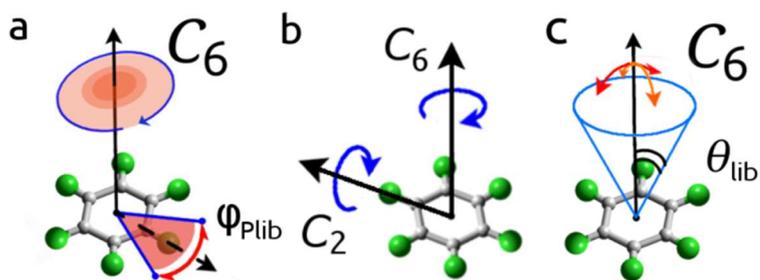


Рисунок 98 – Схематическое изображение внутренних вращений бензола в более (а) и менее (b) ограниченных состояниях и ограниченных угловых колебаниях (диффузия в конусе) (с) оси симметрии C_6

Такая модель позволяет идеально согласовать экспериментальные данные T_1 (верхняя пунктирная линия на рисунке 98), но неправильно описывает релаксацию T_2 (нижняя пунктирная линия на рисунке 97). Здесь T_2 демонстрирует поведение, аналогичное поведению твердого бензола. T_2 уменьшается с повышением температуры, образуя локальный минимум при $T \approx 143$ К (b' на рисунке 97). Это указывает на наличие дополнительного медленного (т.е. со временем корреляции $\tau_c \approx Q_{\text{eff}}^{-1}$, или $Q_{\text{eff}} \tau_c \approx 1$) анизотропного движения. Поскольку при температуре выше 143 К анизотропный сигнал не проявляет каких-либо резких преобразований формы линии, это движение должно быть некоторой переориентацией с небольшим углом. Предполагая гармонический потенциал для бензола внутри маленькой полости, такое движение можно смоделировать как либрацию в конусе или диффузию в конусе бензола по оси C_6 с $\theta_{\text{lib}} \approx 10^\circ\text{--}30^\circ$ [61].

Как показано на рисунке 97 (сплошные линии), эта модель дает хорошее описание как релаксаций T_1 , так и T_2 . Соответствующие барьеры активации и предэкспоненциальные коэффициенты, а также угловые параметры движений приведены в таблице 12.

Интересно отметить, что, несмотря на наличие одного и того же барьера, плоские колебания и плоское вращение бензольного кольца в замкнутом состоянии различаются по скорости в 60 раз. Это подчеркивает, насколько сложным является влияние локальной среды малых ячеек UiO-66 на движение молекул бензола.

Таблица 12 – Кинетические параметры, полученные из анализа кривых T_1 и T_2 для анизотропного сигнала бензола, заключенного в малую полость UiO-66

$k_1^0, \text{с}^{-1}$	6×10^{11}
$E_1, \text{кДж/моль}$	5
$\varphi_{\text{lib}}, \text{град}$	48
$k_2^0, \text{с}^{-1}$	1×10^{10}
$E_2, \text{кДж/моль}$	5
$k_{\text{lib}}^0, \text{с}^{-1}$	4.4×10^9
$E_{\text{lib}}, \text{кДж/моль}$	13
$\theta_{\text{lib}}, \text{град}$	25

*Здесь, k_1^0 , E_1 и φ_{lib} описывают планарные либрации относительно оси C_6 ; k_2^0 и E_2 характеризуют планарное аксиальное вращение относительно оси C_6 ; k_{lib}^0 , E_{lib} и θ_{lib} задают либрацию в конусе самой оси C_6 .

В случае подвижных молекул бензола, эволюция кривых T_1 показывает наличие четырех режимов движения, отображаемых характерными точками **a**, **b**, **c** и **d** (см. Рисунок 97b), среди них **b** и **c** - точки с полностью разрешенными минимумами на T_1 . **d** показывает явное изменение наклона кривой релаксации по сравнению с **c**, что указывает на наличие движения со значительно более высоким барьером активации.

Кривая вокруг **a** нуждается в особом объяснении: в отличие от случая анизотропного сигнала, кривая релаксации в точке **b** идет вверх при понижении температуры, таким образом, можно предположить, что других движений ниже 100 К нет. Однако каждый минимум в дополнение к положению на температурной шкале характеризуется своим положением на временной шкале, т.е. глубиной минимума. Для самого быстрого движения с некоторым активационным барьером минимальная глубина зависит только (за исключением случая угловых колебаний с $\theta_{\text{lib}} < 5^\circ$) от значения базовой не усредненной квадрупольной константы Q_0 . Например, в объемном твердом бензоле наименьшее время релаксации составило около 5 мс. Для **b** наименьшее время составляет около 60 мс, что примерно в 10 раз больше. Это указывает на наличие некоторого дополнительного движения, минимум которого находится при $T < 100$ К. Этот факт не удивителен, поскольку большая полость UiO-66 по диаметру аналогична поперечному сечению каналов MIL-47, где плоское вращение бензола происходит очень быстро при 100 К ($k_0 \approx 10^{12} \text{с}^{-1}$, $E_a \approx 2,9 \text{кДж моль}^{-1}$) [49]. В таких условиях ожидается, что минимум релаксации для **a** будет

находиться около 50 К. Поскольку в полости большего размера одноосное планарное вращение должно быть самым быстрым видом движения, можно ввести его в текущую модель движения с параметрами вращения, как в MIL-47. В таком случае **b** должно отражать одноосное вращение бензола вокруг оси симметрии C_2 (см. Рисунок 98b). Любая молекула в целом имеет 3 внутренние оси вращения. В общем случае это подразумевает три различных режима вращения. Однако из-за симметрии у бензола есть только два отдельных режима, то есть вращения вокруг осей C_6 и C_2 .

Поскольку T_1 и T_2 в точках **c** и **d** не сливаются, можно заключить, что режимы движения, соответствующие характерным точкам **c** и **d**, являются анизотропными, что, скорее всего, проявляется у бензола при миграции через поры в последовательности скачков "большая полость – маленькая полость - большая полость". На этом этапе важно учитывать релаксацию T_2 . Экспериментальные данные показывают, что здесь есть 3 области с различными наклонами кривой релаксации в характерных точках **a'**, **c'**, **d'** на рисунке 97b. Это означает, что существует 3 различных механизма, которые эффективно действуют для изотропной переориентации. Среди них движение **a'** практически безбарьерно и может быть объяснено медленным обменом между различными участками адсорбции внутри большой ячейки UiO-66. Это движение описывается константой скорости k_{ex} . Движение при **c'** представляет собой изотропное вращение, определенное k_{iso} . Оно характеризуется активационным барьером $E_{iso} \approx 10$ кДж моль⁻¹ и скоростью $\approx 10^6$ с⁻¹ при 250 К. Этот барьер может отражать потенциал, который необходимо преодолеть подвижным частицам бензола, чтобы свободно исследовать большую полость. Следующее изменение режима движения происходит при температуре выше 300 К. При **d'** наклон значительно увеличивается до $E_D \approx 25$ кДж моль⁻¹. В отсутствие других вариантов мы должны предположить, что этот режим отражает изотропную переориентацию, связанную с процессом диффузии поступательного скачка, определяемым k_D .

Анизотропные движения, управляющие релаксацией T_1 в точках **c** и **d** могут быть эффективно представлены анизотропными осевыми вращениями с определенными угловыми параметрами. Такой подход позволяет хорошо воспроизвести все особенности экспериментальных кривых релаксации (сплошные линии на рисунке 97b). Результирующие параметры модели приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Параметры моделирования для T_1 и T_2 кривых релаксаций от подвижной фракции бензола в порах UiO-66 cages

$k_1^0, \text{с}^{-1}$	1×10^{12}
$E_1, \text{кДж/моль}$	3
$k_2^0, \text{с}^{-1}$	2×10^{10}
$E_2, \text{кДж/моль}$	5
$k_{r1}^0, \text{с}^{-1}$	8×10^9
$E_{r1}, \text{кДж/моль}$	8.5
$\theta_{r1}, \text{град}$	15
$k_{r2}^0, \text{с}^{-1}$	3.5×10^{11}
$E_{r2}, \text{кДж/моль}$	25
$\theta_{r2}, \text{град}$	15
$k_{ex}^0, \text{с}^{-1}$	1.5×10^4
$E_{ex}, \text{кДж/моль}$	0.3
$k_{iso}^0, \text{с}^{-1}$	2.5×10^7
$E_{iso}, \text{кДж/моль}$	10
$k_D^0, \text{с}^{-1}$	6×10^9
$E_D, \text{кДж/моль}$	25

*Здесь, k_1^0 и E_1 описывают планарное вращение бензола относительно оси C_6 ; k_2^0 и E_2 характеризуют одноосное вращение вокруг оси C_2 ; k_{r1}^0, E_{r1} и θ_{r1} и k_{r2}^0, E_{r2} и θ_{r2} определяют два дополнительных анизотропных вращения бензола в целом, введенных как независимые движения; k_{ex}^0, E_{ex} и k_{iso}^0, E_{iso} определяют изотропное перемешивание бензола внутри большой камеры; k_D^0, E_D характеризуют изотропную переориентацию бензола вследствие межполостной диффузии сквозь каркас.

Кинетические параметры для внутренних вращений вокруг осей C_6 и C_2 показывают, что подвижный бензол действительно несколько менее ограничен в большой полости по сравнению с маленькой. Но более интересно проанализировать подходящие параметры для остальных движений. Углы которые характеризуют два дополнительных анизотропных поворота, наблюдаемых при высоких температурах для подвижных состояний **c** и **d** на рисунке 97b, равны 15° в обоих случаях. Такое малое значение углов указывает на то, что эти движения, скорее всего, являются колебаниями в конусе оси бензола C_6 . Одинаковые углы для обоих режимов указывают на то, что это могут быть геометрически сходные движения, которые управляются двумя разными

константами скорости. Таким образом, мы действительно наблюдаем очень ограниченное колебательное движение, управляемое двумя конкурирующими кинетическими механизмами, т.е. происходящее в разном потенциальном ландшафте. Для подвижных частиц такие движения в дополнение к вращениям вокруг осей C_6 и C_2 для бензола в большой полости возможны только в то время, когда молекула перепрыгивает через малую полость, где вращение молекулы вокруг оси C_2 полностью заблокировано и проявляется только ограниченная либрация бензола по оси C_6 . Это прекрасно согласуется с первоначальным предположением модели о том, что из-за процесса обмена (диффузии) корреляционная функция подвижных видов может включать режимы, ожидаемые для молекул, заключенных в маленькие полости.

Наблюдение за этими ограниченными колебаниями оси бензолов C_6 позволяет, в некотором смысле, отобразить потенциал в различных положениях внутри маленькой клетки. Два режима движения демонстрируют две сильно отличающиеся энергии активации, показывая, что маленькая полость действительно предлагает разные состояния удержания для бензольного гостя. Интересно рассмотреть режим с самым высоким барьером $E_{r2} \approx 25$ кДж моль⁻¹ (точка **d**). Аналогичный барьер наблюдается для поступательной диффузии E_D (точка **d'** на кривой эволюции релаксации T_2 и результатах КУРН). Здесь можно предположить, что второй режим либрации, определяемый большой и малой полостями, и обмен скачками между ними управляются одним и тем же потенциалом и, таким образом, связаны.

Самый высокий барьер, который молекулам необходимо преодолеть, чтобы диффундировать через поры UiO-66, расположен в узком окне, соединяющем большую и узкую ячейки. Следовательно, наклон по точке **d'** на рисунке 97 отражает максимум локального потенциала для бензола, когда он фактически проходит окно. Таким образом, можно предположить, что эволюция T_1 к точке **d** отражает колебательное движение бензола, происходящее, когда молекула либо частично находится внутри окна, либо просто входит в малую пору, т.е. находится в самых жестких условиях удержания. Если это так, то эволюция T_1 к точке **c** отражает аналогичные колебания в центральной части узкой поры. Таким образом, следуя этим колебаниям, мы можем проследить, как бензол отображает локальный потенциал в различных частях маленькой клетки [52], в то время как он диффундирует через пористую сеть, и дать количественную картину процесса.

Таким образом, как КУРН, так и ²H ЯМР показывают, что удержание бензола в клетках UiO-66 достаточно плотное, чтобы создавать трудности даже для основного плоского вращения молекулы. Будучи чувствительным к угловым смещениям, метод ²H ЯМР предоставляет в первую очередь информацию о вращательных движениях. КУРН, со своей стороны, непосредственно измеряет пространственные перемещения, то есть за поступательной диффузией и локальными вращениями. В то же время, из-за сложной топологии пористой сети UiO-66 поступательное

движение, по существу, связано с вращениями, а ^2H ЯМР-релаксация позволяет исследовать характерные времена диффузии. Этот факт позволяет провести сравнение между двумя методами.

Во-первых, данные КУРН позволяют оценить активационный барьер для трансляционной диффузии, составляющий около 27 кДж моль^{-1} , что очень близко к 25 кДж моль^{-1} , наблюдаемым с помощью ^2H ЯМР. Далее, из-за низких коэффициентов диффузии результаты КУРН не позволяют оценить длину диффузионного скачка, что указывает на то, что диффузия бензола является более затрудненным и сложным процессом, чем в других известных МОКП, таких как MIL-53 или MIL-47 [49,224]. С другой стороны, данные КУРН свидетельствуют о том, что в диапазоне 4-5 нм поступательное движение бензола уже описывается изотропной диффузией Фика, что подразумевает, что мигрирующие молекулы должны совершать многократные скачки меньшей длины. Данные ^2H ЯМР T_1 и T_2 показывают два характерных времени, которые могут быть связаны с диффузией. T_1 указывает на анизотропное локальное движение, в то время как T_2 свидетельствует об изотропном процессе с тем же барьером, но примерно в 58 раз медленнее. Вопрос модели здесь заключается в расстоянии скачка. Если диффузия грубо описывается скачками между центрами двух соседних ячеек (последовательность большая полость – маленькая полость), то длина диффузионного скачка d составляет около 1 нм. Если процесс является более сложным и включает миграцию по всем клеткам МОКП (последовательность большая полость – маленькая полость – большая полость), то d составляет по меньшей мере ≈ 2 нм или более, например, 4 или 6 нм.

Рассмотрим соответствующие коэффициенты диффузии при 400 К. Коэффициент диффузии КУРН $D_s = 6,3 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. При этой температуре две моды с аналогичными активационными барьерами, наблюдаемые методом ^2H ЯМР, имеют следующие времена корреляции $\tau_{r2} \approx 5.3 \times 10^{-9}$ с (анизотропное движение) и $\tau_D \approx 3 \times 10^{-7}$ с (изотропное движение). Предполагая, что анизотропное движение отражает скачки между соседними октаэдрическими и тетраэдрическими ячейками, длину скачка d можно принять равной приблизительно 1 нм. Таким образом, расчетный коэффициент диффузии D_{NMR} , основанный на уравнении Эйнштейна, составляет $3,1 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Учитывая возможные ошибки, это довольно хорошее соответствие с D_s , полученным КУРН. Следовательно, можно предположить, что это действительно элементарный этап диффузии, т.е. обмен между соседними большими и малыми клетками. Однако этот процесс анизотропен, поскольку возможные ориентации бензола в маленькой четырехгранной полости ограничены и четко определяются пространственными ограничениями. Следовательно, нужно схематично показать, как этот элементарный шаг может привести к изотропному паттерну движения в рамках UiO-66.

Характерное время τ_D для изотропного процесса приводит к снижению скорости диффузии в 58 раз, что, очевидно, не согласуется с данными КУРН. Чтобы достичь приемлемого согласия, нужно предположить, что формальная длина скачка в уравнении Эйнштейна находится в пределах $d \approx 4-6$ нм. Геометрия UiO-66 предлагает две возможные модели для достижения изотропной переориентации: (I) τ_D - это время пребывания (τ_R) внутри большой восьмигранной клетки между длинными, но редкими прыжками на расстояние d ; (II) изотропия достигается за счет ряда поступательных скачков между восьмигранными и тетраэдрическими клетками (см. Рисунок 99). Последнее возможно, поскольку во время каждого скачка молекула должна проходить через окно между клетками, и во время этого процесса ее ориентация четко определена. Четырехгранная клетка имеет 4 окна, ориентированных вершинами тетраэдра. Когда молекула проходит через одно из окон, она принимает свою ориентацию. Обмен между этими ориентациями приводит к упомянутым выше тетраэдрическим скачкам, которые эффективно создают псевдоизотропный паттерн движения. Аналогичный случай реализован для восьмигранных прыжков. Эти ориентации могут быть реализованы только во время обмена между полостями, т.е. посредством элементарного процесса, характеризуемого τ_{t2} . Для достижения изотропной структуры молекула должна исследовать все возможные положения **t1**, **t2**, **t3**, **t4** на рисунке 99, т.е. требуется минимум 4 шага перехода и выход для d не менее 4 нм.

Аналогичная логика может быть применена и к восьмигранным клеткам. Поскольку $4 \times \tau_{t2}$ все еще в 10 раз короче, чем τ_D , очевидно, что количество прыжков, скорее всего, будет намного больше, что и ожидалось, поскольку фактический путь движения представляет собой набор последовательных октаэдрических/тетраэдрических прыжков. Ориентации могут повторять друг друга, и, следовательно, требуется более 4 прыжков, чтобы достичь псевдоизотропного мотива.

Выбор между этими двумя моделями прост: на расстояниях 4 нм данные КУРН свидетельствуют в пользу режима Фика, т.е. длина элементарных скачков должна быть заметно меньше, что противоречит модели I (Рисунок 99). Фактически, в случае модели I в условиях ^2H ЯМР-эксперимента КУРН вообще не будет наблюдать никакой диффузии на временном интервале около τ_D . Таким образом, модель II (изотропия движения достигается последовательными скачками на 1 нм между несколькими восьмигранными и тетраэдрическими клетками) верна и позволяет достичь идеального согласования между методами. Можно заключить, что эти два метода дают довольно хорошую коррелированную картину подвижности бензола внутри пор UiO-66 (см. Рисунок 99).

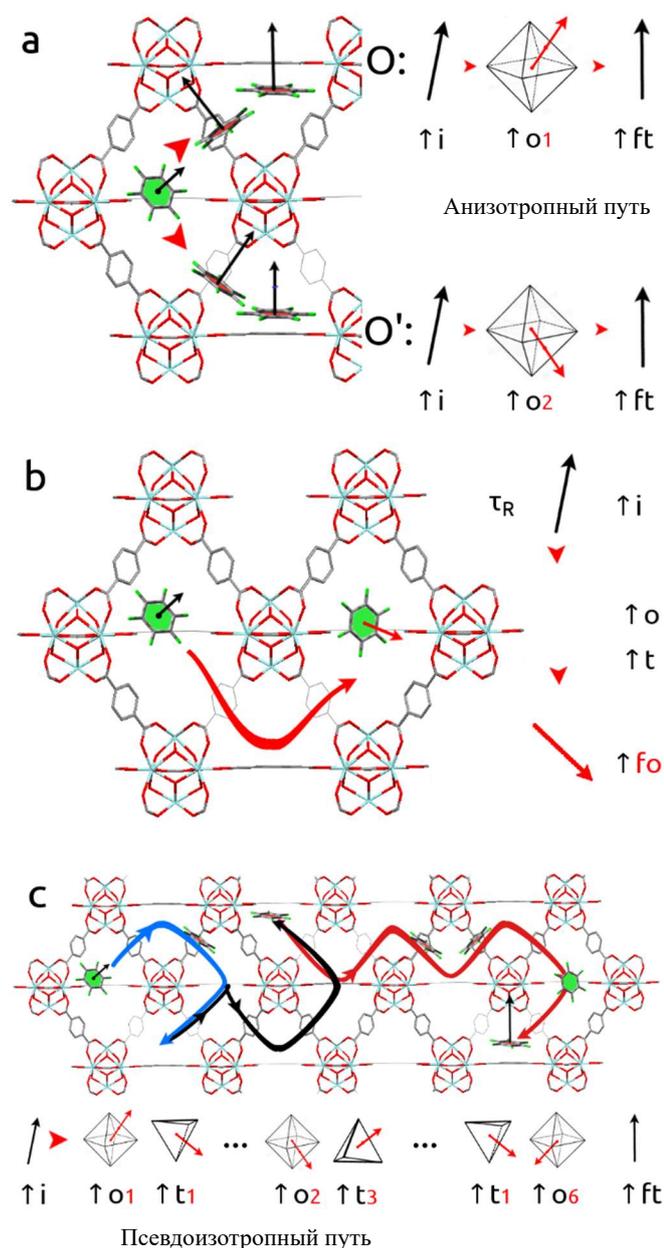


Рисунок 99 – Возможный механизм переориентации при диффузии бензола в порах UiO-66: (а) однократный переход из исходного положения в октаэдрической полости (i) через любое из его окон (**O1, O2,...**) в конечное положение в тетраэдрической полости (ft) всегда приводит к анизотропной траектории переориентации и предлагает ограниченное число четко определенных неслучайных ориентаций. Путь изотропной переориентации может быть реализован либо путем прыжков на большие расстояния (l_D) между двумя октаэдрическими клетками (b) с более длительным временем пребывания (τ_R) в каждом состоянии, где конечные положения могут иметь случайную ориентацию (**fo**), либо непрерывным набором нескольких коротких восьмигранных/тетраэдрических (**O_i**) ячеек. – тетра/октаэдрические (**ti**) прыжки (c). В последнем случае псевдоизотропия может быть достигнута относительной ориентацией различных окон ячеек UiO-66 друг относительно друга (**O1, t1, ... O2, t3, ... t1, O6**)

Наконец, рассмотрим возможный эффект динамики линкеров UiO-66. Каждое окно состоит из трех терефталатных линкеров с фениленовыми кольцами, ориентированными почти ортогонально плоскости окон. При такой ориентации эффективное отверстие окна сравнимо или немного больше кинетического диаметра молекулы бензола ($\approx 5,9 \text{ \AA}$). Однако во время вращения фенилены могут полностью заблокировать окно. В материале, не содержащем гостей, движение фениленового кольца реализуется π -переворотами с $E_f \approx 30 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $k_{f0} \approx 5 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$ [164], т.е. фениленовые фрагменты линкеров обладают высокой подвижностью выше 373 К. Параметры вращений фенилена аналогичны параметрам, связанным с элементарной стадией скачкообразной диффузии k_{f2} . Можно сделать вывод, что фениленовые фрагменты играют роль “дверей салуна”, движение которых ограничивает вероятность прохождения молекулы через окно, непосредственно влияя на диффузию гостей.

4.1.12 Выводы

Полученные результаты подчеркивают, что явления диффузии в МОКП с топологией полостного типа являются довольно сложными и должны приниматься во внимание при рассмотрении различных применений таких материалов. Главной особенностью является то, что в случае наличия достаточно ограничивающего прохода, окна или малой полости, молекулы в данной области будут иметь динамику ограниченного и направленного типа. Малые полости можно рассматривать как расширенная модель окна, где молекулы задерживаются достаточно долго, что напрямую влияет на их способность к межполостной диффузии в взаимодействию со стенками полостей.

4.13 Подвижность C_6D_6 в МОКП с топологией полость-окно-полость, ZIF-8: пример узких окон

В отличие от UiO-66, в МОКП ZIF-8 присутствует только один размер пор. Вместо этого окна соединяющие поры крайне малы. Таким образом диффузия бензола становится слишком медленной не только для КУРН, но даже и для ИГП ЯМР. Однако, такие ограничения при межполостному транспорту приводят к тому, что любой переход из одной полости к другую будет приводить к сильному угловой переориентации молекулы, а значит данная динамическая мода будет напрямую отражаться в спектроскопии 2H ЯМР, что позволяет использовать этот метод для оценки механизмов и скорости межполостной диффузии в данном МОКП.

4.14 Подвижность C_6D_6 в МОКП ZIF-8 по данным 2H ЯМР

Для бензола в ZIF-8 форма линии ЯМР 2H представляет собой линию Лоренцевского типа (Рисунок 100а) в широком диапазоне температур, что указывает на то, что молекула участвует в изотропных движениях. Анализ эволюции спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2)

релаксации в зависимости от температуры показал, что экспериментальные кривые для T_1 и T_2 (Рисунок 100b) могут одновременно хорошо вписываться в модель движения, подразумевающую, что бензол, помимо двух анизотропных вращений вокруг осей C_6 и C_2 , участвует в двух типах изотропного движения: случайной переориентации внутри клетки путем столкновений со стенками клетки и поступательной миграции бензола по системе пор, например, путем прыжков из клетки в клетку, проходя через окно (Рисунок 101). Последние движения соответствуют поступательной диффузии. Поступательное движение скачками между клетками характеризуется активационным барьером $E_D = 38 \pm 2$ кДж моль⁻¹ и предэкспоненциальным коэффициентом $k_{D0} = (4 \pm 1) \times 10^{-10}$ с, полученным из анализа T_1 и T_2 . Такие параметры поступательного движения указывают на то, что ²Н ЯМР действительно отслеживает микроскопическую межполостную диффузию между клетками.

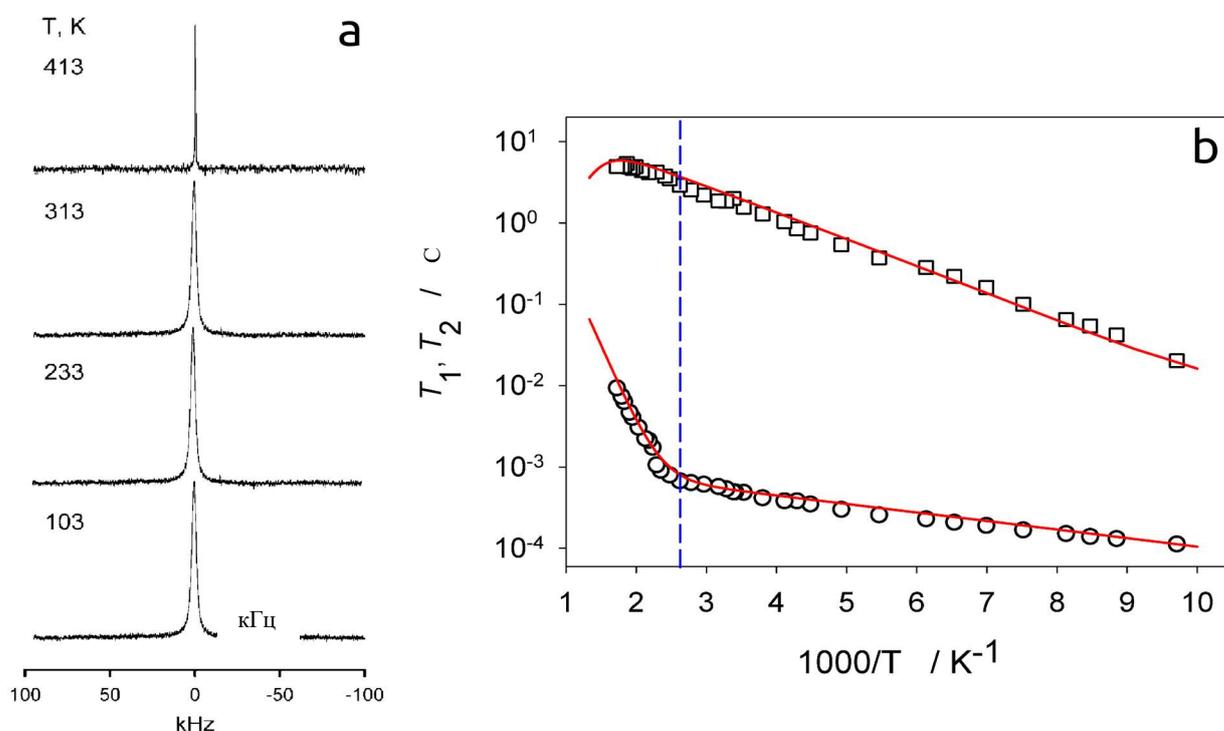


Рисунок 100 – (а) Эволюция спектров ²Н ЯМР в зависимости от температуры и (б) температурные зависимости времен релаксации T_1 (\square) и T_2 (\circ) для бензола-d₆, адсорбированного в ZIF-8

Получив кинетические параметры для характерного времени τ_{D0} поступательной диффузии, можно оценить коэффициент самодиффузии D_{self}^0 бензола в ZIF-8. Предполагая, что диффузия происходит скачками между центрами ячеек, коэффициент самодиффузии D_{self}^0 можно оценить на основе уравнения Эйнштейна как $D_{\text{self}}^0 \approx 4 \times 10^{-16}$ м² с⁻¹ при 323 К. Стоит отметить, что характерное время диффузии внутри полости на несколько порядков больше по сравнению с

временем межполостной диффузии, что однозначно определяет характер механизма движения: молекулы долго находятся в каждой полости, совершая редкие акты прыжкового обмена между соседними полостями, однако диффузия внутри каждой полости очень быстрая.

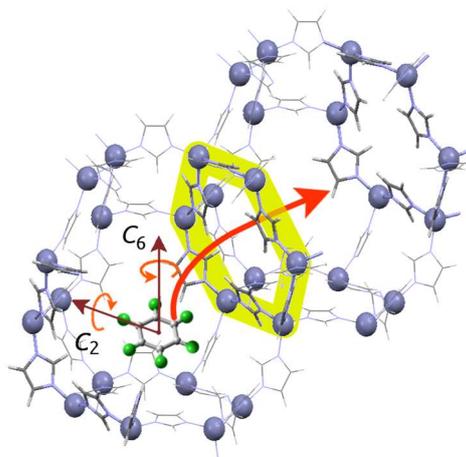


Рисунок 101 – Схематическое изображение динамики бензола в порах ZIF-8 [182]

Из-за невозможности измерить коэффициент самодиффузии методом ИГП ЯМР для бензола в ZIF-8, можно сравнить полученную оценку самодиффузии с коэффициентами диффузии, полученными из проницаемости мембраны и поглощения сорбцией. Коэффициент самодиффузии, оцененный на основе анализа времени релаксации с использованием модели активированных скачков между соседними полостями, находится между коэффициентами Максвелла-Стефана или “скорректированными” коэффициентами диффузии, полученными из проницаемости мембраны ($D_{i,MS} \approx 3.5 \times 10^{-15} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ при $T = 298 \text{ К}$ для частичного заполнения $\theta \approx 0,99$) и в сорбционном эксперименте ($D_{i,MS} \approx 10^{-20} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ при 323 К) [182].

4.1.15 Общие выводы

На примере молекулы-зонда бензола, удалось показать, что изменение каркаса, даже в рамках одной топологии способны изменить молекулярный механизм диффузии гостевой молекулы. При этом в зависимости от типа строения (топологии пор) каркаса существуют три характерных случая: (1) быстрая прыжковая диффузия в канале, где величина прыжка определяется взаимодействием со стенками каркаса, линкерами или функциональными группами-аттракторами. (2) прыжковая диффузия в рамках системы полость-окно-полость, с малыми окнами, где скорость диффузии определяется размеров окна, а диффузия происходит редкими, но быстрыми прыжками между соседними полостями. (3) прыжковая диффузия в системах полость-окно-малая полость-окно-полость. Когда размер окна достаточно велик, диффузия определяется не только размеров окна, но и размером и связностью малой полости.

4.2 Сравнительный анализ молекулярной подвижности гостевых молекул различного размера в МОКП ZIF-8

Как уже отмечалось выше, ZIF-8 представляет собой каркас с цеолитоподобной структурой пор с кубической структурой, в которой каждая, почти сферическая полость ($d \sim 3.4 \text{ \AA}$) соединена с 6 соседними посредством окон. Каждое окно представляет собой три метилимидазолиевых линкера с плоскостью имидазолиевого кольца лежащей в плоскости окна. Фактически три линкера закрывают окно для любой молекулы с кинетическим диаметром более $d > 3.4 \text{ \AA}$. Однако, в силу подвижности линкеров, окно способно пропускать и гораздо более крупные молекулы, вплоть до триметилбензола ($d \sim 8.6 \text{ \AA}$). Тем не менее, в равновесном положении окно закрыто и каркас представляет собой предельный случай топологии полость-окно-полость. Помимо практической значимости, как материал для селективного разделения молекулярных смесей, ZIF-8 интересен с фундаментальной точки зрения, поскольку позволяет показать, как механизм трансляционной диффузии, в том числе межполостной, зависит от размера гостевой молекулы. Для решения этой задачи, была исследована молекулярная подвижность гостевых молекул с поэтапно увеличивающимся кинетическим диаметром от молекулы водорода, H_2 и до ксилолов. Результаты данного раздела представлены в публикациях [192,197,225-227].

4.2.1 Диффузия молекулярного водорода в порах ZIF-8 по данным квазиупругого рассеяния нейтронов

Характерные спектры КУРН для молекул H_2 удерживаемых в порах ZIF-8 при 77 К показаны на рисунке 102 для выбранных значений волнового вектора Q . Остаточная интенсивность, измеренная между Брэгговскими пиками, уменьшается при адсорбции, так что в спектрах может появляться отрицательный упругий вклад, который необходимо учитывать при численном анализе результатов. Сигнал от H_2 , тем не менее, может быть определен, поскольку расширения, обусловленные диффундирующими молекулами, велики по сравнению с инструментальным разрешением. Спектры были подогнаны с помощью функции Лоренца, соответствующей изотропной диффузии, свернутой с инструментальным разрешением; интенсивность по отрицательному упругому вкладу учитывалась аналогичным образом. Коэффициент самодиффузии был получен в режиме Фика, где $HWHM$ изменяется как DQ^2 . Уширения, представленные на рисунке 103 для ZIF-8, показывают, что при малых значениях Q наблюдается Фиковская диффузия. Статистических данных было недостаточно при больших значениях Q , чтобы охарактеризовать возможную прыжковую диффузию.

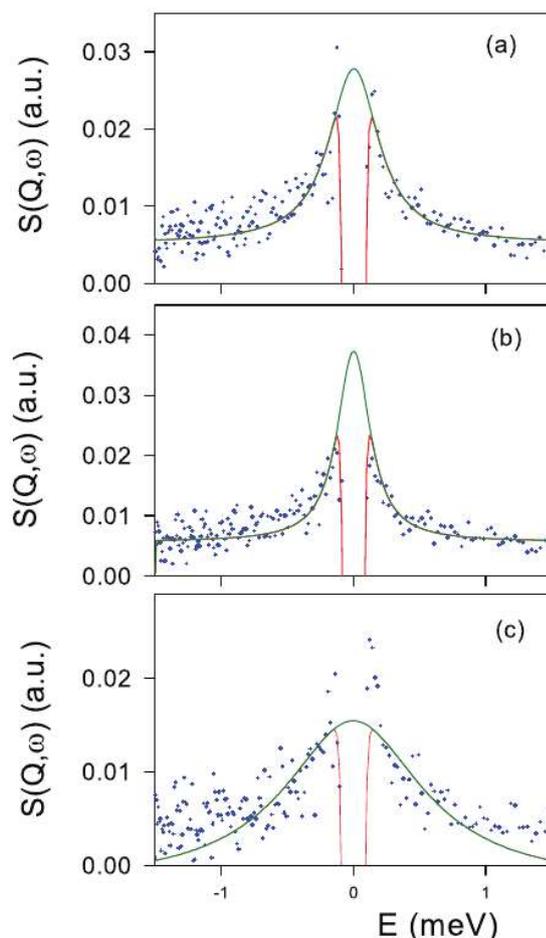


Рисунок 102 – Сравнение экспериментальных (крестики) и расчетных (сплошные линии) спектров КУРН, полученных при различных волновых векторах Q для H_2 в ZIF-8: (а) 0,38, (б) 0,44 и (в) 0,60 \AA^{-1} при $T = 77$ К для 13,6 молекул/ед

Полученные из анализа данных КУРН коэффициенты диффузии при 77 К составляют порядка $(1-2) \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ и слабо зависят от концентрации водорода в порах ZIF-8. Таким образом, водород диффундирует настолько быстро, что даже не ощущает проблему узкого окна. Стоит отметить, что величина D_s в ZIF-8 лишь в 2-3 раза меньше чем в МОКП канального типа MIL-47/53, где вообще нет окон, а значит и нет стерических препятствий для диффузии [260]. Активационный барьер оценивается как 0.5-1 кДж/моль.

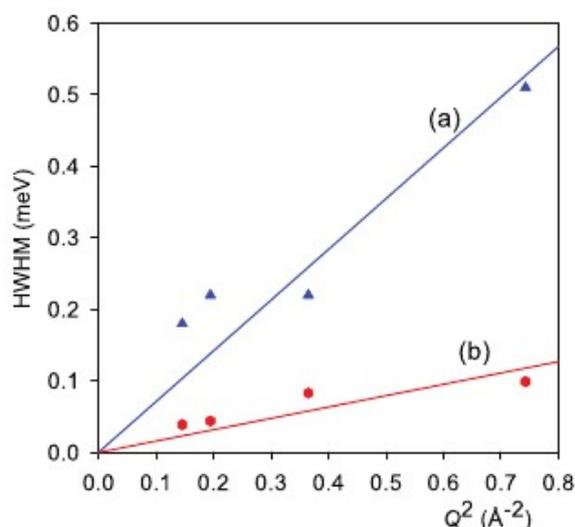


Рисунок 103 – Изменение полуширины на полу максимуме спектра КУРН по сравнению с Q^2 , измеренным для H_2 в ZIF-8 при 13,6 (а) и 23 молекулах/ед.у.е.; (б) прямые линии соответствуют модели диффузии Фика

4.2.2 Диффузия CH_4 в порах ZIF-8 по данным квазиупругого рассеяния нейтронов

Диффузия метана с точки зрения КУРН выглядит существенно сложнее, поскольку метан испытывает быстро внутримолекулярное вращение, а также, его размер (кинетический диаметр метана 3.8 Å) уже формально больше апертуры окна ZIF-8. Поэтому для корректного анализа данных КУРН необходимо учитывать более сложную модель движения.

В интенсивности рассеяния, после вычитания вклада из пустого ZIF-8, преобладают индивидуальные движения атомов водорода из-за большой величины некогерентного сечения рассеяния водорода. Атомы водорода метана испытывают различные молекулярные движения вибрации, вращения и перемещения. Поскольку эти движения происходят в совершенно разных временных масштабах, разумным приближением для нашей системы является рассмотрение того, что различные молекулярные движения не связаны. Далее, в квазиупругом диапазоне энергий ≈ 2 мэВ колебательная часть уменьшается до коэффициента Дебая-Уоллера, который приводит к уменьшению интенсивности рассеяния при увеличении значений Q . Измеренная интенсивность затем пропорциональна функции некогерентного рассеяния $S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)$, которая является результатом свертки поступательной и вращательной частей

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = S_{inc}^{trans}(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_{inc}^{rot}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (48)$$

Молекулярная диффузия в пористой структуре не является полностью изотропной по шкале длин КУРН, как показано на рисунке NaY, который имеет кубическую структуру, подобную ZIF-

8[261]. Однако в рассматриваемом здесь диапазоне Q функция поступательного рассеяния может быть хорошо описана функцией Лоренца

$$S_{inc}^{trans}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega(Q)}{\omega^2 + [\Delta\omega(Q)]^2} \quad (49)$$

Чтобы получить D_s , измеряемая шкала длины должна быть больше диаметра полостей, $\approx 11,7$ Å. Этот критерий может выполняться как для измерений на использовавшихся инструментах IN6 и IN5 в Институте Лауэ-Ланжевена (Франция, Гренобль). Поскольку самые низкие значения Q могут быть достигнуты на IN5, $0,09$ Å⁻¹, соответствующие расстояния в реальном пространстве, $2\pi/Q$, больше, вплоть до 70 Å. НWHM функции Лоренца в режиме Фика задается через $\Delta\omega(Q) = D_s Q^2$, что подразумевает линейное изменение НWHM как функции Q^2 . При больших значениях Q может быть получена информация об элементарных прыжках [17]. Функция некогерентного рассеяния для вращательного движения, как правило, может быть разделена на чисто упругую часть (δ -функция) и квазиупругий вклад [262]:

$$S_{inc}^{rot}(\mathbf{Q}, \omega) = A_0(Q)\delta(\omega) + \sum_{\ell} A_{\ell}(Q)L(\omega, \Gamma_{\ell}) \quad (50)$$

Упругий элемент возникает из-за того, что вращательное движение ограничено в пространстве. Интенсивность упругого пика определяется значением $A_0(Q)$, которое называется коэффициентом упругой некогерентной структуры (EISF). В то время как EISF характеризует геометрию вращения, динамика отражается в квазиупругом члене, который может быть выражен как сумма функций Лоренца, $L(\omega, \Gamma_{\ell})$, количество l и ширина Γ_{ℓ} которых зависят от модели. Структурные факторы подчиняются соотношению

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} A_{\ell}(Q) = 1 \quad (51)$$

Первой моделью, которую следует рассмотреть для метана, является вращательная диффузия, при которой молекулы совершают непрерывные вращения на малый угол и, таким образом, не имеют предпочтительной ориентации в пространстве после усреднения по времени. EISF этой модели, показанная на рисунке 104 пунктирной линией, находится как [262]:

$$A_0^{(1)}(Q) = j_0^2(QR) \quad (52)$$

где R - радиус сферы ($1,1$ Å), а j_0 - сферическая функция Бесселя порядка 0. Для квазиупругой части достаточно взять только два Лоренциана в уравнении (48) из-за ограниченного диапазона Q .

Другая модель, которая рассматривалась для ароматических соединений в цеолитах X- и Y-типа, представляет собой псевдоизотропное движение, состоящее из прыжков по тетраэдру [261,263]. Если принять во внимание, что молекулы также могут вращаться вокруг своего центра масс, EISF соответствует

$$A_0^{(2)}(Q) = \frac{A_0^{(1)}(Q)}{4} [1 + 3j_0(Qd)] \quad (53)$$

где d - расстояние прыжка. EISF, соответствующий этой модели, показан на рисунке 104 пунктирной линией для расстояния прыжка $5,5 \text{ \AA}$. Для описания квазиупругого вклада модель содержит один или два Лоренциана, в зависимости от загрузки [261,263].

Если предположить, что метан может исследовать весь объем полостей, то подходит модель диффузии внутри сферы радиусом a (молекулы также осуществляют вращательную диффузию, но этот процесс в данной модели неразделим). EISF приведен в [264]

$$A_0^{(3)}(Q) = [3j_1(Qa)/Qa]^2 \quad (54)$$

где a - радиус сферы. EISF, рассчитанный для радиуса $5,5 \text{ \AA}$, показан на рисунке 104 сплошной линией. EISF опускается быстрее чем по модели 2, и напряженность интенсивность компоненты упругого рассеяния не превышает $0,7 \text{ \AA}^{-1}$. В модели необходимы девять функций Лоренца, чтобы удовлетворять условию нормализации, уравнению (49).

Из-за произведения свертки функций поступательного и вращательного рассеяния, Лоренцев вклад обусловленный перемещением, взвешивается EISF вращения. Коэффициент диффузии в случае моделей (2) и (3) должен быть определен при значении Q ниже $0,7 \text{ \AA}^{-1}$.

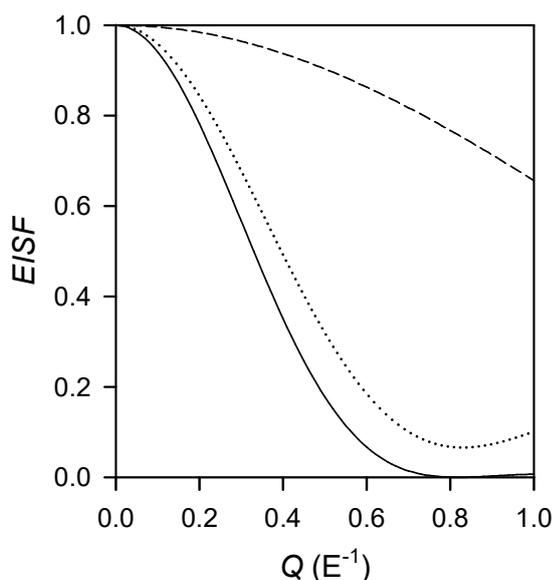


Рисунок 104 – Коэффициенты упругого некогерентного структурного фактора (EISF), рассчитанные для: вращательной диффузии метана, радиус вращения $1,1 \text{ \AA}$ (пунктирная линия); диффузии внутри сферы радиусом $5,5 \text{ \AA}$ (сплошная линия); и скачков по тетраэдру, расстояние прыжка $5,5 \text{ \AA}$, совместных с вращательной диффузией (пунктирная линия)

Спектры КУРН, измеренные во время первых измерений на IN6 для метана в ZIF-8 при различных нагрузках и различных значениях Q , не могут быть сопоставлены с помощью

вращательной диффузии, модель (1), свернутой с трансляционным движением. Это проиллюстрировано на рисунке 105а при промежуточной концентрации метана. Однако спектры могут быть подогаданы по модели (2), Рисунок 105б, что указывает на то, что большой квазиупругий вклад обусловлен быстрыми (время пребывания ≈ 10 пс) перемещениями внутри клетки. Значения для d , расстояния прыжка, составляют ~ 6 Å. Уширение упругой составляющей на IN6 слишком мало для определения коэффициента диффузии, что означает, что оно ниже 10^{-9} м²с⁻¹.

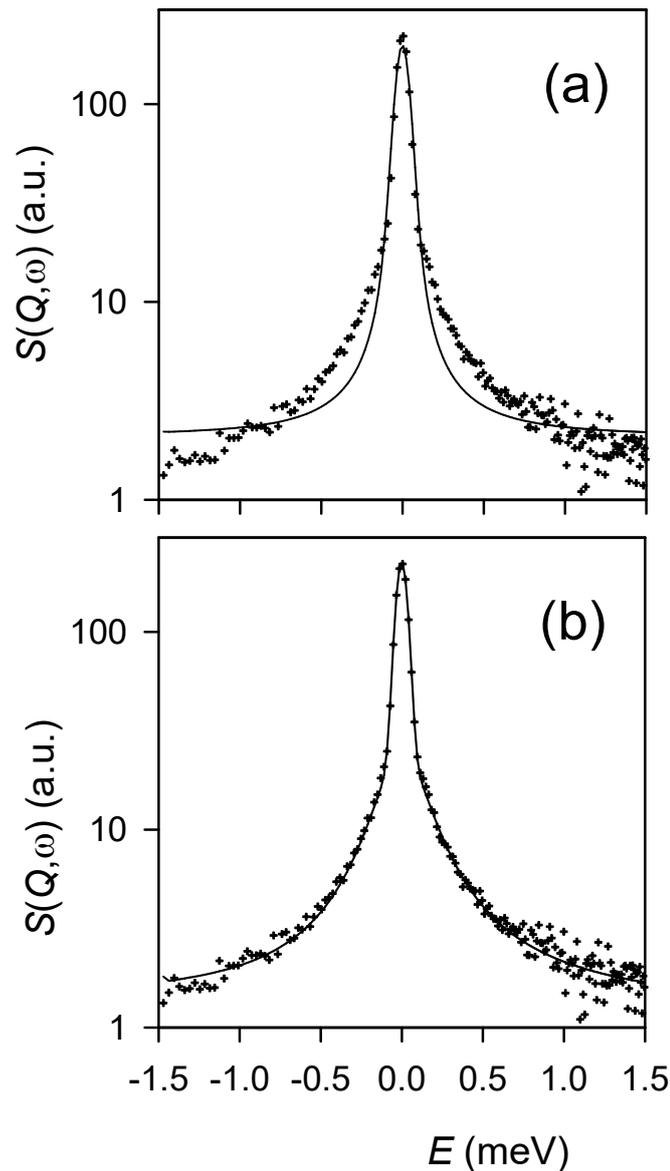


Рисунок 105 – Экспериментальный спектры КУРН, полученный на IN6 для 1,8 CH₄/полость при 200 К в ZIF-8 при $Q = 0,3$ Å⁻¹ (крестики), в сравнении с расчетными спектрами, рассчитанными для: (а) модели (1): вращательная диффузия, свернутая с трансляционным перемещением, и (б) модели (2): прыжки внутри полости, свернутые с межполостной диффузией (сплошные линии)

Спектры, измеренные на IN5, с более высоким разрешением, могут быть рассчитаны с помощью моделей (2) или (3), свернутых с изотропной прыжковой диффузией. Несколько лучшие коэффициенты подгонки R были получены с помощью модели (3), с радиусом сферы около 5 \AA . Сравнение экспериментальных и расчетных спектров, показанных на рисунке 106 в линейной и логарифмической шкалах ординат для двух значений Q , показывает отличное соответствие. Из этих измерений можно извлечь уширение упругого пика, обусловленное диффузией на большие расстояния. Значения HWHM, полученные для заданной концентрации метана, представлены на рисунке 107 в зависимости от Q^2 . Прямая линия наблюдается ниже $0,15 \text{ \AA}^{-2}$. Такое линейное изменение наблюдалось и при других нагрузках. Наклон непосредственно соответствует D_s , значения, полученные при различных нагрузках, приведены на рисунке 108. Самые высокие концентрации были изучены при температурах ниже 200 K , причем коэффициенты диффузии были экстраполированы до 200 K с использованием энергии активации, оцененной по двум температурам. Диффузию между полостями можно было наблюдать даже при 150 K , при этом расчетная энергия активации была относительно небольшой и находилась в диапазоне $4\text{-}5 \text{ кДж/моль}$.

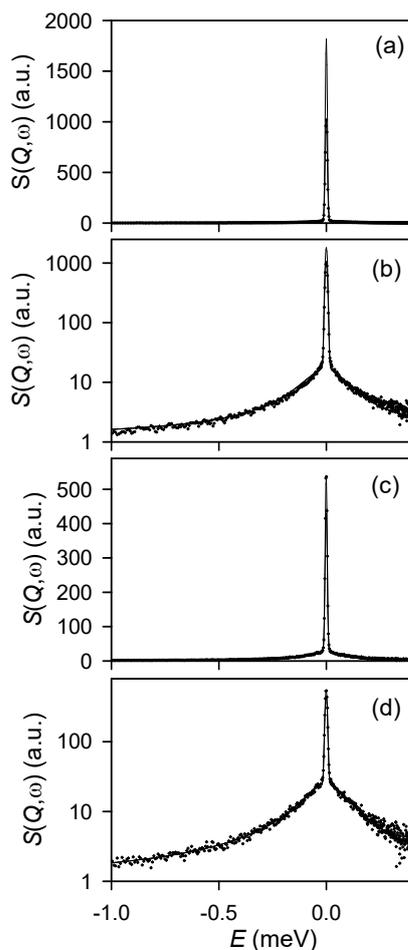


Рисунок 106 – Сравнение экспериментальных (крестики) и расчетных (сплошные линии) спектров КУРН, полученных на IN5 для 1,8 CH_4 /полость при 200 К в ZIF-8, при двух разных значениях Q : (a) и (b): $0,2 \text{ \AA}^{-1}$; (c) и (d) $0,42 \text{ \AA}^{-1}$. Ордината масштабируется линейно в (a) и (c) и логарифмически в (b) и (d). Сплошные линии соответствуют модели (3), диффузии внутри сферы, свернутой с межполостной прыжковой диффузией и функцией инструментального разрешения

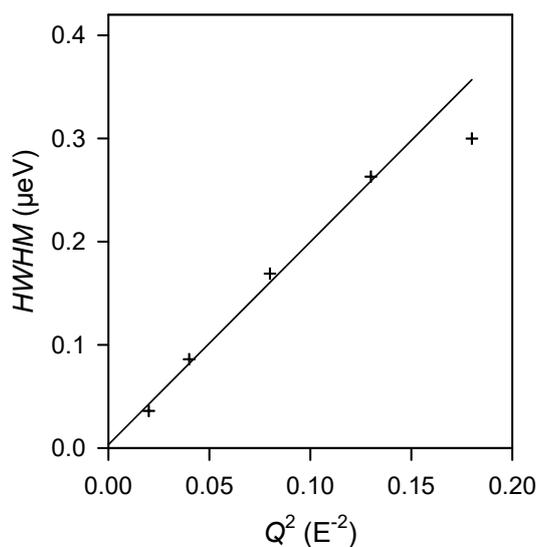


Рисунок 107 – Полуширина при половинном максимуме (HWHM) в зависимости от Q^2 поступательной составляющей в спектрах КУРН, измеренных для 1,8 CH_4 /полость при 200 К в ZIF-8. Экспериментальные точки (крест) были получены из отдельных подгонок спектров, прямая линия соответствует модели диффузии Фика

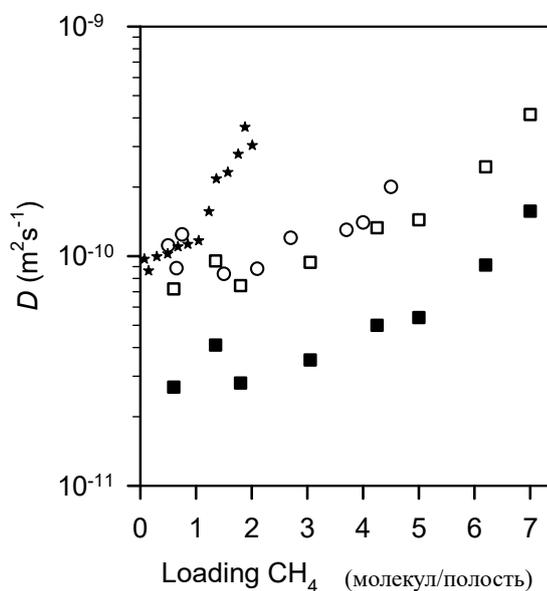


Рисунок 108 – Значения D_s , полученные из КУРН при 200 К (■) и экстраполированные на 298 К (□). Проведено сравнение с D_s , определенными методом ИГП ЯМР (○, [265]) и скорректированными коэффициентами диффузии по ИРМ (★, [266])

Можно сравнить коэффициенты самодиффузии метана, полученные в ZIF-8 при небольшой нагрузке, примерно $3 \times 10^{-11} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, со значениями, полученными по той же методике, КУРН, при температурах, близких к 200 К. В 1D каналах AlPO₄-5 значение D_s на три порядка больше, $3,5 \times 10^{-8} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, было зарегистрировано при 200 К. [267] В 1D каналах MIL-47(V) и MIL-53(Cr) значения в диапазоне $4-7 \times 10^{-8} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ были измерены при 230 К. [268] В цеолите ZSM-5, который имеет десятичленные кольца из атомов кислорода, указанные коэффициенты диффузии были на два порядка больше при 200 К, $2-3 \times 10^{-9} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ [269]. В цеолите NaY, который имеет 12 кольцевых окон и ячейки немного большего размера, чем ZIF-8, коэффициенты диффузии КУРН находились в диапазоне $5-8 \times 10^{-9} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ при 200 К. [270] В UiO-66 (Zr), который состоит из октаэдрических ячеек (свободный диаметр $\approx 11 \text{ \AA}$), окруженных в каждом углу четырехгранными ячейками (свободный диаметр $\approx 8 \text{ \AA}$), свободный диаметр треугольных окон зависит от температуры [164], и диффузия между ячейками с $D_s 2 - 3 \times 10^{-9} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ наблюдалось при 230 К [210]. Все эти коэффициенты диффузии больше, чем в ZIF-8. Фактически, коэффициент диффузии метана в ZIF-8 близок к тому, о котором сообщалось экспериментально в цеолите 5A с 8 кольцевыми окнами [271].

Доступны два набора экспериментальных результатов по диффузии метана в ZIF-8 при температуре 298 К. Коэффициенты переноса и скорректированной диффузии были получены при низких нагрузках с помощью ИК-микроскопии (IRM) [266], в то время как коэффициент самодиффузии был измерен при малых и промежуточных концентрациях с помощью ИГП ЯМР [265,272]. Оба набора представлены на рисунке 108. Чтобы сравнить все экспериментальные результаты, значения КУРН могут быть экстраполированы до 298 К, используя энергию активации, определенную методом ИГП ЯМР, 5 кДж/моль [273]. Видно, что существует хорошее соответствие между тремя методами, коэффициент диффузии составляет порядка $10^{-10} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ при низкой нагрузке. Резкое повышение, о котором сообщает IRM, выше 1 молекулы/полость, не наблюдается в КУРН. С другой стороны, коэффициент диффузии КУРН явно увеличивается при высоких концентрациях, тенденция также видна в данных ИГП ЯМР.

Таким образом, наблюдается замечательное согласие в отношении коэффициентов диффузии, полученных при различных масштабах длины для CH₄ в ZIF-8. КУРН является наиболее микроскопическим методом, и совпадающие значения с данными ИГП ЯМР и IRM указывают на то, что кристаллы ZIF-8 содержат мало дефектов. Коэффициенты диффузии CH₄ в ZIF-8 намного меньше, чем в других нанопористых материалах, что противоречит мнению о незначительных ограничениях диффузии для малых молекул в МОКП. Поскольку крупные молекулы могут проникать в объем пор ZIF-8, эффективный размер окон, очевидно, изменяется со значительной амплитудой. Относительно небольшой активационный барьер $\sim 5 \text{ кДж моль}^{-1}$ для диффузии метана в ZIF-8 указывает на то, что линкеры действительно открывают окно достаточно широко

($\sim 5 \text{ \AA}$), чтобы позволить метану пройти в следующую клетку. Это полностью согласуется с данными о динамике линкеров представленных в предыдущем разделе диссертации. Однако, поскольку характерное время для перемещения CH_4 между клетками намного больше ($\sim \text{нс}$), чем типичное время перемещения внутри клетки ($\sim 10 \text{ пс}$), отверстия окон все еще заметно меньше диаметра клетки и создают серьезные препятствия для прохождения метана. Таким образом механизм резко меняется, с почти свободной диффузии, на двух модальную диффузию – быстрое движение в полости и заметно более медленный обмен между полостями.

4.2.3 Диффузия пропана/пропена в порах ZIF-8 по данным ^2H ЯМР

Для большинства экспериментальных методов, работающих на молекулярном уровне (таких как КУРН или ИГП ЯМР), диффузия пропана в ZIF-8 слишком медленная, чтобы ее можно было обнаружить. Для C_3 углеводородов, единственные прямые экспериментальные данные были получены для пропена в ZIF-8, измеренного методом ИГП ЯМР, что дает коэффициент самодиффузии $D_{\text{C}_3\text{H}_6} = 6 \times 10^{-13} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ ($T=303 \text{ К}$) и активационный барьер $E = 11 \text{ кДж моль}^{-1}$ [274]. При этом стоит отметить, что кинетический диаметр для пропана, всего лишь 0.2 \AA больше, чем для пропена, 4.5 против 4.3 \AA соответственно. Поэтому, для сравнительного анализа динамики данных углеводородов уже был применен метод ^2H ЯМР спектроскопии.

Формы линий ЯМР ^2H как для пропана- 2-d_2 , так и для пропена- d_6 , адсорбированных на ZIF-8, представляют собой изотропный узкий сигнал (Рисунок 109А,Б) во всем исследованном экспериментальном диапазоне температур ($113 \text{ К} - 538 \text{ К}$). Это означает, что как пропан, так и пропенвые гости, будучи заключенными внутри полостей ZIF-8, демонстрируют быстрое изотропное вращение. В случае пропан- 2-d_2 ЯМР-сигнал исходит от селективно дейтерированной $-\text{CD}_2$ -группы алкана. Спектр состоит из одного компонента (Рисунок 109А), ширина линии которого монотонно уменьшается с повышением температуры по мере того, как изотропное вращение постепенно ускоряется. Пропен- d_6 полностью дейтерирован и содержит группы CD_3 , CD_2 и CD . При температуре выше 283 К эффективная ширина линий достаточно мала, чтобы различать сигналы $-\text{CD}$ и $=\text{CD}_2$ из группы CD_3 (Рисунок 109В). Стоит отметить, что как по релаксации T_1 , так и по релаксации T_2 отдельные сигналы не разрешаются ниже 283 К , следовательно, времена релаксации для всех групп можно считать одинаковыми. Поэтому, основной фокус далее будет направлен на релаксации метильной группы пропена.

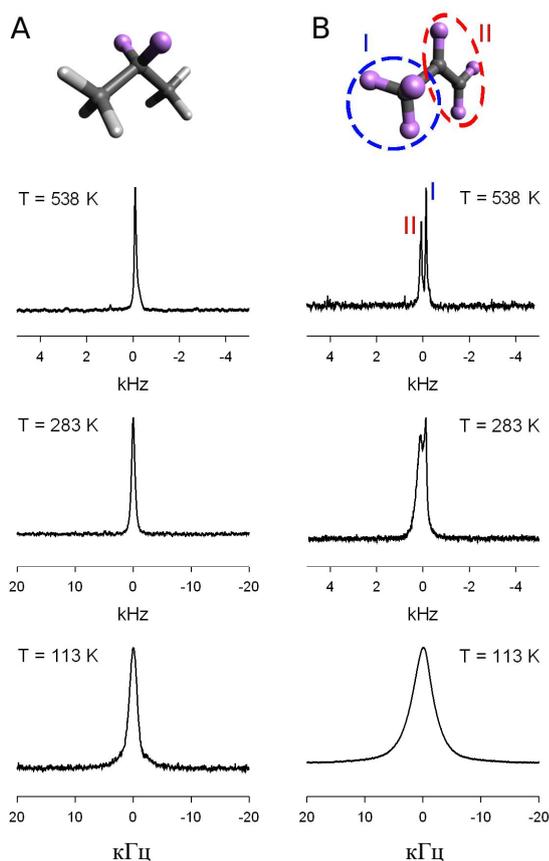


Рисунок 109 – Экспериментальные формы линий ^2H ЯМР для пропана-2- d_2 (А) и пропана- d_6 (Б). Позиции, помеченные дейтронами, отмечены цветными шариками

Экспериментальные результаты температурных зависимостей T_1 , T_2 релаксации для пропана и пропена показаны на рисунках 110А и 110В. Оба гостя проявляют качественно сходное поведение. Кривая релаксации T_1 неуклонно растет с одним наклоном, определяемым, таким образом, одним быстрым движением в исследуемом диапазоне температур. Релаксация T_2 демонстрирует удивительно необычную картину с двумя диапазонами изменения температуры. T_2 остается почти неизменным в самом низком температурном диапазоне. При более высокой температуре эта закономерность меняется на поведение типа долины: выраженное снижение, за которым следует резкий рост (см. температурные области, обозначенные как **а** и **а'** на рисунке 110). Такое поведение характеризуется двумя основными аспектами: (1) несмотря на то, что форма линии соответствует изотропному вращению и релаксация T_1 должна регулироваться одним режимом вращения в быстром режиме ($\tau_c \ll \omega_z^{-1}$), релаксация T_2 не совпадает с T_1 . (2) Вместо монотонного роста, ожидаемого для случая изотропного вращения, кривая T_2 показывает область уменьшения с выраженным минимумом.

Такое поведение может быть рационализировано, предполагая медленный химический обмен между двумя состояниями I и II гостя с разной локализацией в рамках полости ZIF-8 и проявляющими различную локальную динамику в каждом из положений.

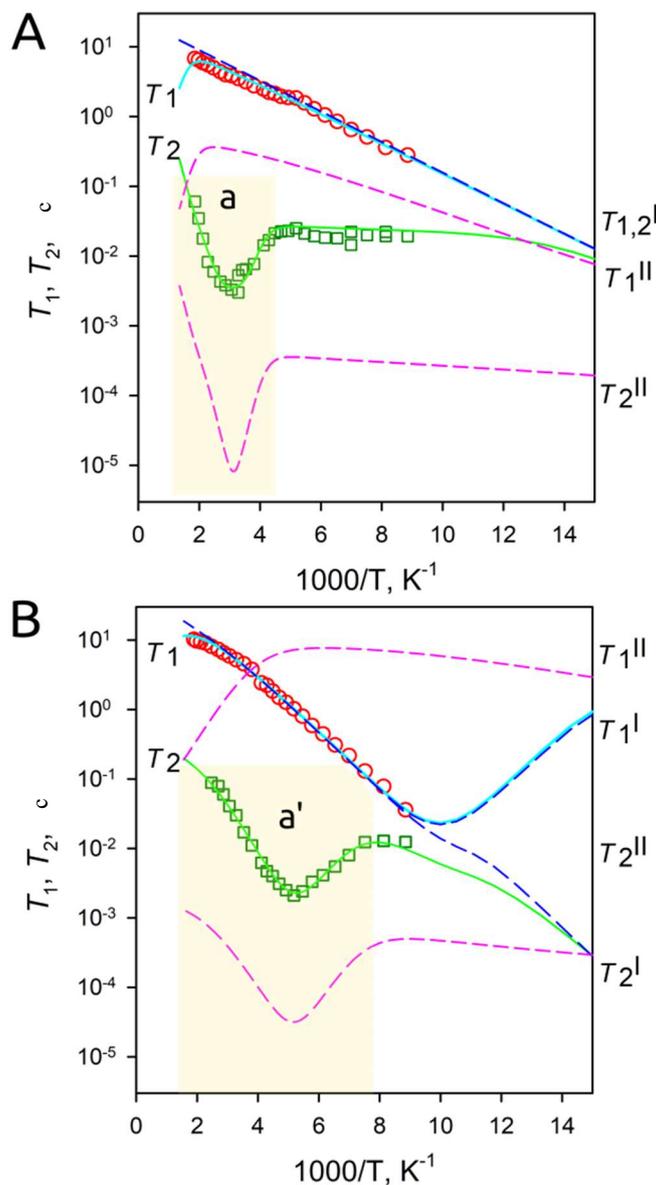


Рисунок 110 – Экспериментальные кривые релаксации T_1 (\circ), T_2 (\square) с результатами численного моделирования для пропан-2-d₂ (А) и пропен-d₆ (Б). Численное моделирование с разработанной моделью движения представлено линиями: индивидуальные T_1^I , T_2^I для состояния I (синий пунктир); индивидуальные T_1^{II} , T_2^{II} для состояния II (розовый пунктир); эффективные T_1 , T_2 после обмена (сплошные линии)

В системе ZIF-8 существуют три основных движения адсорбированного углеводорода (Рисунок 111): (i) свободная переориентация молекулы-гостя в центральной части полости (динамическое состояние I); (ii) ограниченная динамика молекулы, связанной со стенкой клетки (динамическое состояние II); (iii) обмен между состояниями I и II. Процесс обмена представляет

собой либо обмен между связанным состоянием II и молекулой в центре клетки в состоянии I, либо обмен между состоянием II и состоянием I молекулы в соседней клетке. Последний процесс представляет собой элементарную стадию поступательной диффузии из одной клетки в другую путем протискивания через окно с последующим высвобождением в соседнюю клетку. Стадия обмена молекулы с соседней клеткой может происходить через любое из шести окон. Следовательно, это движение рассматривается как изотропная самодиффузия дейтрона в рамках системы.

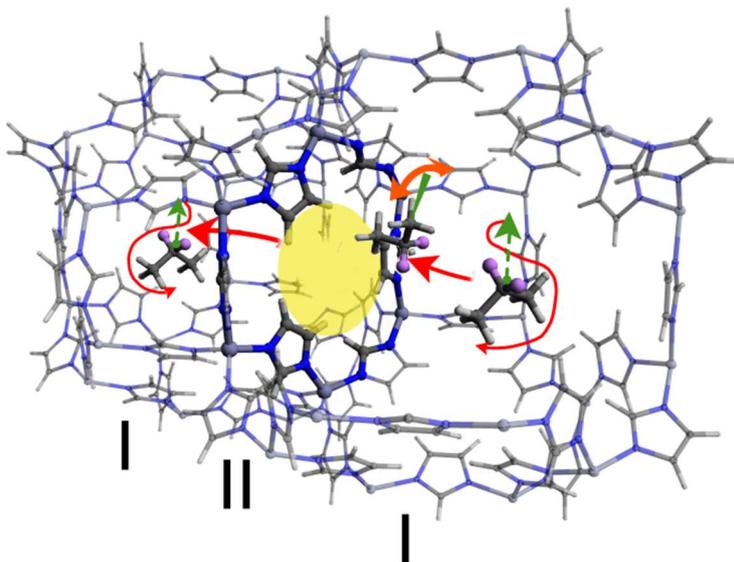


Рисунок 111 – Пропановые (пропеновые) гости могут мигрировать между двумя динамически отличающимися состояниями I и II в рамках ZIF-8. Состояние I соответствует относительно свободному движению в центральной части полости. Состояние II соответствует движению гостя, заключенного у стенки полости, фактически напротив окна

Чтобы применить такую схему для подгонки экспериментальных данных о релаксации пропана и пропена, необходимо определить режимы движения для каждого из состояний. Что касается состояния I, то первичным движением является быстрая изотропная переориентация молекулы внутри клетки с характерным временем τ_{iso} . Для селективно дейтерированного пропана- d_2 не предполагается никакого другого движения, тогда как для пропилена- d_6 дополнительно необходимо учитывать одноосное вращение метильной группы со временем τ_{C3} . Эти типы движения описывают экспериментальные кривые релаксации T_1 . Предполагается, что в состоянии II молекулы относительно плотно связаны со стенками каркаса. Геометрически возможны только ограниченные колебания или локальные одноосные вращения [161,162,225]. Чтобы адекватно описать экспериментальные кривые релаксации T_2 , нужно предположить наличие некоторых анизотропных движений с характерными временами $\sim 10^{-7}$ с.

Процесс обмена влияет одновременно на кривые T_1 и T_2 . Следовательно, одного медленного анизотропного движения в состоянии II недостаточно для описания релаксации T_1 . Следовательно, что наряду с медленными колебаниями молекулы в связанном состоянии II демонстрируют также некоторые быстрые анизотропные вращения. Наличие двух различных типов анизотропных движений для молекул, связанных со стенками каркаса, не является удивительным для ZIF-8, поскольку, как было показано выше, подобное поведение характерно для линкеров самого каркаса, а гости в связанном состоянии могут следовать этим структурным либрациям. Точный тип либраций и их скорость могут зависеть от типа гостя. С другой стороны, как для пропана, так и для пропена в связанном состоянии необходимо учесть также внутримолекулярные локальных анизотропные движения. Этими движениями могут быть одноосное вращение метильной группы и вращение молекулы в целом вокруг оси их углеводородной цепи. Таким образом, анизотропные движения учитываются в виде модели двух независимых колебательных движений в конусе со временами τ_{lib1} и τ_{lib2} . На основе этой схемы были рассчитаны индивидуальные времена релаксации (T_1^I и T_1^{II}) и (T_2^I и T_2^{II}) в состояниях I и II для пропана и пропена.

Обмен между состояниями I и II описывается обменными скоростями τ_{12}^{-1} и τ_{21}^{-1} , соответствующей константой равновесия K_{eq} и относительными популяциями p_{II} и p_I . Здесь $\tau_{12}^{-1} = \tau_{21}^{-1} \times K_{eq}$, а $K_{eq} = p_{II}/p_I$. Зная скорости обмена, эффективные времена релаксации T_1 и T_2 могут быть вычислены непосредственно из уравнений Блоха как соответствующие собственные значения соответствующих обменных матриц [225,230]. Скорость обмена τ_{12}^{-1} - это, по сути, время жизни связанного состояния II. Ярко выраженное поведение кривой T_2 в диапазоне высоких температур (температурные области, обозначенные как **a** и **a'** на рисунке 110) является прямым проявлением этого обмена. Обмен может быть связан с процессом скачкообразной диффузии. Это поведение кривой T_2 предоставляет существенную информацию для определения характерных времен и активационного барьера этого обменного движения. Попытка подогнать экспериментальную кривую T_2 только к одному диффузионному движению активационного типа с характерным временем $\tau_{12}^{-1} = \tau_D$ не позволяет воспроизвести более низкий температурный диапазон релаксационного поведения. Процесс диффузии происходит слишком медленно, чтобы повлиять на релаксацию T_2 при низкой температуре. Чтобы достичь адекватного согласия с экспериментальными наблюдениями эволюции T_2 , модель требует введения другого параллельного процесса обмена. Последнее может быть охарактеризовано временным τ_{ex} и присутствует даже при самых низких температурах с $\tau_{ex}^{-1} > 10^2$ Гц при $T \sim 100$ К. Этот второй процесс обмена должен быть относительно медленным ($\tau_{ex}^{-1} < 10^6$ Гц) и практически безбарьерным. Физическая природа этого процесса обмена будет обсуждаться далее.

Несмотря на такие сложности, представленная выше схема обмена является типичным способом введения поступательной скачкообразной диффузии в упорядоченных микропористых твердых телах [12,15,66,67]. Таким образом, в данной модели обмен между состояниями I и II вводится с помощью эффективной обменной константы скорости, состоящей из двух параллельных процессов с $\tau_{21}^{-1} = \tau_D^{-1} + \tau_{ex}^{-1}$, где τ_D характеризует обычный процесс перехода активационного типа, а τ_{ex} описывает второй процесс с низким барьером активации.

Результаты моделирования, показанные на рисунке 110, свидетельствуют о том, что данная модель, дает хорошее описание экспериментальных данных для изменения времени релаксации в зависимости от температуры как для пропана, так и для пропена. Примечательно, что необычное поведение кривой времени спин-спиновой релаксации (T_2) идеально воспроизводится в обоих случаях, давая, таким образом, информацию о характеристическом времени τ_D поступательной диффузии, включая энергии активации E_D для диффузии. Весь набор динамических параметров, используемых для моделирования экспериментальных кривых релаксации, приведен в таблице 14.

Таблица 14 – Кинетические параметры для времен спиновой релаксации пропана и пропена, полученные в результате анализа спиновой релаксации.

	пропан	пропен
E_{iso} , кДж моль ⁻¹	4.2	8
τ_{iso0} , с	0.9×10^{-13}	1×10^{-13}
E_D , кДж моль ⁻¹	38	13.5
τ_{D0} , с	2×10^{-11}	7×10^{-10}
E_{C3} , кДж моль ⁻¹		1.5
τ_{C30} , с		0.3×10^{-13}
E_{lib1} , кДж моль ⁻¹	0.5	1
τ_{lib10} , с	8×10^{-8}	2.3×10^{-7}
θ_{lib1} , градус	45	20
E_{lib2} , кДж моль ⁻¹	3	1.5
τ_{lib20} , с	1.6×10^{-12}	0.5×10^{-13}
θ_{lib2} , градус	54.7	71
E_{ex} , кДж моль ⁻¹	1.5	1.5
τ_{ex0} , с	3×10^{-5}	10^{-6}
Предполагаемая точность составляет 10% для всех барьеров активации и 20% для всех предэкспоненциальных факторов.		

Анализ изотропного движение пропана и пропена в подвижном состоянии I показывает, что несмотря на то, что разница в кинетическом диаметре двух молекул не превышает 0,2 Å, активационный барьер E_{iso} в два раза больше для меньшего по размеру пропена. Обе молекулы намного меньше, чем в клетке ZIF-8, и, следовательно, быстрая изотропная переориентация связана в первую очередь с внутриклеточной диффузией и случайными столкновениями со стенками, подобно метану [192]. Стенки клетки состоят из 2-Mim линкеров, которые обладают относительно высоким дипольным моментом (3,6 Дальтон) [275]. Пропен характеризуется в 4 раза большим дипольным моментом (0,36 Дальтон) [276] по сравнению с пропаном (0,084 D) [277] и, таким образом, должен иметь более сильное взаимодействие со стенками клетки ZIF-8 при столкновениях.

Напротив, медленные анизотропные вращения в связанном состоянии II связаны с медленными колебаниями самих каркасов и имеют сходные кинетические параметры для обоих гостей. Быстрые анизотропные режимы в состоянии II различаются для пропана и пропена.

Геометрия этих движений указывает на то, что они скорее связаны с внутренними одноосными вращениями. Такое движение соответствует вращению концевой группы CD_3 для пропана. Для пропана, дейтерированного по центральной $-\text{CD}_2$ -группе, такое движение может быть связано с вращением молекулы вокруг оси вдоль углеводородной цепи.

Следует отметить, что минимум на кривой T_2 , связанный с этим диффузионным движением со временем τ_D , наблюдается для пропана при гораздо более высокой температуре (на 130 К), чем для пропана. Это означает, что диффузионное движение для пропана значительно медленнее. Это хорошо коррелирует с ожиданиями гораздо более низкой диффузионной способности пропана. ^2H ЯМР обеспечивает только время корреляции движения и его активационного барьера. Активационные барьеры можно напрямую сравнить с существующими данными о диффузионной способности. Скорости межполостной диффузии можно оценить из уравнения Эйнштейна, $D = \langle l^2 \rangle / 6\tau_D$, где $\langle l^2 \rangle$ - величина среднеквадратичного смещения, которое для ZIF-8 можно принять за расстояние между центрами полостей, $l \sim 1$ нм. Сравнение коэффициентов диффузии, полученных различными экспериментальными методами (Таблица 15), показывает, что ^2H ЯМР обеспечивает активационный барьер для пропана, который хорошо коррелирует как с ИГП ЯМР, так и с данными о проницаемости мембраны.

Таблица 15 – Сравнение кинетических параметров диффузии пропана и пропена в ZIF-8 полученных различными методами

Метод измерения	пропан		пропен		Ссылка
	E_D , кДж моль ⁻¹	D , м ² /с	E_D , кДж моль ⁻¹	D , м ² /с	
² H ЯМР*	38	3.3×10^{-15}	13.5	2×10^{-12}	[226]
ИГП ЯМР* ¹			11	5.5×10^{-13}	[274]
IRM ²		4.8×10^{-16}		1.8×10^{-13}	[278]
Мембранная пермеация* ³	38.8	2.2×10^{-14}	12.7	10^{-12}	[279]
Кинетическое поглощение ⁴		3×10^{-14}		4×10^{-12}	[280]
Кинетическое поглощение	74.1		9.7		[281]
МД* ⁵	30	2.6×10^{-14}	18	1.2×10^{-12}	[282]
МД* ⁶	26.8	9.8×10^{-15}	22.1	1.6×10^{-13}	[283]
МД* ⁷	25.5	1.7×10^{-13}	17.9	3.1×10^{-12}	[284]

* Результаты экстраполированы до 298 К. 1 коэффициент самодиффузии. 2 коэффициент транспортной диффузии. 3 Скорректированный коэффициент диффузии. 4 Скорректированный коэффициент диффузии при 308 К. 5 Самодиффузия при загрузке 5 ммоль/г. 6 Самодиффузия при бесконечном разбавлении. 7 Самодиффузия при загрузке 5 моль/ед.

Следовательно, методы оценки молекулярной межполостной диффузии, работающие в нанометровом, микрометровом и макроскопическом масштабах длины, управляются аналогичными динамическими механизмами. Следовательно, можно заключить, что активационный барьер для диффузии пропена составляет 11-13 кДж моль⁻¹. Этот результат приводит к выводу, что вычислительные подходы [282-284] дают завышенное значение 18-22 кДж моль⁻¹. Сравнение коэффициентов диффузии при 298 К при нагрузках менее 2 молекул на клетку показывает, что метод ²H ЯМР дает значения, которые очень похожи на измерения проницаемости мембраны. Полученные значения несколько превышают оценки по данным ИГП ЯМР (в 4 раза выше) и IRM (в 10 раз выше). Если принять во внимание возможные ошибки, общее согласие с другими экспериментальными методами очень хорошее. Аналогичным образом, видно хорошее соответствие с результатами вычислений МД [282,284]. Следовательно, ²H ЯМР действительно позволяет охарактеризовать даже относительно медленную трансляционную диффузию в ZIF-8.

Аналогичное сравнение результатов для пропана позволяет нам сделать вывод, что ^2H ЯМР дает активационный барьер, очень близкий к данным о проницаемости мембран. Таким образом, можно сделать вывод, что эксперименты по поглощению газа переоценивают барьер, тогда как практически все вычислительные исследования заметно недооценивают его. Сравнение скоростей диффузии показывает, что ^2H ЯМР ^2H дает значения, находящиеся между IRM и данными о проницаемости мембраны [278,279]. Оценка [278], основанная на различных экспериментальных результатах, указывает на то, что коэффициент диффузии пропана составляет $\sim 10^{-15}$ м²/с, что хорошо согласуется с нашими результатами. В то же время большинство результатов расчетов сильно переоценивают коэффициент диффузии пропана. По-видимому, это прямое следствие недооценки вычисленного активационного барьера для межполостных прыжков пропана в ZIF-8. Следовательно, ^2H ЯМР - это подход, который обеспечивает достаточно точно определение барьеров активации и характерных времён диффузии для пропана в ZIF-8 в нанометровом масштабе.

Примечательно, что разница в активационных барьерах диффузии для пропана и пропан качественно соответствует той же тенденции, что и в случае этена и этановой смеси: больше для этана ($10 \pm 0,5$ кДж моль⁻¹) и меньше для этена ($6,9 \pm 0,3$ кДж моль⁻¹) [285,286]. Очевидно, что небольшая разница в диффузионных барьерах для этена и этана приводит к более низкой селективности разделения, чем для пропана и пропан-бутана.

В случае прыжковой межполостной диффузии τ_D , молекула-гость должна преодолеть определенный активационный барьер, чтобы перейти к следующей полости. Схематично такая ситуация показана на рисунке 112А. Природа процесса, который характеризуется τ_{ex} , может представлять собой обмен между молекулой, расположенной на стенке клетки, и молекулой, расположенной в центре клетки. Для этого процесса достаточно логично ожидать низкую энергию активации. Однако, возможен и другой тип движения, связанный с процессом, характеризуемым τ_{ex} . Из-за заметной подвижности линкеров ZIF-8 существует статистическая вероятность того, что молекула-гость, расположенная на стенке полости, перепрыгнет в соседнюю клетку, когда окно открыто из-за движения линкеров, образующих окно (Рисунок 112В). В таком случае стерические помехи, создаваемые линкерами в окне, будут намного ниже. Следовательно, можно ожидать, что процесс обмена с τ_{ex} не будет иметь заметных препятствий. Вероятность такого процесса, безусловно, невелика. Молекула может пройти через окно только в том случае, когда линкеры находятся вне плоскости. Кроме того, форма молекулы и угол атаки также должны играть решающую роль для успешного прохождения в открытое окно клетки.

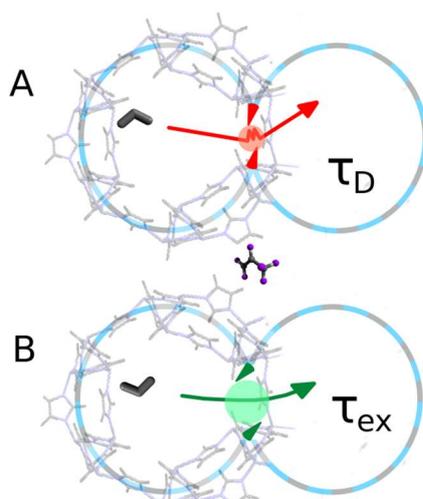


Рисунок 112 – Схематическое изображение активационного процесса прыжковой диффузии (А) и почти безбарьерного обмена между двумя полостями (Б)

Осуществимость такого почти безбарьерного обмена для ZIF-8 была продемонстрирована Уэдой и др. [287] с использованием комбинированного экспериментального и вычислительного подхода. Было показано, что увеличение угла наклона линкеров приводит к уменьшению барьеров внутри окна, и при больших углах наклона любая молекула, прошедшая через стерически узкое место, может перейти в следующую клетку практически без препятствий. Поскольку линкеры ZIF-8 проявляют как низкоамплитудные, так и высокоамплитудные колебания, такой обмен между соседними полостями может быть доступен для любой гостевой молекулы, теоретически способной проникнуть в клетку ZIF-8.

Таким образом, при увеличении кинетического размера гостевой молекулы механизм межполостной диффузии становится более сложным, поскольку более явно проявляется структурная подвижности каркаса

4.2.4 Диффузия бутана/бутена в порах ZIF-8 по данным ^2H ЯМР

Схожая ситуация пары пропан/пропен наблюдается для бутана и бутена: кинетический радиус у обеих молекул несколько больше чем у C3 аналогов, 4.69 против 4.46 Å соответственно, однако не превышает 5 Å, поэтому можно ожидать похожий механизм для всех основных типов молекулярной подвижности, включая межполостную диффузию. Поэтому, для сравнительного анализа динамики данных углеводородов также был применен метод ^2H ЯМР спектроскопии.

Спектры ^2H ЯМР дейтерированных в метильных группах н-бутана-1,4- d_6 ($\text{CD}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CD}_3$) и 1-бутена- d_8 ($\text{CD}_2=\text{CD-CD}_2\text{-CD}_3$), адсорбированных в ZIF-8, представлены изотропными сигналами в диапазоне температур 113 К – 527 К (Рисунок 113). Таким образом, находясь внутри полостей ZIF-8, как н-бутан, так и 1-бутен проявляют быстрое изотропное вращение даже при

низкой температуре. Аналогично вышеописанному случаю пропана/пропена детали молекулярной подвижности могут быть уточнены с помощью анализа температурных зависимостей времен спиной релаксации.

Для н-бутана-1,4- d_6 единственный компонент спектра представлен метильными группами (Рисунок 113а). Спектр полностью дейтерированного 1-бутена- d_8 составлен сигналами групп CD_3 , CD_2 и CD . Сигналы этих групп не разрешаются в спектре до 393 К. Анализ T_1 и T_2 для наблюдаемого суммарного сигнала показывает, что времена релаксации для групп CD_3 , CD_2 и CD одинаковы.

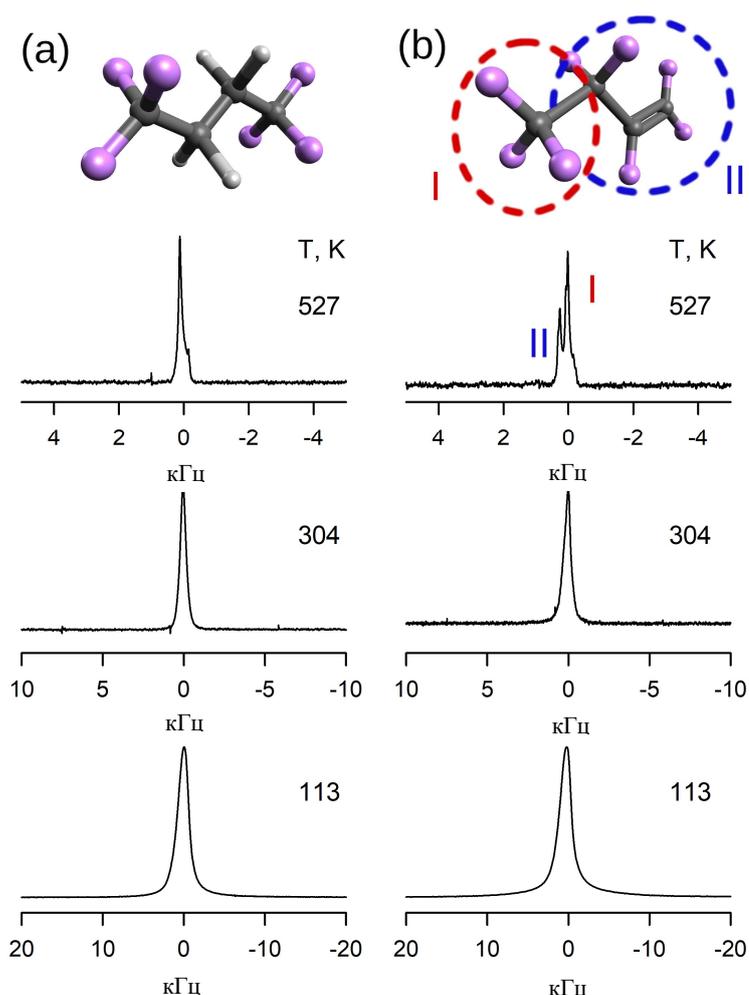


Рисунок 113 – Экспериментальные спектры 2H ЯМР для н-бутана-1,4- d_6 (а) и 1-бутена- d_8 (б) в ZIF-8 при загрузке порядка 2-х гостевых молекул на полость, записанные при различных температурах

Экспериментальные результаты для температурных зависимостей времен спиновой релаксации T_1 , T_2 для н-бутана и 1-бутена показаны на рисунках 114а и 114б. Времена релаксации для обоих гостей демонстрируют качественно сходное поведение с вышеописанными кривыми

для пропана и пропена. Так, температурная зависимость T_2 демонстрирует характерную картину с двумя режимами: область низких температур (обозначена как **a** на рисунке 114), где T_2 остается почти неизменным, и область высоких температур (обозначена как **b**) с резким спадом-ростом. Как было продемонстрировано выше [225,226], такое поведение является следствием химического обмена гостевыми частицами между двумя состояниями адсорбции, т.е. состоянием I (в центре полости) и состояние II (по соседству с окном полости), демонстрирующее различную молекулярную подвижность. Для описание данных экспериментальных данных была использована та же самая модель что и для пропана с пропеном, которая включает в себя два параллельных механизма межполостной диффузии – основной активационный процесс τ_D и безбарьерный процесс τ_{ex} имеющий энтропийную природу (так называемый энтропийный барьер для диффузии).

Полученные в результате соответствия кривым релаксации (Рисунок 104) свидетельствуют о том, что данная модель также дает правильное описание экспериментальных релаксаций как для н-бутана, так и для 1-бутена. Примечательно, что необычное поведение кривой T_2 прекрасно воспроизводится в обоих случаях, что дает, таким образом, информацию о поступательной диффузии. Все соответствующие кинетические параметры молекулярных движений обобщены в таблице 16.

В отличие от случая пропана/пропена[226] кинетические параметры диффузии н-бутана ($E_D = 34$ кДж моль⁻¹; $\tau_{D0} = 8 \times 10^{-11}$ с) и 1-бутена ($E_D = 32$ кДж моль⁻¹; $\tau_{D0} = 6 \times 10^{-11}$ с) похожи. Оценивая коэффициенты диффузии, как и ранее, используя уравнение Эйнштейна для модели изотропной диффузии с характерным временем между прыжками $\tau = (1/\tau_{ex} + 1/\tau_D)^{-1}$, можно получить $D = 1,5 \times 10^{-14}$ м²с⁻¹ и $1,4 \times 10^{-14}$ м²с⁻¹ при 308 К для н-бутана и 1-бутена, соответственно. Эти рассчитанные коэффициенты диффузии могут быть соотнесены с ранее полученными только для н-бутана с использованием гравиметрических кривых поглощения, проведенных при той же температуре (308 К) Eum и др. [288], которые привели к значению коэффициента диффузии переноса $2,5 \times 10^{-14}$ м²с⁻¹ и коэффициенту Максвелла-Стефана коэффициент диффузии $1,5 \times 10^{-14}$ м²с⁻¹. Эксперименты по поглощению проводятся в макроскопическом масштабе длины, в то время как ²H ЯМР - в микроскопическом. Хорошая корреляция коэффициентов диффузии, полученных в разных масштабах длины, указывает на то, что диффузия в материалах на основе ZIF-8 регулируется главным образом переносом внутри кристаллитов МОКП.

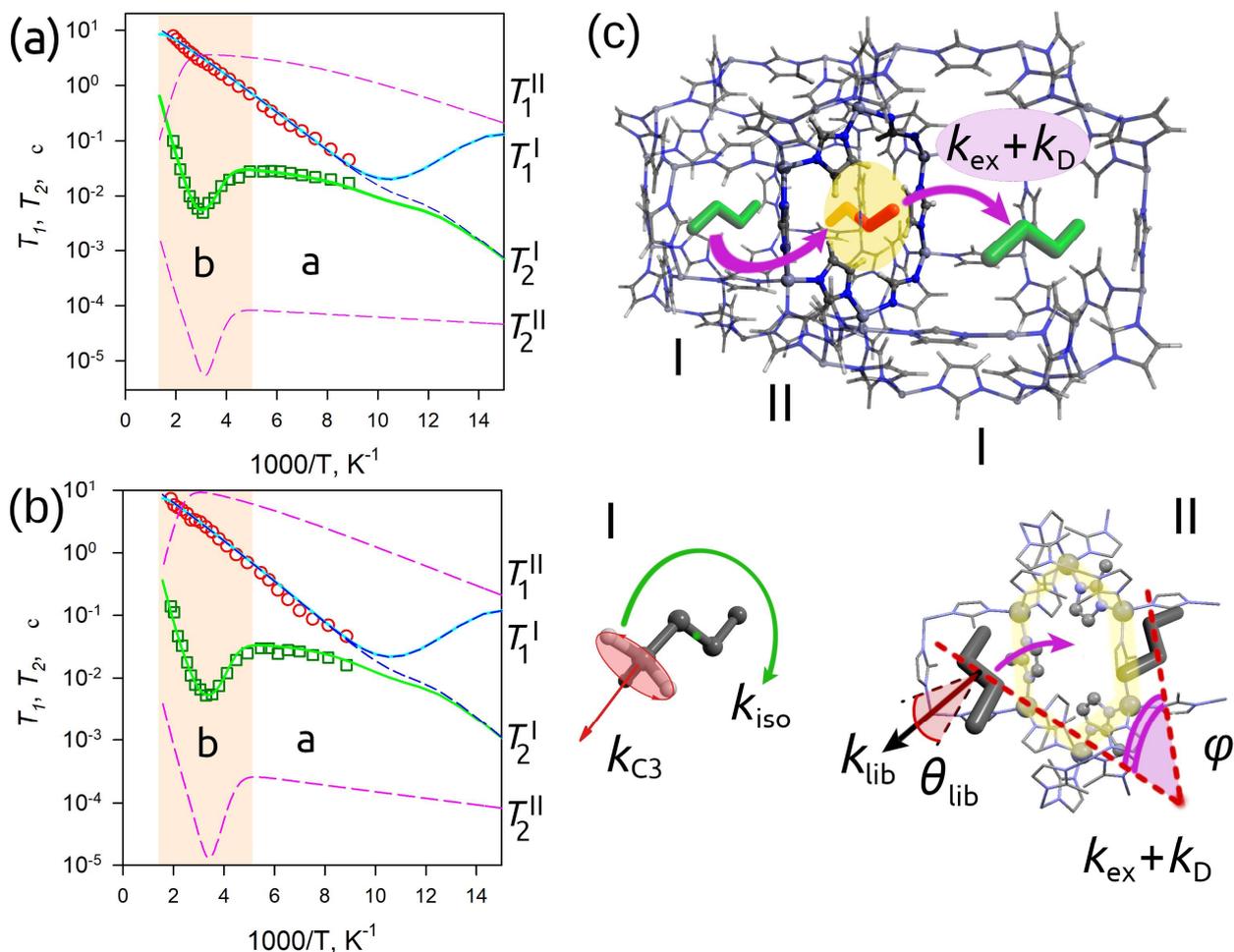


Рисунок 114 – Экспериментальные температурные зависимости T_1 (\circ) и T_2 (\square) с результатами численной подгонки для н-бутана-1,4-d₆ (а) и 1-бутена-d₈ (б) в ZIF-8. Численное моделирование с разработанными моделями движения представлено сплошными или пунктирными линиями:

индивидуальные T_1^I , T_2^I для состояния I (синий пунктир); индивидуальные T_1^{II} , T_2^{II} для состояния II (розовый пунктир); эффективные T_1 , T_2 после обмена (сплошные линии). (с) Гости могут мигрировать между двумя динамически отличающимися состояниями I и II в порах ZIF-8. Состояние I населено относительно подвижными молекулами, локализованными в центре клетки. Состояние II представляет гостя, запертого у ворот клетки и ограниченного в своей динамике. Здесь k_i - константы скорости i -го динамического процесса; они связаны с соответствующими временами корреляции $\tau_i = 1/(2\pi k_i)$

Таблица 16 – Кинетические параметры для температурных зависимостей времен релаксации T_1 и T_2 н-бутана-1,4-d₆ и 1-бутена-d₈, адсорбированных на ZIF-8

	н-бутан	1-бутен
E_{iso} , кДж моль ⁻¹	6.8±0.5	6.5±0.5
τ_{iso0} , с	$(3\pm 1)\times 10^{-13}$	$(4\pm 1)\times 10^{-13}$
E_D , кДж моль ⁻¹	34±3	32±3
τ_{D0} , с	$(8\pm 4)\times 10^{-11}$	$(6\pm 3)\times 10^{-11}$
E_{C3} , кДж моль ⁻¹	3±1	3±1
τ_{C30} , с	$(3\pm 2)\times 10^{-14}$	$(3\pm 2)\times 10^{-14}$
E_{lib1} , кДж моль ⁻¹	0.5±0.1	1±0.2
τ_{lib10} , с	$(4\pm 2)\times 10^{-7}$	$(4\pm 2)\times 10^{-7}$
E_{ex} , кДж моль ⁻¹	1.5±0.2	1±0.2
τ_{ex0} , с	$(8\pm 2)\times 10^{-6}$	$(3\pm 1)\times 10^{-5}$

Для обоих углеводородов, процесс активационной диффузии преобладает при температуре выше 330 К. При 343 К расчетные коэффициенты диффузии D составляют $2,6\times 10^{-14}$ м² с⁻¹ и $4,1\times 10^{-14}$ м² с⁻¹ для н-бутана и 1-бутена, соответственно. В то же время межполостная диффузия, обусловленный динамическими колебаниями отверстия затвора, доминирует при более низких температурах и приводит к значениям D при 243 К, равным $1,0\times 10^{-14}$ м² с⁻¹ и $0,37\times 10^{-14}$ м² с⁻¹ для н-бутана и 1-бутена соответственно. Эти значения сравниваются с теми, которые ранее обсуждались для н-пропана и пропена [226]. Кроме того, кривые релаксации содержат информацию об изменении популяции в двух состояниях, поскольку две популяции могут быть связаны константой равновесия $K_{eq} = r_{II}/r_I$, где r_I - относительная популяция гостей в центре полости, а r_{II} - соответствующая популяция в окрестности окна. Отсюда следует, что термодинамические параметры, определяющие равновесие между состояниями I и II, полученные из анализа спиновой релаксации, являются следующими для н-бутана ($\Delta H = 3,0$ кДж моль⁻¹; $\Delta S = 19$ Дж моль⁻¹ К⁻¹) и 1-бутена ($\Delta H = 4,5$ кДж моль⁻¹; $\Delta S = 33$ Дж моль⁻¹ К⁻¹). Эти значения подтверждают, что большинство молекул заполняют центральную часть полости ZIF-8. Изменения энтальпии в обоих случаях довольно малы. Следовательно, в экспериментальном диапазоне температур изменение населенности не является критичным для процесса диффузии.

Стоит отметить, что проведенный анализ расчетных траекторий миграции н-бутана между двумя соседними полостями, подтверждает принципиальный механизма межполостной диффузии предложенный в рамках анализа данных ^2H ЯМР (см. Рисунок 115).

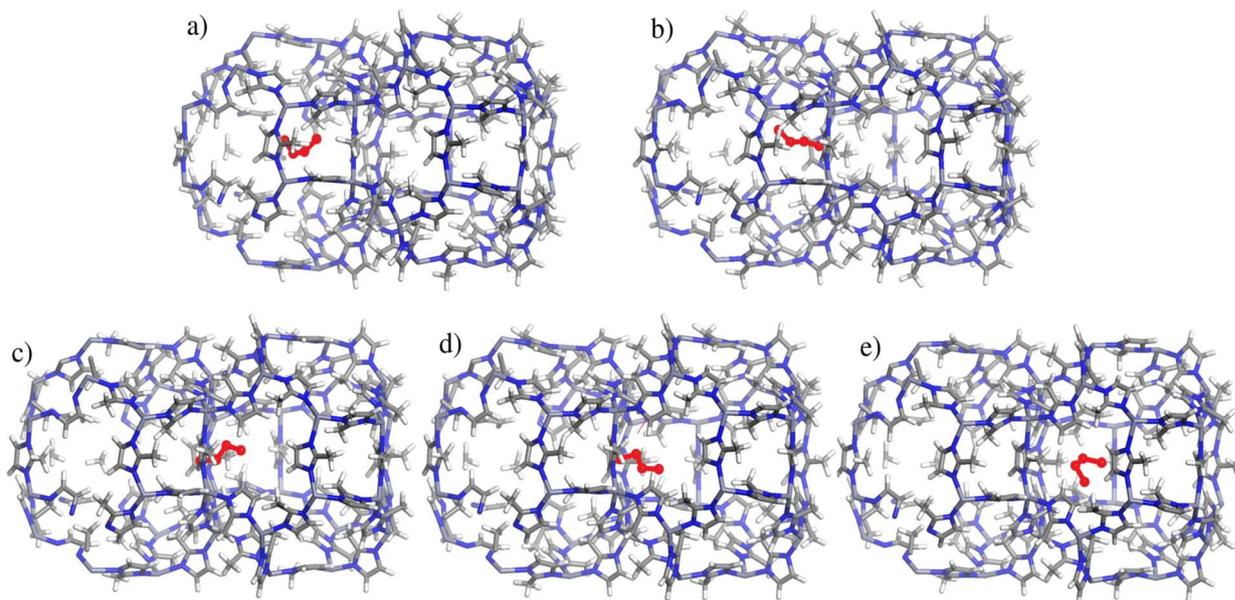


Рисунок 115 – Иллюстрация постепенного прохождения окна ZIF-8 н-бутаном от центра ячейки

а) к соседней ячейке е), извлеченная из траектории МД, рассчитанной при 600 К. Алкан адаптирует свою конформацию б) и с) перед тем, как пересечь окно d), время, необходимое для этой перегруппировки алканов и пересечения окна, составляет около 150 пс (время перехода от движения “от полости к полости” 50 пс)

4.2.5 Диффузия бензола, толуола и ксилолов в порах ZIF-8 по данным ^2H ЯМР

Для анализа динамики более крупных молекул, использовалась та же модель, что и для линейный углеводородов. На рисунке 116 представлены релаксационные данные для изомеров ксилола, а также толуола, бензола и изобутана. Для всех изученных молекул, основным вкладом в спектр является изотропный, причем начиная с 123 К и именно релаксация данного сигнала является основным источником информации о динамике, однако, для все изомеров ксилола ниже 203 К присутствует небольшой вклад сигнала от полностью неподвижного ксилола. Поскольку количество адсорбированных молекул соответствует ~ молекуле на полость и никакой твердой фазы быть не может, этот сигнал отражает молекулы более сильно связанные во втором адсорбционном сайте – у окна полости. Это полностью соответствует описанному выше механизму гостевого поведения в ZIF-8. Стоит отметить, что при $T > 163 \text{ K}$, $T_1 \neq T_2 \gg T_2^*$, что означает, что молекул находятся в режиме медленного-промежуточного обмена между центрами

адсорбции, иными словами, присутствует только медленный энтропийный вклад в межполостную диффузию.

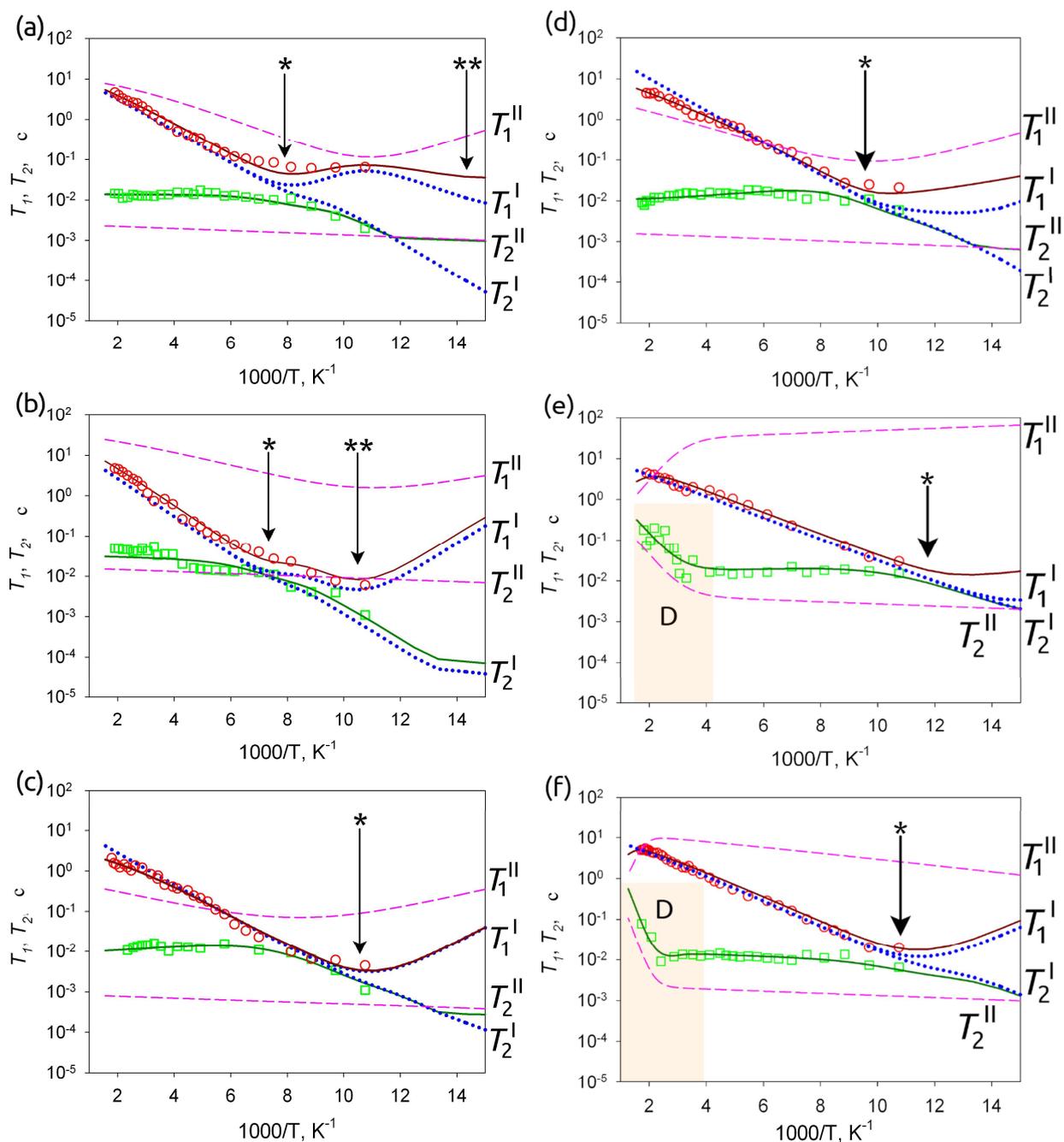


Рисунок 116 – Экспериментальные кривые релаксации T_1 (\circ), T_2 (\square) с результатами численного моделирования для (а) м-ксилола; (б) о-ксилола; (с) п-ксилола, (d) толуола; (е) изобутана-2- d_1 ; (f) бензола. Численное моделирование представлено линиями: индивидуальные T_1^I , T_2^I для состояния I (синяя пунктирная линия); индивидуальные T_1^{II} , T_2^{II} для состояния II (розовая пунктирная линия); эффективные T_1 , T_2 после обмена (сплошные линии). * и ** указывают минимумы релаксации T_1 , конкретные температурные точки, в которых соответствующие режимы движения имеют характерное время $\tau \sim \omega_z^{-1}$

Отличие наблюдается только для бензола и изобутана, для которых при повышенной температуре проявляется напрямую активационная прыжковая диффузия между полостями. Результаты численного анализа экспериментальных кривых представлены в Таблицах 17.

Таблица 17 – Параметры моделирования для спиновой релаксации ксилолов, толуола, бензола и изобутана, адсорбированных в ZIF-8

	<i>м-ксилол</i>	<i>о-ксилол</i>	<i>п-ксилол</i>		толуол	изобутан	бензол
Q_{eff} , кГц	176	176	176	Q_{eff} , кГц	176	170	176
E_{iso} , кДж моль ⁻¹	8	9	9	E_{iso} , кДж моль ⁻¹	8.5	5	6
k_{iso0} , Гц	2.5×10^{11}	4×10^{11}	4×10^{11}	k_{iso0} , Гц	4×10^{12}	9×10^{11}	4×10^{11}
E_{C2} , кДж моль ⁻¹	5	8.5	-	E_{C4} , кДж моль ⁻¹	6	-	-
k_{C20} , Гц	3×10^{12}	7×10^{12}	-	k_{C40} , Гц	2×10^{12}	-	-
E_{lib1} , кДж моль ⁻¹	0.5	0.5	0.5	E_{C6} , кДж моль ⁻¹	-	-	1.5
k_{lib10} , Гц	10^6	10^6	10^6	k_{C60} , Гц	-	-	6×10^{12}
θ_{lib1} , deg	10°	10°	10°	E_{lib1} кДж моль ⁻¹	0.5	0.5	0.5
E_{lib2} , кДж моль ⁻¹	4.5	3.5	3	k_{lib10} , Гц	10^6	10^6	10^6
k_{lib20} , Hz	1.5×10^{11}	10^{10}	8×10^8	E_{lib2} , кДж моль ⁻¹	4	17	38
θ_{lib2} , deg	10°	10°	10°	k_{lib20} , Гц	10^{10}	5×10^8	1.5×10^{10}
E_{ex} , кДж моль ⁻¹	1	3.5	0.5	E_{ex} , кДж моль ⁻¹	2	1.5	1
k_{ex0} , Гц	40	6000	400	k_{ex0} , Гц	150	150	200

Погрешность для энергетических барьеров активации составляет 10%. Для предэкспоненциальных коэффициентов она составляет 20%. *м*- и *о*-ксилолы демонстрируют дополнительное одноосное вращение вокруг своих осей C_2 (k_{C2}). В случае *п*-ксилола второй минимум может быть не наблюдаем, поскольку осевое вращение молекулы вокруг ее оси C_2 "пара" происходит намного быстрее из-за меньшего радиуса вращения. Для толуола присутствует непрерывное аксиальное вращение плоскости кольца относительно C_2 . Для изобутана также необходимо учесть непрерывное аксиальное вращение молекулы относительно оси симметрии C_3 трет-бутильного фрагмента. Для бензола необходимо учесть аксиальное вращение плоскости кольца относительно оси C_6 .

Обсудим изотропное движение гостей в подвижном состоянии I внутри клетки ZIF-8. Без специфических химических взаимодействий ведущую роль во взаимодействиях гость-хозяин играют дисперсионные силы. Следовательно, можно было бы ожидать, что кинетические параметры будут иметь четкую зависимость от эффективного кинетического диаметра молекулы. Однако важный вопрос здесь заключается в том, какой диаметр является наиболее важным, наименьший кинетический диаметр или максимальный. Изобутан и бензол можно рассматривать как высоко симметричные молекулы с одним основным диаметром вращения, тогда как толуол и п-ксилол, очевидно, являются сильно асимметричными роторами. На рисунке 117 показан изотропный барьер вращения в зависимости от формальных кинетических диаметров и максимального диаметра.

Изобутан имеет наименьший кинетический диаметр 5,25 Å [179], а его вращательный барьер самый низкий. Кинетические диаметры бензола, толуола и даже п-ксилола характеризуются одинаковым значением кинетического диаметра 5,8 Å. [179] В то время как вращательный барьер явно повышается с 6 кДж моль⁻¹ для бензола до 8,5 кДж моль⁻¹ и 9 кДж моль⁻¹ для толуола и п-ксилола соответственно. Это означает, что кинетический диаметр, возможно, не самый репрезентативный параметр. Напротив, если учитывать максимальный диаметр (Рисунок 117b) [283], появляется корреляция между барьером вращения и соответствующим размером гостя, т.е. более крупные молекулы имеют большие барьеры. Следовательно, можно предположить, что несферические молекулы, такие как п-ксилол, в подвижном состоянии I взаимодействуют со стенками своими концевыми метильными группами (Рисунок 117c, d).

Для связанных молекул их размер влияет на их подвижность более сложным образом. Если рассмотреть только медленные колебания с низкой амплитудой, кинетические параметры для k_{lib1} очень похожи для всех рассматриваемых гостей. Это означает, что это движение связано с низкочастотным дыханием каркаса. Действительно, такой тип движения не должен сильно зависеть от размера гостя. С другой стороны, движения, связанные с k_d , то есть колебательные движения связанные с межполостными прыжками демонстрируют заметную зависимость от размера молекулы. Опять же, простой кинетический диаметр - не лучшая шкала для исследования влияния размера молекулы на ее подвижность, поскольку для молекул бензола, толуола, п-ксилола только бензол демонстрирует скорость, надежно определяемую с помощью ²N ЯМР k_d . По-видимому, каркас ZIF-8 очень избирателен к форме молекулы (изобутан почти сферическая молекула, тогда как бензол - плоская), и максимальный диаметр снова является более репрезентативным масштабом для анализа того, как размер молекулы влияет на подвижность гостей. Тем не менее, сравнивая энергетические барьеры k_d для диффузии бензола и меньшего изобутана, мы можем сделать дополнительный вывод: оба барьера, 17 кДж моль⁻¹ для изобутана и 38 кДж моль⁻¹ для бензола, заметно меньше, чем 60 кДж моль⁻¹, необходимые для полного

скручивания линкеров. Это означает, что процесс диффузии — это не просто процесс закрытия/открытия линкеров-ворот окна полости, а более сложный процесс протискивания с зависящим от размера/формы взаимодействием окна и гостя. Можно предположить, что на этапе диффузии окно ZIF-8 адаптируется индивидуально к каждому гостю. В то же время, как ни удивительно, обменные константы, связанные с энтропийным вкладом в обмен (k_{ex}) между двумя состояниями I и II находятся в том же диапазоне, что и для ксилолов, но существенно меньше, чем для линейных алканов, что ожидаемо.

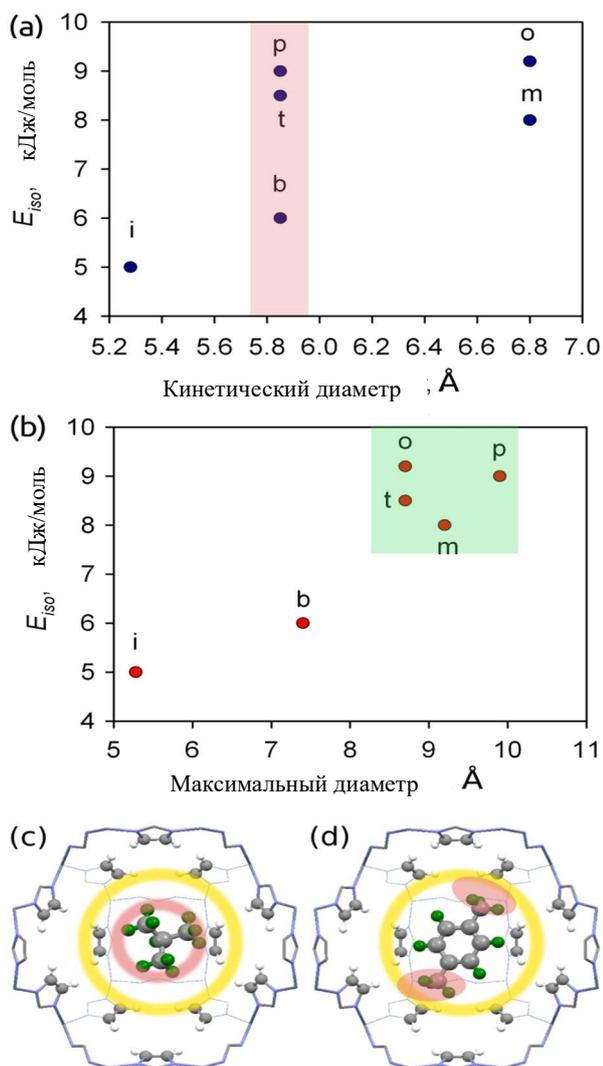


Рисунок 117 – Изотропное вращение внутри клетки ZIF-8 в зависимости от кинетического (а) и максимального (б) диаметров для каждого гостя. **i** – изобутан; **b** – бензол; **t** – толуол; **o** – о-ксилол; **p** – p-ксилол; **m** – m-ксилол. В подвижном состоянии I почти сферический изобутан взаимодействует с клеткой ZIF-8 всей своей поверхностью (с), в то время как растянутый p-ксилол взаимодействует главным образом со своими концевыми метильными группами (д)

4.2.6 Вывод

В данном разделе были изучены подвижности гостевых молекул, адсорбированных в ZIF-8 с различной формой и кинетическим диаметрами. Удалось показать, что общий механизм гостевой динамики состоит из трех динамически различных состояний для молекул-гостей в порах ZIF-8: (i) высокоподвижных частиц, локализованных в центре клетки; (ii) связанных со стенками клетки.; (iii) гости, проходящие через окно. Подвижные молекулы в основном участвуют в быстром изотропном движении в пределах одной полости. Полость ZIF-8 достаточно велика, чтобы легко вместить каждую из рассматриваемых молекул. Активационный барьер изотропной переориентации для подвижных видов хорошо коррелирует с максимальным диаметром, а не с формальным кинетическим диаметром молекулы-гостя. Это подчеркивает, что форма молекулы является важным фактором подвижности гостя в ограниченном пространстве полости ZIF-8. Молекулы, прикрепленные к стенке клетки, почти неподвижны и в основном движутся вместе с колебаниями каркаса. Процесс прохождения через окно может быть связан с высокоамплитудными вращениями линкеров ZIF-8 (открытие затвора окна полости) и представляет собой элементарный этап диффузии между клетками. Хотя энергетический барьер для полного раскрытия 2-метилимидазолиевого линкера составляет ~ 60 кДж моль⁻¹, эффективный барьер для прохождения окон зависит от размера и формы диффундирующей молекулы. Для молекул меньшего размера, от C₄ вплоть до метана, механизм сохраняется, однако изотропное вращение в полости, по-видимому, полностью совпадает с внутриволостной диффузией, за счет частных столкновений со стенками. Также молекулы меньшего размера не способны связываться со стенками без начала процесса межполостной диффузии. Для молекул водорода, окна не представляют энергетического препятствия, и они диффундируют одномодально, с одной характерной скоростью диффузии, что ожидаемо, в связи с малым размером молекул и отсутствием сильных адсорбционных центров для водорода внутри ZIF-8.

4.3 Влияние функциональных групп способных к образованию водородных связей на молекулярную подвижность: трет-бутиловый спирт и изобутан в МОКП MIL-53 (Al)

Как уже отмечалось выше, МОКП MIL-53 состоит из узлов AlO₆, соединенных между собой терефталевыми линкерами. Его структура представляет собой бесконечные массивы 1D ромбовидных каналов размером 1 нм [289]. Каналы MIL-53 имеют регулярно расположенные -ОН группы -ОН и демонстрируют способность к обратимому “дыханию” пор, причем характерные изменения размера канала зависят как от температуры, так и от типа гостевой молекулы [289,290]. Благодаря наличию слабо кислых гидроксильных групп MIL-53 рассматривается как каталитическая платформа для таких реакций, как алкилирование [291], Реакция Принса [292] и других [293-295]. При этом, для таких реакций как окисления

углеводородов, предполагается, что каналы MIL-53 будут действовать скорее как микрореакторы со специфическими участками связывания для соответствующих реагентов [293,296,297], что делает их динамические свойства еще более важными для проведения реакции. В связи с этим возникает задача, связанная с тем, как будет влиять наличие -ОН групп на молекулярную подвижность гостевых молекул-реагентов, способных к образованию водородных связей с ними и не способных. В качестве модельных объектов для данной задачи, были выбраны молекулы изобутана- d_9 и трет-бутилового спирта- d_9 , которые отличаются только наличием в последнем способной к водородной связи -ОН группы. Описываемые результаты представлены в работах [228] и [229].

4.3.1 Подвижность трет-бутилового спирта и изобутана в порах MIL-53 (Al) по данным ^2H ЯМР

На рисунках 118, показана эволюция формы линии ^2H ЯМР ТВА- d_9 , адсорбированной на MIL-53 (Al), в диапазоне температур 94-438 К. Изменение формы линии в зависимости от температуры полностью обратимо.

Характерно, что спектры ^2H ЯМР адсорбированного ТВА- d_9 остаются анизотропными во всем диапазоне температур (Рисунок 118). При температуре ниже 143 К структура отражает внутренние вращения метильных групп вокруг связи С-С (ось симметрии $C_3^{\text{мет}}$) и вращение трет-бутильной группы (всех трех метильных групп) вокруг связи С-О (ось симметрии $C_3^{\text{бутил}}$) (рисунки 118а, 119а,) [16]. При температуре 94 К спектр демонстрирует две осесимметричные порошковые формы линии типа Пейка, с постоянной квадрупольной связи дейтронов (DQCC) $Q_0 = 170$ кГц и $Q_1 = 56$ кГц. Эта своеобразная форма линии указывает на то, что вращение метильных групп (скорость вращения, $k_{\text{мет}} = 1,5$ кГц) происходит намного медленнее по сравнению с вращением трет-бутильной группы в целом ($k^{\text{tert}} = 5,5 \times 10^3$ кГц) [16,46]. Выше 143 К спектр ^2H ЯМР непрерывно эволюционирует, достигая заметно суженной, но все еще анизотропной формы линии с эффективным DQCC $Q_{\text{eff}} = 11$ кГц и параметром асимметрии $\eta_{\text{eff}} = 0,05$ при 438 К. Такая величина DQCC в два раза меньше, чем ожидаемый для внутренних вращений трет-бутильной группы в твердом спирте [16]. Это показывает, что ТВА, заключенный в MIL-53, демонстрирует дополнительное анизотропное движение в каналах МОКП (Рисунок 119b).

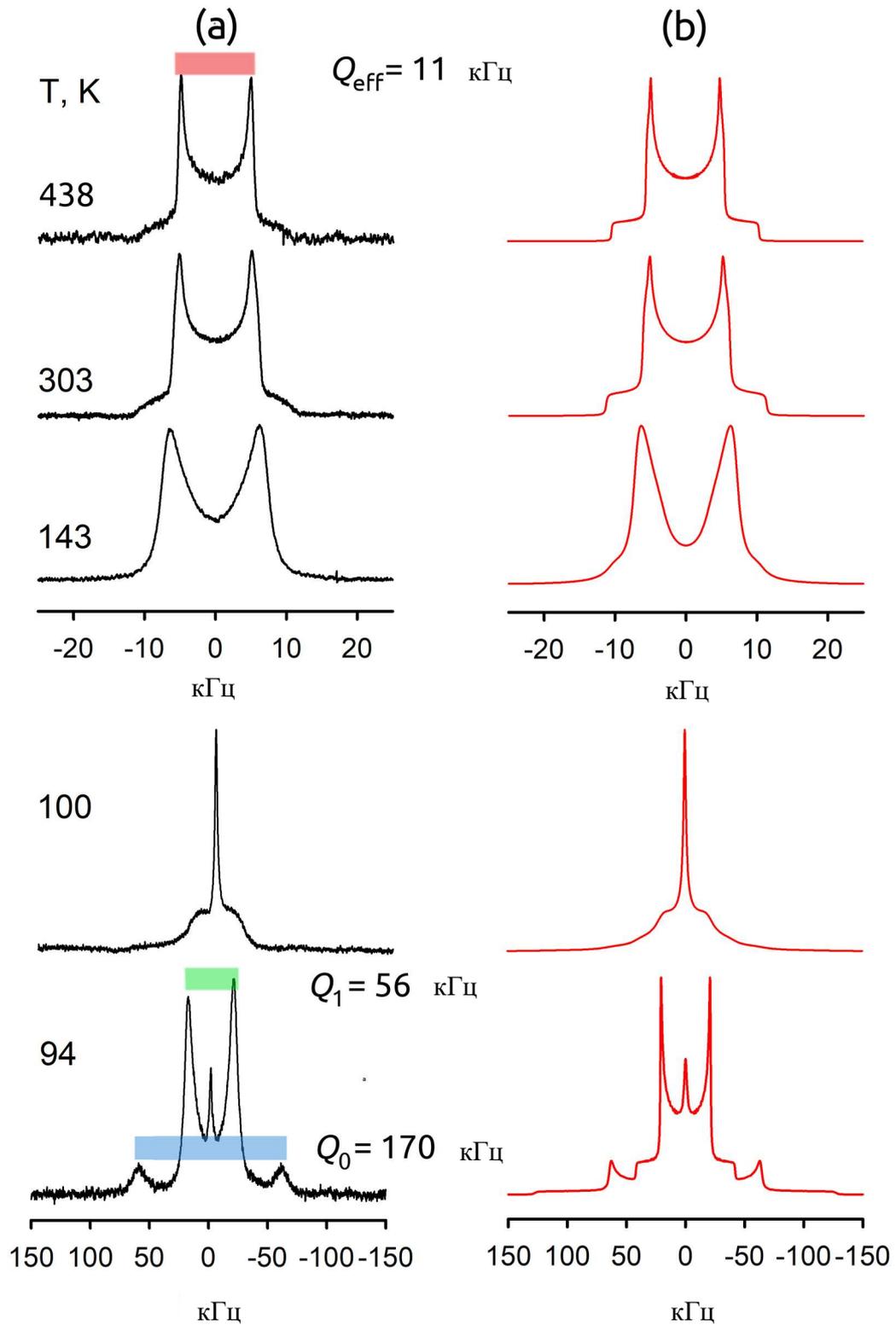


Рисунок 118 – Зависимость формы линии спектров ^2H ЯМР от температуры дейтерированного трет-бутилового спирта tBA-d_9 , адсорбированного в MIL-53 (Al): (a) экспериментальные данные; (b) смоделированные

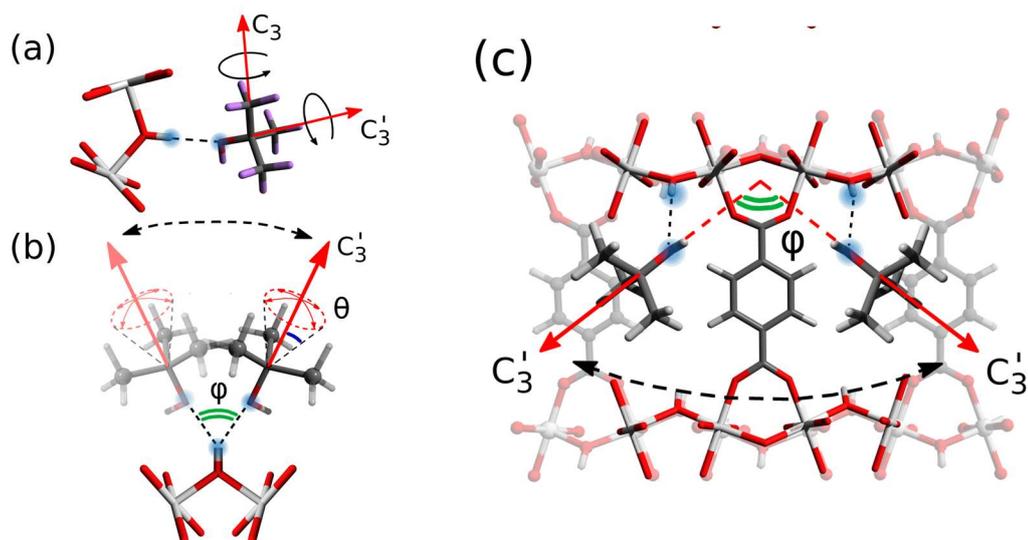


Рисунок 119 – Схематический вид локализации и подвижности трет-бутилового спирта в MIL-53 (Al): (a) ТВА- d_9 , координированный с гидроксильными группами каркаса, демонстрирует внутренние вращения метильных групп вокруг двух осей симметрии C_3 и C_3' . (b) Ось C_3' способна перепрыгивать между двумя возможными ориентациями и дополнительно испытывает либрацию в конусе в каждом из состояний. (c) Перевороты по 2 положениям также могут быть реализованы в случае скачкообразного обмена между соседними участками -ОН, т.е. в процессе самодиффузии

Детальный анализ формы линий ^2H ЯМР показывает, что, помимо внутренних вращений метильной (k_{met}) и трет-бутильной (k_{tert}) групп (Рисунок 119а), адсорбированная молекула ТВА также демонстрирует прыжки по 2-м положениям оси C_3' в сочетании с колебаниями в конусе молекулы как целого в месте адсорбции (Рисунок 119б). Модель движения предоставляет 4 параметра: угол прыжка между двумя положениями ϕ_{flip} , угол либрации в конусе ϑ_{lib} и соответствующие константы скорости k_{flip} и k_{lib} . Геометрия внутренних вращений метильных групп соответствует тетраэдрической геометрии ТВА, т.е. $\vartheta_{\text{met}} = \vartheta_{\text{tert}} = 70,5^\circ$ [16]. Температурные зависимости параметров модели обобщены на рисунке 120.

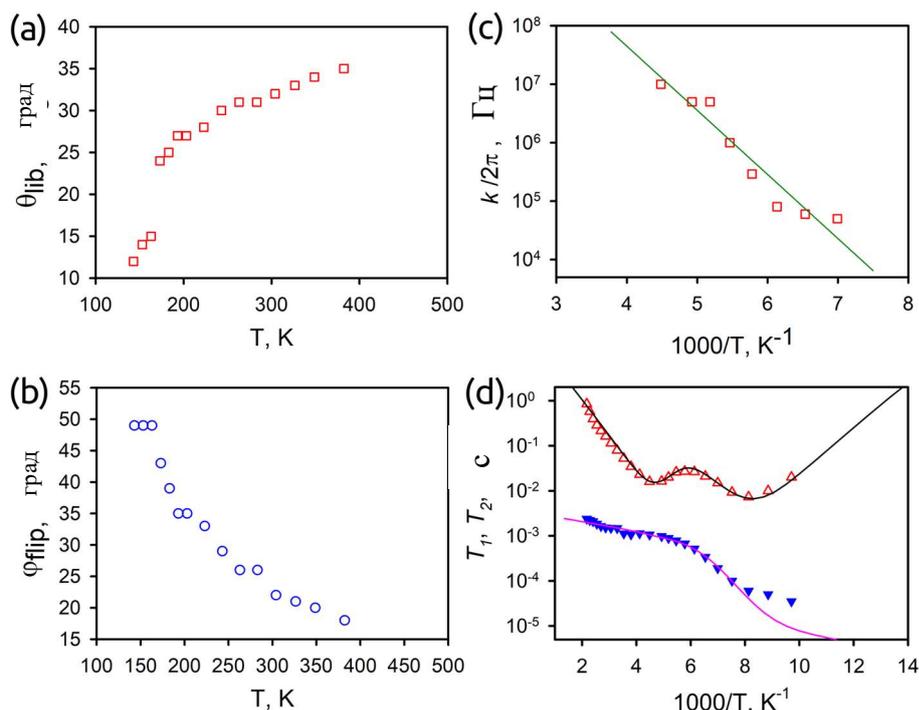


Рисунок 120 – Температурные зависимости параметров движения ТВА, адсорбированного в MIL-53(Al). (a) угол либрации в конусе, ϑ_{lib} ; (b) угол прыжка между двумя положениями ϕ_{flip} ; (c) константа скорости для прыжков по двум положениям, k_{flip} ; (d) анизотропная спин-решетка ^2H ЯМР, T_1 (Δ) и спин-спиновая, T_2 (\blacktriangledown) релаксации

Отсюда следует, что внутриконусные колебания, как движение, сохраняющее среднюю ориентацию молекул как целого, увеличивают свою амплитуду ϑ_{lib} с повышением температуры (Рисунок 120a). Напротив, угол поворота ϕ_{flip} (Рисунок 120b) демонстрирует кардинально иное поведение, заметно уменьшаясь с повышением температуры. Такое необычное поведение указывает на то, что первоначально большие по амплитуде перевороты могут начать перекрываться с колебаниями. Фактически, ϕ_{flip} является постоянным вплоть до температуры 183 К, когда $2\vartheta_{lib} \sim \phi_{flip}$, т. е. до точки перекрытия. Кроме того, численный анализ требует, чтобы скорости движений k_{lib} и k_{flip} были одинаковыми при всех температурах. Скорости k_{flip} и, следовательно, k_{lib} подчиняются закону Аррениуса и характеризуются относительно высоким барьером активации ($E = 21 \text{ кДж моль}^{-1}$; $k_0/2\pi = 1 \times 10^{12} \text{ Гц}$). Следовательно, можно предположить, что два движения представляют собой два геометрических аспекта некоторого единого движения со сложной геометрией, которая показывает, как ограниченный ТВА исследует доступное пространство в каналах MIL-53. Это можно изобразить как своего рода анизотропные колебания в конусе, распространяющиеся вдоль канала MIL-53 путем переключения с одного участка

адсорбции (группа -ОН) на соседний участок адсорбции. Схематично это показано на рисунке 119b.

Анализ температурной зависимости спиновой релаксации ^2H ЯМР показывает, что как T_1 , так и T_2 отражают в основном локальные движения: внутренние вращения k_{tert} ($E_a = 10$ кДж моль $^{-1}$; $k_0/2\pi = 2 \times 10^{12}$ Гц) и k_{met} ($E_a = 16$ кДж моль $^{-1}$; $k_0/2\pi = 8 \times 10^{11}$ Гц) и ограниченные колебания k_{lib} ($E_a = 2$ кДж моль $^{-1}$; $k_0/2\pi = 3 \times 10^5$ Гц). Эти результаты демонстрируют отличную корреляцию с рассмотренным выше анализом формы линии. Релаксационный анализ свидетельствует о существовании анизотропных колебаний низкой энергии. Следовательно, колебания с более высокой энергией, обнаруженные при анализе формы линии, сосуществуют с колебаниями с более низкой энергией.

Остается понять, с чем связана столь явная анизотропия движения? Можно предположить, что анизотропия движения ТВА в MIL-53 обусловлена структурным фазовым переходом, произошедшим при адсорбции ТВА в MIL-53. MIL-53 имеет гибкий каркас, способный дышать. Другими словами, он обратимо изменяет свою структуру из фазы с большими порами (LP) в фазу с узкими порами (NP) при воздействии внешних раздражителей [242,289,290,298,299], например, с температурой [222,299,300] или загрузкой молекул-гостей. Тогда можно предположить, что загрузка ТВА индуцирует образование NP-фазы с размерами канала, аналогичными случаю с адсорбцией воды, $2,6 \times 12,6 \text{ \AA}^2$ [289]. Однако этого пространства было бы недостаточно даже для удаления ТВА в канале, тогда как LP-фаза при размере канала $8,5 \times 8,5 \text{ \AA}^2$, по-видимому, уже достаточно для реализации беспрепятственной изотропной переориентации [289].

Чтобы уточнить, приводит ли загрузка ТВА к сужению пор, был проведен анализ твердотельной структуры ^{27}Al MAS для каркасного алюминия в MIL-53 (Al). ЯМР-спектроскопия ^{27}Al чувствительна к взаимодействиям каркаса с молекулами адсорбата и к структурным преобразованиям [289,301]. Было установлено, что константа квадрупольной связи (QCC) каркасного алюминия Q_0^{Al} составляет около 8 МГц для состояния дегидратации LP и около 11 Гц для состояния гидратации NP [289]. Спектр ЯМР ^{27}Al MAS образца, загруженного ТВА (Рисунок 121), характеризуется QCC $Q_{\text{TVA}}^{\text{Al}} = 8,7$ МГц. Это значение QCC заметно больше по сравнению со значениями, наблюдаемыми для фазы LP (QLP = 8,4 МГц), и существенно ниже, чем QCC фазы NP (QNP = 10,8 МГц). QCC $Q_{\text{TVA}}^{\text{Al}}$ может соответствовать частичному сужению пор, вызванному адсорбцией ТВА. Фаза с частичным сужением каркаса была сокращенно обозначена как iX фаза Финси и др. [223]. Для подтверждения этого вывода, был проведен рентгеноструктурный анализ образцов MIL-53, загруженных ТВА, и образцов, соответствующих фазам LP и NP. Анализ подтверждает данные ^{27}Al ЯМР о том, что MIL-53, загруженный ТВА, находится преимущественно в частично сжатом состоянии (iX фаза), идентичном состоянию, вызванному низкой загрузкой ($p/p_0 = 0,11$, дыхание пор 13%) п-нонана [290]. Таким образом, данные ^{27}Al

ЯМР и рентгенографии позволяют заключить, что все молекулы ТВА в каналах MIL-53 находятся в среде, которая характеризуется плотной структурой из-за частичного сужения пор. Частично сжатая геометрия канала, безусловно, способствует ориентационному и динамическому упорядочению гостей ТВА в каналах МОКП (Рисунок 119с). Стабилизация анизотропного движения может дополнительно обеспечиваться водородными связями молекул ТВА с каркасными ОН-группами.

Чтобы проверить влияние водородной связи ОН-группы со спиртом, было проведен анализ динамики изобутана при той же загрузке в поры MIL-53. Молекула изобутана имеет размер, аналогичный размеру молекулы ТВА, но она не способна образовывать водородные связи с группами MIL-53 ОН. Спектр ^2H ЯМР изобутана- d_{10} представляет собой Лоренцеву линию, при температурах выше 263 К (Рисунок 122), что соответствует быстрой изотропной переориентации молекулы внутри каналов MIL-53 (A1). Это подразумевает, что как удержание ТВА в каналах MIL-53, так и его координация с каркасными -ОН группами обеспечивают некоторую определенную ориентацию спирта в рамках МОКП. Альтернативой водородному связыванию спирта с гидроксильными группами каркаса может быть его связывание с кислородами карбоксилатных линкеров, как предложено Hunger и др. [301]. Оба сценария водородной связи ТВА дают сходную картину анизотропных вращений ТВА в каналах MIL-53 (A1) (Рисунок 119b, c).

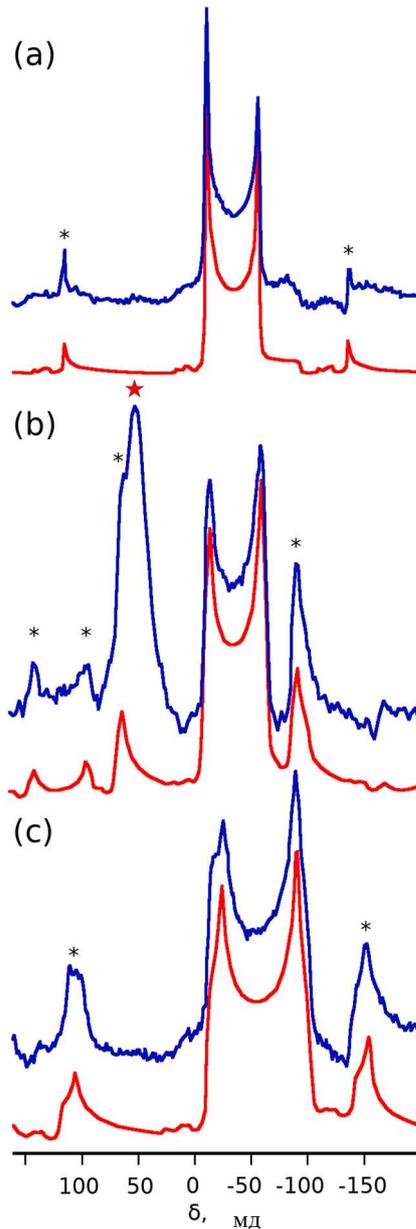


Рисунок 121 – Спектры ^{27}Al ВМУ ЯМР для MIL-53 (Al) при комнатной температуре: (а) материал, не содержащий примесей, соответствует фазе LP; (б) загруженный ТВА, соответствует фазе iX; (в) загруженный водой, соответствует фазе NP. Экспериментальные спектры выделены синим цветом, а смоделированные - красным. Моделирование показывает следующие параметры для: (а) $Q_{LP}^{Al} = 8,4$ МГц, $\eta_{LP} = 0,03$, $\delta = +3,5$ мд; (б) $Q_{TBA}^{Al} = 8,7$ МГц, $\eta_{TBA} = 0,09$, $\delta = +3,1$ мд; (в) $Q_{NP}^{Al} = 10,8$ МГц; $\eta_{NP} = 0,16$, $\delta = +5,2$ мд. (*) обозначает боковую полосу вращения. Символ (★) в (б) обозначает сигнал тетраэдрического Al в стеклянном материале, поскольку образец регистрировался в герметичной стеклянной трубке, вставленной в 4-миллиметровый циркониевый ротор

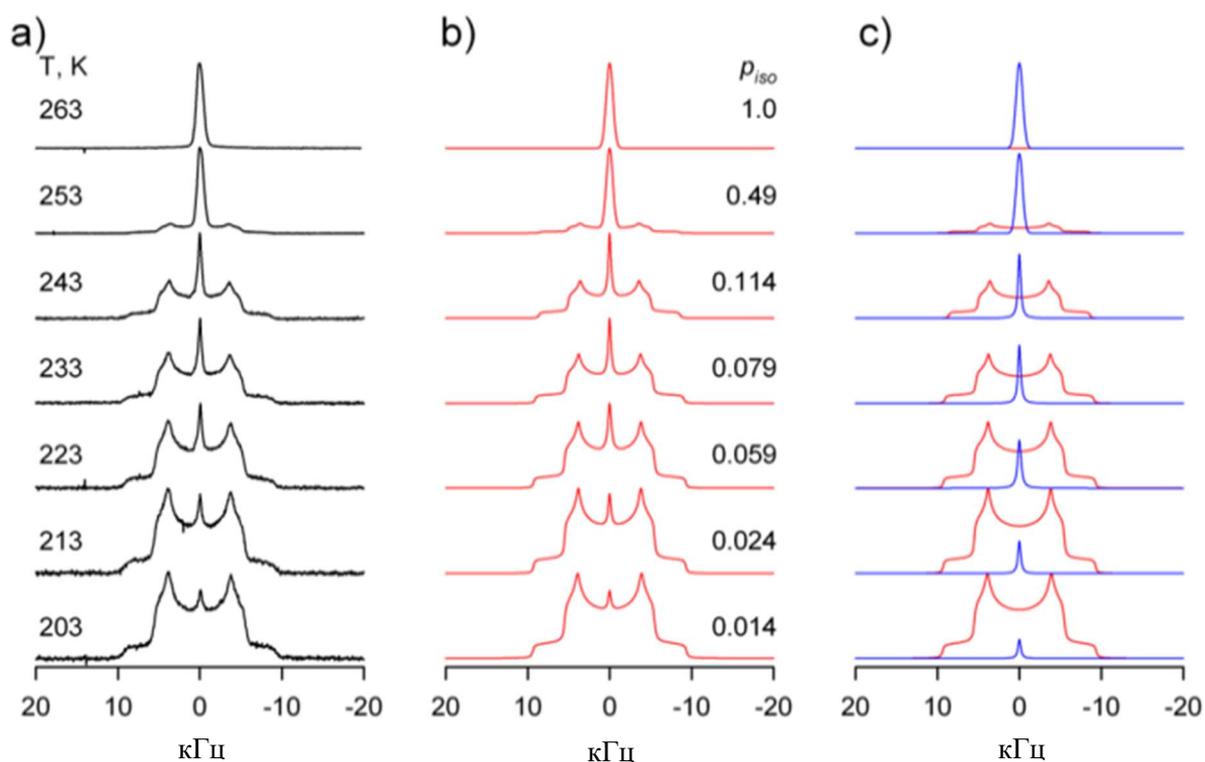


Рисунок 122 – Экспериментальный (черный) и расчетный (красный) спектры ^2H ЯМР изобутана- d_{10} при 153-193 К. Спектры моделируются с учетом быстрого вращения метильной группы вокруг осей C_3 и C'_3 и быстрых колебаний оси C'_3 с параметрами φ (соответствует ϕ_{flip}) и θ (соответствует ϑ_{lib}), показанными вблизи каждого спектра

Переороты молекулы ТВА на угол ϕ_{flip} в канале MIL-53 могут быть реализованы не только изменением ориентации оси C'_3 на одном из координационных центров (гидроксильная группа каркаса), но и путем обмена скачками между соседними центрами (Рисунок 119с). В таком случае это скачкообразное обменное движение может представлять собой диффузию ТВА по каналу MOF. Это диффузионное движение подразумевает разрыв водородной связи в одном месте адсорбции и ее последующее образование в некоторой соседней ОН-группе. В этом случае ожидаемая энергия активации для этого типа движения должна быть связана с преодолением энергетического барьера, необходимого для разрыва водородной связи. Барьер активации E_a для k_{flip} , полученный из анализа формы линии, составляет 21 кДж моль^{-1} . Это значение аналогично E_a , связанному с разрывом одиночной водородной связи в гидратах с водородными связями умеренной прочности [302-305]. Следовательно, можно предположить, что этот тип движения ТВА отражает диффузию ТВА по каналу MIL-53 путем скачкообразного обмена между соседними участками адсорбции (Рисунок 119с). Принимая длину скачка за расстояние между

соседними группами -ОН, $l \approx 7 \text{ \AA}$, и время корреляции для этого диффузионного движения, полученное из анализа формы линии, $\tau_D = (2\pi k_{\text{flip}})^{-1} = 7,2 \times 10^{-10} \text{ с}$ (300 К), можно оценить коэффициент D для самодиффузии ТВА в канале MIL-53 на основе уравнения Эйнштейна для случая 1D: $D = \langle l \rangle^2 / 2\tau_D$, $D = 3,4 \times 10^{-10} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ при 300 К. Для изобутана аналогичная оценка менее точна, поскольку отсутствует сильная локализация на поверхности каркаса.

4.3.2 Вывод

Для одномерного МОКП канального типа MIL-53 (Al) гостевая динамика определяется двумя факторами: индуцированным структурным фазовым переходом в фазу с частично сжатыми порами и взаимодействием с поверхностными -ОН группами. При это роль -ОН групп также двояка: с одной стороны это сильные адсорбционные центры которые локализуют гостевые молекул способные к образованию водородных связей, таких как трет-бутиловый спирт, с другой, их координация стабилизирует сжатую фазу. В сжатой фазе подвижность как трет-бутилового спирта, так и его более слабо взаимодействующего аналога, изобутана, определяется колебательными движениями на центрах адсорбции (-ОН группы) и прыжковой диффузией между соседними центрами. Причем диффузия одномерная и имеет упорядоченный характер. Однако, при повышении температуры изобутан неспособен удерживать каркас в сжатой фазе: каркас переходит в полностью раскрытую форму и изобутан свободно диффундирует вдоль канала по изотропному механизму. Трет-бутиловый спирт сохраняет сжатую форму вплоть то 500 К и не меняет механизма движения. Это показывает, насколько сильно влияет наличие поверхностных -ОН групп на движение молекул потенциальной реакционной смеси.

4.4 Влияние сильных адсорбционных центров на адсорбцию и молекулярную подвижность гостевых молекул: пиридин в МОКП MIL-100 (Al)

Координационно ненасыщенные металлические центры (КНЦ/CUS) играют важную роль в катализе на основе пористых носителей, в особенности для катализа на основе металл-органических каркасов. Являясь неотъемлемой частью каркаса, КНЦ играют роль кислотных центров, активных в промышленно значимых процессах, таких как реакции конденсации или окисления. Ключевым этапом таких реакций является координация реагентов с КНЦ. В МОКП механизм взаимодействия реагента с КНЦ до сих пор остается слабо изучен и представляет значительный интерес как с практической, так и с методологической точек зрения. В данном разделе изучается динамика пиридина на КНЦ каркаса MIL-100 (Al). КНЦ, являясь адсорбционным центром, существенным образом влияет на молекулярную подвижность гостевой молекулы-зонда, что позволяет изучать данный процесс спектроскопическими методами, в том числе ^2H ЯМР спектроскопией твердого тела. Выбор пиридина в качестве

молекулы зонда определяется тем, что пиридин является одним из основных молекулярных зондов кислотности используемый при характеристике катализаторов. В данном разделе представлены результаты работы [230].

Структура MIL-100 образована супертетраэдрами (ST), состоящими из трехъядерных металлических строительных блоков (Me_3O), связанных друг с другом через 1,3,5-лиганды бензолтрикарбоновой кислоты (БТК) [306,307]. Блоки ST образуют трехмерную структуру, состоящую из двух типов мезопористых ячеек (25 Å и 29 Å), соединенных пятиугольными и шестиугольными окнами (5,5 Å и 8,6 Å в диаметре) [306]. MIL-100 нашел множество применений в качестве катализатора с высокоактивными кислотными центрами Льюиса [308-312]. Образование НКЦ при активации и их кислотность по Льюису были исследованы с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии ацетонитрила или пиридина, адсорбированных в MIL-100 [313,314] и твердотельного ЯМР. [315] Хауас и др. показали, что в отличие от случая MIL-100 (Cr) [316] каждый блок Al_3O в MIL-100 (Al) обеспечивает только один НКЦ. Два других Al-центра заняты OH группами и, предположительно, координационной водой. Использование молекул ИК-зондов различного размера показывает, что все НКЦ доступны для молекул такого размера, как пиридин [315]. Эта информация обеспечивает более подробную и избирательную характеристику, чем обычно используемая для твердых катализаторов температурно-программируемая десорбция аммиака ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) [317-319] или CO [320-322].

Несмотря на эти исследования, лишь немногие работы приближались к характеристике кислотных центров Льюиса в МОКП с точки зрения подвижности адсорбированных молекул зонда. В частности, когда такой зонд, как пиридин, образует стабильный комплекс с сайтом НКЦ, на его структуру и стабильность в значительной степени влияет степень пространственного ограничения, индуцируемая органическими линкерами пористой сети [68]. В отличие от случая сильно скоординированных молекулярных зондов [323,324], пиридин может быть подвижным в скоординированном состоянии и даже мигрировать между соседними участками. В связи с этим информация о динамике молекулярного зонда в таком состоянии может дать ценную информацию о влиянии сетевых линкеров на потенциальную доступность реагентов к каталитически активным центрам [68].

4.4.1 Подвижность пиридина- d_5 в порах MIL-100 (Al) по данным ^2H ЯМР

Весь температурный диапазон для анализа формы пиридина- d_5 в порах MIL-100 (Al) можно разделить на три области (Рисунок 123).

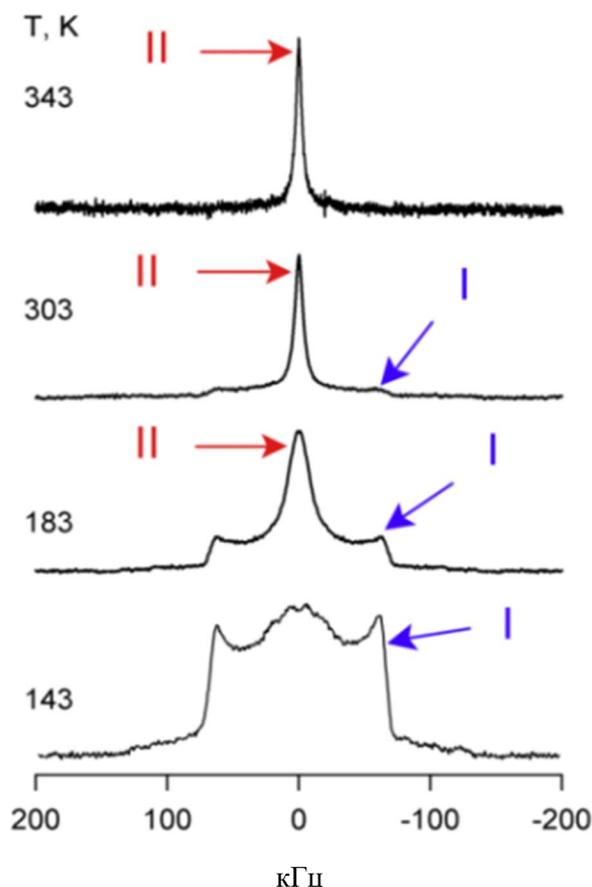


Рисунок 123 – Изменение формы линий спектров ^2H ЯМР в зависимости от температуры для пиридина- d_5 , адсорбированного в MIL-100(Al). Наблюдаются два динамических состояния молекулы-гостя: связанное (I) и подвижное (II) состояния

При $T \leq 143$ К все обнаруженные спектральные компоненты являются чисто анизотропными. При $143 < T < 333$ К анизотропный сигнал сосуществует с изотропным. Выше 333 К в спектре обнаруживается только изотропный сигнал. Это указывает на то, что пиридин в MIL-100(Al) существует в двух динамически различных состояниях, обозначаемых как I и II. Состояние I соответствует пиридину, жестко связанному с участком адсорбции. Состояние II принадлежит пиридину, который более подвижен и проявляет изотропную вращательную диффузию.

Анизотропный спектр I остается очень похожим в отношении вносящих вклад компонентов во всем исследованном диапазоне температур (Рисунок 124). Данные вклады отражают вращение пиридина вокруг его оси симметрии C_2 , совмещенной с направлением N–C–H γ . Анализ формы линии анизотропного сигнала I показывает наличие трех компонентов: I_1 , I_2 , I_3 . Компонента I_1

представляет собой широкий Пейковский дублет с эффективной квадрупольной постоянной $Q_{CD1} = 176$ кГц и параметром асимметрии $\eta_{CD1} = 0$. I_2 представляет собой частично усредненный асимметричный паттерн с $Q_{CD2} = 90$ кГц и $\eta_{CD2} = 0,8$. I_3 представляет собой заметно суженный Пейковский дублет с $Q_{CD3} = 22$ кГц и $\eta_{CD3} = 0,0$. I_1 отражает группу C-D (γ -положение D в молекуле), спектр которой остается неизменной при движении, поскольку она лежит в пределах оси вращения (т.е. оси N-C-D γ). I_2 представляет оставшиеся C-D группы (α и β положения D в молекуле) в пиридине, участвующие в быстрых π -переворотах по двум положениям вокруг оси C_2 . I_3 представляет тот же тип C-D групп (положение α и β), расположенных вне оси вращения, но вовлеченных в неограниченное одноосное вращение [78]. Схематическое изображение движений показано на рисунке 125.

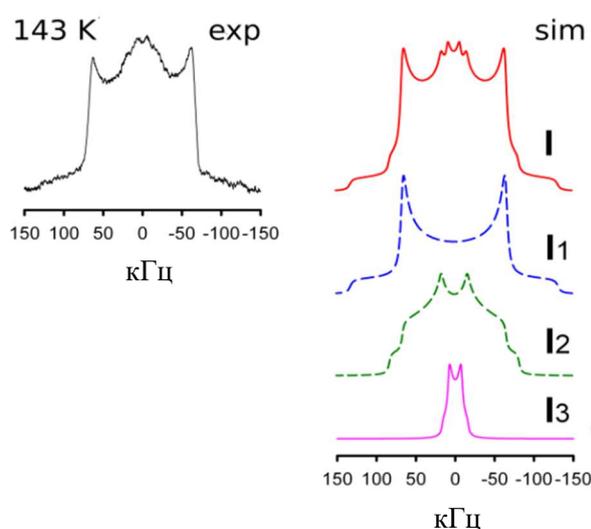


Рисунок 124 – Спектр ^2H ЯМР для анизотропного сигнала пиридина- d_5 , связанного с тримером MIL-100 Al_3O при 143 К. Экспериментальные спектры показаны слева, а смоделированные спектры - справа. Экспериментальный анизотропный паттерн I содержит три компонента: I_1 - паттерн для неподвижных групп CD (γ -положение D в молекуле); I_2 - паттерн групп CD (α - и β -положение D в молекуле), участвующих в быстрых π -переворотах; I_3 - паттерн для группы CD (α и β положение D в молекуле) вовлеченных в быстрое одноосное вращение

Наличие двух исключаящих друг друга типов вращений (I_2 и I_3) указывает на то, что эти сигналы, скорее всего, возникают от двух типов молекул пиридина, скоординированных с разными координационными центрами. Поскольку координация с участками Al-OH связана с меньшими пространственными ограничениями (на ≈ 2 Å большее расстояние от тримера Al_3O), можно заключить, что молекулы, демонстрирующие свободное вращение (I_3), представляют собой виды, скоординированные с группами Al-OH. В таком случае переворачивающийся пиридин (I_2), безусловно, скоординирован напрямую с Al-KHЦ.

Таким образом, для состояния I анализ формы линии ЯМР ^2H выявляет два динамически различных вида пиридина. Один из них относится к пиридину, координированному с КНЦ с возможным ограничением движения. Адсорбированной на этом центре молекуле пиридина разрешается совершать только ограниченные π -перевороты из-за пространственных помех, создаваемых окружающими линкерами. Другой динамический вид связан со свободным вращением пиридина, координированном с центром Al-OH, где пространственные препятствия для свободного вращения отсутствуют или, во всяком случае, существенно меньше. Это открытие хорошо согласуется с ранее идентифицированными двумя различными центрами адсорбции пиридина в MIL-100 (Al) [314,315,325].

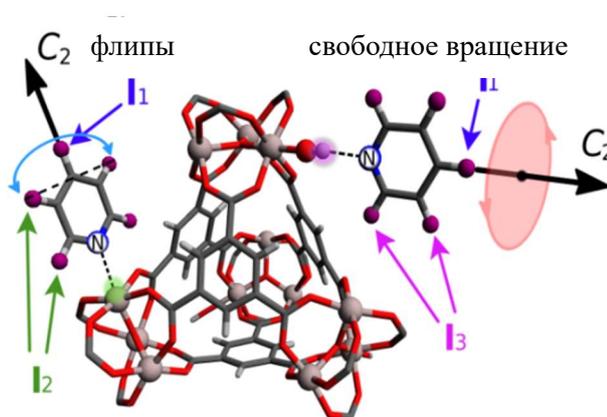


Рисунок 125 – Схематическое изображение подвижности пиридина-d₅, координированного с различными центрами адсорбции на МОКП MIL-100 (Al)

Изотропный сигнал динамического состояния II представляет собой долю молекул пиридина, которые менее ограничены в своем динамическом поведении. Они способны выполнять относительно быструю изотропную переориентацию. Поскольку как анизотропный, так и изотропный сигналы (I и II) сосуществуют при $T < 343$ К, скорость обмена k_{ex} между двумя состояниями должна быть $k_{\text{ex}} \ll Q_{\text{CDI}} \approx 10^5$ Гц. При таких условиях может быть получена относительная населенность анизотропных фракций p_I и изотропных p_{II} . Их соотношение дает константу равновесия K_{eq} между двумя состояниями. Температурная зависимость K_{eq} дает стандартное изменение молярной энтальпии для равновесия между состояниями I и II, $\Delta H^0 = 2,9$ кДж моль⁻¹ и $\Delta S^0/R = 15$. Хотя ΔH^0 относительно невелико, очевидно, что равновесие постепенно смещается в сторону подвижного состояния II с повышением температуры.

В состоянии II информация о молекулярной подвижности может быть получена только из анализа температурных зависимостей спин-решетки T_1 , спин-спиновой T_2 и эффективного времени релаксации $T_2^* = 1/(\pi\Delta\nu_{1/2})$. Здесь $\Delta\nu_{1/2}$ - измеренная ширина линии изотропного сигнала II. Соответствующие экспериментальные кривые приведены на рисунке 126.

Экспериментальные кривые релаксации, приведенные на рисунке 126, представляют типичный случай медленного химического обмена между подвижными и динамически ограниченными молекулярными частицами [48], т.е. состояние II и состояние I, упомянутое выше.

Чтобы извлечь динамическую информацию из данных релаксации, была выполнен численный анализ с использованием общего формализма описанного выше, с учетом дополнительного медленного ($\tau \gg (\omega_z)^{-1} = 2.6 \times 10^{-9}$ с) анизотропного движения [48] и процесса прямого химического обмена между состояниями I и II. Как и в случае с анализом релаксации легких алканов в ZIF-8, в рамках выбранного подхода сначала вычисляется индивидуальное время релаксации для каждого из состояний, т.е. (T_1^I, T_2^I) и (T_1^{II}, T_2^{II}) . Далее вводятся параметры обмена между состояниями I и II: константа скорости обмена τ_{ex}^{-1} и относительные популяции p_I и p_{II} , необходимые для вычисления константы равновесия $K_{eq} = p_{II}/p_I$ и матрицы обмена. Наконец, эффективные времена релаксации можно вычислить непосредственно из уравнений Блоха как соответствующие собственные значения обменных матриц [11,48,326].

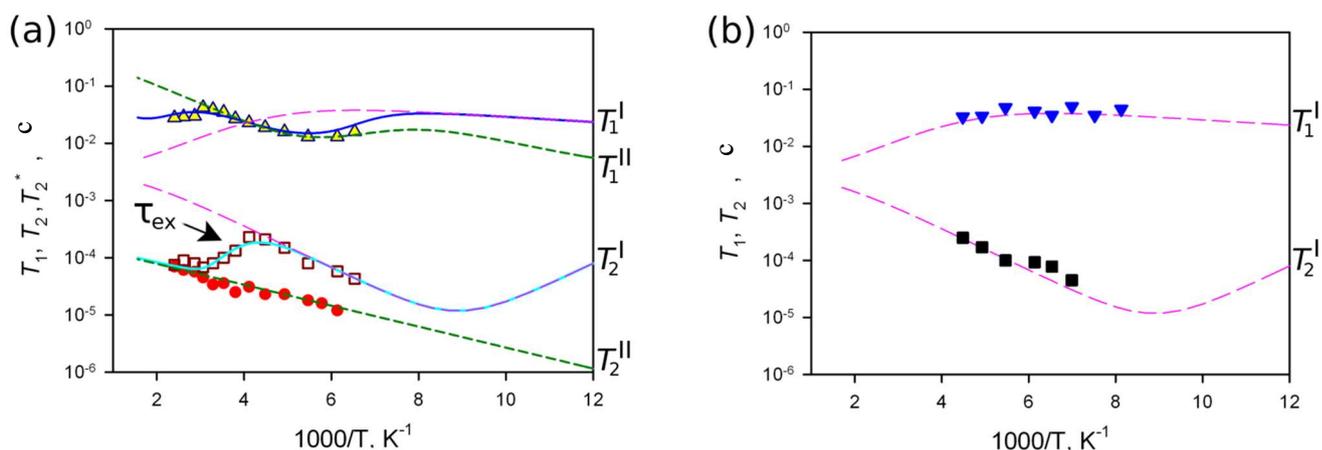


Рисунок 126 – Температурная зависимость экспериментальных времен релаксации $T_1(\Delta)$, $T_2(\square)$ и $T_2^*(\bullet)$ с результатами численного моделирования для изотропного сигнала II. (b)

Температурная зависимость экспериментальных времен релаксации $T_1(\blacktriangledown)$, $T_2(\blacksquare)$ и результаты численного моделирования для анизотропного сигнала I. Смоделированные индивидуальные T_1^I, T_2^I для состояния I показаны розовыми длинными пунктирными линиями.

Смоделированные индивидуальные T_1^{II}, T_2^{II} для состояния II показаны зелеными короткими пунктирными линиями. Смоделированные эффективные T_1 и T_2 , обусловленные обменом, показаны сплошными линиями

В результате динамическая картина, полученная из релаксационного анализа для пиридина в MIL-100(Al), была рационализирована следующим образом. В состоянии I связанный с тримером

Al₃O пиридин демонстрирует осевое вращение, характеризуемое τ_{C2} , вокруг своей оси симметрии C_2 и более быстрое ограниченное колебание τ_{lib} той же оси. В нашем случае релаксация не способна различать π -перевороты и свободное одноосное вращение молекул, связанных с разными координационными центрами. Таким образом, эти движения имеют очень близкие скорости вращения и учитываются как однотипные движения с τ_{C2} в модели релаксации. В состоянии II подвижные частицы демонстрируют быстрые внутренние вращения: плоское вращение пиридинового кольца (τ_{C6}) и свободное одноосное вращение вокруг оси симметрии C_2 (τ_{C4}). Молекулы в состоянии II также демонстрируют изотропную переориентацию (τ_{iso}). Из-за наличия обмена между состояниями все режимы движения в определенной степени влияют на весь набор экспериментальных данных. Тем не менее, каждый режим движения оказывает доминирующее влияние на релаксацию в некотором определенном диапазоне температур. Такое влияние обычно проявляется постоянным наклоном в определенной области кривой релаксации. Из этого следует, что τ_{lib} регулирует главным образом анизотропную релаксацию T_1 состояния I. τ_{C2} управляет в первую очередь T_2 -релаксацией состояния I (Рисунок 126) и T_2 -релаксацией состояния II при $T < 253$ К (Рисунок 126). Быстрые анизотропные движения τ_{C6} и τ_{C4} влияют главным образом на эффективное время релаксации T_1 состояния II (Рисунок 126), в то время как относительно медленное изотропное движение τ_{iso} проявляется в T_2^* (Рисунок 126). Кроме того, эффективная кривая T_2 показывает переходную область (отмеченную стрелкой τ_{ex} на рисунке 126), непосредственно затронутую процессом обмена τ_{ex} . Результирующие времена корреляции (τ) и барьеры активации (E_a) для каждого режима движения приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Параметры динамической модели, используемой для моделирования спиновой релаксации пиридина, адсорбированного в MIL-100(Al)

	τ_{C2}	τ_{lib}	τ_{C6}	τ_{C4}	τ_{iso}	τ_{ex}
$E, \text{ кДж моль}^{-1}$	7	1	3.5	7	3.5	15
$\tau_0, \text{ с}$	1.1×10^{-9}	8×10^{-11}	2×10^{-12}	1.5×10^{-11}	6.4×10^{-7}	1.8×10^{-7}

Погрешность для энергетических барьеров активации составляет 10%; для предэкспоненциальных коэффициентов - 20%.
Постоянная квадрупольной связи КХД = 176 кГц.

Динамическая картина, полученная в результате релаксационного анализа, полностью согласуется с анализом формы линии. Молекулы пиридина находятся в равновесии между связанным и подвижным состояниями, что означает, что пиридин способен мигрировать между различными кислотными центрами MIL-100(Al). Хотя изотропная переориентация происходит довольно медленно ($\tau_{\text{iso}} = 2,5 \times 10^{-6}$ с при 303 К), ограничивающим этапом миграции пиридина между центрами адсорбции MOF является процесс обмена ($\tau_{\text{ex}} = 6,8 \times 10^{-5}$ с при 303 К) между связанным и подвижным состояниями: он медленнее, чем изотропная переориентация, и энергетически более требовательный.

4.4.2 Выводы

Таким образом удалось показать, что при наличии сильных адсорбционных центров, таких как НКЦ МОКП MIL-100(Al), молекулы зонды пиридина находятся в постоянном равновесном обмене между конкурирующими адсорбционными центрами – динамическими состояниями в порах. Для пиридина эти два состояния сосуществуют при 153-325 К. Выше 333 К подвижное состояние в основном заполнено. Связанные состояния представляют пиридин либо в НКЦ-сайте, либо в Al-OH-сайте. В каждом из сайтов координированный пиридин проявляет определенный тип подвижности. В Al-НКЦ он демонстрирует быстрые π -перевороты вокруг своей оси симметрии C_2 . При координации с группами Al-OH он демонстрирует свободное одноосное вращение вокруг оси C_2 . Подвижное состояние представляет собой молекулы, которые могут мигрировать по различным центрам адсорбции. Интересно, что обмен между различными центрами адсорбции ограничен не скоростью изотропной переориентации, а скоростью химического обмена между связанным и подвижным состояниями. Таким образом, связка метода ^2H ЯМР с молекулярными зондами кислотности может быть использована в качестве более точного и информативного метода характеристики кислотных центров в МОКП и других пористых носителях, т.е. цеолиты.

4.5 Молекулярная подвижность и механизм селективности разделения изомеров ксилола в МОКП канального типа MIL-53: эффект гибкости каркаса

Эффективное разделение изомеров ксилола является одной из сложных проблем химической промышленности [327]. Изомеры ксилола широко используются в качестве органических растворителей, разбавителей, предшественников фталатных полимеров, используемых для изготовления строительных материалов и волокон. Сложность разделения изомеров ксилола вызвана сходством температур кипения изомеров ксилола (411,37, 412,12 и 417,41 К для п-, м- и о-ксилола соответственно). В настоящее время наиболее совершенный в промышленном масштабе способ извлечения изомера п-ксилола из смеси ксилолов (процесс PAREX) включает

использование адсорбционной колонны с уплотненным слоем в имитируемом движущемся слое [328]. Установленные процессы работают в основном на цеолитах в качестве сорбентов [329-333]. Однако, за последнее время появились результаты, указывающие на то, что использованием МОКП в качестве активного сорбента, позволяет существенно увеличить эффективность при селективной адсорбции и разделении изомеров ксилола [172,334,335].

Одним из перспективных материалов в этом отношении является семейство канальных МОКП MIL-53, описанный выше. Каналы размером ~ 1 нанометра предлагают 3 типа потенциальных мест адсорбции: фениленовые фрагменты терефталатных линкеров, металлооксидные кластеры и внутренние гидроксильные группы в случае MIL-53. Прямыми испытаниями было показано, что MIL-53 (Al) проявляет высокую селективность при разделении ксилолов (3,5 для о-/п-ксилола, 2,7 для о-/м-ксилола), сохраняющуюся даже при 298 К [137]. MIL-53 селективен только при нагрузках близких к теоретическому максимуму ~ 4 молекул на ячейку. Очевидно, что это связано в первую очередь с особенностью межмолекулярных взаимодействий в системе и характером упаковки гостевых молекул ксилолов в порах каркасов. Цель данного раздела – изучить молекулярную подвижность целевых изомеров ксилолов и сформулировать причину наблюдаемой селективности. Результаты данного раздела представлены в работах [232].

4.5.1 Молекулярная подвижность параксилола- d_4 в МОКП MIL-53 по данным ^2H ЯМР

На рисунке 127 показана эволюция спектра ^2H ЯМР параксилола- d_4 при температуре 243-315 К. При $T \leq 243$ К наблюдается порошкообразный Пейковский спектр с постоянной квадрупольной связи $Q_0 = 178$ кГц и параметром асимметрии $\eta = 0,05$, указывающий на отсутствие какого-либо движения с характерным временем $\tau \ll Q_0^{-1}$. При нагревании форма линии спектра постепенно меняется, она становится существенно суженной при 315 К. На основе изменения спектра в зависимости от температуры мы заключаем, что существуют две разные формы линий (Рисунок 127с и 128а,б), соответствующие различным движениям адсорбированного п-ксилола. Эти движения обозначены, как динамические состояния I и II. Скорость обмена k_{ex} между этими двумя состояниями низкая, $k_{ex} \ll Q_0 \sim 10^5$ Гц. Состояние I является доминирующим, форма линии этого состояния соответствует равномерному вращению плоскости фениленового кольца вокруг оси C_4 (Рисунок 128с). Это движение - вращение плоскости. Скорость движения k для состояния I увеличивается с повышением температуры, определяющей изменение формы линии спектра (Рисунок 127).

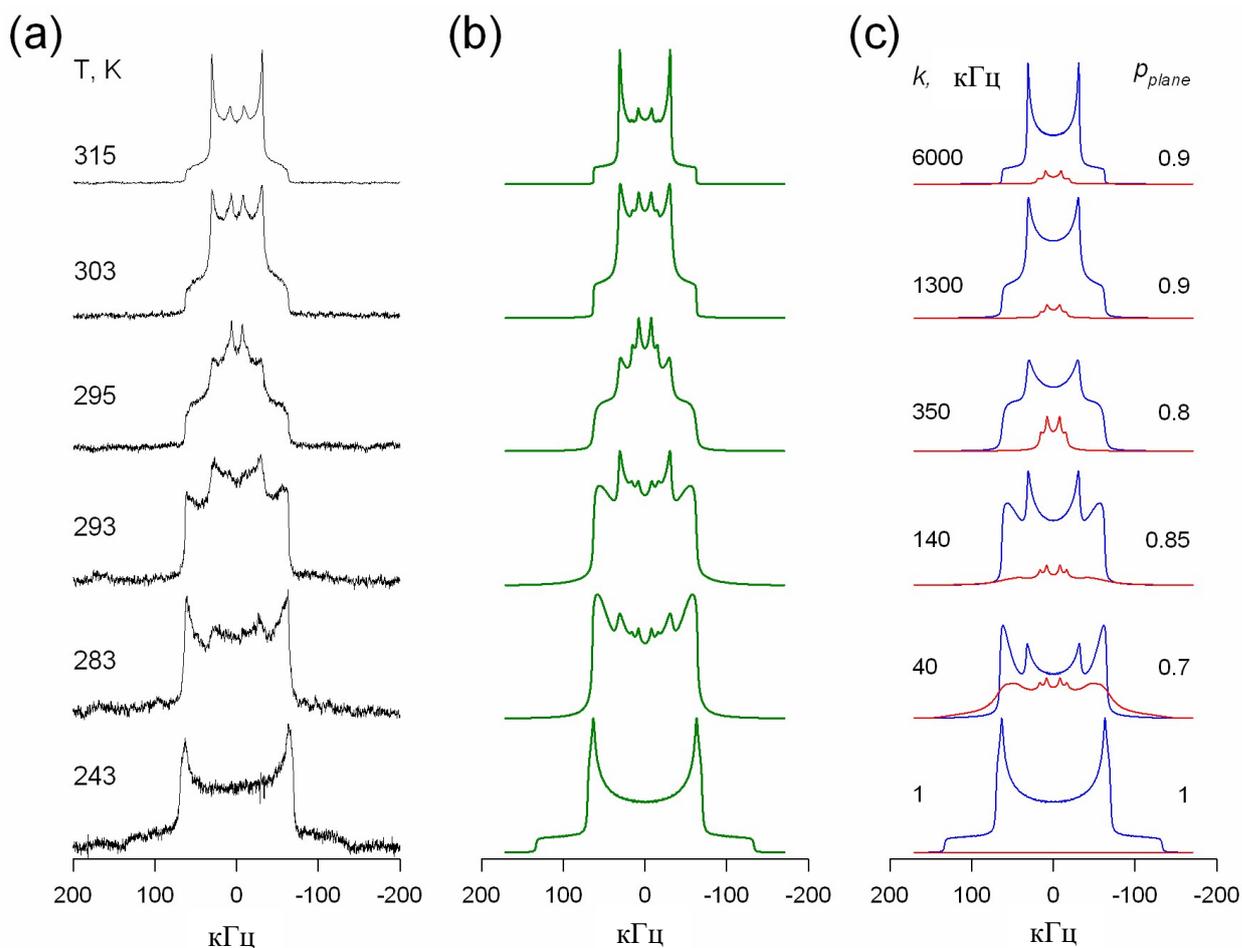


Рисунок 127 – ^2H ЯМР-спектры п-ксилола- d_4 , адсорбированного на MIL-53 (Al) при 243-315 К.

(а) экспериментальные спектры; (б) моделирование в виде суммы двух спектров, соответствующих двум различным динамическим состояниям I и II с деконволюцией формы линий в (с). Форма линии, соответствующая молекулам, вращающимся в плоскости фениленового кольца, состояние I, показана синей линией; форма линии для молекул, вращающихся вокруг оси C_2 , состояние II, показана красной линией. k - скорость вращения фениленового кольца вокруг оси C_4 в состоянии I. p_{plane} - доля молекул в состоянии I

Вторая меньшая доля молекул п-ксилола соответствует состоянию II. Молекулы состояния II демонстрируют равномерное вращение вокруг оси симметрии C_2 , проходящей через пара позиции атомов углерода в фениленовом (ароматическом) кольце (Рисунок 128d). Влияние молекул состояния II на форму линии проявляется только в центральной части спектра, как показано на рисунке 127 и 128a,b. На рисунке 127 показано, что большинство молекул ($p = 0,7 - 1$) находится в состоянии I, что означает, что вращение фениленового кольца вокруг оси C_4 (при вращении в плоскости) является преобладающим движением п-ксилола. Анализ формы линии позволяет нам отслеживать скорость вращения в плоскости: скорость этого движения

увеличивается примерно с 1 до 6000 кГц при повышении температуры с 243 до 315 К. При температуре выше 315 К оба движения п-ксилола- d_4 находятся в быстром пределе, то есть $k \gg Q_0^{-1}$. Следовательно, форма линии спектра может измениться в дальнейшем только из-за изменения геометрии движения.

В диапазоне температур 349-393 К состав и экспериментальная картина ЯМР существенно не изменяются (Рисунок 129а,б). Форма линии п-ксилола для состояния I, полученного при более высоких температурах, показывает возрастающую асимметрию спектра. Это указывает на то, что ось вращения в плоскости сама совершает некоторые дополнительные колебания.

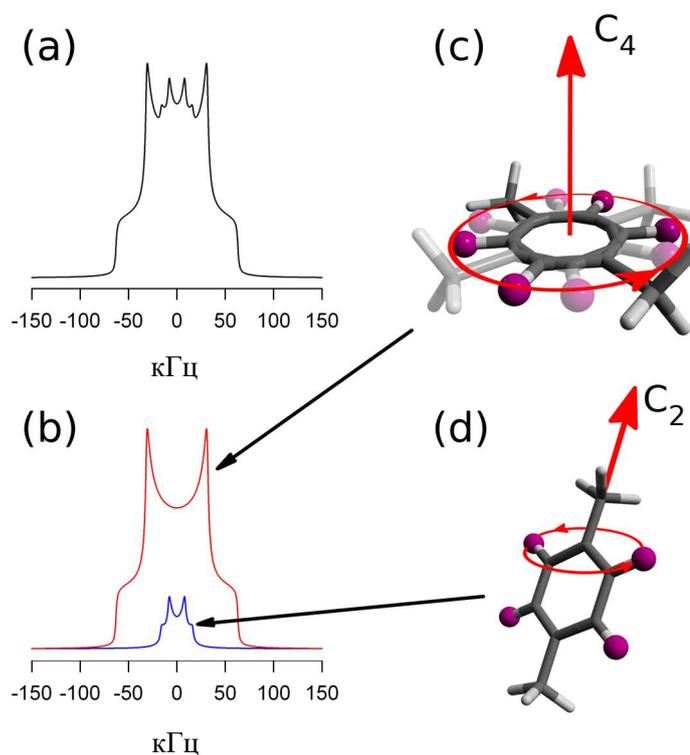


Рисунок 128 – Формы линий ^2H ЯМР спектров (моделирование (а) и разложение на компоненты (б) п-ксилола- d_4 при 303 К, соответствующие состояниям I (красная линия) и II (синяя линия).

Схематическое представление эмпирических моделей для динамических состояний I и II показано на (с) и (d) соответственно

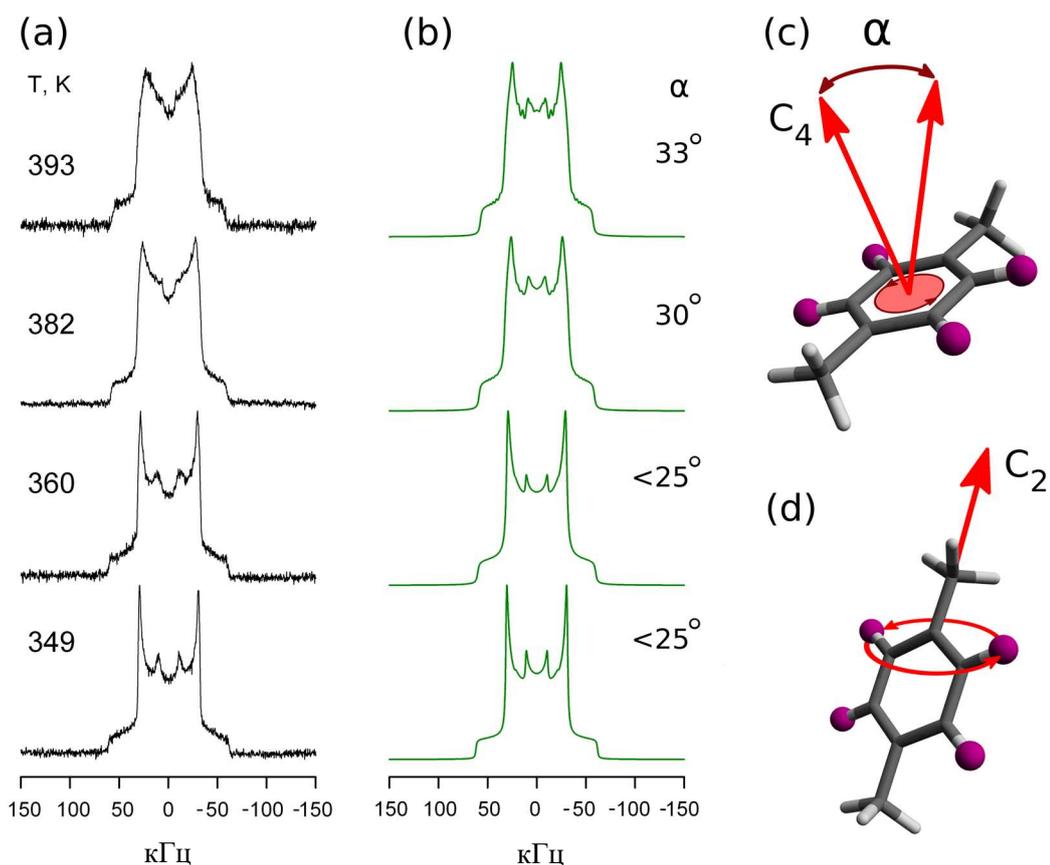


Рисунок 129 – Экспериментальная (а) и смоделированная (б) форма линии спектра ^2H ЯМР п-ксилола- d_4 при 349–393 К. Схематическое изображение моделей движения показано на (в) и (д). (с) вращательное движение (либрация) оси C_4 между двумя участками под углом α . (д) равномерное вращение фениленового кольца вокруг оси C_2

Моделирование этих колебания было реализовано с помощью ограниченных двухплоскостных поворотов оси C_4 на угол α (Рисунок 129d). Расхождение между экспериментальным и смоделированным спектрами может быть вызвано некоторым распределением угла поворота α в двух точках. Эти дополнительные двухцентровые перевероты должны увеличить беспорядок ксилольных гостей в каналах 1D и должны быть связаны с переориентацией молекулы п-ксилола в целом при ее распространении по каналу МОКП.

Заметное увеличение угла либрации α с 33° до 52° происходит при повышении температуры с 393 К до 405 К, этот угол достигает 65° при 472 К (см. рисунки 129,130,131). Это можно связать с поэтапным ослаблением взаимодействия гость-гость и гость-хозяин в ксилолах в каналах. При 405 К в центре спектра также появляется изотропный узкий сигнал (Рисунок 130), его интенсивность увеличивается с повышением температуры. Этот сигнал может быть отнесен к п-ксилолу, десорбированному из каналов и расположенному на внешней поверхности кристаллов MOF или в газовой фазе. Широкая составляющая спектра, соответствующая динамическому

состоянию I (синяя линия), становится менее интенсивной с повышением температуры; она полностью исчезает при 483 К. Выше этой температуры анизотропный спектр соответствует только молекулам, вращающимся вокруг оси C_2 . Возрастающая асимметрия (параметр асимметрии η изменяется примерно от 0,01 до 0,2) этого анизотропного спектра указывает на то, что ось вращения C_2 начинает совершать некоторое колебательное движение (Рисунок 130е). Дополнительное повышение температуры приводит только к дальнейшему увеличению угла либрации β (Рисунок 131) и относительного количества п-ксилола, десорбируемого из каналов (Рисунок 130).

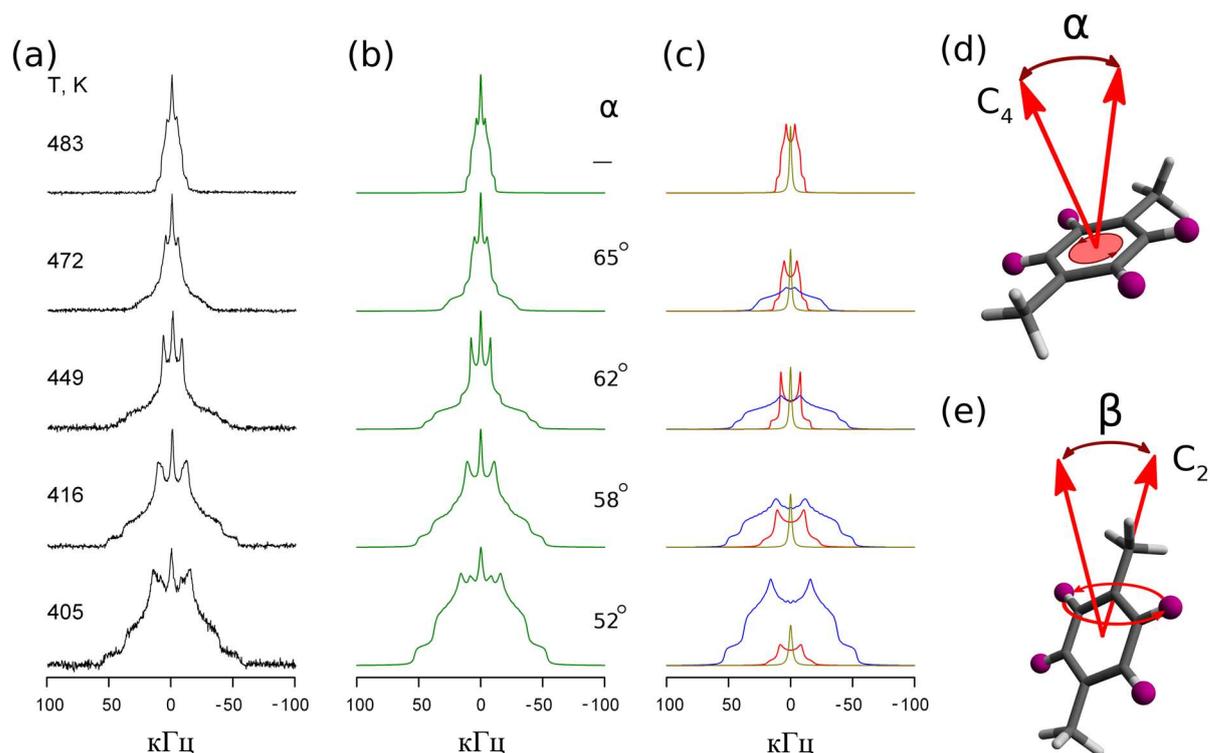


Рисунок 130 – ^2H ЯМР-спектры п-ксилола- d_4 (а-с) в MIL-53 (Al) при 405-483 К и схематическое представление соответствующих моделей движения для состояний I (d) и II (e).

Экспериментальные спектры (а); результаты моделирования (б); деконволюция спектра (в). Спектр вращения фениленового кольца в плоскости показан синей линией. Спектр вращения молекул вокруг оси C_2 показан красной линией. Желтой линией показан спектр молекул, десорбированных из каналов

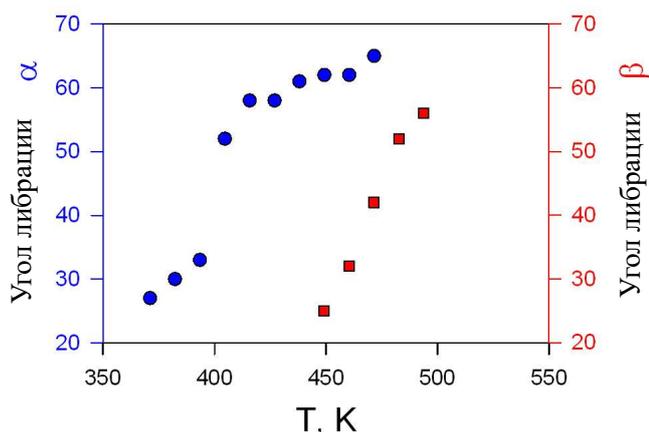


Рисунок 131 – Температурная зависимость углов либрации *p*-ксилола-*d*₄ (синие кружки), использованная для моделирования формы линии группы CD для молекул-гостей, вращающихся в плоскости (○) и вокруг оси C₂ (□)

Подводя итог, можно сказать, что динамическая структура *p*-ксилола-*d*₄ в каналах MIL-53 (Al) изменяется с изменением температуры. При температуре ниже 243 К в каналах MOF представлены только статичные молекулы без каких-либо локальных движений большой амплитуды на временной шкале ²H ЯМР. При 243-315 К обнаруживается вращение ароматического кольца преимущественно в плоскости. Скорость этого движения увеличивается и достигает предела быстрого перемещения, когда форма линии больше не меняется с температурой. Незначительная часть молекул-гостей демонстрирует быстрое одноосное вращение вокруг оси C₂. При 349-393 К в дополнение к вращению в плоскости ось вращения C₄ вовлекается в ограниченные колебания. Между 393 К и 405 К происходит резкое увеличение угла либрации α с 33° до 52°, достигая, наконец, 65° при 472 К, что связано с увеличением беспорядка ксилольных гостей в 1D каналах из-за ослабления межмолекулярных взаимодействий. При температуре выше 405 К *p*-ксилол начинает десорбироваться, количество молекул в состоянии I уменьшается. Молекулы с фениленовыми C–D группами, вращающимися вокруг оси C₂ (состояние II), также вовлекаются в ограниченные колебания. Выше 483 К все адсорбированные молекулы *p*-ксилола совершают вращение ароматического кольца вокруг оси C₂, молекул в состоянии I не обнаружено.

Как уже отмечалось, большинство молекул при температуре ниже 405 К участвуют во вращении в плоскости, а не в одноосном вращении вокруг оси C₂. Наблюдение преобладающего динамического состояния I в каналах MIL-53 с вращением фениленового кольца в плоскости представляет собой экспериментальное доказательство образования π -сложенных пар *p*-ксилола, заключенных в 1D каналах MIL-53, что ранее было теоретически обосновано в работах [223,336].

Такое попарное расположение молекул *p*-ксилола в канале 1D предотвращает одноосное вращение молекул вокруг оси C_2 . Резкое увеличение угла либрации α при 405 К указывает на то, что упаковка парами становится термодинамически неблагоприятной выше этой температуры. Наблюдение только одноосного вращения вокруг оси C_2 выше 473 К указывает на то, что все молекулы *p*-ксилола при этой температуре представляют собой индивидуально вращающиеся частицы в каналах, а не π - π взаимодействующие пары с вращением ароматического кольца вокруг оси C_4 в плоскости.

4.5.2 Молекулярная подвижность ортоксилола- d_{10} в МОКП MIL-53 по данным ^2H ЯМР

Спектры ^2H ЯМР *o*-ксилола- d_{10} при комнатной температуре показаны на рисунке 132.

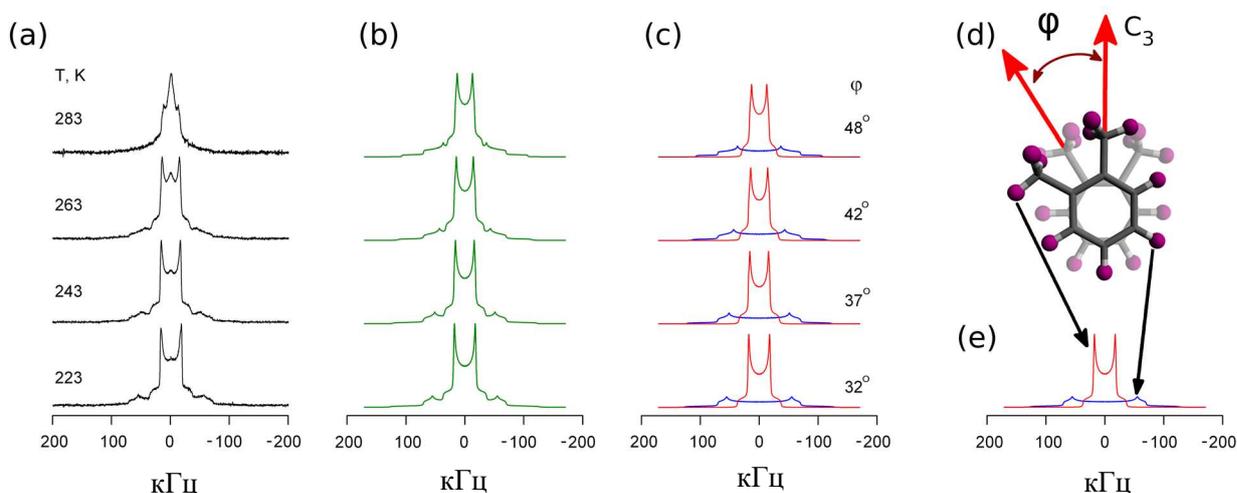


Рисунок 132 – ^2H ЯМР-спектры *o*-ксилола- d_{10} в MIL-53 (Al) при 223-283 К. Экспериментальные (а) и модельные (b) спектры; (c) деконволюция спектров: синяя линия соответствует форме линии сигнала CD-групп, красная линия соответствует форме линии CD₃-групп, как показано в (e). Схематическое изображение модели движения *o*-ксилола представлено в (d). Сигнал, подобный жидкости, в центре спектра при 243-283 К не был учтен при моделировании спектра

Форма линии состоит из двух сигналов, соответствующих группам CD и CD₃, поскольку этот изомер полностью дейтерирован (Рисунок 132c). Эффективные константы квадрупольной связи для компонентов равны $Q_0^{\text{CD}}=195$ кГц и $Q_0^{\text{CD}_3} = 59$ кГц. Интересно, что обе формы линий демонстрируют параметры асимметрии ($\eta_{\text{CH}_3}\approx 0,05$, $\eta_{\text{CH}}\approx 0,25$), которые еще больше увеличиваются с повышением температуры. Все группы CD демонстрируют одинаковый спектр, что означает, что все атомы дейтерия в ароматическом кольце ведут себя динамически аналогично. Для орто-изомера такая ситуация может быть реализована только в том случае, если

молекула вращается в плоскости ароматического кольца или вектор, перпендикулярный плоскости ароматического кольца, совершает колебания в некотором конусе. Поскольку только вращательное движение в плоскости может привести к ненулевому параметру асимметрии, мы заключаем, что молекулы *o*-ксилола совершают ограниченные колебания на угол φ в плоскости ароматического кольца (при плоском колебательном движении). Угол либрации φ постепенно увеличивается от 32° до 48° в диапазоне температур 223-283 К.

Выше комнатной температуры ширина спектра становится уже, что указывает на уменьшение эффективной константы квадрупольной связи (Рисунок 133). Такое сужение может быть объяснено дополнительной либрацией в конусе вектора, перпендикулярного плоскости ароматического кольца (при колебательном движении конуса) (Рисунок 136e). На рисунке 134 показано, что в то время, как угол φ *o*-ксилола при плоскостной либрации постепенно увеличивается с повышением температуры, угол θ при конусной либрации имеет ступенчатое поведение. При 293 К угол θ конуса изменяется с 7° до 46° . Это может указывать на разложение пар *o*-ксилола на молекулы, на движение которых не влияют межмолекулярные π - π взаимодействия. Примечательно, что изотропный сигнал, соответствующий десорбированному из каналов *o*-ксилолу, появляется только при 494 К, что на 90 К выше, чем в случае *p*-ксилола.

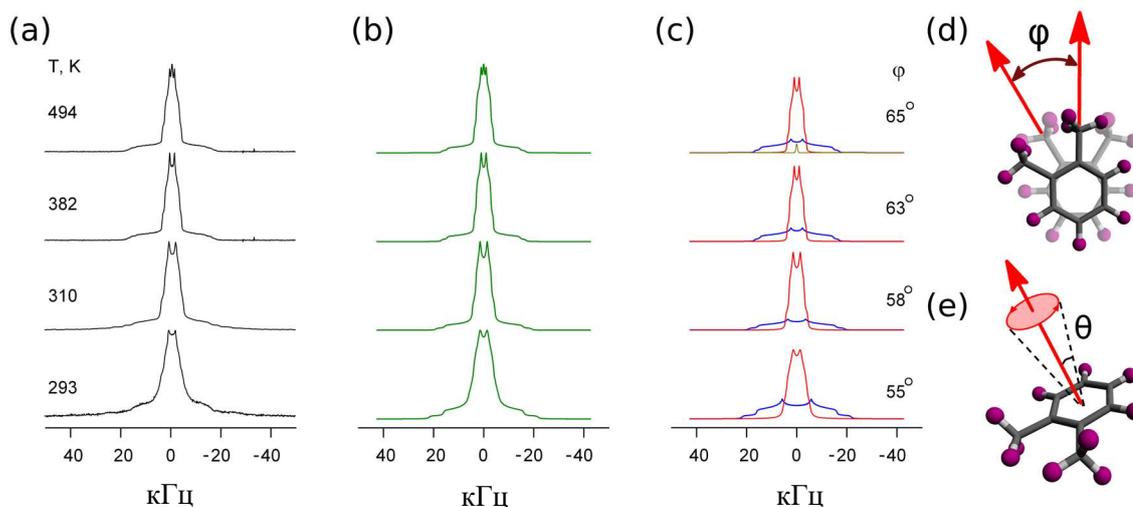


Рисунок 133 – ^2H ЯМР-спектры *o*-ксилола- d_{10} в MIL-53 (Al) при 293-494 К (а-с) и схематическое представление режимов движения, проявляемых *o*-ксилолом (d, e). Экспериментальный (а) и смоделированный (b) спектры; деконволюция спектров (с): синяя линия соответствует форме линии сигнала групп CD, красная линия соответствует форме линии групп CD₃. Желтая линия при температуре 494 К показывает спектр молекул, десорбированных из каналов

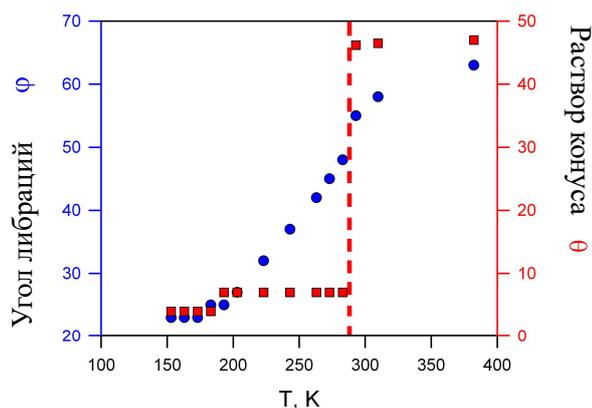


Рисунок 134 – Температурные зависимости о-ксилола от плоского угла либрации ϕ (○) и конусного угла либрации θ (□), использованные для моделирования спектров CD-групп. Вертикальная пунктирная линия указывает на ступенчатое увеличение амплитуды либрации в конусе, связанное с разрывом пар о-ксилола

Сравнив геометрию движения п-ксилола и о-ксилола, можно увидеть, что параизомер геометрически менее ограничен, чем орто-изомер. п-ксилол совершает полный оборот в плоскости ароматического кольца, тогда как о-ксилол проявляет только большую амплитуду в плоских колебаниях. Это может быть объяснено более сильным взаимодействием орто-изомера с каркасом, чем параизомера. Этот вывод согласуется с выводом Дуана и др. [337] о различной силе взаимодействия п- и о-ксилолов с каркасом MOF. Более сильное взаимодействие о-ксилола со стенками канала ограничивает полное вращение о-ксилола. Однако, при низкой температуре оба изомера совершают только плоские движения. Такое поведение при движении согласуется с механизмом упаковки, представляющим попарное расположение ксилола в каналах, как было заключено на основе рентгеноструктурного анализа [336]. Эти пары разлагаются при 293 К для о-ксилола и выше 405 К для п-ксилола. Это свидетельствует о более сильном взаимодействии гость-гость для параизомера, чем для орто-изомера.

4.5.3 Молекулярная подвижность ксилолов в МОКП MIL-53 по данным ^2H ЯМР релаксации

Для получения информации о быстрых перемещениях ($k \gg Q_0$) адсорбированных ксилолов был проведен анализ температурной зависимости спин-решеточной релаксации. Это особенно важно для о-ксилола- d_{10} , поскольку скорость наблюдаемых перемещений слишком высока, чтобы ее можно было оценить на основе анализа формы линии.

На рисунке 135 показана эволюция времени спин-решеточной релаксации (T_1) в зависимости от температуры как для CD, так и для CD_3 групп о-ксилола- d_{10} , адсорбированного на MIL-53 (Al). Обе кривые релаксации демонстрируют хорошо разрешенные характерные минимумы; каждая из них соответствует некоторому отдельному режиму движения. После этого наблюдения было выполнено моделирование времени релаксации для о-ксилола- d_{10} с использованием модели движения, разработанной на основе анализа формы линии. Он включает ограниченные колебания в плоскости ароматического кольца со скоростью k_{lib} , колебания в конусе плоскости ароматического кольца со скоростью k_{cone} и одноосное вращение метильной группы со скоростью k_{CD_3} .

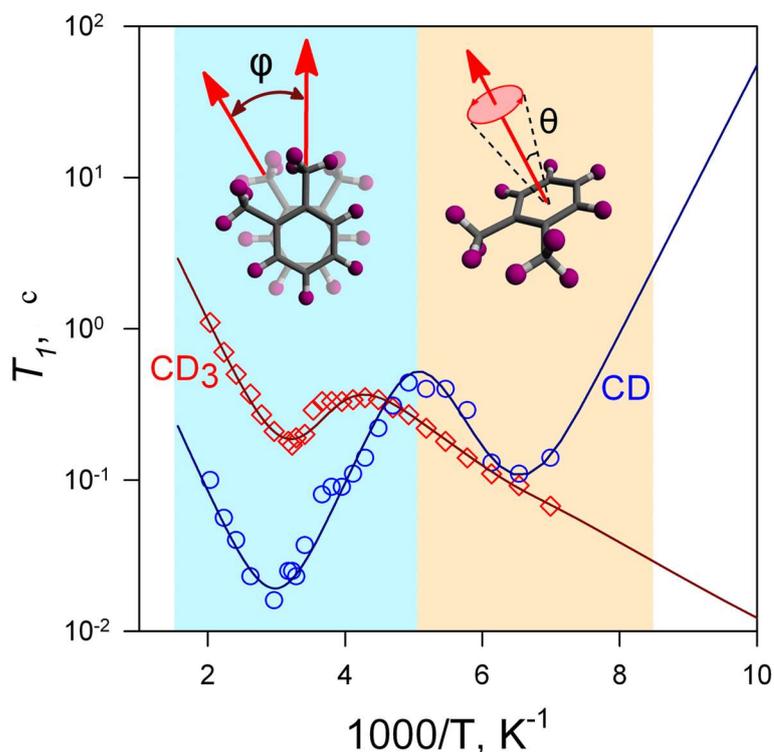


Рисунок 135 – Температурная зависимость времени релаксации T_1 для CD (○) и CD_3 групп (□) о-ксилола- d_{10} . Сплошными линиями показаны результаты моделирования. Схематическое изображение движений о-ксилола, обеспечивающих минимумы на кривой релаксации T_1 , приведено над соответствующим минимумом

Соответствие между результатами моделирования и эксперимента для релаксации T_1 групп CD и CD_3 подтверждает правильность модели движения. Все подходящие параметры для разработанной динамической модели обобщены в таблице 19. Активационные барьеры для внутрислойных колебаний ароматического кольца и внутрикonusных колебаний самой

плоскости одинаковы (19 кДж моль^{-1}). Следовательно, они могут быть вызваны одним и тем же способом взаимодействия молекул ксилола друг с другом или со стенками канала. Примечательно, что колебания ароматического кольца в конусе на три порядка быстрее, чем в плоскости. В рамках нашего упрощенного подхода к анализу релаксации T_1 углы либраций φ и θ были зафиксированы на некоторых единичных значениях (Таблица 19) для всех температур. Несмотря на такие упрощения, эти значения углов находятся в разумном согласии с результатами анализа формы линии и не оказывают существенного влияния на расчетные значения скоростей и барьеров активации движений.

Таблица 19 – Расчетные параметры для модели движения о-ксилола- d_{10} в MIL-53, полученные на основе релаксационного анализа T_1

	CD ^a	CD ₃ ^b
E_{lib} , кДж моль ⁻¹	19	18
k_0^{lib} , с ⁻¹	6×10^{10}	6.5×10^{10}
E_{cone} , кДж моль ⁻¹	17	17
k_0^{cone} , с ⁻¹	5.5×10^{13}	5.5×10^{13}
E_{CD_3} , кДж моль ⁻¹		5
$k_0^{CD_3}$, с ⁻¹		2×10^{11}
φ	29°	30°
θ	20°	20°
^a Параметры были оценены на основе релаксационного анализа группы CD. ^b Параметры были оценены на основе релаксационного анализа группы CD ₃ .		

Активационный барьер для вращения метильной группы составляет 5 кДж моль^{-1} , что несколько ниже, чем 8 кДж моль^{-1} , о которых сообщалось при исследованиях неупругого рассеяния нейтронов на объемном о-ксилоле- d_{10} в конденсированном состоянии [338]. Снижение активационного барьера, вероятно, вызвано относительно рыхлой упаковкой молекул-гостей внутри каркаса хозяина по сравнению с объемным конденсированным состоянием.

Эволюция времени спин-решеточной релаксации в зависимости от температуры для п-ксилола- d_4 представлена на рисунке 136.

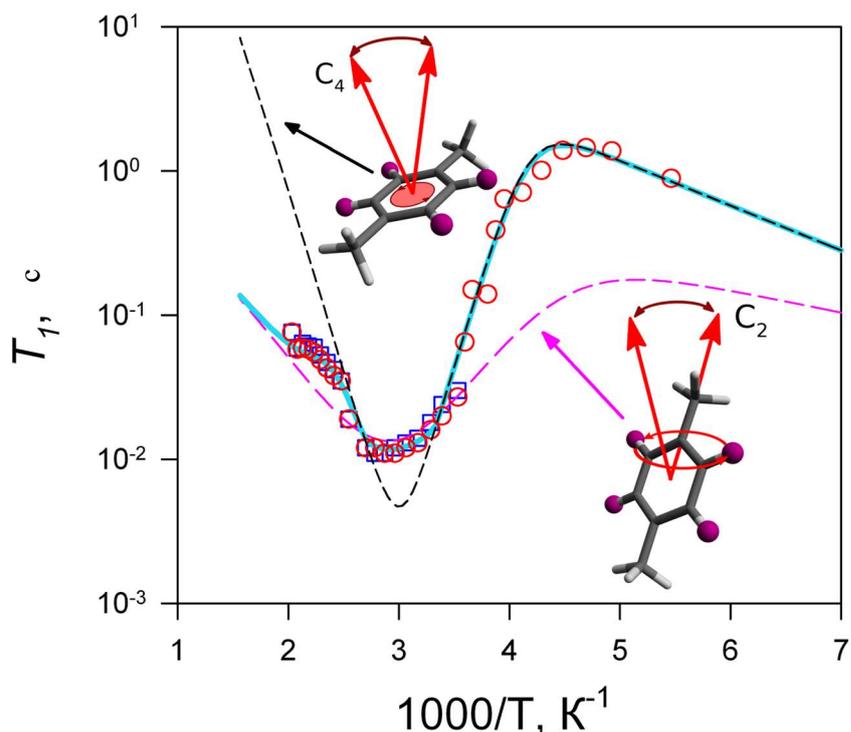


Рисунок 136 – Температурная зависимость времени релаксации T_1 п-ксилола- d_4 для двух спектральных составляющих, соответствующих динамическим состояниям I (\circ) и II (\square). Розовые и черные пунктирные линии показывают индивидуальное время спиновой релаксации каждой популяции, ρ_{II} и ρ_I ; голубая сплошная линия представляет эффективное время релаксации

Кривые релаксации ясно показывают наличие нескольких различных режимов движения, аналогичных случаю орто-изомера. Примечательно, что кривые релаксации двух спектральных компонентов (когда они четко различимы), соответствующие динамическим состояниям I и II, совпадают. На время релаксации также может влиять медленный обмен между двумя динамически различными состояниями I и II (Рисунок. 136). Чтобы учесть такой случай релаксационного поведения, как и в ранее описанных примерах, были введены константы обмена k_{12} и k_{21} и соответствующая константа равновесия K_{eq} , необходимая для вычисления относительных популяций ρ_{II} и ρ_I . Здесь $k_{12} = k_{21} \times K_{eq}$, а $K_{eq} = \rho_{II}/\rho_I$, $k_{12} = k_{0ex} \times \exp(-E_{ex}/RT)$. Предполагается, что температурная зависимость K_{eq} определяется уравнением Гиббса: $\Delta H - T\Delta S = -RT \ln(K_{eq})$, где ΔH и ΔS - энтальпия и энтропия реакции преобразования состояния I в состояние II.

Динамическая модель, используемая для вычисления индивидуальных времен релаксации T_1^I и T_1^{II} , была выбрана аналогично модели, используемой для описания форм линий спектров. Для

молекул в динамическом состоянии I модель (показанная на Рисунок 130с) включает вращение в плоскости (k_{C4}) и либрацию оси C_4 (k_{lib1}) с углом либрации α . Для молекул в состоянии II модель включает одноосное вращение ароматического кольца вокруг оси C_2 (k_{C2}) и колебания оси C_2 (k_{lib2}) с углом либрации β . Аналогично случаю с орто-изомером, предполагается некоторые фиксированные значения углов либрации α и β для всего температурного диапазона релаксационного анализа. Такой подход обеспечивает хорошую подгонку экспериментальных данных о релаксации. Результирующие параметры подгонки обобщены в таблице 20.

Таблица 20 – Параметры моделирования для динамической модели п-ксилола- d_4 в MIL-53, полученные из релаксационного анализа T_1

	состояние I	обмен	состояние II
E_{C4} , кДж моль ⁻¹	49		
k_0^{C4} , с ⁻¹	0.3×10^{14}		
E_{lib1} , кДж моль ⁻¹	6		
k_0^{lib1} , с ⁻¹	2×10^{11}		
E_{C2} , кДж моль ⁻¹			20
k_0^{C2} , с ⁻¹			1.4×10^{11}
E_{lib2} , кДж моль ⁻¹			3
k_0^{lib2} , с ⁻¹			5×10^{10}
E_{ex} , кДж моль ⁻¹		25	
k_0^{ex} , с ⁻¹		7×10^3	
ΔH , кДж моль ⁻¹		+25	
α	40°		
β			37°

Несмотря на довольно высокий предэкспоненциальный коэффициент для вращения ароматического кольца в плоскости, активационный барьер близок к энергии активации для изотропного вращения п-ксилола $E_a = 47$ кДж моль⁻¹ в MOF-5, определенной Witherspoon et al. [339]. MOF-5 имеет аналогичный размер пор, его каркас состоит из тех же органических линкеров, что и MIL-53. Следовательно, вращательный барьер параизомера в плоскости может

быть следствием удержания пор и взаимодействия метильных групп п-ксилола со стенками канала, а не межмолекулярных взаимодействий в парах ксилола. Вращение п-ксилола вокруг оси C_2 в состоянии II менее затруднено, $E_{C_2} = 20$ кДж моль⁻¹. Более высокий активационный барьер для либрационного движения для состояния I (6 кДж моль⁻¹), чем для либраций в состоянии II (3 кДж моль⁻¹), может быть связан с существованием дополнительного межмолекулярного взаимодействия в парах и его отсутствием для п-ксилола в состоянии II.

Колебания параизомера демонстрируют барьеры активации в несколько раз меньшие по сравнению с таковыми у орто-изомера (3-6 кДж моль⁻¹ для пара по сравнению с 17-19 кДж моль⁻¹ для орто). Колебательное движение отражает степень свободы движения молекулы в целом. Следовательно, можно заключить, что колебания параксилола выполняются легче, они менее ограничены по сравнению с колебаниями орто-ксилола.

Обмен между состояниями I и II в п-ксилоле дает некоторую информацию о спаривании ксилолов. Из релаксации следует, что переход пар ксилола в мономерные формы внутри каналов MIP-53 характеризуется энтальпией перехода $\Delta H_{eq} = 25$ кДж моль⁻¹. Примечательно, что это значение находится в очень хорошем согласии с энтальпией перехода $\Delta H = 26 \pm 5$ кДж моль⁻¹, полученной из анализа формы линии п-ксилола. Это хорошо согласуется с теоретически предсказанной энергией укладки (разностью энергий между димерными и мономерными частицами) для п-ксилола в MIP-47 [340] и лишь немного больше, чем ожидалось для бензольных пар в жидком состоянии [341].

Различие в подвижности изомеров ксилола может обеспечить селективность разделения изомеров. Это различие в подвижности молекул, заключенных в порах MIP-53, является взаимодействием между гость-хозяин и гость-гость в системе. Для о-ксилолов взаимодействия гость-хозяин сильнее [337]. Спаривание молекул заменяется в пользу отдельных молекул, взаимодействующих с каркасом при температуре выше 300 К. Для параизомера удержание молекул в каналах усиливает взаимодействия гость-гость, которые удерживают компактные пары до 400 К.

4.5.4 Выводы

Детальная характеристика динамики п-ксилола и о-ксилола, заключенных в порах MIP-53 (A1) показывает, что оба изомера ксилола плотно упакованы в порах и способны проявлять вращения преимущественно анизотропного типа. Установлено, что п-ксилол проявляет два различных режима движения, которые отражают различное состояние молекул: в виде пары и отдельно. При этом увеличение температуры приводит к изменению динамики за счет разложения пар. Была дана оценка энтальпии данного процесса для параизомера. о-ксилол проявляет два режима движения: (1) ограниченные колебания на угол ϕ в плоскости ароматического кольца и (2)

колебания в некотором конусе (под углом θ) вектора, перпендикулярного плоскости ароматического кольца. В то время как угол ϕ о-ксилола при плоскостной либрации постепенно увеличивается с повышением температуры, угол θ при конусной либрации имеет ступенчатое поведение. При 293 К угол θ конуса резко меняется с 7° до 46° . Это связано с разложением попарного расположения о-ксилола в каналах на отдельные молекулы, на движение которых не влияют межмолекулярные π - π взаимодействия в парах. Более высокая температура разложения п-ксилола при попарном расположении в каналах связана, предположительно, с более сильными π - π взаимодействиями в парах и более слабым взаимодействием со стенками каналов по сравнению с аналогичными взаимодействиями в о-ксилоле.

Таким образом, анализ эволюции динамических закономерностей в зависимости от температуры для изомеров ксилола позволяет нам предоставить экспериментальные доказательства существования π - π сложенных пар для молекул в MIL-53 и охарактеризовать разложение пар ксилола. Более сильное взаимодействие о-ксилола со стенками канала, предположительно, обеспечивает более медленную поступательную диффузию орто-изомера вдоль канала, приводящую к его десорбции из каналов на внешнюю поверхность кристаллов MIL-53 только при 494 К, в то время как более слабо взаимодействующий со стенкой п-ксилол, упакованный попарно, быстрее перемещается вдоль канала. канал и, таким образом, способен покидать поры MIL-53 уже при 405 К. Эти выводы о динамическом поведении изомеров ксилола рационализируют молекулярный механизм селективности их разделения. Влияние гибкости каркаса связано с тем фактом, что при промежуточной загрузке материал переходит в фазу с сжатыми порами, в которой молекулы выстраиваются в линейную цепочку в центре канала. Данный процесс не селективен и соответственно селективности разделения нет. Полная загрузка пор приводит к стабилизации только фазы с раскрытыми порами.

Заключение

В главе 4 диссертации были обсуждены подходы ^{2}H ЯМР спектроскопии твердого тела для изучения молекулярной подвижности гостевых молекул в микропористых металл-органических каркасах. На примере молекулы-зонда бензола, было показано влияние топологии каркаса на молекулярную подвижность гостя и механизм межполостной диффузии. Был показан механизм молекулярной подвижности, также приведены кинетические параметры движений. Для каркаса ZIF-8 со структурой пор полость-окно-полость был представлен механизм и скорость межполостной диффузии в зависимости от кинетического диаметра (размера) гостевой молекулы. Показана связь механизма межполостной диффузии с селективностью разделения практически важных линейных алканов и алкенов. Приводится механизм молекулярной подвижности, также кинетические параметры движений для молекулы-гостя каждого типа. На

примере каркасов MIL-53 (Al) и MIL-100 (Al) было показано влияние сильных адсорбционных центров на адсорбцию и молекулярную подвижность гостевых молекул. Так, показано, что наличие функциональных групп в гостевой молекуле, таких как ОН группа спирта или не поделённая электронная пара на атоме азота в пиридине способны существенно повлиять на механизм молекулярной диффузии, также на структурные фазовые переходы в случае гибкого каркаса. Обсуждается влияние каркаса на механизм разделения изомеров ксилола каркасами канального типа MIL-53. Показан предпочтительный механизм взаимодействия гость-хозяин для различных изомеров ксилола и представлен молекулярный механизм селективности разделения.

Обобщая, данная глава диссертации представляет собой детальное экспериментальное исследование методами ^2H ЯМР спектроскопии и сопряженными методами молекулярной подвижности и координации (т.е. механизмов адсорбции) в пористых МОКП и установления взаимосвязей между гостевой динамикой и строением каркаса, его фазового состояния и наличия активных центров на внутренней поверхности пор.

Выводы

1. Метод ^2H ЯМР спектроскопии был адаптирован для исследования молекулярной подвижности в пористых цеолитных и цеолитоподобных катализаторах и сорбентах. Разработана теоретическая методика для описания влияния медленных анизотропных движений, совмещенных с обменными процессами, на спиновую релаксацию ядер дейтерия.
2. Изучены особенности межмолекулярных взаимодействий гость-хозяин и молекулярной подвижности адсорбатов, удерживаемых в порах цеолитов – микропористых алюмосиликатов с жесткой регулярной системой пор. Показано, что топологии пор цеолита (полость-окно-полость или каналные поры), оказывает принципиальное влияние на гостевую динамику. Установлено, что сильные адсорбционные центры на внутренней поверхности пор цеолита MF1-типа (кислотные OH-группы или катионы серебра Ag^+) значительно влияют на динамику гостевой молекулы (этилена). Разработанные теоретические подходы анализа формы линии, а также времен спиной релаксации ядер дейтерия позволяют определить тип координации гостевой молекулы и ее подвижность в порах цеолита. Кроме того, в ряде случаев, можно установить влияние различных адсорбционных центров на отдельные стадии каталитического превращения углеводородов в порах цеолита.
3. Развита методика ^2H ЯМР спектроскопии для изучения структурной подвижности пористых координационных металл-органических полимеров (МОКП). Для ряда типов каркасов установлены механизмы структурной подвижности, а также кинетические параметры данных процессов. Установлено влияние структурной подвижности на механизмы адсорбции и межполостной диффузии для модельного ряда гостевых молекул.
4. С помощью ^2H ЯМР показано, что линкеры сверхстабильного МОКП ZIF-8 испытывают сложную иерархию движений, на которую оказывает влияние как фазовое состояние материала, так и наличие гостей. За счет изначально малой апертуры окна полостей каркаса, динамика линкеров является всегда лимитирующим процессом для молекулярного транспорта в данном каркасе. Установлено, что область у окна является вторым адсорбционным центром в ZIF-8, наряду с центральной областью поры.
5. С помощью ^2H ЯМР установлена иерархия структурных движений каркаса МОКП UiO-66 (Zr). Показано, что на структурную подвижность каркаса МОКП UiO-66 (Zr) влияет природа гостевых молекул. Это обусловлено тем, что линкеры МОКП образуют межполостные окна, которые являются одним из адсорбционных центров. Установлена линейная зависимость барьера E_a π -флипов линкеров от загрузки гостевых молекул (бензола). Показано, что быстрые колебания линкеров в положении равновесия имеют

характерное время $\sim 10^{10}$ Гц. Для МОКП UiO-66(Zr), MIL-101 (Cr) и серии MFM/NOTT (Cu) показано, что на структурную подвижность существенным образом влияет изменение электронного строения неорганического центра через координацию молекул-зондов к неорганическому центру.

6. Для молекулы-зонда бензола, показано, что изменения каркаса, даже в рамках одной топологии, способны изменить молекулярный механизм диффузии гостевой молекулы. При этом в зависимости от топологии пор каркаса существуют три механизма диффузии гостевой молекулы: (1) быстрая прыжковая диффузия в канале, где величина прыжка определяется взаимодействием со стенками каркаса, линкерами или функциональными группами-аттракторами. (2) прыжковая диффузия в рамках системы полость-окно-полость, с малыми окнами, где скорость диффузии определяется размером окна, а диффузия происходит редкими (среднее время нахождения внутри одной полости гораздо больше характерного времени диффузии по объему этой полости), но быстрыми прыжками между соседними полостями. (3) прыжковая диффузия в системах полость-окно-малая полость-окно-полость. Когда размер окна достаточно велик, диффузия определяется не только размером окна, но и размером и связностью малой полости.
7. Показан равновесный обмен молекулярного зонда кислотности, пиридина, между конкурирующими адсорбционными центрами в МОКП MIL-100(Al). Связанные состояния представляют либо пиридин координированный к атому алюминия, либо пиридин координированный к ОН-группе Al-OH-центра. Подвижное состояние представляет собой молекулы, которые могут мигрировать по различным центрам адсорбции. Показано, что обмен между различными центрами адсорбции ограничен не скоростью изотропной переориентации, а скоростью химического обмена между связанным и подвижным состояниями, что позволяет использовать метод ^2H ЯМР для характеристики кислотных центров в пористых носителях.
8. Установлен механизм влияния размера гостевой молекулы на механизм её молекулярной подвижности, включая межполостную диффузию, для МОКП ZIF-8. Установлено, что в порах гостевые молекулы могут находиться в трех состояниях: (i) высокомолекулярные частицы, локализованные в центре клетки; (ii) связанные со стенками клетки; (iii) гости, проходящие через окно. Подвижные молекулы участвуют в быстром изотропном движении в пределах одной полости. E_a изотропной переориентации для подвижных гостей хорошо коррелирует с максимальным диаметром, а не с формальным кинетическим диаметром молекулы-гостя, что указывает на влияние формы молекулы. Молекулы, прикрепленные к стенке клетки, движутся совместно с колебаниями каркаса. Процесс прохождения через окно связан с высокоамплитудными вращениями линкеров ZIF-8

(открытие затвора окна полости) и представляет собой элементарный этап диффузии между клетками. При этом на эффективный барьер прохождения окна влияет как размер, так и форма диффундирующей молекулы. Установлены механизмы кинетического разделения смесей пропан/пропен и бутан/бутен на ZIF-8.

Список сокращений

ЯМР - ядерный магнитный резонанс

ИГП/PFG ЯМР - ядерный магнитный резонанс с использованием импульсного градиента магнитного поля

КУРН – квази-упругое рассеяние нейтронов

МОКП – металл-органические координационные полимеры

МОК – металл-органические каркасы

ККВ/QCC - квадрупольная константа взаимодействия

ТГЭП - тензор градиента электрического поля

КНЦ – координационно ненасыщенный центр

МД – молекулярная динамика (метод численного моделирования)

Список цитируемой литературы

1. Abragam, A. The Principles of Nuclear Magnetism. 1 ed. – Oxford, UK: Oxford University Press, 1961.
2. Harris, R.K., Becker, E.D., De Menezes, S.M.C., Goodfellow, R., Granger, P. NMR Nomenclature. Nuclear Spin Properties and Conventions for Chemical Shifts - (IUPAC Recommendations 2001) // Pure Appl. Chem. . – 2001. – Vol. 73 –P. 1795-1818.
3. Quadrupole Effects in Solid-state NMR. Basic Principles and Experimental Techniques for Nuclei with Half-integer Spins / Freude, D., Haase, J. – Access link: <http://www.quad-nmr.de> (2019).
4. Pake, G.E. Nuclear Resonance Absorption in Hydrated Crystals: Fine Structure of the Proton Line // J. Chem. Phys. . – 1948. – Vol. 16. – P. 327-336.
5. Barnes, R.G. Deuteron Quadrupole Coupling Tensors in Solids // Adv. Nucl. Quadrupole Reson. – 1974. – Vol. 1. – P. 335-355.
6. Rinne, M., Depireux, J. Nuclear Quadrupole Coupling Constant of Deuterium Bound to Carbon in Organic Molecules // Adv. Nucl. Quadrupole Reson. – 1974. – Vol. 1. – P. 357-374.
7. Stockton, G.W., Polnaszek, C.F., Tulloch, A.P., Hasan, F., Smith, I.C.P. Molecular Motion and Order in Single-Bilayer Vesicles and Multilamellar Dispersions of Egg Lecithin and Lecithin-Cholesterol Mixtures. A Deuterium Nuclear Magnetic Resonance Study of Specifically Labeled Lipids // Biochemistry. – 1976. – Vol. 15. – P. 954–966.
8. Schmidt-Rohr, K., Spiess, H.W. Multidimensional Solid-State NMR and Polymers. 1 ed. – London: Academic Press, 1996.
9. Lausch, M., Spiess, H.W. Deuteron Spin Alignment Spectra of Powders in Presence of Ultraslow Motions // J. Magn. Reson. – 1983 –Vol. 54. – P. 466-479.
10. Khudozhitkov, A.E., Jobic, H., Freude, D., Haase, J., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G. Ultraslow Dynamics of a Framework Linker in MIL-53 (Al) as a Sensor for Different Isomers of Xylene // J. Phys. Chem. C. – 2016. – Vol. 120. – P. 21704-21709.
11. Spiess, H.W. Rotation of Molecules and Nuclear Spin Relaxation. / NMR Basic Principles and Progress. Ed. Diehl, P., Fluck, E., Kosfeld, R. – New York: Springer-Verlag, 1978. –Vol. 15. –P. 55–214.
12. Stepanov, A.G., Shubin, A.A., Luzgin, M.V., Jobic, H., Tuel, A. Molecular Dynamics of n-Octane Inside Zeolite ZSM-5 as Studied by Deuterium Solid-State NMR and Quasi-Elastic Neutron Scattering // J. Phys. Chem. B. – 1998. – Vol. 102. – P. 10860–10870.
13. Stepanov, A.G., Alkaev, M.M., Shubin, A.A., Luzgin, M.V., Shegai, T.O., Jobic, H. Dynamics of Isobutane inside Zeolite ZSM-5. A Study with Deuterium Solid-State NMR // J. Phys. Chem. B. – 2002. – Vol. 106. – P. 10114–10120.

14. Stepanov, A.G., Shubin, A.A., Luzgin, M.V., Shegai, T.O., Jovic, H. Dynamics of n-Hexane Inside Silicalite, as Studied by ^2H NMR // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – P. 7095–7101.
15. Kolokolov, D.I., Jovic, H., Stepanov, A.G. Mobility of n-Butane in ZSM-5 Zeolite Studied by ^2H NMR // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – P. 2958–2966.
16. Nishchenko, A.M., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G. Mobility of Solid tert-Butyl Alcohol Studied by Deuterium NMR // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – Vol. 115. – P. 7428–7436.
17. Jovic, H., Theodorou, D.N. Quasi-Elastic Neutron Scattering and Molecular Dynamics Simulation as Complementary Techniques for Studying Diffusion in Zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2007. – Vol. 102. – P. 21-50.
18. Kärger, J., Ruthven, D.M., Theodorou, D.N. *Diffusion in Nanoporous Materials.* – Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
19. Price, W.S. Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion: Part 1. Basic Theory // *Concepts Magn. Reson.* – 1997. – Vol. 9. – P. 299-336.
20. Kärger, J., Freude, D., Haase, J. *Diffusion in Nanoporous Materials: Novel Insights by Combining MAS and PFG NMR // Processes.* – 2018. – Vol. 6. – P. 147.
21. Farrar, T.C., Becker, E.D. *Pulse and Fourier Transform NMR. Introduction to Theory and Methods.* – New York and London: Academic Press, 1971.
22. Antonijevic, S., Wimperis, S. Refocussing of Chemical and Paramagnetic Shift Anisotropies in ^2H NMR Using the Quadrupolar-Echo Experiment // *J. Magn. Reson.* – 2003. – Vol. 164. – P. 343-350.
23. Jeener, J., Broekaert, P. Nuclear Magnetic Resonance in Solids: Thermodynamic Effects of a Pair of rf Pulses // *Phys. Rev.* . – 1967. – Vol. 157. – P. 322.
24. Macho, V., Brombacher, L., Spiess, H.W. The NMR-WEBLAB: an Internet Approach to NMR Lineshape Analysis // *Appl. Magn. Reson.* – 2001. – Vol. 20. – P. 405-432.
25. Wittebort, R.J., Olejniczak, E.T., Griffin, R.G. Analysis of Deuterium Nuclear Magnetic Resonance Line Shapes in Anisotropic Media // *J. Chem. Phys.* – 1987. – Vol. 86. – P. 5411–5420.
26. Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.* 3 ed. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
27. Clark, J.J.J. *tert-Butyl Alcohol: Chemical Properties, Production and Use, Fate and Transport, Toxicology, and Detection in Groundwater and Regulatory Standards. / Oxygenates in Gasoline.* Ed. Diaz, A. F., Drogos, D. L. – Washington, DC: American Chemical Society, 2001. –Vol. 799. –P. 92–106.
28. Oetting, F.L. the Heat capacity and entropy of 2-methy-2-propanol from 15 to 330 ^0K // *J. Phys. Chem.* – 1963. – Vol. 67. – P. 2757-2761.
29. Jannelli, A., Lopez, A., Azzi, A. Thermodynamic Study of Phase Transitions in 2-Methylpropan-2-ol // *J. Chem. Eng. Data.* – 1979. – Vol. 24. – P. 172-175.

30. Steininger, R., Bilgram, J.H., Gramlich, V., Petter, W. Crystal Growth, Crystal Optics, and Crystal Structure of the Phase IV of Tertiary-Butyl-Alcohol // *Z. Kristallogr.* – 1989. – Vol. 187. – P. 1-13.
31. McGregor, P.A., Allan, D.R., Parsons, S., Clark, S.J. Hexamer Formation in Tertiary Butyl Alcohol (2-Methyl-2-Propanol, C₄H₁₀O) // *Acta Crystallogr. B.* – 2006. – Vol. 62. – P. 599-605.
32. Amaral, L.Q., Fulfaro, R., Vinhas, L.A. Molecular Dynamics of tert-Butanol Studied by Neutron Transmission // *J. Phys. Chem.* – 1975. – Vol. 63. – P. 1312-1314.
33. Amaral, L.Q., Vinhas, L.A. Molecular Dynamics of tert-Butanol Studied by Neutron Inelastic Scattering // *J. Phys. Chem.* – 1978. – Vol. 68. – P. 5636-5642.
34. Parks, G.S., Anderson, T.C., Whalley, A. Thermal Data on Organic Compounds. The Heat Capacities, Entropies and Free Energies of Tertiary Butyl Alcohol, Mannitol, Erythritol and Normal Butyric Acid. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1926. – Vol. 48. – P. 1506-1512.
35. Tanasijczuk, O.S., Oja, T. High Resolution Calorimeter for the Investigation of Melting in Organic and Biological Materials // *Rev. Sci. Instrum.* . – 1978. – Vol. 49. – P. 1545-1548.
36. Sciensinska, E., Sciensinski, J. Far Infrared Study of Solid tert-Butanol // *Acta Phys. Pol. Ser. A.* – 1980. – Vol. 58. – P. 361-368.
37. Timmermans, J. Plastic Crystals: A Historical Review // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1961. – Vol. 18. – P. 1-8.
38. During, J.R., Craven, S.M., Mulligan, J.H., Hawley, C.W. Low Frequency Modes in Molecular Crystals. XIX. Methyl Torsions and Barriers to Internal Rotation of Some Three Top Molecules with C₃ // *J. Chem. Phys.* – 1973. – Vol. 58. – P. 1281-1291.
39. Margalit, Y. Nuclear Magnetic Relaxation in t-Butanol: Molecular and Internal Methyl Rotation // *J. Chem. Phys.* – 1971 – Vol. 55. – P. 3072-3078.
40. Szczesniak, E. NMR Study of Molecular Dynamics and Phase Transitions in Solid 2-Methyl-2-Propanol // *Mol. Phys.* – 1986. – Vol. 59. – P. 679-688.
41. Yonker, C.R., Wallen, S.L., Palmer, B.J., Garrett, B.C. Effects of Pressure and Temperature on the Dynamics of Liquid tert-Butyl Alcohol // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – Vol. 101. – P. 9564-9570.
42. Aksnes, D.W., Kimtys, L.L. High-Field Magnetic Resonance Studies of tert-Butanol in Liquid and Solid Phases // *Magn. Res. Chem.* – 1991. – Vol. 29. – P. 698-705.
43. Wittebort, R.J., Usha, M.G., Ruben, D.J., Wemmer, D.E., Pines, A. Observation of Molecular Reorientation in Ice by Proton and Deuterium Magnetic Resonance // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – Vol. 110. – P. 5668-5671.
44. Chiba, T. Deuteron Magnetic Resonance Study of Some Crystals Containing an O—D···O Bond // *J. Chem. Phys.* – 1964. – Vol. 41. – P. 1352-1358.
45. Schmider, J., Muller, K. ²H NMR investigations of the hexadecane/urea inclusion compound // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – Vol. 102. – P. 1181-1193.

46. Ripmeester, J.A., Ratcliffe, C.I. On ^2H NMR and Molecular Motion of *t*-Butyl Groups in Solids // J. Chem. Phys. – 1985. – Vol. 82. – P. 1053-1054.
47. Beynon Jr, E.T., McKetta, J.J. The Thermodynamic Properties of 2-Methyl-2-Propanol // J. Phys. Chem. – 1963. – Vol. 67. – P. 2761-2765.
48. Kolokolov, D.I., Maryasov, A.G., Ollivier, J., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G., Jobic, H. Uncovering the Rotation and Translational Mobility of Benzene Confined in UiO-66 (Zr) Metal-Organic Framework by the ^2H NMR-QENS Experimental Toolbox // J. Phys. Chem. C. – 2017. – Vol. 121. – P. 2844–2857.
49. Kolokolov, D.I., Jobic, H., Stepanov, A.G., Ollivier, J., Rives, S., Maurin, G., Devic, T., Serre, C., Ferey, G. Experimental and Simulation Evidence of a Corkscrew Motion for Benzene in the Metal-Organic Framework MIL-47 // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116. – P. 15093–15098.
50. Wittebort, R.J., Szabo, A. Theory of NMR Relaxation in Macromolecules: Restricted Diffusion and Jump Models for Multiple Internal Rotations in Amino Acid Side Chains // J. Chem. Phys. – 1978. – Vol. 69. – P. 1722–1736.
51. Tycko, R. Nuclear Magnetic Resonance Probes of Molecular Dynamics. – Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1994.
52. Gedat, E., Schreiber, A., Albrecht, J., Emmler, T., Shenderovich, I., Findenegg, G.H., Limbach, H.H., Buntkowsky, G. ^2H Solid-State NMR Study of Benzene- d_6 Confined in Mesoporous Silica SBA-15 // J. Phys. Chem. B. – 2002. – Vol. 106. – P. 1977-1984.
53. Villanueva-Garibay, J.A., Muller, K. Solid-State ^2H NMR Studies of Cyclophosphazene Inclusion Compounds: Order and Dynamics of the Benzene Guests // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. – P. 15057-15068.
54. Aliev, A.E., Harris, K.D.M., Guillaume, F. Dynamics of the Benzene Moiety in Crystalline Benzenetricarbonylchromium: Potential and Limitations of ^2H NMR Line-Shape Analysis and ^2H NMR Spin-Lattice Relaxation Time Measurements // J. Phys. Chem. – 1995. – Vol. 99. – P. 1156-1165.
55. Torchia, D.A., Szabo, A. Spin-Lattice Relaxation in Solids // J. Magn. Reson. – 1982. – Vol. 49. – P. 107-121.
56. Millhauser, G.L., Freed, J.H. Two-Dimensional Electron Spin Echo Spectroscopy and Slow Motions // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 81. – P. 37-48.
57. Wangsness, R.K., Bloch, F. The Dynamical Theory of Nuclear Induction // Phys. Rev. . – 1953. – Vol. 89. – P. 728-733.
58. Bloch, F. Dynamical Theory of Nuclear Induction. II // Phys. Rev. . – 1956. – Vol. 102. – P. 104-135.
59. Redfield, A.G. The Theory of Relaxation Processes // Adv. Magn. Res. – 1965. – Vol. 1. – P. 1-32.

60. Nielsen, R.D., Robinson, B.H. A Novel Relaxation Equation of Motion // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – Vol. 108. – P. 1589-1600.
61. Boddenberg, B., Beerwerth, B. Proton and Deuteron Magnetic-Resonance Relaxation of Benzene Adsorbed on Alumina and on a Platinum Alumina Catalyst // *J. Phys. Chem.* – 1989. – Vol. 93. – P. 1440–1447.
62. Karger, J., Ruthven, D.M. *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids.* – New York: Wiley-Interscience, 1992.
63. Chen, N.Y., Degnan, J., T. F., Smith, C.M. *Molecular Transport and Reactions in Zeolites. Design and Application of Shape Selective Catalysts.* – Weinheim: VCH Publishers, Inc., 1994.
64. Yang, R.T. *Gas Separation in Adsorption Processes.* – Stoneham, MA: Butterworth Publishers, 1987.
65. Kolokolov, D.I., Freude, D., Stepanov, A.G. Dynamics in Nanoporous Materials Probed by ^2H Solid State NMR: Estimation of Self-Diffusion Coefficients // *Adsorption.* – 2021. – Vol. 27. – P. 841–855.
66. Kolokolov, D.I., Arzumanov, S.S., Stepanov, A.G., Jobic, H. Dynamics of Linear n-C₆ - n-C₂₂ Alkanes inside 5A Zeolite Studied by ^2H NMR // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. – P. 4393–4403.
67. Nishchenko, A.M., Kolokolov, D.I., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Mobility of tert-Butyl Alcohol in MFI Framework Type Studied by Deuterium NMR // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116. – P. 8956–8963.
68. Kolokolov, D.I., Arzumanov, S.S., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Mobility of Stable π -Complexes of Ethylene with Ag⁺ Cations in Ag/H-ZSM-5 Zeolite: A ^2H Solid-State NMR Study // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol. 120. – P. 4993–5000.
69. Goring, R.L. Diffusion of Normal Paraffins in Zeolite T. Occurrence of Window Effect // *J. Catal.* – 1973. – Vol. 31. – P. 13-26.
70. Chen, N.Y., Lucki, S.J., Mower, E.B. Cage effect on product distribution from cracking over crystalline aluminosilicate zeolites // *J. Catal.* – 1969. – Vol. 13. – P. 329-332.
71. Baerlocher, C., Meier, W.M., Olson, D.H. *Atlas of Zeolite Framework Types.* Fifth Revised Edition ed. – Amsterdam: Elsevier, 2001.
72. Dubbeldam, D., Smit, B. Computer Simulation of Incommensurate Diffusion in Zeolites: Understanding Window Effects // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – P. 12138-12152.
73. Dubbeldam, D., Calero, S., Maesen, T.L.M., Smit, B. Incommensurate Diffusion in Confined Systems // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 90. – P. 245901.
74. Jobic, H., Methivier, A., Ehlers, G., Farago, B., Haeussler, W. Accelerated Diffusion of Long-Chain Alkanes between Nanosized Cavities // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. – P. 364-366.

75. Burmeister, R., Boddenberg, B., Verfurden, M. On the Dynamics of Ethene Molecules Sorbed in the Zeolite NaY // *Zeolites*. – 1989. – Vol. 9. – P. 318–320.
76. Meirovitch, E., Samulski, E.T., Leed, A., Scheraga, H.A., Rananavare, S., Nemethy, G., Freed, J.H. Deuterium NMR study of the structure and dynamic of the side chains of several solid polyglutamates // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91. – P. 4840-4851.
77. Schwartz, L.J., Meirovitch, E., Ripmeester, J.A., Freed, J.H. Quadrupole Echo Study of Internal Motions in Polycrystalline Media // *J. Phys. Chem.* – 1983. – Vol. 87. – P. 4453–4467.
78. Jelinski, L.W. Deuterium NMR of Solid Polymers. / *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*. Ed. Komoroski, R. A. – New York: VCH Publishers, 1986. –Vol. 7. –P. 335.
79. Jobic, H. NSE technique measurements show the diffusion coefficient value of $10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ at 475 K. / Private communication. – 2011.
80. Morrison, R.T., Boyd, R.N. *Organic Chemistry*. – Boston: Allyn & Bacon, Inc., 1970.
81. Chang, C.D. Hydrocarbons from Methanol // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 1983. – Vol. 25. – P. 1–118.
82. Dwyer, J. Shaping up for Selective Catalysis // *Nature* –1989. – Vol. 339. – P. 174–175.
83. Rols, S., Jobic, H., Schober, H. Monitoring molecular motion in nano-porous solids // *C. R. Physique*. – 2007. – Vol. 8. – P. 777-788.
84. June, R.L., Bell, A.T., Theodorou, D.N. Molecular Dynamics Studies of Butane and Hexane in Silicalite // *J. Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96. – P. 1051-1060.
85. Jobic, H., Bee, M., Caro, J. Translational Mobility of n-Butane and n-Hexane in ZSM-5 Measured by Quasi-elastic neutron Scattering. / *Proceedings 9th International Zeolite Conference, Montreal, 1992*. Ed. von Ballmoos, R., Higgins, J. B., Treacy, M. M. J. – Boston: Butterworth-Heinemann, 1993. –Vol. II. –P. 121.
86. Vasenkov, S., Bohlmann, W., Galvosas, P., Geier, O., Liu, H., Kärger, J. PFG NMR Study of Diffusion in MFI-Type Zeolites: Evidence of the Existence of Intracrystalline Transport Barriers // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – Vol. 105. – P. 5922-5927.
87. June, R.L., Bell, A.T., Theodorou, D.N. Prediction of low occupancy Sorption of Alkanes in Silicalite // *J. Phys. Chem.* – 1990. – Vol. 94. – P. 1508-1516.
88. Romanova, E.E., Krause, C.B., Stepanov, A.G., Wilczok, U., Schmidt, W., van Baten, J.M., Krishna, R., Pampel, A., Kärger, J., Freude, D. ^1H NMR Signal Broadening in Spectra of Alkane Molecules Adsorbed on MFI-type Zeolites // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* – 2008. – Vol. 33. – P. 65–71.
89. Maginn, E.J., Bell, A.T., Theodorou, D.N. Sorption Thermodynamics, Siting, and Conformation of Long n-Alkanes in Silicalite As Predicted by Configurational-Bias Monte Carlo Integration // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99. – P. 2057 - 2079.

90. Kokotailo, G.T., Lawton, S.L., Olson, D.H., Meier, W.M. Structure of Synthetic Zeolite ZSM-5 // *Nature*. – 1978. – Vol. 272. – P. 437–438.
91. Saengsawang, O., Schuring, A., Remsungnen, T., Loisuangsing, A., Hannongbua, S., Magusin, P.C.M.M., Fritzsche, S. Rotational Motion of Pentane in the Flat Gamma Cages of Zeolite KFI // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – Vol. 112. – P. 5922–5929.
92. Database of Zeolite Structures / Baerlocher, C., McCusker, L.B., Hanson, R.M. – Access link: <http://www.iza-structure.org/databases/> (2023).
93. Feldhoff, A., Caro, J., Jobic, H., Ollivier, J., Krause, C.B., Galvosas, P., Kärger, J. Intracrystalline Transport Resistances in Nanoporous Zeolite X // *ChemPhysChem*. – 2009. – Vol. 10. – P. 2429–2433.
94. Millot, B., Methivier, A., Jobic, H. Adsorption of n-Alkanes on Silicalite Crystals. A Temperature-Programmed Desorption Study // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. – Vol. 102. – P. 3210–3215.
95. Stöcker, M. Methanol-to-Hydrocarbons: Catalytic Materials and their Behavior // *Microporous and Mesoporous Mater.* – 1999. – Vol. 29. – P. 3–48.
96. Okuhara, T., Chen, X., Matsuda, H. Catalytic Synthesis of N-Alkylacrylamide from Acrylonitrile and Alcohol with Solid Acids // *App. Catal. A-Gen.* – 2000. – Vol. 200. – P. 109–116.
97. Okuhara, T., Chen, X. Ritter-Type Reactions Catalyzed by High-Silica MFI Zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2001. – Vol. 48. – P. 293–299.
98. Nie, X.W., Janik, M.J., Guo, X.W., Liu, X., Song, C.S. Reaction Mechanism of tert-Butylation of Phenol with tert-Butyl Alcohol over H-Beta Zeolite: An ONIOM Study // *Catal. Today*. – 2011. – Vol. 165. – P. 120–128.
99. Stepanov, A.G., Luzgin, M.V., Romannikov, V.N., Zamaraev, K.I. NMR Observation of the Koch Reaction in Zeolite H-ZSM-5 Under Mild Conditions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117. – P. 3615–3616.
100. Stepanov, A.G., Sidelnikov, V.N., Zamaraev, K.I. In Situ ¹³C-Solid-State NMR and Ex Situ GC-MS Analysis of the Products of Tert-Butyl Alcohol Dehydration On H-ZSM-5 Zeolite Catalyst // *Chem. Eur. J.* – 1996. – Vol. 2. – P. 157–167.
101. Xu, Q., Inoue, S., Tsumori, N., Mori, H., Kameda, M., Tanaka, M., Fujiwara, M., Souma, Y. Carbonylation of tert-butyl alcohol over H-zeolites // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2001. – Vol. 170. – P. 147–153.
102. Li, T., Tsumori, N., Souma, Y., Xu, Q. Highly Active and Stable Performance of Catalytic Vapor Phase Koch-Type Carbonylation of tert-Butyl Alcohol over H-Zeolites // *Chem. Commun.* – 2003. – Vol. – P. 2070–2071.
103. Williams, C., Makarova, M.A., Malysheva, L.V., Paukshtis, E.A., Zamaraev, K.I. Mechanistic Studies of the Catalytic Dehydration of Isobutyl Alcohol on NaH-ZSM-5 // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1990. – Vol. 86. – P. 3473–3485.

104. Williams, C., Makarova, M.A., Malysheva, L.V., Paukshtis, E.A., Talsi, E.P., Thomas, J.M., Zamaraev, K.I. Kinetic Studies of Catalytic Dehydration of tert-Butanol on Zeolite NaH-ZSM-5 // *J. Catal.* – 1991. – Vol. 127. – P. 377-392.
105. Stepanov, A.G., Alkaev, M.M., Shubin, A.A. Molecular Dynamics of Isobutyl Alcohol Inside Zeolite H-ZSM-5 as Studied by Deuterium Solid-State NMR Spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – P. 7677–7685.
106. Stepanov, A.G., Maryasov, A.G., Romannikov, V.N., Zamaraev, K.I. Deuterium Solid-State NMR Study of the Molecular Mobility and Dehydration of Tert-Butyl Alcohol On Zeolite H-ZSM-5 // *Magn. Reson. Chem.* – 1994. – Vol. 32. – P. 16–23.
107. Baba, T., Sawada, H. Conversion of Methane into Higher Hydrocarbons in the Presence of Ethylene over H-ZSM-5 Loaded with Silver Cations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4. – P. 3919–3923.
108. Baba, T., Abe, Y. Metal cation-acidic proton bifunctional catalyst for methane activation: conversion of (CH₄)-C-13 in the presence of ethylene over metal cations-loaded H-ZSM-5 // *Appl. Catal. A-Gen.* – 2003. – Vol. 250. – P. 265-270.
109. Baba, T., Inazu, K. Heterolytic Dissociation of C-H Bond of Methane over Ag⁺-Exchanged Zeolites and Conversion of Methane into Higher Hydrocarbons in the Presence of Ethene or Benzene // *Chem. Lett.* – 2006. – Vol. 35. – P. 142–147.
110. Aguado, S., Farrusseng, D. Separation of Ethylene/Ethane Mixtures with Silver Zeolites. / *Small-Scale Gas to Liquid Fuel Synthesis.* Ed. N., K. – Boca Raton: CRC Press, 2015.
111. Aguado, S., Bergeret, G., Daniel, C., Farrusseng, D. Absolute Molecular Sieve Separation of Ethylene/Ethane Mixtures with Silver Zeolite A // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134. – P. 14635–14637.
112. Hosseinpour, S., Fatemi, S., Mortazavi, Y., Gholamhoseini, M., Ravanchi, M.T. Performance of CaX Zeolite for Separation of C₂H₆, C₂H₄, and CH₄ by Adsorption Process; Capacity, Selectivity, and Dynamic Adsorption Measurements // *Sep. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 46. – P. 349–355.
113. van Miltenburg, A., Gascon, G., Zhu, W., Kapteijn, F., Moulijn, J.A. Propylene/Propane Mixture Adsorption on Faujasite Sorbents // *Adsorption.* – 2008. – Vol. 14. – P. 309–321.
114. Carter, J.L., Yates, D.J.C., Lucchesi, P.J., Elliott, J.J., Kevorkian, V. The Adsorption of Ethylene on a Series of Near-Faujasite Zeolites Studied by Infrared Spectroscopy and Calorimetry // *J. Phys. Chem.* – 1966. – Vol. 70. – P. 1126–1136.
115. Boddenberg, B., Burmeister, R. ²H NMR Studies on the Dynamics of Ethene Molecules in Silver-Exchanged X-type Zeolites // *Zeolites.* – 1988. – Vol. 8. – P. 480–487.
116. Lee, Y.M., Choi, S.J., Kim, Y., Seff, K. Crystal Structure of an Ethylene Sorption Complex of Fully Vacuum-Dehydrated Fully Ag⁺-Exchanged Zeolite X (FAU). Silver Atoms Have Reduced

- Ethylene To Give CH_2^{2-} Carbanions at Framework Oxide Vacancies // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – P. 20137–20144.
117. Barnett, N.J., Slipchenko, L.V., Gordon, M.S. The Binding of Ag^+ and Au^+ to Ethene // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – Vol. 113. – P. 7474–7481.
118. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Moroz, I.B., Toktarev, A.V., Wang, W., Stepanov, A.G. Methane Activation and Transformation on Ag/H-ZSM-5 Zeolite Studied with Solid-State NMR // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117. – P. 7690–7702.
119. Danilczuk, M., Pogocki, D., Lund, A., Michalik, J. Interaction of Silver Atoms with Ethylene in Ag-SAPO-11 Molecular Sieve: an EPR and DFT Study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 6. – P. 1165–1168.
120. Manard, M.J., Kemper, P.R., Bowers, M.T. Binding Interactions of Mono- and Diatomic Silver Cations with Small Alkenes: Experiment and Theory // *Int. J. Mass Spectrom.* – 2005. – Vol. 241. – P. 109–117.
121. Arzumanov, S.S., Kolokolov, D.I., Freude, D., Stepanov, A.G. Methane Mobility in Ag/H-ZSM-5 Zeolite in the Presence of Ethene: A View Based on PFG ^1H MAS NMR Analysis of Methane Diffusivity // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – P. 18481–18486.
122. Wang, J.X., Ellis, P.D. A Solid-State ^{13}C NMR Study of the Molecular-Motion of Ethylene Adsorbed on a Silver Surface // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115. – P. 212–217.
123. Kramer, G.J., van Santen, R.A., Emeis, C.A., Nowak, A.K. Understanding the Acid Behavior of Zeolites from Theory and Experiment // *Nature.* – 1993. – Vol. 363. – P. 529–531.
124. Rowsell, J.L.C., Yaghi, O.M. Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2004. – Vol. 73. – P. 3–14.
125. Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T.L., Yaghi, O.M. Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120. – P. 8571–8572.
126. Rosi, N.L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks // *Science.* – 2003. – Vol. 300. – P. 1127–1129.
127. Rowsell, J.L.C., Millward, A.R., Park, K.S., Yaghi, O.M. Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – P. 5666–5667.
128. Wong-Foy, A.G., Matzger, A.J., Yaghi, O.M. Exceptional H_2 Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 3494–3495.
129. Millward, A.R., Yaghi, O.M. Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 17998–17999.

130. Bourrelly, S., Llewellyn, P.L., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T., Ferey, G. Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47 // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 13519-13521.
131. Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture // *Science* – 2008. – Vol. 319. – P. 939-943.
132. Furukawa, H., Yaghi, O.M. Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – P. 8875-8883.
133. Duren, T., Sarkisov, L., Yaghi, O.M., Snurr, R.Q. Design of New Materials for Methane storage // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20. – P. 2683-2689.
134. Llewellyn, P.L., Bourrelly, S., Serre, C., Vimont, A., Daturi, M., Hamon, L., De Weireld, G., Chang, J.S., Hong, D.Y., Hwang, Y.K., Jung, S.H., Ferey, G. High Uptakes of CO₂ and CH₄ in Mesoporous Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101 // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24. – P. 7245-7250.
135. Chen, B.L., Liang, C.D., Yang, J., Contreras, D.S., Clancy, Y.L., Lobkovsky, E.B., Yaghi, O.M., Dai, S. A Microporous Metal-Organic Framework for Gas-Chromatographic Separation of Alkanes // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 1390-1393.
136. Alaerts, L., Kirschhock, C.E.A., Maes, M., van der Veen, M.A., Finsy, V., Depla, A., Martens, J.A., Baron, G.V., Jacobs, P.A., Denayer, J.E.M., De Vos, D.E. Selective Adsorption and Separation of Xylene Isomers and Ethylbenzene with the Microporous Vanadium(IV) Terephthalate MIL-47 // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 4293-4297.
137. Alaerts, L., Seguin, E., Poelman, H., Thibault-Starzyk, F., Jacobs, P.A., De Vos, D.E. Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal-Organic Framework Cu-3(btc)(2) (BTC = Benzene-1,3,5-tricarboxylate) // *Chem.-Eur. J.* – 2006. – Vol. 12. – P. 7353-7363.
138. Farrusseng, D., Aguado, S., Pinel, C. Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2009. – Vol. 48. – P. 7502-7513.
139. Kim, J., Bhattacharjee, S., Jeong, K.-E., Jeong, S.-Y., Ahn, W.-S. Selective oxidation of tetralin over a chromium terephthalate metal organic framework, MIL-101 // *Chem. Commun.* – 2009. – Vol. – P. 3904-3906.
140. Corma, A., García, H., Llabrés i Xamena, F.X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – P. 4606-4655.
141. Maksimchuk, N.V., Kovalenko, K.A., Arzumanov, S.S., Chesalov, Y.A., Melgunov, M.S., Stepanov, A.G., Fedin, V.P., Kholdeeva, O.A. Hybrid Polyoxotungstate/MIL-101 Materials: Synthesis,

Characterization, and Catalysis of H₂O₂-Based Alkene Epoxidation // *Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 49. – P. 2920-2930.

142. Maksimchuk, N.V., Kovalenko, K.A., Fedin, V.P., Kholdeeva, O.A. Heterogeneous Selective Oxidation of Alkenes to alpha,beta-Unsaturated Ketones over Coordination Polymer MIL-101 // *Adv. Synth. Catal.* – 2010. – Vol. 352. – P. 2943-2948.

143. Ranocchiari, M., van Bokhoven, J.A. Catalysis by Metal-Organic Frameworks: Fundamentals and Opportunities // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. – P. 6388-6396.

144. Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Garcia, H. Metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts for oxidation reactions // *Catal. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 1. – P. 856-867.

145. Maksimchuk, N.V., Kovalenko, K.A., Fedin, V.P., Kholdeeva, O.A. Cyclohexane Selective Oxidation over Metal-Organic Frameworks of MIL-101 Family: Superior Catalytic Activity and Selectivity // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. – P. 6812-6814.

146. Gascon, J., Corma, A., Kapteijn, F., Llabrés i Xamena, F.X. Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis? // *ACS Catal.* – 2014. – Vol. 4. – P. 361-378.

147. Zalomaeva, O.V., Chibiryaev, A.M., Kovalenko, K.A., Kholdeeva, O.A., Balzhinimaev, B.S., Fedin, V.P. Cyclic Carbonates Synthesis from Epoxides and CO₂ Over Metal–Organic Framework Cr-MIL-101 // *J. Catal.* – 2013. – Vol. 298. – P. 179-185.

148. Vallet-Regi, M., Balas, F., Arcos, D. Mesoporous Materials for Drug Delivery // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 7548-7558.

149. Zou, X., Goupil, J.-M., Thomas, S.b., Zhang, F., Zhu, G., Valtchev, V., Mintova, S. Detection of Harmful Gases by Copper-Containing Metal–Organic Framework Films // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116. – P. 16593–16600.

150. Hidalgo, N., Calvo, M.E., Miguez, H. Mesostructured Thin Films as Responsive Optical Coatings of Photonic Crystals // *Small.* – 2009. – Vol. 5. – P. 2309-2315.

151. Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., Nogues, M., Marsolier, G., Louer, D., Férey, G. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or CrIII(OH), {O₂C-C₆H₄-CO₂}, {HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x, H₂O_y // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – P. 13519-13526.

152. Dybtsev, D.N., Chun, H., Kim, K. Rigid and Flexible: A Highly Porous Metal–Organic Framework with Unusual Guest-Dependent Dynamic Behavior // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. – P. 5033-5036.

153. Horike, S., Shimomura, S., Kitagawa, S. Soft Porous Crystals // *Nat. Chem.* – 2009. – Vol. 1. – P. 695-704.

154. Park, K.S., Ni, Z., Cote, A.P., Choi, J.Y., Huang, R.D., Uribe-Romo, F.J., Chae, H.K., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2006. – Vol. 103. – P. 10186-10191.
155. Yan, Y., Kolokolov, D.I., da Silva, I., Stepanov, A.G., Blake, A.J., Dailly, A., Manuel, P., Tang, C.C., Yang, S.H., Schroder, M. Porous Metal-Organic Polyhedral Frameworks with Optimal Molecular Dynamics and Pore Geometry for Methane Storage // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 139. – P. 13349-13360.
156. Khudozhitkov, A.E., Jobic, H., Kolokolov, D.I., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Probing the Guest-Mediated Structural Mobility in the UiO-66(Zr) Framework by ^2H NMR Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121. – P. 11593-11600.
157. Horike, S., Matsuda, R., Tanaka, D., Matsubara, S., Mizuno, M., Endo, K., Kitagawa, S. Dynamic Motion of Building Blocks in Porous Coordination Polymers // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 7226–7230.
158. Comotti, A., Bracco, S., Sozzani, P. Molecular Rotors Built in Porous Materials // *Accounts Chem. Res.* – 2016. – Vol. 49. – P. 1701–1710.
159. Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G., Jobic, H. Guest Controlled Rotational Dynamics of Terephthalate Phenylenes in Metal-Organic Framework MIL-53(AI): Effect of Different Xylene Loadings // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – P. 15978–15984.
160. Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G., Jobic, H. Mobility of the 2-Methylimidazolate Linkers in ZIF-8 Probed by ^2H NMR: Saloon Doors for the Guests // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – P. 27512-27520.
161. Knebel, A., Geppert, B., Volgmann, K., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G., Twiefel, J., Heitjans, P., Volkmer, D., Caro, J. Defibrillation of Soft Porous Metal-Organic Frameworks with Electric Fields // *Science.* – 2017. – Vol. 358. – P. 347–351.
162. Ogiwara, N., Kolokolov, D.I., Donoshita, M., Kobayashi, H., Horike, S., Stepanov, A.G., Kitagawa, H. The Effect of Amorphization on the Molecular Motion of the 2-Methylimidazolate Linkers in ZIF-8 // *Chem. Commun.* – 2019. – Vol. 55. – P. 5906–5909.
163. Khudozhitkov, A.E., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G., Bolotov, V.A., Dybtsev, D.N. Metal-Cation-Independent Dynamics of Phenylene Ring in Microporous MOFs: A ^2H Solid-State NMR Study // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – P. 28038–28045.
164. Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G., Guillerm, V., Serre, C., Frick, B., Jobic, H. Probing the Dynamics of the Porous Zr Terephthalate UiO-66 Framework Using ^2H NMR and Neutron Scattering // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116. – P. 12131–12136.

165. Khudozhitkov, A.E., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G. Characterization of Fast Restricted Librations of Terephthalate Linkers in MOF UiO-66(Zr) by ^2H NMR Spin-Lattice Relaxation Analysis // *J. Phys. Chem. C*. – 2018. – Vol. 122. – P. 12956–12962.
166. Khudozhitkov, A.E., Arzumanov, S.S., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G. Butane Isomers Mobility and Framework Dynamics in UiO-66 (Zr) MOF: Impact of the Hydroxyl Groups in Zirconia Cluster // *S. S. Nuc. Mag. Reson.* – 2022. – Vol. 118. – P. 101784.
167. Moreau, F., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G., Easun, T.L., Dailly, A., Lewis, W., Blake, A.J., Nowell, H., Lennox, M.J., Besley, E., Yang, S.H., Schroder, M. Tailoring porosity and rotational dynamics in a series of octacarboxylate metal-organic frameworks // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2017. – Vol. 114. – P. 3056-3061.
168. Khudozhitkov, A.E., Arzumanov, S.S., Kolokolov, D.I., Kholdeeva, O.A., Freude, D., Stepanov, A.G. Guests Like Gear Levers: Donor Binding to Coordinatively Unsaturated Metal Sites in MIL-101 Controls the Linker's Rotation // *Chem. Eur. J.* – 2019. – Vol. 25. – P. 5163–5168.
169. Trenholme, W.J.F., Kolokolov, D.I., Bound, M., Argent, S.P., Gould, J.A., Li, J., Barnett, S.A., Blake, A.J., Stepanov, A.G., Besley, E., Easun, T.L., Yang, S., Schröder, M. Selective Gas Uptake and Rotational Dynamics in a (3,24)-Connected Metal-Organic Framework Material // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – Vol. 143. – P. 3348-3358.
170. Huang, X.C., Lin, Y.Y., Zhang, J.P., Chen, X.M. Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal–Organic Frameworks: Zinc(II) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 1557–1559.
171. Pérez-Pellitero, J., Amrouche, H., Siperstein, F.R., Pirngruber, G., Nieto-Draghi, C., Chaplais, G., Simon-Masseron, A., Bazer-Bachi, D., Peralta, D., Bats, N. Adsorption of CO_2 , CH_4 , and N_2 on Zeolitic Imidazolate Frameworks: Experiments and Simulations // *Chem. - Eur. J.* – 2010. – Vol. 16. – P. 1560–1571.
172. Peralta, D., Chaplais, G., Paillaud, J.L., Simon-Masseron, A., Barthelet, K., Pirngruber, G.D. The Separation of Xylene Isomers by ZIF-8: A Demonstration of the Extraordinary Flexibility of the ZIF-8 Framework // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. – Vol. 173. – P. 1-5.
173. Bux, H., Feldhoff, A., Cravillon, J., Wiebcke, M., Li, Y.S., Caro, J. Oriented Zeolitic Imidazolate Framework-8 Membrane with Sharp $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ Molecular Sieve Separation // *Chem. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – P. 2262-2269.
174. Bohme, U., Barth, B., Paula, C., Kuhnt, A., Schwieger, W., Mundstock, A., Caro, J., Hartmann, M. Ethene/Ethane and Propene/Propane Separation via the Olefin and Paraffin Selective Metal-Organic Framework Adsorbents CPO-27 and ZIF-8 // *Langmuir.* – 2013. – Vol. 29. – P. 8592-8600.

175. Pan, Y., Lai, Z. Sharp Separation of C₂/C₃ Hydrocarbon Mixtures by Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Membranes Synthesized in Aqueous Solutions // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 10275–10277.
176. Pimentel, B.R., Parulkar, A., Zhou, E.-k., Brunelli, N.A., Lively, R.P. Zeolitic Imidazolate Frameworks: Next-Generation Materials for Energy-Efficient Gas Separations // *ChemSusChem.* – 2014. – Vol. 7. – P. 3202–3240.
177. Moggach, S.A., Bennett, T.D., Cheetham, A.K. The Effect of Pressure on ZIF-8: Increasing Pore Size with Pressure and the Formation of a High-Pressure Phase at 1.47 GPa // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2009. – Vol. 48. – P. 7087–7089.
178. Fairen-Jimenez, D., Moggach, S.A., Wharmby, M.T., Wright, P.A., Parsons, S., Düren, T. Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – P. 8900–8902.
179. Zhang, K., Lively, R.P., Zhang, C., Chance, R.R., Koros, W.J., Sholl, D.S., Nair, S. Exploring the Framework Hydrophobicity and Flexibility of ZIF-8: From Biofuel Recovery to Hydrocarbon Separations // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – Vol. 4. – P. 3618–3622.
180. Haldoupis, E., Watanabe, T., Nair, S., Sholl, D.S. Quantifying Large Effects of Framework Flexibility on Diffusion in MOFs: CH₄ and CO₂ in ZIF-8 // *ChemPhysChem.* – 2012. – Vol. 13. – P. 3449–3452.
181. Gee, J.A., Chung, J., Nair, S., Sholl, D.S. Adsorption and Diffusion of Small Alcohols in Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF-8 and ZIF-90 // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117. – P. 3169–3176.
182. Kolokolov, D.I., Diestel, L., Caro, J., Freude, D., Stepanov, A.G. Rotational and Translational Motion of Benzene in ZIF-8 Studied by ²H NMR: Estimation of Microscopic Self-Diffusivity and Its Comparison with Macroscopic Measurements // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – P. 12873–12879.
183. Diestel, L., Bux, H., Wachsmuth, D., Caro, J. Pervaporation Studies of n-Hexane, Benzene, Mesitylene and Their Mixtures on Zeolitic Imidazolate Framework-8 Membranes // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2012. – Vol. 164. – P. 288–293.
184. Peralta, D., Chaplais, G., Simon-Masseron, A., Barthelet, K., Chizallet, C., Quoineaud, A.A., Pirngruber, G.D. Comparison of the Behavior of Metal-Organic Frameworks and Zeolites for Hydrocarbon Separations // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134. – P. 8115–8126.
185. Zhang, L., Wu, G., Jiang, J. Adsorption and Diffusion of CO₂ and CH₄ in Zeolitic Imidazolate Framework-8: Effect of Structural Flexibility // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – P. 8788–8794.
186. Zhang, L., Hu, Z., Jiang, J. Sorption-Induced Structural Transition of Zeolitic Imidazolate Framework-8: A Hybrid Molecular Simulation Study // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – P. 3722–3728.

187. Tanaka, H., Ohsaki, S., Hiraide, S., Yamamoto, D., Watanabe, S., Miyahara, M.T. Adsorption-Induced Structural Transition of ZIF-8: A Combined Experimental and Simulation Study // *J. Phys. Chem. C.* – 2014 – Vol. 118. – P. 8445-8454.
188. Kolokolov, D.I., Jobic, H., Stepanov, A.G., Guillerm, V., Devic, T., Serre, C., Férey, G. Dynamics of Benzene Rings in MIL-53(Cr) and MIL-47(V) Frameworks Studied by ^2H NMR Spectroscopy // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49. – P. 4791–4794.
189. Gould, S.L., Tranchemontagne, D., Yaghi, O.M., Garcia-Garibay, M.A. Amphidynamic Character of Crystalline MOF-5: Rotational Dynamics of Terephthalate Phenylenes in a Free-Volume, Sterically Unhindered Environment // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 3246-3247.
190. Comotti, A., Bracco, S., Ben, T., Qiu, S.L., Sozzani, P. Molecular Rotors in Porous Organic Frameworks // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2014. – Vol. 53. – P. 1043-1047.
191. Devautour-Vinot, S., Diaby, S., da Cunha, D., Serre, C., Horcajada, P., Maurin, G. Ligand Dynamics of Drug-Loaded Microporous Zirconium Terephthalates-Based Metal-Organic Frameworks: Impact of the Nature and Concentration of the Guest // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – P. 1983–1989.
192. Pantatosaki, E., Jobic, H., Kolokolov, D.I., Karmakar, S., Biniwale, R., Papadopoulos, G.K. Probing the Hydrogen Equilibrium and Kinetics in Zeolite Imidazolate Frameworks via Molecular Dynamics and Quasi-Elastic Neutron Scattering Experiments // *J. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 138. – P. 034706.
193. Zhou, W., Wu, H., Udovic, T.J., Rush, J.J., Yildirim, T. Quasi-Free Methyl Rotation in Zeolitic Imidazolate Framework-8 // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – Vol. 112. – P. 12602–12606.
194. Chokbunpiam, T., Chanajaree, R., Saengsawang, O., Reimann, S., Chmelik, C., Fritzsche, S., Caro, J., Remsungnen, T., Hannongbua, S. The Importance of Lattice Flexibility for the Migration of Ethane in ZIF-8: Molecular Dynamics Simulations // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. – Vol. 174. – P. 126-134.
195. Krishna, R., van Baten, J.M. Influence of Adsorption Thermodynamics on Guest Diffusivities in Nanoporous Crystalline Materials // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. – P. 7994-8016.
196. Zheng, B., Pan, Y.C., Lai, Z.P., Huang, K.W. Molecular Dynamics Simulations on Gate Opening in ZIF-8: Identification of Factors for Ethane and Propane Separation // *Langmuir.* – 2013. – Vol. 29. – P. 8865-8872.
197. Jobic, H., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G., Koza, M.M., Ollivier, J. Diffusion of CH_4 in ZIF-8 Studied by Quasi-Elastic Neutron Scattering // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – P. 16115–16120.
198. Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K.P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 13850–13851.

199. Ogiwara, N., Kobayashi, H., Inuka, M., Nishiyama, Y., Concepcion, P., Rey, F., Kitagawa, H. Ligand-Functionalization-Controlled Activity of Metal-Organic Framework-Encapsulated Pt Nanocatalyst toward Activation of Water // *Nano Lett.* – 2020. – Vol. 20. – P. 426-432.
200. Torbina, V.V., Nedoseykina, N.S., Ivanchikova, I.D., Kholdeeva, O.A., Vodyankina, O.V. Propylene Glycol Oxidation with Hydrogen Peroxide Over Zr-Containing Metal-Organic Framework UiO-66 // *Catal. Today.* – 2019. – Vol. 333. – P. 47-53.
201. Vermoortele, F., Bueken, B., Le Bars, G., Van de Voorde, B., Vandichel, M., Houthoofd, K., Vimont, A., Daturi, M., Waroquier, M., Van Speybroeck, V., Kirschhock, C., De Vos, D.E. Synthesis Modulation as a Tool To Increase the Catalytic Activity of Metal-Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – P. 11465-11468.
202. Chen, X., Lyu, Y., Wang, Z., Qiao, X., Gates, B.C., Yang, D. Tuning $Zr_{12}O_{22}$ Node Defects as Catalytic Sites in the Metal-Organic Framework hcp UiO-66 // *ACS Catal.* – 2020. – Vol. 10. – P. 2906-2914.
203. Ivanchikova, I.D., Evtushok, V.Y., Zalomaeva, O.V., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G., Kholdeeva, O.A. Heterogeneous epoxidation of menadione with hydrogen peroxide over the zeolite imidazolate framework ZIF-8 // *Dalton Trans.* – 2020. – Vol. 49. – P. 12546-12549.
204. Embaby, M.S., Elwany, S.D., Setyaningsih, W., Saber, M.R. The Adsorptive Properties of UiO-66 Towards Organic Dyes: A Record Adsorption Capacity for the Anionic Dye Alizarin Red S // *Chin. J. Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 26. – P. 731-739.
205. Azhar, M.R., Abid, H.R., Periasamy, V., Sun, H., Tade, M.O., Wang, S. Adsorptive Removal of Antibiotic Sulfonamide by UiO-66 and ZIF-67 for Wastewater Treatment // *J. Colloid Interface Sci.* – 2017. – Vol. 500. – P. 88-95.
206. Devautour-Vinot, S., Martineau, C., Diaby, S., Ben-Yahia, M., Miller, S., Serre, C., Horcajada, P., Cunha, D., Taulelle, F., Maurin, G. Caffeine Confinement into a Series of Functionalized Porous Zirconium MOFs: A Joint Experimental/Modeling Exploration // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117. – P. 11694-11704.
207. Ramsahye, N.A., Gao, J., Jobic, H., Llewellyn, P.L., Yang, Q., Wiersum, A.D., Koza, M.M., Guillerm, V., Serre, C., Zhong, C.L., Maurin, G. Adsorption and Diffusion of Light Hydrocarbons in UiO-66(Zr): A Combination of Experimental and Modeling Tools // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – P. 27470-27482.
208. Ramsahye, N.A., Trens, P., Shepherd, C., Gonzalez, P., Trung, T.K., Ragon, F., Serre, C. The Effect of Pore Shape on Hydrocarbon Selectivity on UiO-66(Zr), HKUST-1 and MIL-125(Ti) Metal Organic Frameworks: Insights From Molecular Simulations and Chromatography // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. – Vol. 189. – P. 222-231.

209. Liu, X., Demir, N.K., Wu, Z., Li, K. Highly Water-Stable Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 Membranes Supported on Alumina Hollow Fibers for Desalination // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – P. 6999-7002.
210. Yang, Q.Y., Jobic, H., Salles, F., Kolokolov, D., Guillerm, V., Serre, C., Maurin, G. Probing the Dynamics of CO₂ and CH₄ within the Porous Zirconium Terephthalate UiO-66(Zr): A Synergic Combination of Neutron Scattering Measurements and Molecular Simulations // *Chem. Eur. J.* . – 2011. – Vol. 17. – P. 8882–8889
211. Friebe, S., Geppert, B., Steinbach, F., Caro, J. Metal–Organic Framework UiO-66 Layer: A Highly Oriented Membrane with Good Selectivity and Hydrogen Permeance // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – Vol. 9. – P. 12878-12885.
212. Jiang, Y., Liu, C., Caro, J., Huang, A. A New UiO-66-NH₂ Based Mixed-Matrix Membranes with High CO₂/CH₄ Separation Performance // *Microporous and Mesoporous Mater.* – 2019. – Vol. 274. – P. 203-211.
213. Ryder, M.R., Van de Voorde, B., Civalleri, B., Bennett, T.D., Mukhopadhyay, S., Cinque, G., Fernandez-Alonso, F., De Vos, D., Rudić, S.r., Tan, J.-C. Detecting Molecular Rotational Dynamics Complementing the Low-Frequency Terahertz Vibrations in a Zirconium-Based Metal-Organic Framework // *Phys.Rev. Lett.* – 2017. – Vol. 118. – P. 255502.
214. Valenzano, L., Civalleri, B., Chavan, S., Bordiga, S., Nilsen, M.H., Jakobsen, S., Lillerud, K.P., Lamberti, C. Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory // *Chem. Mater.* – 2011. – Vol. 23 –P. 1700-1718.
215. Khudozhitkov, A.E., Arzumanov, S.S., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G. UiO-66 (Zr) MOF as a Promising Material for Butane Isomers Separation: Evidence Based on the Analysis of the Adsorbed Alkanes Mobility by 2H NMR and Molecular Dynamics Simulation // *J. Phys. Chem. C.* – 2021. – Vol. 125. – P. 13391-13400.
216. Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework // *Nature.* – 1999. – Vol. 402. – P. 276-279.
217. Mizuno, M., Itakura, N., Endo, K. Effects of Strong Paramagnetic Interactions on Solid-State Deuterium NMR Spectra // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 416. – P. 358-363.
218. Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surble, S., Margiolaki, I. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area // *Science.* – 2005. – Vol. 309. – P. 2040-2042.
219. Pillai, R.S., Yoon, J.W., Lee, S.J., Hwang, Y.K., Bae, Y.S., Chang, J.S., Maurin, G. N₂ Capture Performances of the Hybrid Porous MIL-101(Cr): From Prediction toward Experimental Testing // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121. – P. 22130-22138.

220. Barthelet, K., Marrot, J., Riou, D., Férey, G. A Breathing Hybrid Organic-Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41. – P. 281-284.
221. Férey, G. Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – Vol. 37. – P. 191-214.
222. Kolokolov, D.I., Jobic, H., Stepanov, A.G., Plazanet, M., Zbiri, M., Ollivier, J., Guillerm, V., Devic, T., Serre, C., Férey, G. Comparison of the Dynamics of MIL-53(Cr) and MIL-47(V) Frameworks Using Neutron Scattering and DFT Methods // *Europ. Phys. J. Special Topics.* – 2010. – Vol. 189 –P. 263–271.
223. Finsy, V., Kirschhock, C.E.A., Vedts, G., Maes, M., Alaerts, L., De Vos, D.E., Baron, G.V., Denayer, J.F.M. Framework Breathing in the Vapour-Phase Adsorption and Separation of Xylene Isomers with the Metal-Organic Framework MIL-53 // *Chem. -Eur. J.* – 2009. – Vol. 15. – P. 7724-7731.
224. Kolokolov, D.I., Jobic, H., Rives, S., Yot, P.G., Ollivier, J., Trens, P., Stepanov, A.G., Maurin, G. Diffusion of Benzene in the Breathing Metal-Organic Framework MIL-53(Cr): A Joint Experimental-Computational Investigation // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – P. 8217–8225.
225. Khudozhitkov, A.E., Arzumanov, S.S., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G. Mobility of Aromatic Guests and Isobutane in ZIF-8 Metal-Organic Framework Studied by ^2H Solid State NMR Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – Vol. 123. – P. 13765-13774.
226. Khudozhitkov, A.E., Arzumanov, S.S., Kolokolov, D.I., Freude, D., Stepanov, A.G. Dynamics of Propene and Propane in ZIF-8 Probed by Solid-State ^2H NMR // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 22. – P. 5976-5984.
227. Khudozhitkov, A.E., Zhao, H., Ghoufi, A., Arzumanov, S.S., Kolokolov, D.I., Maurin, G., Stepanov, A.G. Molecular Insight into the Slow Dynamics of C_4 Hydrocarbons in the Zeolitic-Imidazole Framework (ZIF-8) // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2021. – Vol. 13. – P. 33685-33692.
228. Khudozhitkov, A.E., Toktarev, A.V., Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G. Molecular Mobility of Tert-butyl Alcohol Confined in a Breathing MIL-53 (Al) Metal-Organic Framework // *ChemPhysChem.* – 2020. – Vol. 21. – P. 1951-1956.
229. Khudozhitkov, A.E., Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G. Dynamics of Isobutane is a Sensitive Probe for Framework Breathing in MIL-53 (Al) MOF // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 22. – P. 18695-18702.
230. Khudozhitkov, A.E., Toktarev, A.V., Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G. ^2H Solid-State NMR Spectroscopy Reveals the Dynamics of a Pyridine Probe Interacting with Coordinatively Unsaturated Metal Sites of MIL-100(Al) Metal-Organic Frameworks // *Chem. Eur. J.* – 2019. – Vol. 25. – P. 10808–10812.

231. Rives, S., Jobic, H., Kolokolov, D.I., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G., Ke, Y., Frick, B., Devic, T., Férey, G., Maurin, G. Diffusion of Xylene Isomers in the MIL-47(V) MOF Material: A Synergic Combination of Computational and Experimental Tools // *J. Phys.Chem. C.* – 2013. – Vol. 117. – P. 6293–6302.
232. Khudozhitkov, A.E., Arzumanov, S.S., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G. Dynamics of Xylene Isomers in MIL-53 (Al) MOF Probed by Solid State ^2H NMR // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2020. – Vol. 300. – P. 110155.
233. Jobic, H., Bee, M., Renouprez, A. Quasi-Elastic Neutron Scattering of Benzene in Na-Mordenite // *Surf. Sci.* – 1984. – Vol. 140. – P. 307-320.
234. Крапивский, П., Реднер, С., Бен-Наим, Э. Кинетический взгляд на статистическую физику. – Москва: Научный мир, 2012.
235. Krapivsky, P.L., Redner, S., Ben-Naim, E. *A Kinetic View of Statistical Physics.* – Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
236. Geil, B., Isfort, O., Boddenberg, B., Favre, D.E., Chmelka, B.F., Fujara, F. Reorientational and Translational Dynamics of Benzene in Zeolite NaY as Studied by One- and Two-Dimensional Exchange Spectroscopy and Static-Field-Gradient Nuclear Magnetic Resonance // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 116. – P. 2184-2193.
237. Rosenbach, N., Ghoufi, A., Deroche, I., Llewellyn, P.L., Devic, T., Bourrelly, S., Serre, C., Férey, G., Maurin, G. Adsorption of light hydrocarbons in the flexible MIL-53(Cr) and rigid MIL-47(V) metal-organic frameworks: a combination of molecular simulations and microcalorimetry/gravimetry measurements // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12. – P. 6428-6437.
238. Salles, F., Ghoufi, A., Maurin, G., Bell, R.G., Mellot-Draznieks, C., Férey, G. Molecular Dynamics Simulations of Breathing MOFs: Structural Transformations of MIL-53(Cr) upon Thermal Activation and CO₂ Adsorption // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47. – P. 8487-8491.
239. Férey, G., Serre, C., Devic, T., Maurin, G., Jobic, H., Llewellyn, P.L., De Weireld, G., Vimont, A., Daturi, M., Chang, J.S. Why Hybrid Porous Solids Capture Greenhouse Gases? // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol. 40. – P. 550-562
240. Ghoufi, A., Maurin, G. Hybrid Monte Carlo Simulations Combined with a Phase Mixture Model to Predict the Structural Transitions of a Porous Metal–Organic Framework Material upon Adsorption of Guest Molecules // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – P. 6496-6502.
241. Horcajada, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P.K., Maurin, G., Couvreur, P., Férey, G., Morris, R.E., Serre, C. Metal–Organic Frameworks in Biomedicine // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112. – P. 1232-1268.
242. Llewellyn, P.L., Maurin, G., Devic, T., Loera-Serna, S., Rosenbach, N., Serre, C., Bourrelly, S., Horcajada, P., Filinchuk, Y., Férey, G. Prediction of the Conditions for Breathing of Metal-Organic

Framework Materials Using a Combination of X-ray Powder Diffraction, Microcalorimetry, and Molecular Simulation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 12808-12814.

243. Boutin, A., Coudert, F.X., Springuel-Huet, M.A., Neimark, A.V., Férey, G., Fuchs, A.H. The Behavior of Flexible MIL-53(Al) upon CH₄ and CO₂ Adsorption // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – P. 22237-22244.

244. Serre, C., Bourrelly, S., Vimont, A., Ramsahye, N.A., Maurin, G., Llewellyn, P.L., Daturi, M., Filinchuk, Y., Leynaud, O., Barnes, P., Férey, G. An Explanation for the Very Large Breathing Effect of a Metal-Organic Framework During CO₂ Adsorption // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P. 2246-+.

245. Jobic, H., Hahn, K., Karger, J., Bee, M., Tuel, A., Noack, M., Girnus, I., Kearley, G.J. Unidirectional and Single-File Diffusion of Molecules in One-Dimensional Channel Systems. A Quasi-Elastic Neutron Scattering Study. // *J. Phys. Chem. B.* – 1997 – Vol. 101. – P. 5834-5841.

246. Singwi, K.S., Sjolander, A. Diffusive Motions in Water and Cold Neutron Scattering // *Phys. Rev.* – Vol. 119. – P. 863.

247. Gergidis, L.N., Theodorou, D.N. Molecular Dynamics Simulation of n-Butane–Methane Mixtures in Silicalite // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – Vol. 103. – P. 3380-3390.

248. Ok, J.H., Vold, R.R., Vold, R.L., Etter, M.C. Deuterium Nuclear Magnetic-Resonance Measurements of Rotation and Libration of Benzene in a Solid-State Cyclamer // *J. Phys. Chem.* – 1989. – Vol. 93. – P. 7618-7624.

249. Gédéon, A., Favre, D.E., Reichert, D., MacNeil, J., Chmelka, B.F. Distributions of Site-Hopping Geometries and Rates for Benzene Adsorbed on Ag-Y Zeolite // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – Vol. 103. – P. 6691–6703.

250. Docquir, F., Norberg, V., Su, B. Mobility of benzene molecules in NaEMT and KL zeolitic nanostructures studied by H-2 NMR spin-lattice relaxation experiments // *Chem. Phys. Lett.* – 2004 – Vol. 387. – P. 188-192.

251. Norberg, V., Docquir, F., Su, B.L. Behavior of Benzene Molecules in Large Pore Zeolite Structures as Studied by FTIR and H-2 NMR Techniques // *Porous Materials In Environmentally Friendly Processes (Eger, Hungary, 1999) – Elsevier Science Publ B. V. , 1999. – Vol. 125. – P. 253-260.*

252. Zibrowius, B., Caro, J., Pfeifer, H. Deuterium Nuclear Magnetic-Resonance Studies of the Molecular-Dynamics of Benzene in Zeolites // *J.Chem.Soc.-Faraday Trans. I.* – 1988. – Vol. 84. – P. 2347-2356.

253. Portsmouth, R.L., Duer, M.J., Gladden, L.F. H-2 Nmr Studies of Single-Component Adsorption in Silicalite - a Comparative Study of Benzene and P-Xylene // *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions.* – 1995. – Vol. 91. – P. 559-567.

254. Eckman, R.R., Vega, A.J. Deuterium Solid-state NMR Study of the Dynamics of Molecules Sorbed by Zeolites // *J. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 90. – P. 4679–4683.
255. Gonzalez, J., Devi, R.N., Tunstall, D.P., Cox, P.A., Wright, P.A. Deuterium NMR Studies of Framework and Guest Mobility in the Metal–Organic Framework Compound MOF-5, $Zn_4O(O_2CC_6H_4CO_2)_3$ // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2005. – Vol. 84. – P. 97–104.
256. Barcia, P.S., Guimaraes, D., Mendes, P.A.P., Silva, J.A.C., Guillerm, V., Chevreau, H., Serre, C., Rodrigues, A.E. Reverse Shape Selectivity in the Adsorption of Hexane and Xylene Isomers in MOF UiO-66 // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2011. – Vol. 139. – P. 67–73.
257. Cunha, D., Ben Yahia, M., Hall, S., Miller, S.R., Chevreau, H., Elkaim, E., Maurin, G., Horcajada, P., Serre, C. Rationale of Drug Encapsulation and Release from Biocompatible Porous Metal–Organic Frameworks // *Chem. Mater.* – 2013. – Vol. 25. – P. 2767–2776.
258. Jobic, H., Bee, M., Dianoux, J.A. Quasi-elastic Neutron Scattering Study of Benzene Adsorbed in ZSM-5 // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1989. – Vol. 85. – P. 2525–2534.
259. Gottlieb, H.E., Luz, Z. Deuterium NMR of Molecules Adsorbed on Active Alumina // *J. Magn. Reson.* – 1983. – Vol. 54. – P. 257–271.
260. Salles, F., Kolokolov, D.I., Jobic, H., Maurin, G., Llewellyn, P.L., Devic, T., Serre, C., Férey, G. Adsorption and Diffusion of H-2 in the MOF Type Systems MIL-47(V) and MIL-53(Cr): A Combination of Microcalorimetry and QENS Experiments with Molecular Simulations // *Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113. – P. 7802–7812.
261. Jobic, H. On the Jump Diffusion of Molecules in Zeolites Measured by Quasi-Elastic Neutron Scattering // *Microporous Mesoporous Mater.* . – 2002. – Vol. 55. – P. 159–169.
262. Bée, M. Quasi-Elastic neutron Scattering. – Bristol: Adam Hilger, 1988.
263. Jobic, H., Bée, M., Méthivier, A., Combet, J. Influence of the Cation Composition on the Dynamics of Xylenes in X-type Zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2001. – Vol. 42. – P. 135–155.
264. Volino, F., Dianoux, H.J. Neutron Incoherent Scattering Law for Diffusion in a Potential of Spherical Symmetry: General Formalism and Application to Diffusion Inside a Sphere // *Mol. Phys.* – 1980. – Vol. 41. – P. 271–279.
265. Pusch, A.K., Splith, T., Moschkowitz, L., Karmakar, S., Biniwale, R., Sant, M., Suffritti, G.B., Demontis, P., Cravillon, J., Pantatosaki, E., Stallmach, F. NMR Studies of Carbon Dioxide and Methane Self-Diffusion in ZIF-8 at Elevated Gas Pressures // *Adsorpt.-J. Int. Adsorpt. Soc.* – 2012. – Vol. 18. – P. 359–366.
266. Bux, H., Chmelik, C., van Baten, J.M., Krishna, R., Caro, J. Novel MOF-Membrane for Molecular Sieving Predicted by IR-Diffusion Studies and Molecular Modeling // *Adv. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P. 4741–4743.

267. Rives, S., Jovic, H., Beale, A.M., Maurin, G. Diffusion of CH₄, CO₂, and Their Mixtures in AlPO₄-5 Investigated by QENS Experiments and MD Simulations // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117. – P. 13530-13539.
268. Rosenbach, N., Jovic, H., Ghoufi, A., Salles, F., Maurin, G., Bourrelly, S., Llewellyn, P.L., Devic, T., Serre, C., Férey, G. Quasi-Elastic Neutron Scattering and Molecular Dynamics Study of Methane Diffusion in Metal Organic Frameworks MIL-47(V) and MIL-53(Cr) // *Angew. Chem. -Int. Edit.* – 2008. – Vol. 47. – P. 6611-6615.
269. Jovic, H., Bée, M., Caro, J., Bülow, M., Kärger, J. Molecular Self-Diffusion of Methane in Zeolite ZSM-5 by Quasi-Elastic Neutron Scattering and Nuclear Magnetic Resonance Pulsed Field Gradient Technique // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1989. – Vol. 85. – P. 4201–4209.
270. Deroche, I., Maurin, G., Borah, B.J., Yashonath, S., Jovic, H. Diffusion of Pure CH₄ and Its Binary Mixture with CO₂ in Faujasite NaY: A Combination of Neutron Scattering Experiments and Molecular Dynamics Simulations // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – P. 5027-5034.
271. Heink, W., Kärger, J., Pfeifer, H., Salverda, P., Datema, K.P., Nowak, A. Self-diffusion Measurements of n-alkanes in Zeolite NaCaA by Pulsed-field Gradient Nuclear Magnetic Resonance // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1992. – Vol. 88. – P. 515-519.
272. Stallmach, F., Pusch, A.-K., Splith, T., Horch, C., Merker, S. NMR Relaxation and Diffusion Studies of Methane and Carbon Dioxide in Nanoporous ZIF-8 and ZSM-58 // *Microporous Mesoporous Mater.* . – 2015. – Vol. 205. – P. 36-39.
273. Stallmach, F. High pressure PFG NMR diffusion measurements. / Private communication. – 2014.
274. Freude, D., Dvoyashkina, N., Arzumanov, S.S., Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G., Chmelik, C., Jin, H., Li, Y.S., Karger, J., Haase, J. NMR Study of the Host Structure and Guest Dynamics Investigated with Alkane/Alkene Mixtures in Metal Organic Frameworks ZIF-8 // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – Vol. 123. – P. 1904–1912.
275. Christen, D., Griffiths, J.H., Sheridan, J. The Microwave-Spectrum of Imidazole - Complete Structure and the Electron-Distribution from Nuclear-Quadrupole Coupling Tensors and Dipole-Moment Orientation // *Z. Naturforsch. Sect. A-J. Phys. Sci.* – 1981. – Vol. 36. – P. 1378-1385.
276. Lide, D.R. Jr., Mann, D.E. Microwave Spectra of Molecules Exhibiting Internal Rotation. I. Propylene // *J. Chem. Phys.* – 1957. – Vol. 27. – P. 868-873.
277. Muentzer, J.S., Laurie, V.W. Deuterium Isotope Effects on Molecular Dipole Moments by Microwave Spectroscopy // *J. Chem. Phys.* – 1966. – Vol. 45. – P. 855-858.
278. Chmelik, C. Characteristic Features of Molecular Transport in MOF ZIF-8 as Revealed by IR Microimaging // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2015. – Vol. 216. – P. 138-145.

279. Liu, D.F., Ma, X.L., Xi, H.X., Lin, Y.S. Gas Transport Properties and Propylene/Propane Separation Characteristics of ZIF-8 Membranes // *J. Membr. Sci.* – 2014. – Vol. 451. – P. 85–93.
280. Zhang, C., Lively, R.P., Zhang, K., Johnson, J.R., Karvan, O., Koros, W.J. Unexpected Molecular Sieving Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-8 // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 3. – P. 2130-2134.
281. Li, K.H., Olson, D.H., Seidel, J., Emge, T.J., Gong, H.W., Zeng, H.P., Li, J. Zeolitic Imidazolate Frameworks for Kinetic Separation of Propane and Propene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – P. 10368-10369.
282. Krokidas, P., Castier, M., Moncho, S., Brothers, E., Economou, I.G. Molecular Simulation Studies of the Diffusion of Methane, Ethane, Propane, and Propylene in ZIF-8 // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – P. 27028-27037.
283. Verploegh, R.J., Nair, S., Sholl, D.S. Temperature and Loading-Dependent Diffusion of Light Hydrocarbons in ZIF-8 as Predicted Through Fully Flexible Molecular Simulations // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – P. 15760-15771.
284. Zheng, B., Maurin, G. Mechanical Control of the Kinetic Propylene/Propane Separation by Zeolitic Imidazolate Framework-8 // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2019. – Vol. 58. – P. 13734-13738.
285. Dvoyashkina, N., Freude, D., Arzumanov, S.S., Stepanov, A.G. Monitoring the Diffusivity of Light Hydrocarbons in a Mixture by Magic Angle Spinning Pulsed Field Gradient NMR: Methane/Ethane/Ethene in ZIF-8 // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121. – P. 25372-25376.
286. Chmelik, C., Freude, D., Bux, H., Haase, J. Ethene/ethane Mixture Diffusion in the MOF Sieve ZIF-8 Studied by MAS PFG NMR Diffusometry // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2012. – Vol. 147. – P. 135–141.
287. Ueda, T., Yamatani, T., Okumura, M. Dynamic Gate Opening of ZIF-8 for Bulky Molecule Adsorption as Studied by Vapor Adsorption Measurements and Computational Approach // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – Vol. 123. – P. 27542–27553.
288. Eum, K., Jayachandrababu, K.C., Rashidi, F., Zhang, K., Leisen, J., Graham, S., Lively, R.P., Chance, R.R., Sholl, D.S., Jones, C.W., Nair, S. Highly Tunable Molecular Sieving and Adsorption Properties of Mixed-Linker Zeolitic Imidazolate Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – P. 4191-4197.
289. Loiseau, T., Serre, C., Huguenard, C., Fink, G., Taulelle, F., Henry, M., Bataille, T., Férey, G. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) upon Hydration // *Chem.-Eur. J.* – 2004. – Vol. 10. – P. 1373-1382.
290. Trung, T.K., Trens, P., Tanchoux, N., Bourrelly, S., Llewellyn, P.L., Loera-Serna, S., Serre, C., Loiseau, T., Fajula, F., Férey, G. Hydrocarbon Adsorption in the Flexible Metal Organic Frameworks MIL-53(Al, Cr) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 16926-16932.

291. Ravon, U., Chaplais, G., Chizallet, C., Seyyedi, B., Bonino, F., Bordiga, S., Bats, N., Farrusseng, D. Investigation of Acid Centers in MIL-53(Al, Ga) for Bronsted-Type Catalysis: In Situ FTIR and Ab Initio Molecular Modeling // *ChemCatChem*. – 2010. – Vol. 2. – P. 1235-1238.
292. Opanasenko, M., Dhakshinamoorthy, A., Cejka, J., Garcia, H. Deactivation Pathways of the Catalytic Activity of Metal-Organic Frameworks in Condensation Reactions // *ChemCatChem*. – 2013. – Vol. 5. – P. 1553-1561.
293. Niessing, S., Janiak, C. Studies on Catalytic Activity of MIL-53(Al) and Structure Analogue DUT-5(Al) Using bdc- and bpdc-Ligands Functionalized with L-proline in a Solid-Solution Mixed-linker Approach // *Mol. Catal.* – 2019. – Vol. 467. – P. 70-77.
294. Юткин, М.П., Дыбцев, Д.Н., Федин, В.П. Пористые Гомохиральные Металл-Органические Координационные Полимеры: Синтез, Структура и Функциональные Свойства // *Усп. химии*. – 2011. – Т. 80. – С. 1061-1086.
295. Rallapalli, P., Prasanth, K.P., Patil, D., Somani, R.S., Jasra, R.V., Bajaj, H.C. Sorption Studies of CO₂, CH₄, N₂, CO, O₂ and Ar on Nanoporous Aluminum Terephthalate MIL-53(Al) // *J. Porous Mater.* – 2011. – Vol. 18. – P. 205-210.
296. Zhu, A.X., Lin, R.B., Qi, X.L., Liu, Y., Lin, Y.Y., Zhang, J.P., Chen, X.M. Zeolitic Metal Azolate Frameworks (MAFs) from ZnO/Zn(OH)₂ and Monoalkyl-Substituted Imidazoles and 1,2,4-Triazoles: Efficient Syntheses and Properties // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2012. – Vol. 157. – P. 42-49.
297. Zlotea, C., Phanon, D., Mazaj, M., Heurtaux, D., Guillerm, V., Serre, C., Horcajada, P., Devic, T., Magnier, E., Cuevas, F., Férey, G., Llewellyn, P.L., Latroche, M. Effect of NH₂ and CF₃ Functionalization on the Hydrogen sorption Properties of MOFs // *Dalt. Trans.* – 2011. – Vol. 40. – P. 4879-4881
298. Boutin, A., Springuel-Huet, M.A., Nossou, A., Gedeon, A., Loiseau, T., Volkringer, C., Férey, G., Coudert, F.X., Fuchs, A.H. Breathing Transitions in MIL-53(Al) Metal-Organic Framework Upon Xenon Adsorption // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2009. – Vol. 48. – P. 8314-8317.
299. Mendt, M., Jee, B., Stock, N., Ahnfeldt, T., Hartmann, M., Himsl, D., Poppl, A. Structural Phase Transitions and Thermal Hysteresis in the Metal-Organic Framework Compound MIL-53 As Studied by Electron Spin Resonance Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – Vol. 114. – P. 19443–19451.
300. Liu, Y., Her, J.H., Dailly, A., Ramirez-Cuesta, A.J., Neumann, D.A., Brown, C.M. Reversible Structural Transition in MIL-53 with Large Temperature Hysteresis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 11813-11818.
301. Lieder, C., Opelt, S., Dyballa, M., Henning, H., Klemm, E., Hunger, M. Adsorbate Effect on AlO₄(OH)₂ Centers in the Metal-Organic Framework MIL-53 Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – Vol. 114. – P. 16596–16602.

302. Long, J.R., Ebelhaeuser, R., Griffin, R.G. ^2H NMR Line Shapes and Spin-Lattice Relaxation in $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – Vol. 101. – P. 988-994.
303. Holcomb, D.F., Pedersen, B. Interpair Nuclear Magnetic Relaxation in Hydrated Crystals // *J. Chem. Phys.* – 1962. – Vol. 36. – P. 3270-3273.
304. Silvidi, A.A. Protonic Spin—Lattice Relaxation in Some Hydrated Barium Salt Crystals // *J. Chem. Phys.* – 1966. – Vol. 45. – P. 3892-3895.
305. Stepanov, A.G., Shegai, T.O., Luzgin, M.V., Essayem, N., Jovic, H. Deuterium Solid-State NMR Study of the Dynamic Behavior of Deuterons and Water Molecules in Solid $\text{D}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – P. 12438–12443.
306. Volkringer, C., Popov, D., Loiseau, T., Férey, G., Burghammer, M., Riekel, C., Haouas, M., Taulelle, F. Synthesis, Single-Crystal X-ray Microdiffraction, and NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100 // *Chem. Mat.* – 2009. – Vol. 21. – P. 5695-5697.
307. Férey, G., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Millange, F., Surble, S., Dutour, J., Margiolaki, I. A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction // *Angew.Chem.- Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. – P. 6296-6301.
308. Mitchell, L., Williamson, P., Ehrlichova, B., Anderson, A.E., Seymour, V.R., Ashbrook, S.E., Acerbi, N., Daniels, L.M., Walton, R.I., Clarke, M.L., Wright, P.A. Mixed-Metal MIL-100(Sc,M) (M=Al, Cr, Fe) for Lewis Acid Catalysis and Tandem C-C Bond Formation and Alcohol Oxidation // *Chem.-Eur. J.* – 2014. – Vol. 20. – P. 17185-17197.
309. Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Horcajada, P., Gibson, E., Vishnuvarthan, M., Vimont, A., Greneche, J.M., Serre, C., Daturi, M., Garcia, H. Comparison of Porous Iron Trimesates Basolite F300 and MIL-100(Fe) As Heterogeneous Catalysts for Lewis Acid and Oxidation Reactions: Roles of Structural Defects and Stability // *ACS Catal.* – 2012. – Vol. 2. – P. 2060-2065.
310. Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Chevreau, H., Horcajada, P., Devic, T., Serre, C., Garcia, H. Iron(III) Metal-Organic Frameworks as Solid Lewis Acids for the Isomerization of Alpha-Pinene Oxide // *Catal. Sci.Technol.* – 2012. – Vol. 2. – P. 324-330.
311. Horcajada, P., Surble, S., Serre, C., Hong, D.Y., Seo, Y.K., Chang, J.S., Greneche, J.M., Margiolaki, I., Férey, G. Synthesis and Catalytic Properties of MIL-100(Fe), an Iron(III) Carboxylate with Large Pores // *Chem. Comm.* – 2007. – Vol. – P. 2820-2822.
312. Kholdeeva, O.A., Skobelev, I.Y., Ivanchikova, I.D., Kovalenko, K.A., Fedin, V.P., Sorokin, A.B. Hydrocarbon Oxidation over Fe- and Cr-Containing Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101 – a Comparative Study // *Catal. Today.* – 2014. – Vol. 238. – P. 54-61.

313. Gomez-Pozuelo, G., Cabello, C.P., Opanasenko, M., Horacek, M., Cejka, J. Superior Activity of Isomorphously Substituted MOFs with MIL-100(M=Al, Cr, Fe, In, Sc, V) Structure in the Prins Reaction: Impact of Metal Type // *ChemPlusChem*. – 2017. – Vol. 82. – P. 152-159.
314. Kim, M.J., Park, S.M., Song, S.J., Won, J., Lee, J.Y., Yoon, M., Kim, K., Seo, G. Adsorption of Pyridine onto the Metal Organic Framework MIL-101 // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – Vol. 361. – P. 612-617.
315. Volkringer, C., Leclerc, H., Lavalley, J.C., Loiseau, T., Ferey, G., Daturi, M., Vimont, A. Infrared Spectroscopy Investigation of the Acid Sites in the Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100(Al) // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – Vol. 116. – P. 5710-5719.
316. Vimont, A., Goupil, J.M., Lavalley, J.C., Daturi, M., Surble, S., Serre, C., Millange, F., Ferey, G., Audebrand, N. Investigation of Acid Sites in a Zeotypic Giant Pores Chromium(III) Carboxylate // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 3218-3227.
317. Hu, Z., Zhao, D. Metal–Organic Frameworks with Lewis Acidity: Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications // *Crystengcomm*. – 2017. – Vol. 19. – P. 4066-4081.
318. Lee, Y.-R., Chung, Y.-M., Ahn, W.-S. A New Site-Isolated Acid–Base Bifunctional Metal–Organic Framework for One-Pot Tandem Reaction // *RSC Adv*. – 2014. – Vol. 4. – P. 23064-23067.
319. Wang, P., Sun, H., Quan, X., Chen, S. Enhanced Catalytic Activity over MIL-100(Fe) Loaded Ceria Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ at Low Temperature // *J. Hazard. Mater.* – 2016. – Vol. 301. – P. 512-521.
320. Chaemchuen, S., Luo, Z., Zhou, K., Mousavi, B., Phatanasri, S., Jaroniec, M., Verpoort, F. Defect Formation in Metal–Organic Frameworks Initiated by the Crystal Growth-Rate and Effect on Catalytic Performance // *J. Catal.* – 2017. – Vol. 354. – P. 84-91.
321. Drenchev, N., Ivanova, E., Mihaylov, M., Hadjiivanov, K. CO as an IR Probe Molecule for Characterization of Copper Ions in a Basolite C300 MOF Sample // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12. – P. 6423-6427.
322. Qiu, W., Wang, Y., Li, C., Zhan, Z., Zi, X., Zhang, G., Wang, R., He, H. Effect of Activation Temperature on Catalytic Performance of CuBTC for CO Oxidation // *Chin. J. Catal.* – 2012. – Vol. 33. – P. 986-992.
323. Kobayashi, T., Perras, F.A., Goh, T.W., Metz, T.L., Huang, W., Pruski, M. DNP-Enhanced Ultrawideline Solid-State NMR Spectroscopy: Studies of Platinum in Metal–Organic Frameworks // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2016. – Vol. 7. – P. 2322-2327.
324. Guo, Z., Kobayashi, T., Wang, L.-L., Goh, T.W., Xiao, C., Caporini, M.A., Rosay, M., Johnson, D.D., Pruski, M., Huang, W. Selective Host–Guest Interaction between Metal Ions and Metal–Organic Frameworks Using Dynamic Nuclear Polarization Enhanced Solid-State NMR Spectroscopy // *Chem. - Eur. J.* – 2014. – Vol. 20. – P. 16308-16313.

325. Haouas, M., Volkringer, C., Loiseau, T., Ferey, G., Tauelle, F. Monitoring the Activation Process of the Giant Pore MIL-100(Al) by Solid State NMR // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115. – P. 17934-17944.
326. Kolokolov, D.I., Kazantsev, M.S., Luzgin, M.V., Jobic, H., Stepanov, A.G. Characterization and Dynamics of the Different Protonic Species in Hydrated 12-Tungstophosphoric Acid Studied by ^2H NMR // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – P. 30023–30033.
327. Minceva, M., Rodrigues, A.E. Understanding and Revamping of Industrial Scale SMB Units for p-Xylene Separation // *AIChE J.* – 2007. – Vol. 53. – P. 138-149.
328. Broughton, D.B., Neuzil, R.W., Pharis, J.M., Brearley, C.S. The Parex Process for the Recovery of Paraxylene // *Chem. Eng. Prog.* – 1970. – Vol. 66. – P. 70–75.
329. Hulme, R., Rosensweig, R.E., Ruthven, D.M. Binary and Ternary Equilibria for C_8 Aromatics on K-Y Faujasite // *Ind. Eng. Chem. Res.* . – 1991. – Vol. 30. – P. 752–760.
330. Daramola, M.O., Burger, A.J., Pera-Titus, M., Giroir-Fendler, A., Miachon, S., Dalmon, J.A., Lorenzen, L. Separation and Isomerization of Xylenes Using Zeolite Membranes: a Short Overview // *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* . – 2010. – Vol. 5. – P. 815–837.
331. Kurup, A.S., Hidajat, K., Ray, A.K. Optimal Operation of an Industrial-Scale Parex Process for the Recovery of p-Xylene from a Mixture of C_8 Aromatics // *Ind. Eng. Chem. Res.* . – 2005. – Vol. 44. – P. 5703–5714.
332. Minceva, M., Rodrigues, A.E. Adsorption of Xylenes on Faujasite-Type Zeolite: Equilibrium and Kinetics in Batch Adsorber // *Chem. Eng. Res.* – 2004. – Vol. 82. – P. 667–681.
333. Cottier, V., Bellat, J.-P., Simonot-Grange, M.-H., Methivier, A. Adsorption of p-Xylene and m-Xylene Gas Mixtures on BaY and NaY Zeolites. Coadsorption Equilibria and Selectivities // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – Vol. 101. – P. 4798–4802.
334. Wu, X.C., Wei, W., Jiang, J.W., Caro, J., Huang, A.S. High-Flux High-Selectivity Metal-Organic Framework MIL-160 Membrane for Xylene Isomer Separation by Pervaporation // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2018. – Vol. 57. – P. 15354-15358.
335. Moreira, M.A., Santos, J.C., Ferreira, A.F.P., Loureiro, J.M., Ragon, F., Horcajada, P., Shim, K.E., Hwang, Y.K., Lee, U.H., Chang, J.S., Serre, C., Rodrigues, A.E. Reverse Shape Selectivity in the Liquid-Phase Adsorption of Xylene Isomers in Zirconium Terephthalate MOF UiO-66 // *Langmuir.* – 2012. – Vol. 28. – P. 5715-5723.
336. Alaerts, L., Maes, M., Giebler, L., Jacobs, P.A., Martens, J.A., Denayer, J.F.M., Kirschhock, C.E.A., De Vos, D.E. Selective Adsorption and Separation of ortho-Substituted Alkylaromatics with the Microporous Aluminum Terephthalate MIL-53 // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 14170-14178.

337. Duan, L.H., Dong, X.Y., Wu, Y.Y., Li, H.L., Wang, L., Song, L.J. Adsorption and Diffusion Properties of Xylene Isomers and Ethylbenzene in Metal-Organic Framework MIL-53(Al) // *J. Porous Mat.* – 2013. – Vol. 20. – P. 431-440.
338. Kirstein, O., Prager, M. Methyl Rotational Excitations and Lattice Dynamics of o-, m- and p-Xylene Using Transferable Pair Potentials // *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* – 2002. – Vol. 74. – P. S1326-S1328.
339. Witherspoon, V.J., Yu, L.M., Jawahery, S., Braun, E., Moosavi, S.M., Schnell, S.K., Smit, B., Reimer, J.A. Translational and Rotational Motion of C₈ Aromatics Adsorbed in Isotropic Porous Media (MOF-5): NMR Studies and MD Simulations // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121. – P. 15456-15462.
340. Ghysels, A., Vandichel, M., Verstraelen, T., van der Veen, M.A., De Vos, D.E., Waroquier, M., Van Speybroeck, V. Host-Guest and Guest-Guest Interactions Between Xylene Isomers Confined in the MIL-47(V) Pore System // *Theor. Chem. Acc.* – 2012. – Vol. 131. – P. 1234.
341. Sinnokrot, M.O., Valeev, E.F., Sherrill, C.D. Estimates of the Ab Initio Limit for π - π Interactions: The Benzene Dimer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – P. 10887-10893.