

На правах рукописи

Художитков Александр Эдуардович

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ  
ПОДВИЖНОСТИ УГЛЕВОДОРОДОВ В  
МИКРОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ  
КАРКАСАХ МЕТОДОМ  $^2\text{H}$  ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2021

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

**Научный  
руководитель  
Официальные  
оппоненты**

**Колоколов Даниил Игоревич**  
кандидат физико-математических наук, с.н.с.

**Кустов Леонид Модестович**  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий лабораторией разработки и  
исследования полифункциональных  
катализаторов, ФГБУН Институт органической  
химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

**Марьясов Александр Георгиевич**  
кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник лаборатории  
магнитной радиоспектроскопии, ФГБУН  
Новосибирский институт органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск

**Ведущая организация** ФГБУН Институт неорганической химии им.  
А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Защита диссертации состоится «15» сентября 2021 г. в 16-45 часов на заседании Диссертационного совета Д 003.014.02 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета Д 003.014.02; e-mail: [ref\\_dissovet@kinetics.nsc.ru](mailto:ref_dissovet@kinetics.nsc.ru).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 года

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

И.П. Поздняков

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования**

Возможность создания материалов с огромной доступной внутренней поверхностью пор, открытыми ненасыщенными металлическими центрами и различной функционализацией линкеров обуславливает широкие возможности для применения металл-органических каркасов. При этом вариативность данных материалов в области молекулярного транспорта имеет ключевое значение, поскольку подвижность молекул лежит в основе большинства процессов, таких как адсорбция и разделение. Возможность таких сложных эффектов как гибкость каркаса и отсутствие систематических исследований протекания процессов на молекулярном уровне делает затруднительным предсказание поведения металл-органических каркасов в практических приложениях. Именно поэтому важно понимать, как происходит взаимодействие гостевых молекул с каркасом, как адсорбированные молекулы двигаются внутри микропористой среды, чем вызвана высокая селективность разделения одних смесей и плохая селективность разделения других. Такое понимание невозможно без экспериментальных наблюдений на молекулярном уровне.

### **Степень разработанности темы исследования**

Молекулярная подвижность в металл-органических каркасах на данный момент остается малоизученной. Как правило, в литературе можно найти информацию, полученную только с помощью макроскопических методов: методы адсорбции, хроматографии. Тот небольшой круг экспериментальных работ, фокусирующихся на подвижности адсорбированных молекул в металл-органических каркасах, изучает подвижность молекул малого размера (вода, метан...), так как диффузия более сложных и больших гостей становится слишком медленной для большинства экспериментальных методов. Так до проведения данной работы в литературе не было информации о коэффициентах диффузии линейных алканов с длиной цепи больше 6.

**Целью** данной работы является характеристика особенностей молекулярной подвижности различных углеводородов в металл-органических каркасах (МОК) ZIF-8 и MIL-53 (Al).

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Детальное описание геометрии и скоростей движений углеводородов в ZIF-8 (ксилол, линейные алканы и др.) и MIL-53 (Al) (пара-ксилол и орто-ксилол).
2. Определение влияния формы адсорбированной молекулы на подвижность в МОК на примере изомеров ксилола в ZIF-8 и MIL-53, изомеров бутана в ZIF-8.
3. Установление влияния длины углеводородной цепи линейных алканов на динамику молекул в порах ZIF-8, в том числе диффузию.
4. Сравнение подвижности молекул насыщенных и ненасыщенных углеводородов в ZIF-8 (пропан/пропен, н-бутан/1-бутен).
5. Установление влияния адсорбированных изомеров ксилола на вращательную подвижность линкера каркаса MIL-53 (Al).

### **Научная новизна**

В диссертационной работе методом  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии впервые охарактеризована вращательная подвижность в металл-органических каркасах: пара-ксилола и орто-ксилола в MIL-53 (Al), ксилола, толуола, пропена, 1-бутена и линейных алканов в ZIF-8.

Продемонстрирована возможность применения метода  $^2\text{H}$  ЯМР для оценки коэффициентов диффузии гостевых молекул в микропористых средах. Обнаружены нетипичные зависимости активационных барьеров диффузии от длины цепи линейных алканов. Показано, что в ряду пропан, н-бутан, изобутан наблюдается обратная зависимость активационного барьера диффузии от кинетического диаметра.

Определены параметры медленной (со скоростью меньше 1 кГц) динамики линкеров каркаса MIL-53 (Al) в присутствии изомеров ксилола. Дано экспериментальное подтверждение более сильного взаимодействия каркаса MIL-53 (Al) с орто-ксилолом.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Исследования, проведенные в рамках данной диссертационной работы, позволили детально описать подвижность гостевых молекул в металл-органических каркасах. Механизм молекулярной

подвижности, определенный в данной работе, позволяет судить о характере взаимодействий между гостевыми молекулами и металл-органическим каркасом. Таким образом, результаты данного исследования позволяют объяснить селективность разделения изомеров ксилола на металл-органическом каркасе MIL-53 (Al), а также пролить свет на механизм диффузии гостевых молекул в металл-органическом каркасе ZIF-8, чей кинетический диаметр значительно превосходит размер окон между полостями.

### **Методология и методы исследования**

В диссертационной работе в качестве основного метода исследования использовался метод твердотельной  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии в сочетании с разработанными программными алгоритмами для обработки и моделирования экспериментальных данных. Исследование подвижности гостевых молекул в металл-органическом каркасе ZIF-8 осуществлялось с помощью анализа температурной зависимости спин-решеточной ( $T_1$ ) и спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксации ядер дейтерия. При изучении подвижности ксилолов в MIL-53 (Al) основным стал метод анализа формы линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектра. Медленная вращательная динамика органических линкеров в MIL-53 (Al) исследовалась с помощью метода стимулированного эха.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Механизм молекулярной подвижности гостевых молекул пара-, мета- и орто-ксилола, толуола, бензола, изобутана, пропена, 1-бутена, линейных алканов с длиной цепи 3, 4, 6, 8 и 12 в металл-органическом каркасе ZIF-8.
2. Возможность кинетического разделения смесей пропана/пропена, пропана/н-бутана металл-органическим каркасом ZIF-8.
3. Механизмы молекулярной подвижности линкеров каркаса MIL-53 (Al) и гостевых молекул (пара- и орто-ксилола) в данном каркасе.
4. Способы упаковки и энергия взаимодействия гостевых молекул в каркасе MIL-53 (Al).

## **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность выводов и результатов обеспечена использованием хорошо известных и апробированных экспериментальных методов  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии. Вновь полученные результаты согласуются с известными ранее данными (как экспериментальными, так и результатами моделирования молекулярной динамики), а также позволяют дискриминировать различные гипотезы относительно механизмов разделения углеводов на МОК ZIF-8 и MIL-53 (Al). Признание значимости результатов работы мировым научным сообществом подтверждается публикациями в рецензируемых зарубежных журналах.

## **Апробация результатов**

Основные результаты научной работы диссертационного исследования были представлены соискателем и обсуждались на следующих конференциях: 54-ая Международная научная студенческая конференция «МНСК-2015» (Новосибирск, Россия, 2016); International Workshop on Porous Coordination Compounds (Алтай, Россия, 2016); 55-ая Международная научная студенческая конференция «МНСК-2015» (Новосибирск, Россия, 2017); IX International Voevodsky Conference «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes» (Новосибирск, Россия, 2017); 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, (Ситгес, Испания, 2019); The 16<sup>th</sup> National MR Meeting (Осло, Норвегия, 2020).

## **Личный вклад соискателя**

Автор участвовал в постановке задач, разработке плана исследований, обсуждении результатов и подготовке текста публикаций по теме диссертации. Весь объем экспериментальных данных, полученных с помощью метода  $^2\text{H}$  ЯМР, был получен и обработан непосредственно автором. Автор самостоятельно разрабатывал модели движения исследуемых молекул и модифицировал программу для моделирования спектров и спиновой релаксации, написанной на языке FORTRAN к.ф.-м.н. Колоколовым Д.И.

## **Соответствие специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества**

Диссертационная работа соответствует п. 1 «молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов» и п. 3 «молекулярная динамика, межмолекулярные потенциалы и молекулярная организация веществ» паспорта специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

### **Объем и структура работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка используемых сокращений и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 126 страниц с 48 рисунками и 8 таблицами. Список литературы содержит 143 наименования.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **Введении** отражена актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, описаны новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы, структура и объем диссертации.

В **Главе 1** представлен литературный обзор, включающий в себя описание структуры и возможных областей применения металл-органических каркасов MIL-53 (Al) и ZIF-8. Приведено краткое описание экспериментальных методов исследования молекулярной подвижности. Обобщены основные результаты работ, использовавших данные методы для исследования подвижности гостевых молекул в MIL-53 (Al) и ZIF-8, а также подвижности органических линкеров каркасов.

В **Главе 2** описываются основные аспекты теории  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии. Представлен гамильтониан квадрупольного взаимодействия и правила его преобразования при поворотах. Приведены основные формулы, позволяющие моделировать спектры и спиновую релаксацию  $^2\text{H}$  ЯМР в рамках прыжкового Марковского процесса. Показано как рассчитывать эффективное

время релаксации при наличии обмена между двумя популяциями с различной подвижностью.

В **Главе 3** перечислены гостевые молекулы, которые были адсорбированы в ZIF-8 и MIL-53 (Al), а также даны основные характеристики этих материалов. Представлена методика приготовления образцов и импульсные последовательности, использованные для регистрации спектров и времен спиновой релаксации.

В **Главе 4** представлены основные результаты данной диссертационной работы. В  $^2\text{H}$  ЯМР спектре гостевых молекул в ZIF-8 даже при 103 К доминирует Лоренцевый сигнал. Это означает, что молекулы способны быстро изотропно вращаться в полости ZIF-8. Для гостевых молекул ксилолов и линейных алканов  $^2\text{H}$  ЯМР спектр содержит слабоинтенсивный анизотропный сигнал, соответствующий малоподвижным молекулам. Следовательно, гостевые молекулы могут находиться в двух состояниях с различной подвижностью. Подвижные молекулы расположены в центре полости, а малоподвижные молекулы вблизи стенок или окон между полостями. Обмен между популяциями медленный (меньше 10 кГц), так как более быстрый обмен привел бы к спектру, состоящему из одной компоненты.

Для описания температурной зависимости времен спиновой релаксации была предположена следующая модель движения гостевых молекул в ZIF-8. Основным движением в состоянии I является изотропное вращение, также возможны дополнительные анизотропные внутренние вращения (Рисунок 1). В состоянии II молекулы помимо внутренних вращений осуществляют только либрационные движения. Обмен между состояниями I и II приводит к смешиванию индивидуальных времен релаксации каждого состояния. Процесс перехода гостевых молекул между соседними полостями каркаса, соединенными узкими окнами диаметром 3.5 Å становится возможен только благодаря явлению раскрытия окна, то есть высокоамплитудному движению линкеров.

При вращении имидазольных линкеров размер окна флуктуирует. Это приводит к тому, что у гостевой молекулы есть два способа пройти сквозь окно: преодолеть барьер, связанный с

открытием окна, за счет большой кинетической энергии, либо дождаться момента, когда окно откроется настолько, что можно будет практически безбарьерно перейти в соседнюю полость. Первый процесс является активационной диффузией, второй в литературе называется энтропийной диффузией и встречается в ряде систем, в том числе и биологических.

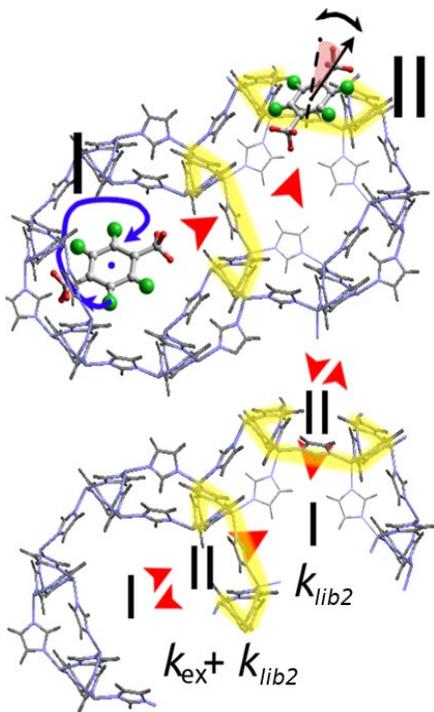
В случае ксилолов и толуола в диапазоне температур от 103 до 553 К диффузия не наблюдается. Все три изомера ксилола и толуол показывают динамику со схожими параметрами. Для бензола, изобутана, пропена, 1-бутена и линейных алканов есть область температур, в которой время  $T_2$  релаксации резко увеличивается с увеличением температуры. Это область температур, где начинается быстрая активационная диффузия.

#### Моделирование

релаксационных кривых позволяет определить энергию активации и времена корреляции движений молекулы, в том числе и диффузии. Коэффициент диффузии  $D$  можно оценить из времени корреляции  $\tau$ , используя соотношение Эйнштейна:  $D = \langle l^2 \rangle / 6\tau$ . Средняя длина прыжка  $l$  равна расстоянию между центрами соседних полостей, то есть примерно 14 Å.

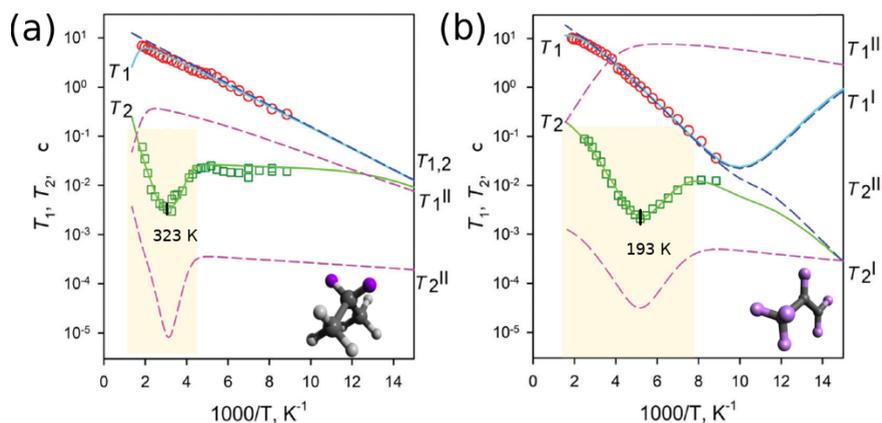
#### *Подвижность парафинов и олефинов в ZIF-8.*

Сравнение подвижности пропана и пропена показывает, что минимум на кривой  $T_2$  релаксации, соответствующий диффузионному движению, для пропена наблюдается при



**Рисунок 1.** Схематическое представление подвижности гостевых молекул в ZIF-8.

температуре на 130 градусов меньшей, чем для пропана (Рисунок 2). Это означает, что диффузионное движение для пропана значительно более медленное: значения барьеров диффузии отличаются почти в 3 раза (38 кДж/моль для пропана и 13.5 кДж/моль для пропена), а коэффициент диффузии при комнатной температуре различается в 600 раз. Значительное различие скоростей диффузии пропана и пропена позволяет сделать вывод о том, что их разделение происходит кинетически. Также было показано, что если для транспорта между полостями энергетический барьер меньше для пропена, то для вращения внутри одной полости ситуация обратная. Пропен, имеющий меньший кинетический диаметр, испытывает в 2 раза больший барьер при вращении. По-видимому, это вызвано тем, что пропен, имея больший дипольный момент, сильнее взаимодействует с диполем имидазола, который образует стенки и окна ZIF-8.



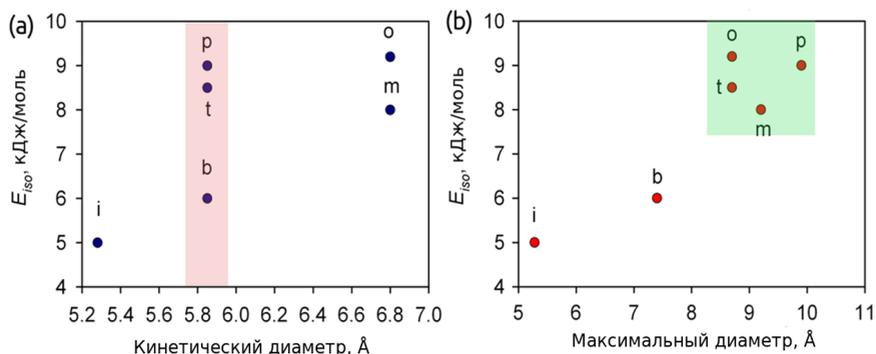
**Рисунок 2.** Экспериментальные  $T_1$  (○) и  $T_2$  (□) релаксационные кривые для пропана (а) и пропена (б). Численное моделирование индивидуальных времен релаксации состояний I и II показано пунктирными линиями. Эффективное время релаксации после учета обмена сплошными линиями.

Для следующей пары парафина и олефина селективность разделения не наблюдается. н-бутан и 1-бутен имеют практически одинаковую подвижность, как внутри поры, так и между порами. Предполагается, что наличие двойной связи в пропене делает молекулу более жесткой, чем пропан, и поэтому меньшее

количество конформаций доступно в области окна. Это приводит к уменьшению эффективного объема молекулы и активационного барьера диффузии. В случае более длинных молекул н-бутана и 1-бутена конформационная свобода, достигаемая за счет большей длины цепи, уже достаточна для того, чтобы затруднить прохождение окна, что приводит к одинаковым барьерам и коэффициентам диффузии.

### ***Влияние формы гостевой молекулы на подвижность в ZIF-8.***

Чувствительность ZIF-8 не только к размеру молекулы, но и к форме, подтверждают следующие наблюдения. Изобутан имеет наименьший кинетический диаметр 5.25 Å и наименьший барьер для изотропного вращения в полости ZIF-8 5 кДж/моль. Кинетический диаметр бензола, толуола и даже пара-ксилола считается одинаковым 5.8 Å, в то время как активационный барьер увеличивается от 6 кДж/моль для бензола, до 8.6 и 9 кДж/моль для толуола и пара-ксилола соответственно (Рисунок 3а). Однако если рассмотреть зависимость энергии активации от максимального диаметра, то молекулы с большим максимальным диаметром имеют больший активационный барьер изотропного вращения (Рисунок 3б). Отсюда мы делаем вывод, что несферические молекулы внутри полости взаимодействуют со стенками с помощью концевых метильных групп.

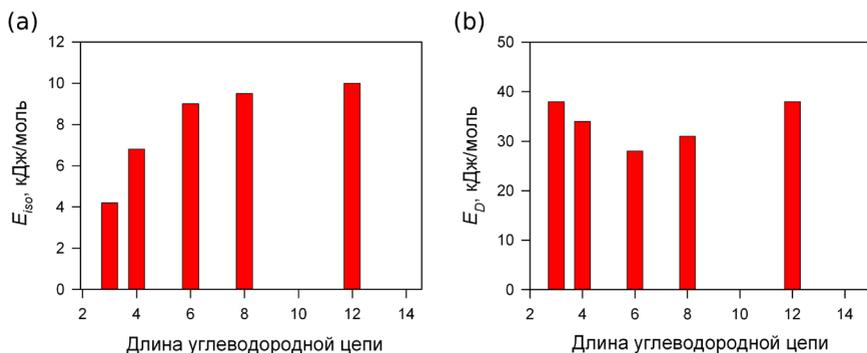


**Рисунок 3.** Зависимость активационного барьера изотропного вращения изобутана (i), бензола (b), толуола (t), пара- (p), орто- (o) и мета-ксилола (m) в ZIF-8 от кинетического (a) и максимального (b) диаметра молекулы.

Чувствительность ZIF-8 к форме адсорбированных молекул также подтверждается тем, что в ряду пропан, н-бутан, изобутан наблюдается обратная зависимость барьера диффузии от кинетического диаметра. Причина данного явления остается загадкой, но это подчеркивает то, что в таких сложных микропористых материалах как металл-органические каркасы кинетический диаметр не всегда является адекватной характеристикой для предсказания транспортных свойств молекул в материале.

### *Подвижность линейных алканов в ZIF-8.*

В диссертации проведено сравнение молекулярной подвижности пропана, н-бутана, н-гексана, н-октана и н-додекана в ZIF-8. Для всех из них в ЯМР спектре также доминирует Лоренцевый сигнал, следовательно, даже такая большая молекула как н-додекан способна быстро изотропно вращаться в полости ZIF-8. Активационный барьер для изотропного вращения в полости ZIF-8 монотонно растет с увеличением длины углеводородной цепи, выходя на значение 10 кДж/моль (Рисунок 4а). Дальнейшее увеличение длины цепи не приводит к изменению барьера, потому что линейные алканы сворачиваются в клубок, и добавление дополнительных звеньев практически не меняет объем молекулы. Активационный барьер диффузии имеет одинаковое значение для пропана и н-додекана (38 кДж/моль), в то время как для н-гексана барьер диффузии на 10 кДж/моль меньше (Рисунок 4б). Таким образом, для пропана, н-бутана и н-гексана наблюдается обратная зависимость барьера диффузии от длины углеводородной цепи. Такую аномальную зависимость барьера и скорости диффузии от длины алкана на практике можно использовать только для тонких мембран и кристаллитов. Так как для того, чтобы разделение происходило за разумное время нужно иметь скорость диффузии порядка  $10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с и выше. В этом диапазоне коэффициентов диффузии н-бутан и пропан имеют обратную зависимость от размера вблизи комнатной температуры.



**Рисунок 4.** Зависимость активационного барьера изотропного вращения в полости (а) и диффузии (б) линейных алканов в ZIF-8 от длины углеводородной цепи.

### *Подвижность пара-ксилола в MIL-53 (Al).*

В следующей части дано описание подвижности молекул пара-ксилола и орто-ксилола в MIL-53 (Al). Пара-ксилол и орто-ксилол имеют анизотропный  $^2\text{H}$  ЯМР спектр в диапазоне температур от 103 до 503 К. Следовательно молекулы ксилола не могут изотропно вращаться внутри канала, и даже при высокой температуре молекулярные движения геометрически ограничены. Анализ формы линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектра дает информацию о геометрии движений.

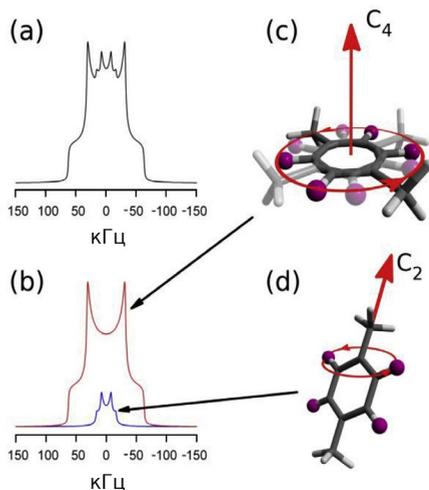
Для пара-ксилола происходит значительное изменение типа движения с изменением температуры. Ниже 243 К ЯМР спектр имеет форму Пейковского дублета с полной квадрупольной константой 178 кГц, следовательно молекулы пара-ксилола не вращаются. От 243 до 315 К происходит постепенное увеличение скорости вращения пара-ксилола в плоскости молекулы, и появляется малая доля молекул, которые могут вращаться вокруг оси симметрии, проходящей через метильные группы (Рисунок 5).

Из литературных данных известно, что молекулы ксилола упаковываются в канале парами, при концентрации 4 молекулы на элементарную ячейку, которая была использована при приготовлении образцов. На основании этого сделан вывод, что в плоскости вращаются молекулы, находящиеся в парах (димерах), а малая доля молекул пара-ксилола не находящихся в парах (мономеры) ответственна за второй сигнал. Выше 350 К оси

вращения начинают колебаться, и амплитуда этих колебаний увеличивается. Выше 400 К количество молекул вращающихся в плоскости уменьшается, а количество молекул, вращающихся вокруг оси симметрии, проходящей через метильные группы, растет. При этих температурах у пара-ксилола становится достаточно энергии, чтобы оторваться от молекулы соседа, и димеры разрушаются. Также при этих температурах начинается десорбция молекул пара-ксилола. Десорбированные молекулы приводят к появлению слабоинтенсивного изотропного сигнала в центре спектра. Выше 483 К все молекулы вращаются вокруг оси симметрии  $C_2$ , которая сама еще колеблется с углом около 50 градусов.

Поскольку все движения пара-ксилола находятся в быстром пределе, то их скорость и энергетику можно определить только из анализа спиновой релаксации. Наибольший барьер в 50 кДж/моль имеет вращение в плоскости молекулы. Этот барьер близок к барьеру изотропного вращения пара-ксилола в MOF-5, который образован теми же органическими мостиками, что и MIL-53 и имеет близкий размер пор. Это, а также характер вращения позволяют предположить, что барьер для вращения возникает из-за

взаимодействия метильных групп пара-ксилола со стенками каркаса, а не за счет взаимодействия с гостевыми молекулами. Также были определены параметры обмена между двумя динамическими состояниями. Энтальпия перехода из состояния 1 в состояние 2 составила 26 кДж/моль, что близко к рассчитанной энергии образования димеров в схожем МОК MIL-47. Это подтверждает предположение о том, что сигнал от молекул,



**Рисунок 5.** (а)  $^2\text{H}$  ЯМР спектр пара-ксилола в MIL-53 (Al) при 303 К, (б) разложение спектра на компоненты,

вращающихся в плоскости, соответствует димерам пара-ксилола, а второй сигнал соответствует мономерам пара-ксилола в канале MIL-53 (A1).

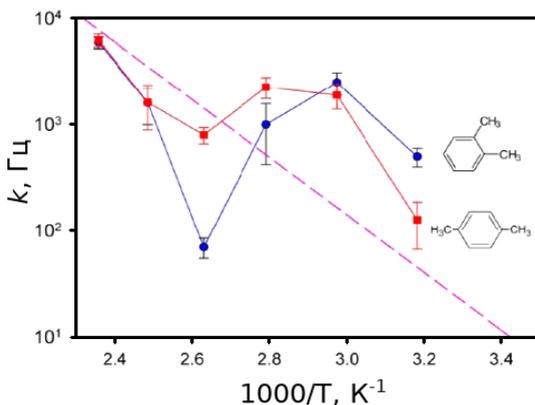
### *Подвижность орто-ксилола в MIL-53 (A1).*

Молекулам орто-ксилола ниже комнатной температуры доступно только либрационное движение в плоскости молекулы без возможности вращения в канале. Следовательно, взаимодействие орто-ксилола с каркасом должно быть заметно сильнее, чем в случае пара-ксилола, чтобы исключить возможность такого движения. Выше комнатной температуры помимо либраций в плоскости молекулы начинается прецессия оси нормали к плоскости бензольного кольца с большой амплитудой. Как и в случае с пара-ксилолом сделан вывод, что вблизи комнатной температуры происходит разложение димеров орто-ксилола на индивидуальные молекулы. Так как температура разрушения димеров ксилола в случае орто-изомера ниже более чем на 100 градусов, то сделан вывод о более сильном взаимодействии между гостевыми молекулами пара-ксилола в канале MIL-53 (A1) по сравнению с орто-ксилолом.

Выше 310 К  $^2\text{H}$  ЯМР спектр орто-ксилола не меняет свою форму. Только при 490 К появляется изотропный сигнал, соответствующий десорбированным молекулам. Более высокая температура десорбции подтверждает более сильное взаимодействие гость-хозяин для орто-изомера. Данный результат находится в согласии с результатами МД расчетов доступных в литературе. Поэтому, как и другие исследователи мы склонны считать, что способность MIL-53 (A1) разделять пара- и орто-ксилол вызвана более сильным взаимодействием последнего с каркасом.

### *Подвижность линкеров MIL-53 (Al) в присутствии ксилола.*

Следующая часть Главы 4 посвящена подвижности органических мостиков MIL-53 (Al) в присутствии гостевых молекул пара-ксилола и орто-ксилола. Ранее было показано, что при температуре выше 400 К вращательная подвижность терефталевого фрагмента каркаса не чувствительна к типу изомера. Это можно объяснить высокой вращательной свободой гостевых молекул, при которой различие в строении становится несущественным. Для того чтобы охарактеризовать подвижность каркаса при меньших температурах нами был применен метод стимулированного эха. В диапазоне температур от 300 до 400 К скорость вращения линкеров каркаса отклоняется от закона Аррениуса, экстраполированного от более высоких температур (Рисунок 6). Данное отклонение более выражено для орто-ксилола и достигает наибольшего значения при 373 К, где скорость вращения линкера в присутствии орто-ксилола в 10 раз медленнее, чем в присутствии пара-ксилола. Аномальная зависимость константы скорости от температуры, по-видимому, вызвана перераспределением гостевых молекул внутри канала, которое происходит в результате разложения димеров ксилола на мономеры.



**Рисунок 6.** Температурная зависимость константы скорости вращения линкера MIL-53 (Al) в присутствии пара-ксилола и орто-ксилола. Пунктирная линия отображает экстраполяцию зависимости Аррениуса, полученной при высокой температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В рамках данной диссертационной работы применен метод  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии для изучения подвижности углеводов в металл-органических каркасах ZIF-8 и MIL-53 (Al). На основе полученных экспериментальных данных и их моделирования были получены следующие результаты:

1. Адсорбированные молекулы в ZIF-8 могут существовать в двух состояниях с различной подвижностью. Эти состояния связаны медленным обменом как в рамках одной полости, так и обменом между соседними полостями, обеспечивающим диффузию.

2. Активационный барьер изотропного вращения молекул в полости коррелирует с максимальным диаметром адсорбированной молекулы, а не средним кинетическим диаметром. В ZIF-8 ключевым фактором, определяющим молекулярную подвижность, является строение молекулы адсорбата.

3. Для гостевых молекул в ZIF-8 механизм диффузии включает в себя два параллельных процесса: активационный и безбарьерный. Произведена оценка коэффициентов и активационных барьеров диффузии. Показано, что эффективное кинетическое разделение возможно для смеси пропана/пропена. Для линейных алканов зависимость барьера диффузии от длины углеводородной цепи немонотонна и имеет минимум для *n*-гексана.

4. Молекулы пара-ксилола и орто-ксилола упаковываются парами в каналах каркаса MIL-53 (Al). Эти пары стабильнее для пара-ксилола, что свидетельствует о более сильном взаимодействии между адсорбированными молекулами для пара-изомера.

5. Каркас MIL-53 (Al) сильнее взаимодействует с орто-ксилолом по сравнению с пара-ксилолом. Данный результат объясняет природу селективности разделения ксилолов данным металл-органическим каркасом.

## Публикации по теме диссертации

1. **Khudozhitkov A.E.**; Jobic H.; Freude D.; Haase J.; Kolokolov D.I.; Stepanov A.G. Ultraslow Dynamics of a Framework Linker in MIL-53 (Al) as a Sensor for Different Isomers of Xylene // Journal of Physical Chemistry C – 2016. V. 120. – P. 21704-21709. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08114.
2. **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  $^2\text{H}$  Solid State NMR Spectroscopy // Journal of Physical Chemistry C – 2019. V. 123. – P. 13765-13774. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03081.
3. **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  $^2\text{H}$  NMR // Microporous Mesoporous Materials – 2020. V. 300. – P. 110155:1-10. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110155.
4. **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  $^2\text{H}$  NMR // Physical Chemistry Chemical Physics – 2020. V. 22. – P. 5976-5984. DOI: 10.1039/d0cp00270d.