

На правах рукописи



КОЛОКОЛОВ Даниил Игоревич

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

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Новосибирск - 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Официальные оппоненты:

Федин Матвей Владимирович, доктор физико-математических наук, директор Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

Толстой Пётр Михайлович, доктор химических наук, заведующий кафедрой физической органической химии Санкт-Петербургского государственного университета

Кустов Леонид Модестович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Ведущая организация - Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Защита диссертации состоится 30 октября 2024 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан " 7 " июля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

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 миграция 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. 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 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 подвижность зачастую происходит в условиях сильной ограниченности доступного пространства. Это оказывает существенное влияние на механизм молекулярной подвижности и в определенном смысле её определяет. 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.

Под движением в условиях ограниченности доступного пространства обычно подразумевается в первую очередь динамика в конденсированном состоянии (т.е. характерное расстояние до столкновения с соседом, который имеет размер самого объекта движение), в условиях, когда окружение объекта, за счет своей геометрии и/или направленного характера взаимодействия, создает определенное пространственное ограничение для движения. На молекулярном уровне, движение в условиях ограниченности доступного пространства, не только распространено, но и как правило определяет функциональные свойства исследуемых сред и материалов.

Одной из наиболее интересных и практически важных систем, где явление ограниченной динамики играет определяющую роль, являются микропористые материалы. Действительно, для микропористых сред размер пор $\bar{d} \leq 2$ нм., а значит всегда близок к размеру 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). Так 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 основой современных высокоэффективных кислотных катализаторов для процесса крекинга нефтепродуктов и других промышленно важных реакций. В то же 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 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 в микропористых материалах является важной и актуальной задачей с фундаментальной и практической точек зрения.

Задача установления молекулярной подвижности в микропористых материалах является сложной, поскольку в условиях, когда размер пор сопоставим с размером самой адсорбированной 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 определить 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.

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 селективным и относительно доступным методом. Важным следствием уникальной широты доступных к исследованию характерных времен молекулярных движений,

является то, что метод ^2H ЯМР является комплементарным к ряду других методов изучения молекулярной подвижности: в частности квазиупругому рассеянию нейтронов и различных методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C и ^1H . Таким образом, актуальность данной работы обусловлена также широкими возможностями спектроскопии ^2H ЯМР для исследования молекулярной динамики в микропористых средах: сорбентах и катализаторах.

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 Ямамура 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.

5. 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 (Бренстедовских 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 формирования 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. Монпелье, 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.

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.

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 Монтпелье, Франция). Сравнительный анализ экспериментальных данных и результатов расчетов выполнялся совместно с соавторами.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация соответствует п. 1 “Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик”, п. 3 “Определение термодинамических характеристик

процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях” и п. 8 “Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц” паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Объем и структура диссертации.

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.

Благодарности.

Автор выражает искреннюю благодарность главному научному сотруднику отдела физико-химических методов ИК СО РАН д.х.н. Степанову Александру Григорьевичу за плодотворную совместную работу, обсуждение и поддержку, а также всем соавторам работ по теме диссертации за творческое и дружелюбное сотрудничество.

Представленные в работе результаты были получены при финансовой поддержке фондов РФФИ (12-03-00316, 13-03-00327, 19-33-90026, 18-29-04009, 14-03-91333, 14-03-00040), РНФ (17-73-10135), программы Министерства Образования Российской Федерации “ФЦП Кадры”, а также научно-исследовательской программы ИК СО РАН (ББФ 0303-2016-0003, V.44.2.11, АААА-А17-117041710084-2).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы основные цели и задачи исследования, кратко обозначена научная новизна, также научная и практическая значимости работы.

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

В первой главе приводятся литературный обзор и методологические особенности проведения ^2H ЯМР экспериментов. Обсуждаются требования к

подготовке образцов для проведения измерений и изотопному составу – степени обогащения дейтерием исследуемых молекул. Обсуждаются способы регистрации спектров и методы определения 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. Так, показано, что в случае пластических кристаллов или молекул, адсорбированных в микропористые среды, когда изотропное движение полностью подавлено, спектр остается анизотропным и характеризуется некоторой эффективной квадрупольной константой Q_{eff} , при этом стандартный сценарий определения характерных времен молекулярных движений из совместного анализа T_1 и T_2 релаксации требует изменения (рисунок 1). В то время как шкала времени T_1 релаксации остается неизменной, при вычислении T_2 релаксации в случае наличия анизотропной компоненты нужно учитывать флуктуации квадрупольных уровней, что приводит к тому, что движения с временами $\tau_c \sim Q_{eff}^{-1}$ начинают отражаться на кривой T_2 релаксации в виде характерных локальных минимумов (рисунок 1б). Это существенно, увеличивает доступный для анализа диапазон характерных времен. Фактически, это открывает новую возможность для исследования медленных анизотропных режимов движения в твердых или замкнутых системах, которые сосуществуют наряду с быстрыми режимами. Основные особенности численного анализа данных ^2H ЯМР обсуждаются на примере твердых фаз дейтеробензола и дейтеро-трет-бутилового спирта.

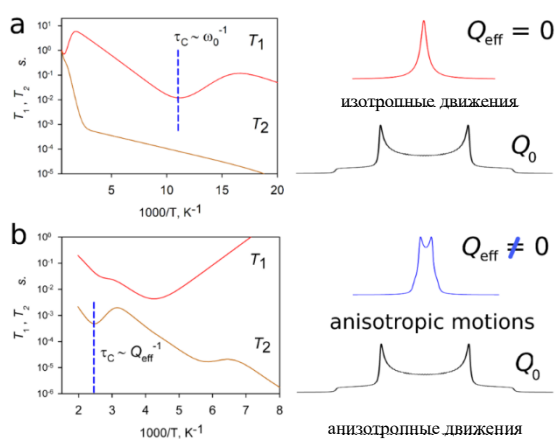


Рисунок 1 – Два общих случая температурного изменения времени спиновой релаксации: (а) присутствует изотропные движения; (б) присутствуют только анизотропные движения.

Глава 2. Гостевая подвижность в микропористых цеолитах

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.

Изучена возможность использования температурной зависимости времен спиновой релаксации 2H ЯМР для установления динамики линейных углеводородов в порах цеолита 5A: внутри пор цеолита молекулы в каждый момент времени существуют в двух формах: свернутые (или заблокированные) и диффундирующие молекулы. Доля одновременно вовлеченных в диффузию молекул зависит от соотношения геометрии самой молекулы и размера пор цеолита 5A. Трансляционная диффузия свободных молекул происходит на 1-2 порядка быстрее, чем вращательная. Внутримолекулярная динамика имеет характерные времена 10^{-9} - 10^{-11} с. Обнаружено, что количество диффундирующих молекул коррелирует со скоростью диффузии измеренной в работе. 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 5A.

Таким образом показано, что геометрия пор цеолита 5A оказывает влияние на трансляционную диффузию гостевых молекул меняя их

вращательную динамику: 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 -C8-. Такая сегментация цепи алкана приводит к резкому ограничению вращательных степеней свободы, как внутримолекулярных, так и общих. Именно степень ограничения вращательных мод, оказывает существенное влияние на трансляционную подвижность адсорбированных молекул.

Установлена подвижность н-бутана в кислотной форме цеолита MFI, H-ZSM-5: в температурном диапазоне 123 - 423 К. 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 $E_{ci} \sim 11-12$ кДж моль⁻¹. При этом равновесная населенность транс/гаус конформеров высокочувствительна к эффекту ограниченного объема пор, и различается для позиций в каналах и на пересечения, при этом 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 $\tau_D \sim 3.7 \times 10^{-10}$ с (при $T = 300$ К) и $E_D \sim 5$ кДж моль⁻¹ и второго, вращательного движения которое, возможно соответствует одноосному вращению молекулы вдоль оси канала.

Изучена подвижность трет-бутилового спирта в цеолите MFI в нейтральной (силикалит-1) и кислотной формах (H-ZSM-5). 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. В силикалите и H-ZSM-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 C_3 и C'_3 (связи CD_3-C и $(CD_3)_3C-O$). Внутренние вращения метильных групп ТБС вокруг связей С-О менее ограничены по сравнению со случаем твердого вещества ТБС.

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 $(CD_3)_3C-O$ (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 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.

Установлена подвижность π -комплекса этилена адсорбированного на модифицированном катионами серебра цеолите Ag/H-ZSM-5. Обнаружено, что молекулы этилена остаются связанными с катионами Ag^+ при температуре до 556 К. Адсорбируясь на катионе Ag^+ , этилен испытывает два внутренних вращения вокруг своих осей симметрии: вдоль оси C_2 , совмещенной со связью $C=C$, и вокруг второй оси C'_2 , ортогональной плоскости молекул (рисунок 2).

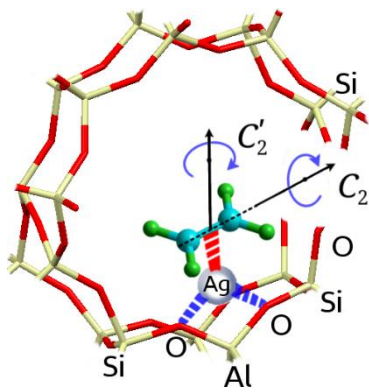


Рисунок 2 – Типы внутримолекулярных вращений этилена в π -комплексе с катионом Ag^+ , расположенном в каркасе цеолита $\text{Ag}/\text{H-ZSM-5}$.

Первое вращение выполняется со скоростью (k_1) 10-40 кГц и 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. 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 $T \leq 392$ К и $T > 392$ К. При температуре ниже 392 К механизм вращения аналогичен механизму без совместного использования метана. Однако барьер для вращения вокруг оси C'_2 увеличивается ($E_2^{\text{II}}=7,4$ 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 $E = 25$ кДж моль⁻¹ объясняется участием этилена в изотропных (вращательных или миграционных) движениях в присутствии метана. При $T \geq 491$ К анализ формы линии показывает обмен Н/Д между C_2D_4 и CH_4 (рисунок 3).

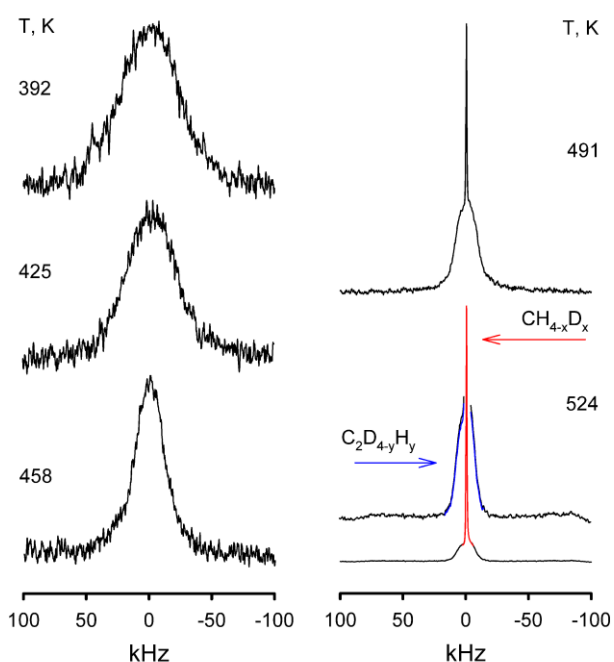


Рисунок 3 – Эволюция формы линии ^2H ЯМР спектра от температуры для C_2D_4 на Ag/H-ZSM-5 в присутствии метана. При 524 К красная линия отмечает узкую спектральную составляющую, в то время как синяя линия показывает более широкую спектральную составляющую. Здесь $\text{CH}_{4-x}\text{D}_x$ ($x = 1, 2, 3, 4$) обозначает 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 дейтеро-этилен с остаточным количеством дейтерия в молекуле после реакции H/D с CH_4 .

Глава 3. Структурная подвижность в микропористых металл-органических каркасах

Глава 3 диссертации представляет собой детальное экспериментальное исследование методами ^2H ЯМР спектроскопии структурной подвижности в пористых МОК и установления взаимосвязей между динамикой и строением каркаса, его фазового состояния, а также наличия гостевых молекул. Приводится краткий обзор МОК как нового класса микропористых сред с развитой структурной гибкостью каркаса (рисунок 4).

Приводятся возможные механизмы влияния гибкости и как частного случая, структурной подвижности каркаса на молекулярную подвижность гостевых молекул (рисунок 5). Изучен характер структурной подвижности в каркасе ZIF-8 (Zn) на основе метилимидазолиевого линкера, с топологией пор полость-окно-полость.

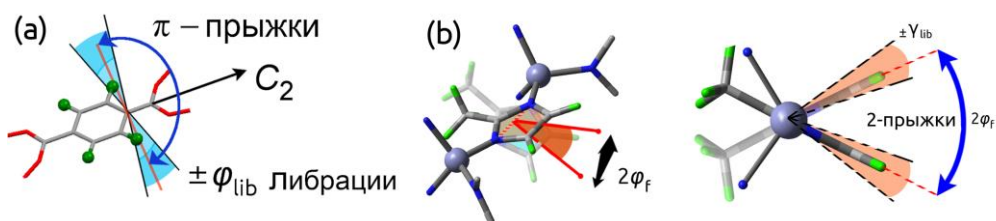


Рисунок 4 – Для МОКП на основе карбоксилатных линкеров (а) подвижный фрагмент линкера способен совершать ограниченные по амплитуде либрации, а также полностью проворачиваться относительно оси вращения. Для МОКП с жесткой структурой каркаса на основе метил-имидазолатного линкера (б) свободное аксиальное вращение линкера не возможно, однако допустимы либрации различной амплитуды.

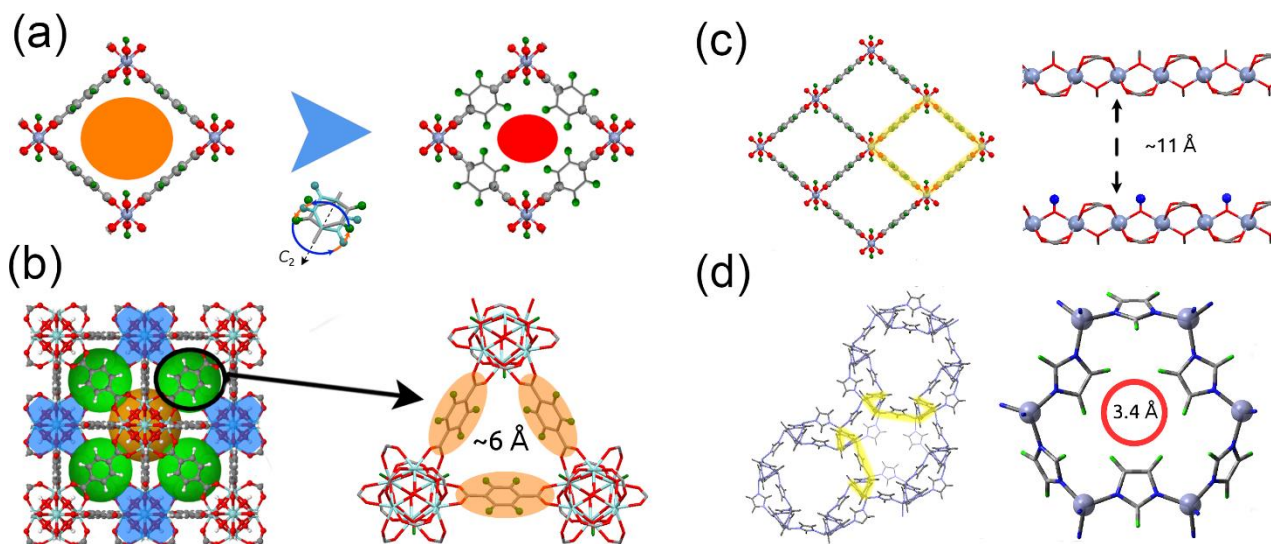


Рисунок 5 – Подвижность фрагментов линкеров каркаса может приводить: (а) к изменению эффективного объема пор каркаса; (б) к изменению апертуры окон, соединяющих полости между собой. (с) MIL-53 – характерный пример каркаса канального типа. (d) ZIF-8 – пример каркаса с топологией пор полость-окно-полость.

В ZIF-8 линкеры вовлечены в две основные динамических моды - сверхбыстрые низкоамплитудные либрации и медленные высокоамплитудные повороты линкера. Геометрические соображения позволяют дать оценку, насколько эти движения могут увеличить эффективную апертуру окон полости ZIF-8. Поскольку линкеры могут занимать два положения относительно плоскости окна, есть два основных варианта: соседние линкеры

наклонены симметрично, либо занимают противоположные положения. Максимальный эффективный размер окна d_c реализуется для противоположных положений, что позволяет эффективно увеличить апертуру окна примерно на 17%. Это соответствует эффективному увеличению апертуры с обычно предполагаемых 3,4 Å до ~ 4 Å. Последнего достаточно для метана и это объясняет относительно небольшой барьер для его диффузии в ZIF-8.

Угловая амплитуда дополнительных либрационных колебаний γ_{lib} непрерывно увеличивается с повышением температуры, достигая при ~ 550 К значения $\gamma_{lib} = \pm 17^\circ$, сравнимого с амплитудой, основных прыжков по двум положениям (флипов) активных даже при самых низких температурах. Непосредственно это означает, что при термической активации эффективная апертура из-за движения линкеров увеличивается на 37%, т.е. до ~ 4,7 Å. Можно предположить, что присутствие гостей вблизи окон индуцирует эти повороты, объясняя довольно большие, но не запрещающие E_a (40-60 кДж моль⁻¹) для трансляционной диффузии молекул с кинетическим диаметром более 5 Å. Анализ спиновой релаксации показывает (рисунок 6), что в кристаллах ZIF-8 группы CD (а вместе с ними и весь линкер) реализуют три вида движений: сначала (i) быстрая ограниченная либрация; а затем (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. Движение (i) соответствует быстрому обмену между двумя равновесными ориентациями линкера в обычном состоянии ZIF-8. Скорость этого движения обеспечивается в первую очередь сверхнизким 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 барьером $E_A = 60 \pm 5$ кДж/моль, предэкспоненциальным коэффициентом $\tau_0 \sim 10^{-12}$ с. Геометрически это движение соответствует повороту линкера относительно плоскости окна ZIF-8 на угол $\varphi_{ii} = (80 \pm 10)^\circ$, 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 движение и является лимитирующей стадией для любой межполостной диффузии в данном каркасе.

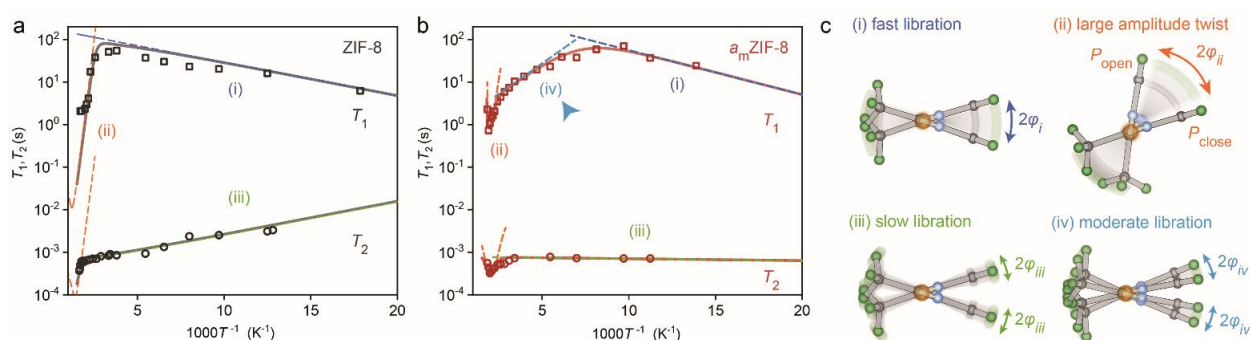


Рисунок 6 – ²H ЯМР-кривые релаксации T_1 (■) и T_2 (●) в зависимости от температуры для CD-групп 2-MIm-линкера в (a) кристаллическом ZIF-8 и (b) аморфизированном amZIF-8. Результаты численного моделирования представлены сплошными линиями. Пунктирные линии подчеркивают отдельные режимы движения. (c) Схематическая иллюстрация четырех основных движений линкеров в ZIF-8 и amZIF-8.

Показано, что в случае уплотнения упаковки аморфизацией каркаса, динамика линкера изменяется. Так, φ_i , $E_{a,i}$ и τ_i быстрых малоамплитудных прыжком между двумя равновесными ориентациями линкера (i) для a_m ZIF-8 характеризуются как $\pm 17^\circ$, 2.0 кДж моль⁻¹, и 2.3×10^{-14} с соответственно, что практически идентично кристаллической фазе. Высокоамплитудные движения (ii) претерпевают существенные изменения при аморфизации. Характерные времена в a_m ZIF-8 уменьшаются ($\tau_{ii}(a_m\text{ZIF-8}) \sim 5.3 \times 10^{-8}$ с $<$ $\tau_{ii}(\text{ZIF-8}) \sim 4.2 \times 10^{-6}$ с, при 500 К), но углы вращения существенно меньше ($\varphi_{ii}(a_m\text{ZIF-8}) \sim 48^\circ <$ $\varphi_{ii}(\text{ZIF-8}) \sim 80^\circ$). 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 ($\tau_{iii} = 1.9 \times 10^{-7} \text{ s}$), что характерно для стёкол.

Установлено, что для гостевых молекул бензола окно полости является адсорбционным центром и наличие гостевых молекул напрямую влияет на структурную динамику: при адсорбции гостей линкеры в ZIF-8 находятся в двух разных состояниях, I и II. Для состояния I молекулы-гости могут быть расположены в полости за пределами области окна. Для состояния II молекулы-гости расположены вблизи области окна. Такая картина отражает взаимодействие гостя и матрицы хозяина в топологии каркаса ZIF-8 с сверхузкими окнами между полостями, аналогично с описанным выше случаем для цеолита 5A со схожей топологией пор. Важным следствием такого состояния является то, что соответствующие кинетические параметры (E и k_0) не должны сильно зависеть от концентрации гостей, поскольку только одна молекула за раз может занять определенное окно (по крайней мере, когда рассматривается бензол), т.е. кинетические параметры в состоянии II будут зависеть главным образом от характера конкретного гостя, занимающего окно. 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 $k_{\text{CD}} = k_{\text{CD}}^{\text{I}} + k_{\text{CD}}^{\text{II}}$, соответствующей механизмам I и II. Показано, что движение линкеров с бензолом, расположенным вблизи окон, характеризуется значительно более высоким барьером $E_{\text{CD}}^{\text{II}} = 9 \text{ кДж моль}^{-1}$. При этом, предэкспоненциальный коэффициент этого движения зависит от загрузки бензола и составляет $k_{\text{CD0}}^{\text{II}} = 5.8 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ при (промежуточной) загрузке в 2 молекулы бензола на полость и $k_{\text{CD0}}^{\text{II}} = 7.8 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ для случая насыщения (6 молекул на полость). Процесс I, связанный с движениями линкеров в свободных окнах, 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, k_0 снижается в 10 раз при промежуточной нагрузке и еще в 6 раз больше, когда материал насыщен бензолом. Это доказывает, что линкеры в ZIF-8 тесно взаимодействуют с гостями и играют важную роль в механизме молекулярного транспорта, а их динамика может использоваться в качестве зонда концентрации гостей.

Установлено влияние типа металлического центра на структурную динамику карбоксилатного линкера в каркасе $Me^{+2}[dabco][BDC]$ ($Me = Zn, Ni, Cu, Co$) с трехмерной канальной системой пор. Подвижные фрагменты испытывают только один вид движений – вращение относительно оси симметрии C_2 плоскости фенильного кольца путем прыжков по двум положениям на 180-градусов и требует учета дипольного взаимодействия с парамагнитными металлическими центрами (рисунок 7). Исследование влияния различных факторов на подвижность фенильного кольца выявило, что электронная структура катиона металла оказывает слабое влияние на параметры движения: скорости движения и энергии активации одинаковы (в пределах 10% изменения среднего барьера) для материалов с различными катионными центрами (таблица 1).

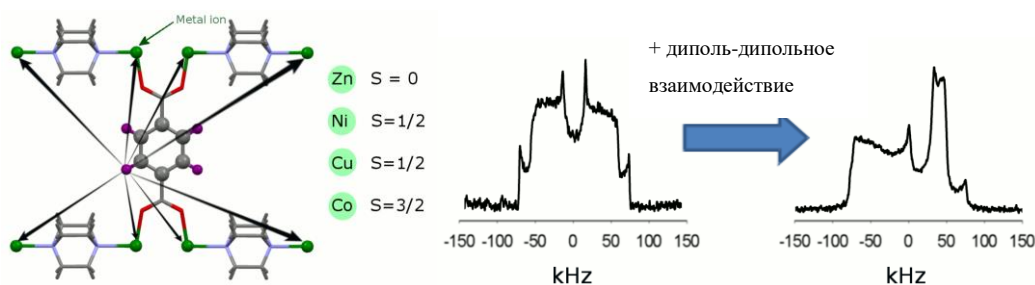


Рисунок 7 – Схема основных осей дипольного взаимодействия (показанные черными стрелками) между ядром ²H (фиолетовым) и металлическими центрами (зеленым). Влияние диполь-дипольного взаимодействия на форму линии ²H ЯМР-спектра ZnMOF на основе кобальта.

Таблица 1 – Энергии активации (E_a) и предэкспоненциальные множители (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	$3 \cdot 10^{11}$

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 фенильного кольца терефталатного линкера с 32-36 кДж моль⁻¹ до 47-55 кДж моль⁻¹.

Установлено влияние типа металлического центра и концентрации гостевых молекул на структурную подвижность каркаса канального типа (структура пор состоит из одномерных каналов) на примере каркасов семейства MIL-47 (V^{4+}) и MIL-53 ($Me = Cr^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}$). MIL-47 характеризуется жестким каркасом состоящим из одномерных цепей $V^{4+}O_6$ октаэдров, связанных между собой BDC линкерами, представляющими собой производные терефталевой кислоты и образующими одномерные ромбовидные каналы с характерным размером ~ 10 Å. 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 в МОКП с трехмерной структурой пор как MOF-5 или UiO-66. Показано, что 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 к гибкому 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 (рисунок 8). Скорость ниже, а вращательный барьер выше для состояния NP по сравнению с теми же параметрами в состоянии LP. При загрузке 3,5 моль/эл.яч. п-/о-ксилола MIL-53 (Al) скорость вращения медленнее, а барьер выше, чем эти параметры в материале, не содержащем гостей.

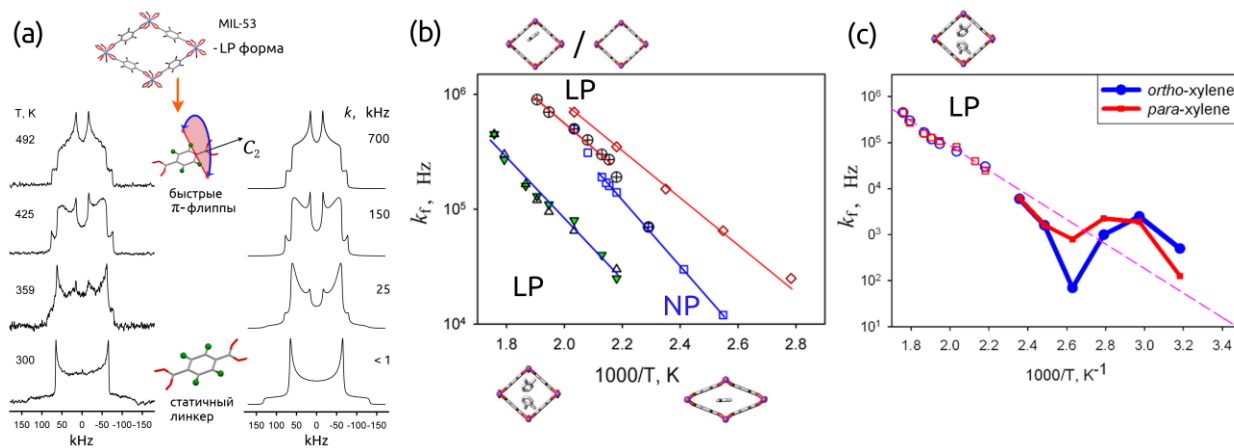


Рисунок 8 – (а) Подвижность ФФ ВДС линкеров в МОКП MIL-53 (Al) наглядно отражается в изменении формы линии ^2H ЯМР спектра. (b) Температурная зависимость константы скорости вращения линкеров в MIL-53 k_f для пустого каркаса в полностью раскрытой LP форме (\diamond), для частично заполненного ксилолами 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 ВДС линкера при $T < 393$ К ведет себя не монотонно и демонстрирует более сильное взаимодействия ортоксилола с линкерами.

При загрузке 1,5 моль/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 гост. Для NP-состояния с загрузкой 1,5 моль/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 бензольных колец в MIL-53 путем загрузки молекул-гостей и контролировать гибкость каркаса этого МОК путем анализа динамики фрагментов каркаса.

Установлена структурная подвижность карбоксилатного линкера в каркасе UiO-66 (Zr) с трехмерной системой пор типа полость-окно-полость. Движения линкеров представлены прыжковым обменом по двум положениям относительно оси симметрии линкера на 180° градусов, π -флипами k_{uiO} ($E = 30$ кДж моль $^{-1}$, $k_{\text{uiO}} = 1.6 \times 10^{12}$ Гц), а также ограниченными либрационными колебаниями (рисунок 9). Несмотря на то, что размер окна больше, чем в случае ZIF-8, структурная подвижность может также оказывать существенное влияние на гостевые молекулы, так как область рядом с линкерами образующими межполостные окна, является одним из адсорбционных центров. Так, в присутствии бензола E_a для более медленных π -флипов зависит от загрузки бензола почти линейным образом, что замедляет само движение. Быстрые колебания в положении равновесия имеют характерное время $\sim 10^{10}$ Гц и не имеют заметной зависимости от гостевой нагрузки.

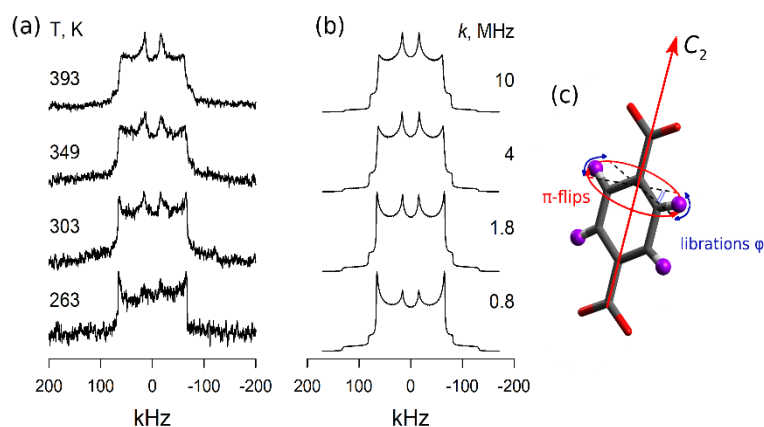


Рисунок 9 – Экспериментальные (a) и смоделированные (b) спектры ^2H ЯМР дейтерированного UiO-66 без гостевых молекул в гидроксильной форме при 263-393 К ($\sigma = 5$). (c) Схематическое изображение модели движения линкера.

Показано влияние на структурную подвижность координации (воды) к неорганическому центру (оксокластер циркония). 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 дегидроксильной фазы, необходимо проводить активацию материала при 250°C . Общая геометрия пор каркаса при этом не меняется. Процесс дегидратации полностью обратим насыщением каркаса водой. Наличие или отсутствие OH групп в каркасе существенным образом меняет его свойства, как сорбента и катализатора, поскольку меняет электронную структуру и тип адсорбционных центров. Показано, что состояние Zr кластера также существенно меняет кинетические параметры вращения BDC линкера $k_{\text{uio}}^{\text{hydro}}$ ($E = 13.5$ кДж моль $^{-1}$, $k_{\text{uio}}^{\text{hydro}_0} = 4.8 \times 10^8$ Гц). Активационный барьер для осевых прыжков уменьшается в 2 раза, но и предэкспоненциальный множитель также существенно падает (\sim в 10^4 раз). Вследствие этого, скорость вращения BDC линкера при $T > 250$ К больше в дегидроксильном материале. Это приводит к уменьшению эффективного размера окон между полостями, что напрямую влияет на трансляционную диффузию гостевых молекул. Результат указывает на

возможность влияния на структурную подвижность каркаса путем изменения электронного строения неорганического центра МОКП. Вследствие этого, на подвижность влияют дефекты в структуре МОКП. Так, в случае отсутствия каждого 12-ого линкера у каждого Zr центра в UiO-66, происходит вариация конфигурации электронного строения связей линкера с неорганическим центром. Это приводит к распределению по скоростям во вращательном потенциале фенильных фрагментов линкера. Для такого варианта UiO-66 k вращения линкера имеет Log-нормальное распределением с шириной $\sigma = 5$.

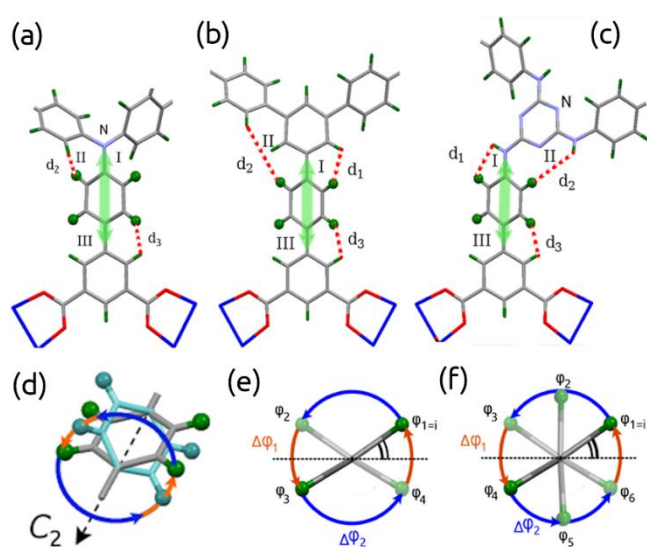


Рисунок 10 – Структура гексакарбоксилатных линкеров для МОКП MFM-112 (a), MFM-115 (b) и MFM-160 (c). Для данных МОКП подвижным фрагментом выступает $-C_6H_4-$ фрагмент карбоксилатного лиганда (d). Механизм вращения обмена по 4-м (e) и 6-и (f) положениям.

Изучена возможность контроля над структурной подвижностью путем внесения направленных модификаций электронной структуры линкера, а также неорганического центра, для каркасов серии MFM (Cu) и MIL-101 (Cr). Первый 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 $(1,3,5\text{-триазин-}2,4,6\text{-}(NH)_3)$) (Рисунок 10), к которой присоединены карбоксилатные лиганды $(-C_6H_4-C_6H_3(COO)_2)$. В такой конфигурации фениленовые кольца $-C_6H_4-$ связаны с двух сторон одинарной связью (C-C или C-N) с углом близким к 180° и способны к вращению. В случае октокарбоксилатных линеров, линкеры состоят из тетракоординированной изменяемой центральной части ($(=C=C=)$ и $(2,3,5,6\text{-тетрафенилен})$). 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.

Как в случае гекса, так и октокарбоксилатных линкеров, контроль за вращением подвижного фениленового фрагмента осуществляется по двумя путями: за счет изменения дисперсионных взаимодействий 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. В случае слабого ограничивающего потенциала, вращение осуществляется путем прыжкового обмена по 6-ти положениям, для более сильного взаимодействия вращение описывается как прыжковый обмен по 4-м положениям. Характерно, что расположение равновесных ориентаций плоскости ароматического кольца подвижного фрагмента несимметрично, что определяется балансом сил между электронной и стерической компонентой потенциала. Для всех изученных материалов данные о геометрии ЯМР совпали с данными рентгеноструктурного анализа. В случае МОКП MFM-180/181 удалось напрямую показать механизм контроля за различными вкладками.

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). 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 обусловленными силами Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия.

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

Для МОКП MIL-101 (Cr^{3+}) показано, что адсорбция гостевых молекул способных к селективному связыванию с данными центрами способна сильно влиять на динамику ФФ линкеров, снижая E_a вращения. Поскольку катион Cr^{3+} характеризует электронным спином $S=3/2$, то форма линии дейтериевых спектров оказывается существенно возмущенной. 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. Так, форма линии показывает наличие двух режимов вращения фенилена, сопоставимых по популяциям, p_{fast} и p_{slow} , с быстро и медленно вращающимися фениленами (Рисунок 11). Подвижность в каждом случае (образцы без гостей и загруженные образцы) представлена 180-градусными прыжками по двум положениям (π -флипами), что обусловлено единственной стабильной ориентацией линкера. Существование двух режимов вращательного движения терефталатного линкера связано с особенностью соединения терефталата с Cr_3O -тримером, основным строительным блоком MIL-101. Основной строительной единицей 3D-каркаса MIL-101 является супертетраэдр (ST), образованный четырьмя Cr_3O тримерами. Каждый тример связан с другими шестью тримерами перемичками 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 (рисунок 11).

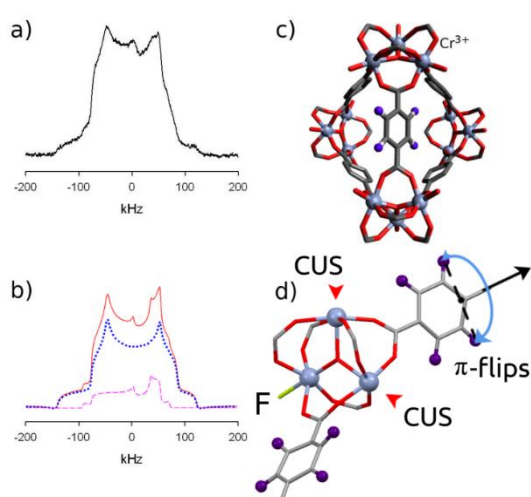


Рисунок 11 – Экспериментальный (а) и модельный (б) спектры ^2H ЯМР для MIL-101(Cr) без гостей при 315 К; (б) Спектр состоит из двух линий, соответствующих линкерам с различной подвижностью; (с) супертетраэдр (ST) является основной структурной единицей каркаса MIL-101, состоящего из четырех Cr_3O -

карбоксилатных тримеров, соединенных бидентатными линкерами с фениленовыми кольцами, демонстрирующими π -флипы; (д) линкеры неэквивалентно 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.

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. Анализ кинетических параметров показывает, что координация молекул к металлическим центрам (CUS), вызывает существенное изменение параметров вращения, несмотря на то, такие молекулы как вода, не должны создавать никаких дополнительных стерических ограничений для вращения фениленов из-за относительно небольшого размера. По действие координации воды, у медленной фракции значительно снижается барьер активации вращения ($E_{\text{slow}} = 43$ кДж моль $^{-1}$), а скорость переворота увеличивается. 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 E_a для вращения. В случае адсорбции трет-бутанола на MIL-101(Cr) адсорбция воздействуют как на медленный, так и на быстрый режимы, демонстрируя заметное уменьшение барьеров вращения в 2 и 3 раза, $E_{fast} = 13$ кДж моль⁻¹ и $E_{slow} = 23$ кДж моль⁻¹, соответственно. Для молекул гостей (ацетонитрил, пиридин), содержащих электродонорные атомы азота, координация с CUS также заметно влияет на барьер и скорость вращения, как и координация кислород донорных молекул. Аналогично трет-бутанолу, скорость увеличивается, а энергетический барьер уменьшается для обоих режимов вращения. При ко-адсорбции воды и других гостей показано, что поведение линкером сохраняется такое же, как и при адсорбции только воды.

Таким образом, на основании полученных данных можно сопоставить кинетические параметры вращения линкеров (скорость и барьер π -флипов фениленовых фрагментов линкеров) для различных типов гостевых молекул. 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.

Глава 4. Гостевая подвижность в микропористых металл-органических каркасах

Глава 4 диссертации представляет собой детальное экспериментальное исследование методами ²H ЯМР спектроскопии и сопряженными методами молекулярной подвижности и координации (т.е. механизмов адсорбции) различных гостевых молекул в пористых МОКП. Цель этого исследования установить взаимосвязь между гостевой динамикой и строением каркаса, с одной стороны и его фазовым состоянием и наличием активных центров на внутренней поверхности пор с другой стороны.

Для молекулы-зонда бензола, показано влияние топологии каркаса на молекулярную подвижность гостя и механизм межполостной диффузии. Установлен механизм молекулярной подвижности и определены

кинетические параметры движений. Так, 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 (рисунок 12).

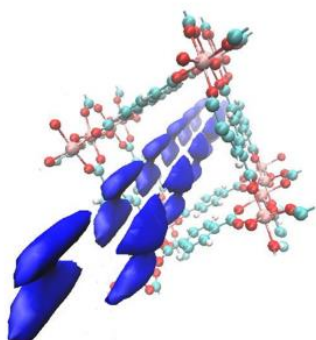


Рисунок 12 – Изоповерхность свободной энергии при 5 кДж/моль, показывающая области низкой энергии для бензола в MIL-47(V) вдоль двойной винтовой оси.

Для МОКП MIL-53 (Cr) с гибкой структурой 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

управляет взаимодействиями хозяин/гость и, таким образом, механизмом трансляционной диффузии.

Для МОКП UiO-66 с топологией пор (полость – окно- малая полость – окно – полость) показано, 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 методы квазиупругого рассеяния нейтронов (КУРН) и ^2H ЯМР и показать их взаимозаменяемость для подобных систем. Данные КУРН показали, что молекулы бензола существуют в двух состояниях с различными вращательными движениями в шкале времени пикосекунд, но только один тип бензола диффундирует между клетками в шкале времени наносекунд. Коэффициенты самодиффузии (D_s) удалось получить только при самых высоких температурах, применив к данным модель диффузии Фика 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. Используя две точки по температуре, можно получить оценку энергии активации диффузии: 30 кДж/моль. Тем не менее, этот результат показывает, что коэффициент диффузии бензола в UiO-66 намного меньше, чем в MIL-47 или MIL-53. Энергия активации также была ниже в MIL-47 и MIL-53, 8 и 17 кДж/моль соответственно. Данные ^2H ЯМР подтверждают результаты КУРН, согласно которым бензол в UiO-66 существует в двух динамически различных формах, которые могут обмениваться очень медленно при $T < 163 \text{ К}$. При температуре выше 193 К в спектре остается обнаруживаемой только подвижная форма, что указывает на то, что два состояния – это молекулы бензола находящиеся в различных полостях. Обмен между двумя состояниями, фактически описывает миграцию между клетками UiO-66 – октаэдрическими и тетраэдрическими (малые

полости). Данные спиновой релаксации двух состояний бензола показали (рисунок 13), что динамическое поведение обоих видов бензола очень сложное.

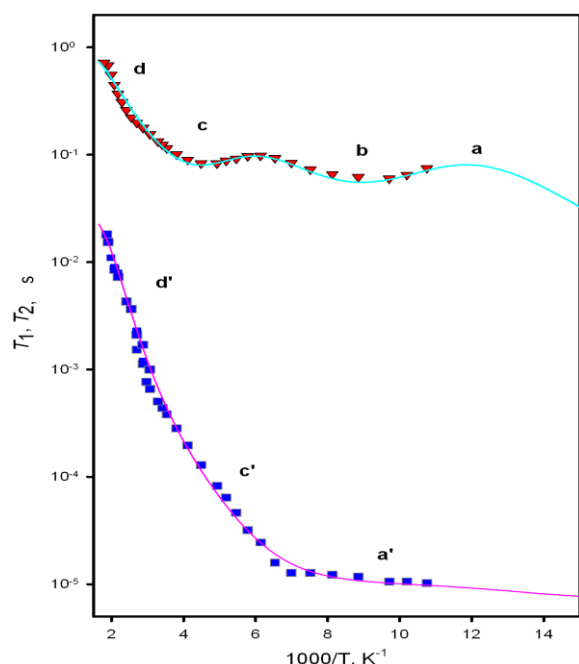


Рисунок 13 – Температурные зависимости релаксаций T_1 и T_2 ^2H ЯМР для изотропного сигнала C_6D_6 , заключенного в UiO-66 – экспериментальные результаты T_1 (\blacktriangledown), T_2 (\blacksquare) и смоделированные (сплошные линии).

В динамически ограниченном состоянии, бензол вовлечен в два вида движения: первый – это крутильные колебания плоскости бензольного кольца или связи C-D вокруг оси C_6 при угле плоской либрации $\varphi < 60^\circ$. Второе движение – это вращения вокруг той же оси C_6 , которая реализует одноосное вращение (вращение в плоскости кольца). При этом несмотря на наличие одного и того же барьера, крутильные колебания вращения в плоскости 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. В случае подвижных молекул бензола, эволюция кривых T_1 показывает наличие четырех режимов движения связанных с тем, что помимо внутримолекулярного вращения и межполостной диффузии, бензол испытывает анизотропные осевые вращения при прохождении малых полостей в последовательности (полость – малая полость – полость). Межполостная миграция проходит по сложному многостадийному механизму, в котором элементарным актом является межполостной прыжковый обмен между соседними полостями (полость – малая полость). E_a этого процесса по данным ^2H ЯМР равна 25 кДж/моль близка в данным КУРН.

Коэффициент диффузии по данным ^2H ЯМР D_{NMR} , основанный на уравнении Эйнштейна, составляет $3,1 \times 10^{-11} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, что также хорошо согласуется с данными КУРН. Этот результат свидетельствует об адекватности предложенной модели движения. На основании полученных данных можно также заключить, что явление диффузии в МОКП с топологией полостного типа являются достаточно сложной. Это обстоятельство необходимо принимать во внимание при рассмотрении применения таких материалов. Главной особенностью является то, что при наличии ограничивающего прохода, узкого окна или малой полости, гостевые молекулы в данной области будут иметь динамику ограниченного и направленного типа. Малые полости можно рассматривать как расширенную модель окна, где диффундирующие молекулы задерживаются достаточно долго, что напрямую влияет на их способность к межполостной диффузии и к взаимодействию со стенками полостей.

В отличие от UiO-66, в МОКП ZIF-8 присутствует только один размер пор. При этом, окна соединяющие поры крайне малы. Такие ограничения для межполостного транспорта приводят к тому, что любой переход из одной полости к другую будет приводить к большой 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. 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 14) могут одновременно хорошо описываться моделью движения, в которой 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 14). Последние движения соответствуют поступательной диффузии самодиффузии. Поступательное движение

скачками между клетками характеризуется $E_D = 38 \pm 2$ кДж моль⁻¹ и $k_{D0} = (4 \pm 1) \times 10^{-10}$ с, полученным из анализа T_1 и T_2 . Такие параметры поступательного движения указывают на то, что ²H ЯМР действительно отслеживает микроскопическую межполостную диффузию между клетками. 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. Это 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.

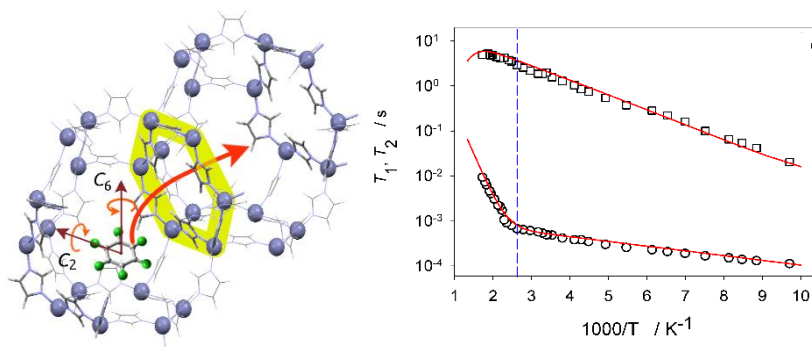


Рисунок 14 – Схематическое изображение динамики бензола в порах ZIF-8 и температурные зависимости времен релаксации T_1 (\square) и T_2 (\circ) для бензола-d₆, адсорбированного в ZIF-8.

Таким образом показано, что изменение каркаса, даже в рамках одной топологии способны изменить молекулярный механизм диффузии гостевой молекулы качественным образом. При этом в зависимости от 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.

Для каркаса ZIF-8 со структурой пор “полость-окно-полость” представлен механизм и выполнена оценка скорости межполостной диффузии в зависимости от кинетического диаметра (размера) гостевой молекулы. Удалось показать, что общий механизм гостевой динамики состоит из трех динамически различных состояний для молекул-гостей в порах ZIF-8: (i) высококомобильных 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: водород, метан, пропан, пропен, бутан, бутен, изобутан, бензол, толуол, пара и метаксиллол.

E_a 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 взаимодействия между размером и формой диффундирующей молекулы. Для молекул меньшего размера, от C₄-углеводородов вплоть до метана, механизм сохраняется, однако изотропное вращение в полости, по-видимому, полностью совпадает с внутриволостной диффузией, за счет частых 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 одномерно, с одной характерной скоростью диффузии, что ожидаемо, в связи с малым размером молекул и отсутствием сильных адсорбционных центров для водорода внутри ZIF-8. Установлена связь механизма межполостной диффузии с селективностью разделения практически важных линейных алканов и алкенов. В частности, механизм разделения пропана и пропена связан с разницей E_D для межполостной диффузии: 38 и 13.5 кДж/моль соответственно. Предложен механизм молекулярной подвижности и кинетические параметры, движений для молекулы-гостя различного типа.

На примере каркасов MIL-53 (Al) и MIL-100 (Al) показано влияние сильных адсорбционных центров на адсорбцию и молекулярную подвижность гостевых молекул. Так, наличие функциональных групп в гостевой молекуле, таких как OH группа спирта или неподелённая электронная пара на атоме азота в пиридине способны существенно повлиять на механизм молекулярной диффузии, также на структурные фазовые переходы в случае гибкого каркаса.

Так 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 этом роль -ОН групп также двойка: с одной стороны это сильные адсорбционные центры, которые локализуют гостевые молекулы, способные к образованию водородных связей (например трет-бутанол), с другой стороны их координация стабилизирует сжатую форму MIL-53. В сжатой форме подвижность как трет-бутанола, 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 не способен держать каркас в сжатой форме: каркас переходит в полностью раскрытую форму и уже свободно диффундирует вдоль канала по изотропному механизму. Трет-бутанол сохраняет сжатую

форму вплоть до 500 К и не меняет механизма движения. Это показывает, насколько сильно влияет наличие поверхностных -ОН групп на движение молекул потенциальной реакционной смеси.

Показано, 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. Связанные состояния представляют пиридин либо в НКЦ-центре, либо в Al-OH-сайте. В каждом из центров 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 (рисунок 15).

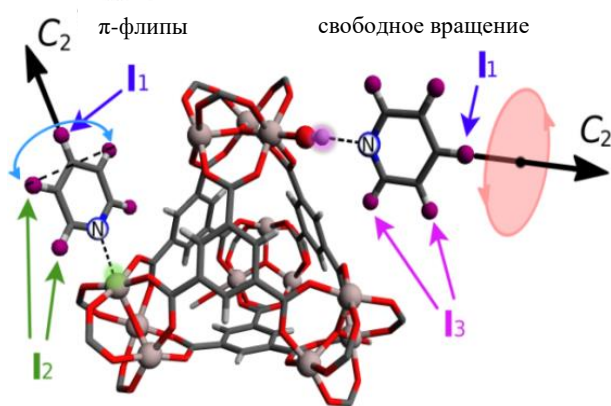


Рисунок 15 – Схематическое изображение подвижности пиридина- d_5 , координированного с различными центрами адсорбции на МОКП MIL-100 (Al).

Подвижное состояние представляет собой молекулы, которые могут мигрировать по различным центрам адсорбции. Таким образом, применение метода ^2H ЯМР в сочетании с использованием молекулярных зондов кислотности может дать более детальное представление о кислотных центрах МОКП и других пористых носителей, например цеолитов.

Установлено влияние строения металл-органического MIL-53 на механизм разделения изомеров ксилола. Оба изомера ксилола плотно упакованы в порах и способны проявлять вращения преимущественно анизотропного типа. Установлено, что *p*-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 распада пар. 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. 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. 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 MFL-53 только при 494 К, в то время как более слабо взаимодействующий со стенкой п-ксилол, упакованный попарно, быстрее перемещается вдоль канала и, таким образом, способен покидать поры MFL-53 уже при 405 К. Влияние гибкости каркаса связано с тем фактом, что при промежуточной загрузке материал переходит в фазу со 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.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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 канальные поры), оказывает принципиальное влияние на гостевую динамику. Установлено, что сильные адсорбционные центры на внутренней поверхности пор цеолита MFI-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 п-флюидов 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 OH-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) высококомобильные 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. 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.
2. Kolokolov, D.I., Maryasov, A.G., Ollivier, J., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G., Jovic, 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.
3. 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.
4. Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G., Jovic, 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.

5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G., Jovic, 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.
9. Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G., Guillermin, V., Serre, C., Frick, B., Jovic, 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.
10. Khudozhitkov, A.E., Jovic, 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. Khudozhitkov, A.E., Jovic, 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.

16. 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.
17. 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 // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* – 2022. Vol. 118. – P. 101784.
18. Kolokolov, D.I., Jovic, 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.
19. 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.
20. Kolokolov, D.I., Jovic, 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.
21. Pantatosaki, E., Jovic, 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.
22. Jovic, 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.
23. 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.
24. 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. & Interf.* – 2021. Vol. 13. – P. 33685-33692.
25. 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.
26. 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.
27. 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.

28. 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.

29. 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.

30. Rives, S., Jovic, H., Kolokolov, D.I., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G., Ke, Y., Frick, B., Devic, T., Ferey, 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.

КОЛОКОЛОВ Даниил Игоревич

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

Автореф. дисс. на соискание учёной степени доктора химических наук.

Подписано в печать 01.07.2024. Заказ № 41.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 3. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<https://catalysis.ru>