

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

На правах рукописи

ХУДОЖИТКОВ АЛЕКСАНДР ЭДУАРДОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
УГЛЕВОДОРОДОВ В МИКРОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ
КАРКАСАХ МЕТОДОМ ^2H ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ**

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

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. Колоколов Даниил Игоревич

Новосибирск-2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Гибкие металл-органические каркасы	14
1.2 Металл-органический каркас MIL-53 (Al)	15
1.2.1 Структура металл-органического каркаса MIL-53 (Al)	15
1.2.2 Области применения MIL-53 (Al)	17
1.3 Металл-органический каркас ZIF-8	21
1.3.1 Структура металл-органического каркаса ZIF-8	21
1.3.2 Области применения ZIF-8	23
1.4 Экспериментальные методы исследования молекулярной подвижности ..	25
1.4.1 Макроскопические измерения	25
1.4.2 Инфракрасная микроскопия	26
1.4.3 ЭПР	27
1.4.4 Диэлектрическая спектроскопия	28
1.4.5 Рассеяние нейтронов	28
1.4.6 ИГП ЯМР	29
1.4.7 ^2H ЯМР	30
1.5 Подвижность молекул в ZIF-8 и MIL-53	33
1.5.1 Подвижность в MIL-53 (Al)	33
1.5.2 Подвижность в ZIF-8	36
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ^2H ЯМР	43
2.1 Квадрупольное взаимодействие	44
2.2 Расчет формы линии спектра в присутствии молекулярной подвижности	46
2.3 Определение скорости молекулярных движений методом стимулированного эха	49
2.4 Моделирование времен релаксации T_1 , T_2 ядер дейтерия	50
2.5 Вычисление эффективного времени релаксации при наличии двух обменивающихся состояний	51
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	52

3.1	Материалы	52
3.2	Приготовление образцов	54
3.3	Методика проведения эксперимента ^2H ЯМР.....	55
3.4	Численное моделирование ^2H ЯМР спектров и релаксации	56
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ		57
4.1	Подвижность гостевых молекул в ZIF-8	57
4.1.1	^2H ЯМР пара-ксилола в ZIF-8	58
4.1.2	Модель динамики гостевых молекул в порах ZIF-8	62
4.1.3	Подвижность изомеров ксилола в ZIF-8	65
4.1.4	Подвижность толуола, изобутана и бензола в ZIF-8.....	70
4.1.5	Подвижность пропана и пропена	77
4.1.6	Подвижность бутана и бутена в ZIF-8	83
4.1.7	Подвижность линейных алканов.....	87
4.1.8	Заключение	92
4.2	Молекулярная подвижность в MIL-53 (Al).....	94
4.2.1	Динамика каркаса MIL-53 (Al) в присутствии молекул ксилола	95
4.2.2	Форма линии спектра пара-ксилола.....	98
4.2.3	Форма линии спектра орто-ксилола.....	103
4.2.4	Спиновая релаксация орто-ксилола	106
4.2.5	Спиновая релаксация пара-ксилола	109
4.2.6	Заключение	112
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ		114
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ		115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Металл-органические каркасы (МОК) – это класс гибридных, пористых, координационных полимеров с регулярной кристаллической структурой. Структура МОК состоит из двух структурных блоков: неорганический центр, представляющий собой оксидный кластер или катион металла, и органические мостиковые фрагменты (линкеры). Такая модульная структура позволяет в широком диапазоне менять металлы и органические мостики, что приводит к колоссальному числу возможных структур [1]. Варьируя образующие каркас компоненты, можно регулировать размер пор, их геометрию и химический состав. Подобное устройство дает принципиальную возможность создавать пористые материалы с интересующими физико-химическими параметрами, такими как удельная площадь поверхности и объем пор, а также химическими свойствами доступной внутренней поверхности [2]. Именно это обуславливает интерес ученых по всему миру к этим материалам, синтезу новых структур, характеристики их свойств, поиску возможных сфер применения.



Рисунок 1. Различные сферы применения металл-органических каркасов.

Возможность создания материалов с огромной доступной внутренней поверхностью пор, открытыми ненасыщенными металлическими центрами и различной функционализацией линкеров обуславливает широкие возможности для применения данных материалов. МОК являются перспективными кандидатами для применений, связанных с хранением газов [3-5], разделением углеводородов [6-9], катализом [10,11], контролируемой доставкой лекарств [12], оптическими и электрическими свойствами [2] (**Рисунок 1**). При этом, именно в области молекулярного транспорта вариативность данных материалов имеет ключевое значение. В приложениях, связанных с разделением близких по своему строению и химическим свойствам веществ, важно, чтобы подвижность разделяемых молекул внутри материала сильно менялась при малейшем изменении формы или размера адсорбата. МОК позволяют решить эту задачу путем внесения направленных изменений в строения линкера (например, через добавление функциональных групп), сохраняя при этом общее строение (топологию) системы пор.

Для жестких микропористых структур, например цеолитов, диффузия молекул внутри материала возможна лишь для молекул, чей размер, как правило, строго меньше размера окон и каналов. В случае МОК, были найдены системы проявляющие гибкость каркаса.

Гибкость МОК может проявляться одним из нескольких способов: МОК может иметь несколько кристаллических структурных состояний, реализующихся при различных внешних параметрах (температура, давление, типа и количества адсорбированных молекул), органические линкеры, образующие каркас, могут совершать либрационные или вращательные движения, тем самым модулируя размер окон или каналов. Подобные проявления гибкости приводят к тому, что более широкий диапазон молекул может попадать внутрь каркаса, в том числе и молекулы, чей размер значительно превышает номинальный размер пор. Примером гибких материалов первого типа является МОК MIL-53 (Al), примером материалов второго типа служит МОК ZIF-8.

Возможность таких сложных эффектов как гибкость каркаса делает затруднительным предсказание поведения МОК в различных 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.

Существует лишь несколько методов, способных напрямую исследовать молекулярную подвижность на таком малом масштабе. Для измерения трансляционной диффузии ключевыми методами являются метод ядерного магнитного резонанса с импульсным градиентом поля, а также методы неупругого рассеяния нейтронов. Стоит отметить, что эти методы изучают молекулярную подвижность на различных временных и пространственных масштабах. Так, метод ядерного магнитного резонанса с импульсным градиентом поля чувствителен к движениям с характерным временем порядка миллисекунды, происходящим на микрометровом масштабе. Методы нейтронного рассеяния являются более локальными, так как изучают подвижность на масштабах порядка нанометра. Скорости движений, определяемых данным методом, лежат в диапазоне от нескольких МГц до ГГц.

При характеристике вращательной подвижности молекул в микропористых средах также ключевыми методами являются спектроскопия ядерного магнитного резонанса и неупругое рассеяние нейтронов. Стоит отметить, что одним из наиболее мощных методов исследования вращательной динамики является метод ядерного магнитного резонанса на ядрах дейтерия (^2H ЯМР). Данный метод является высокоселективным, так как форма линии спектра и скорость спиновой релаксации определяются в основном внутримолекулярными взаимодействиями [13]. Также селективность обуславливается тем, что наблюдение происходит только за дейтерированными элементами системы (линкеры каркаса либо гостевые молекулы). Различные методики, такие как стимулированное эхо, анализ формы линии спектра и релаксационные методы позволяют охватить широкий

диапазон времен от наносекунд до секунд. Такой широкий диапазон недоступен для метода рассеяния нейтронов, чувствительного только к достаточно быстрым движениям. Несмотря на то, что метод ^2H ЯМР чувствителен только к вращательной динамике, в микропористых средах с размерами пор порядка нанометра трансляционное движение становится невозможным без переориентации молекулы, вызванной частыми столкновениями со стенками поры. Поэтому в большинстве случаев, появляется возможность делать выводы о трансляционной диффузии на основе данных о вращательной подвижности. Таким образом, селективность метода ^2H ЯМР, широкий диапазон скоростей движений доступный для наблюдения, а также доступность приборной базы в России определили выбор данного метода исследования как основного в данной диссертации.

Данная диссертационная работа ставит перед собой задачу исследования движения различных гостевых молекул в гибких микропористых каркасах MIL-53 (Al) и ZIF-8 методом ^2H ЯМР спектроскопии твердого тела. В качестве гостевых молекул были выбраны три изомера ксилола, толуол, бензол, изобутан, пропан, пропен, н-бутан, 1-бутен, н-гексан, н-октан, н-додекан в случае ZIF-8. Для MIL-53 (Al) изучалась подвижность пара-ксилола и орто-ксилола. Металл-органические каркасы ZIF-8 и MIL-53 (Al) были выбраны для исследования по нескольким причинам. Эти материалы обладают высокой термической и химической стабильностью, что делает возможным их применение в реальных промышленных условиях. Также ZIF-8 и MIL-53 (Al) являются хорошо изученными материалами и известны их физико-химические свойства, была исследована адсорбция и разделение широкого круга молекул в данных материалах. Наличие данных об адсорбции позволят провести методическое исследование влияния размера и формы гостевых молекул на их подвижность в нанопористых средах, что является одной из целей диссертации. Также стоит отметить, что MIL-53 (Al) показывает высокую селективность разделения пара- и орто- изомеров ксилола, что является одной из важнейших задач химической промышленности. Изучение молекулярной подвижности ксилолов в MIL-53 (Al) позволит лучше понять

механизм разделения, получить информацию о характере взаимодействия между гостевыми молекулами, а также взаимодействия гостевых молекул с каркасом. Для достижения этих целей была исследована молекулярная подвижность пара- и орто-ксилола в MIL-53 (Al) и вращательная подвижность фенильного фрагмента линкера каркаса.

Цели и задачи исследования

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 ^2H 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 ^2H 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.

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.

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 в 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.

Методы исследования

В диссертационной работе в качестве основного метода исследования использовался метод твердотельной ^2H 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 ^2H ЯМР спектра. Медленная вращательная динамика органических линкеров в MIL-53 (Al) исследовалась с помощью метода стимулированного эха. Более подробно об использованных методах в разделе 3.3 «Методика проведения эксперимента ^2H ЯМР».

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 полученных результатов

Достоверность выводов и результатов обеспечена воспроизводимостью данных, а также использованием хорошо известных и апробированных экспериментальных методов ^2H 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

углеводородов 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:

1. **Художитков А.Э.** Исследование медленной динамики терефталевого фрагмента каркаса в металл-органическом каркасе MIL-53 (Al) в присутствии изомеров ксилола методом ЯМР спектроскопии твердого тела на ядрах дейтерия. // 54-ая Международная научная студенческая конференция «МНСК-2016», Новосибирск, 2016 (устный доклад).

2. **Khudozhitkov A.E., Jobic H., Freude D., Haase J., Kolokolov D.I., Stepanov A.G.** Ultra-Slow Dynamics of Framework Linker in MIL-53 (Al) as a Sensor for Different Isomers of Xylene. // International Workshop on Porous Coordination Compounds, Алтай, 2016 (стендовый доклад).

3. **Художитков А.Э.** Исследование подвижности углеводородов в ZIF-8 методом ЯМР спектроскопии на ядрах дейтерия. // 55-ая Международная научная студенческая конференция «МНСК-2017», Новосибирск, 2017 (устный доклад).

4. **Художитков А.Э., Колоколов Д.И., Степанов А.Г.** The Mobility of the Framework Linker in MIL-53 (Al) in the Presence of Different Xylene Isomers // IX International Voevodsky Conference «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes», Новосибирск, 2017 (устный доклад).

5. **Khudozhitkov A.E., Kolokolov D.I., Stepanov A.G.** Exploring the molecular mechanism of xylenes separation in MIL-53 (Al) MOF // 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Sitges, 2019 (стендовый доклад).

6. **Khudozhitkov A.E., Kolokolov D.I., Stepanov A.G.** ^2H NMR study of propane and propylene mobility in ZIF-8 // The 16th National MR Meeting, Oslo, 2020 (устный доклад).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 научных статьи в рецензируемых журналах, входящих в международные реферативные базы данных WoS и Scopus международных научных изданиях, рекомендованных ВАК:

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 ^2H 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 ^2H 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 ^2H NMR // Physical Chemistry Chemical Physics – 2020. V. 22. – P. 5976-5984. DOI: 10.1039/d0cp00270d.

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 ^2H 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Гибкие металл-органические каркасы

Характерной особенностью некоторых МОКов является их гибкость, то есть их способность изменять свою геометрию. Одними из самых известных представителей гибких каркасов являются MIL-53 и ZIF-8 (**Рисунок 2**). Гибкость каркаса часто связывают с природой органического линкера, используемого для соединения неорганических центров, а так же способом его координации с неорганическим центром [14].

Изучение вращательной динамики органического мостика даёт возможность изучить реакцию МОК на введение внутрь гостевых молекул [15,16], а так же других физических внешних воздействий, таких как тепловое [17], механическое, световое [18] и электрическое [19]. Это знание важно для более глубокого понимания процессов адсорбции и десорбции.

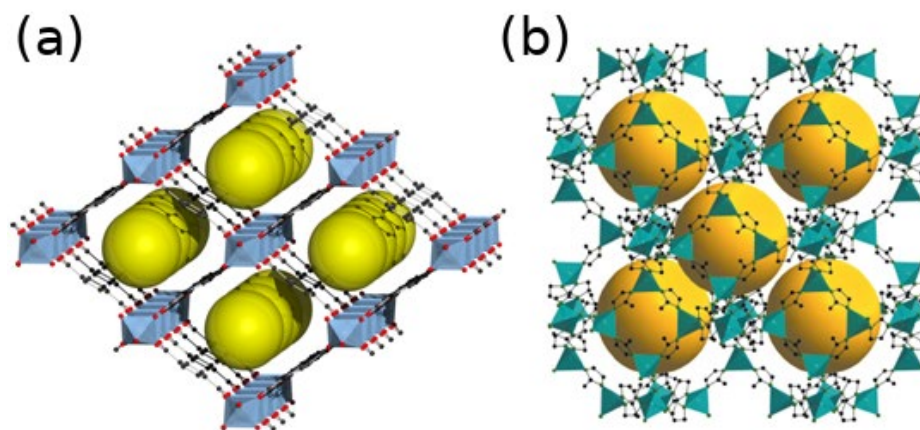


Рисунок 2. Структура металл-органического каркаса MIL-53 (Al) (a) и каркаса ZIF-8 (b).

Гибкость каркаса может приводить как к деформации и структурным переходам всего каркаса, так и к изменению эффективных размеров отдельных его частей без значительного изменения параметров кристаллической решетки. В следующих подглавах подробнее обсуждаются свойства гибких металл-органических каркасов MIL-53 (Al) и ZIF-8.

1.2 Металл-органический каркас MIL-53 (Al)

1.2.1 Структура металл-органического каркаса MIL-53 (Al)

Способность существовать в различных кристаллических фазах проявляет MIL-53 (Al). Его структура формируется из неорганических центров $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$, соединенных между собой хорошо известным жестким 1,4-бензолдикарбоксилатным (терефталевым) линкером (фрагмент 1,4-бензолдикарбоновой кислоты). Две карбоксильные группы каждого аниона линкера связаны с двумя соседними катионами алюминия. Межатомные расстояния типичны для связи Al–O в октаэдрическом окружении ($\text{Al–O} \approx 1.82 - 2 \text{ \AA}$) и для связи C–C и C–O бензолдикарбоксилатного лиганда ($\text{C–C} \approx 1.43 - 1.51 \text{ \AA}$, $\text{C=C} \approx 1.35 - 1.46 \text{ \AA}$, $\text{C–O} \approx 1.23 - 1.39 \text{ \AA}$). Подобное соединение неорганического и органического фрагментов приводит к формированию одномерных каналов ромбической формы. Размер каналов зависит от того, в какой кристаллической фазе находится каркас.

При активации МОК MIL-53 (Al) при температуре 273°C каркас переходит в так называемую высокотемпературную фазу MIL-53 $_{ht}$ (Al) (**Рисунок 3**). Параметры кристаллической решетки, характеризующие поперечный размер канала, составляют $16.675 \times 12.813 \text{ \AA}^2$. При адсорбции небольшого количества воды (примерно 1 молекула на элементарную ячейку) каркас переходит в другое фазовое состояние MIL-53 $_{lt}$ (Al) с параметрами кристаллической решетки $19.513 \times 7.612 \text{ \AA}^2$ [20]. Этот переход вызван тем, что молекулы воды взаимодействуют с каркасом, образуя водородные связи, и стабилизируют данную кристаллическую фазу. При насыщении образца молекулами воды происходит обратный фазовый переход в $_{ht}$ форму, вызванный давлением гостевых молекул на стенки каркаса [21].

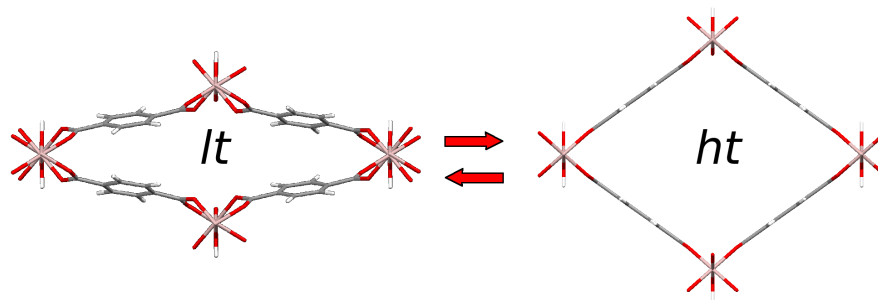


Рисунок 3. Структура MIL-53 (Al) в *ht* и *lt* фазе.

Стоит отметить, что фазовый переход между структурными формами каркаса может быть вызван не только изменением количества адсорбированных молекул, но и приложением внешнего давления, а так же изменением температуры [17]. Наличие или отсутствие фазового перехода зависит как от внешних условий, так и от типа гостевой молекулы [22]. Поведение каркаса MIL-53 (Al) при изменении внешних условий исследовалось, например, для метана, ксенона и углекислого газа [23]. Boutin *et al.* получили изотермы адсорбции метана и углекислого газа при различных температурах, а затем воспользовались осмотической термодинамической моделью для предсказания фазовой диаграммы [22]. Авторы показали, что положение температуры перехода $lt \rightarrow ht$ и $ht \rightarrow lt$ зависит от типа адсорбированной молекулы.

Помимо уже описанных выше структурных форм в литературе также встречаются другие обозначения: LP (Large Pore) и NP (Narrow Pore) формы, которые соответствуют *ht* и *lt* форме соответственно, *as* (as synthesized) – форма сразу после приготовления с остатками непрореагировавшей бензолдикарбоновой кислоты, *iX* (intermediate xylene loading) – частично сжатая форма, вызванная адсорбцией ксилола, и *ag* (aged) частично разрушенная форма, похожая на *as* форму, но 13 молярных процентов линкеров соединены с одним алюминиевым центром вместо четырех [24].

Таким образом, структурная форма каркаса MIL-53 (Al) зависит от множества факторов: внешнего давления, температуры, типа и количества адсорбированной молекулы.

1.2.2 Области применения MIL-53 (Al)

Существует несколько областей применения металл-органического каркаса MIL-53: катализ [25-27], протонная проводимость [28,29], детектирование химических и биологических соединений [30,31]. Основной областью применения, однако остается хранение и разделение газов.

Адсорбция легких газов (CO_2 , CH_4 , O_2 , N_2 , CO , Ar) на MIL-53 (Al) изучалась методом газофазной адсорбции [32]. Было показано, что количество адсорбированного углекислого газа в 5 – 10 раз выше, чем других газов. Авторы связывают этот эффект с высоким квадрупольным моментом данной молекулы. Количество адсорбированного вещества падает в ряду $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO} > \text{N}_2 > \text{Ar} > \text{O}_2$, что коррелирует с величиной поляризуемости данных молекул. Наибольшая селективность разделения при комнатной температуре составила 16.6 для пары CO_2/O_2 , а селективность важного в промышленности разделения CO_2/CH_4 составила 3.8.

Возможность разделения метана и углекислого газа была более детально изучена с помощью методов хроматографии [33]. Neumanns изучал разделение H_2S , CO_2 и CH_4 на коммерчески доступном MIL-53 (Al) в виде порошка и таблеток. Было показано, что количество адсорбируемого сероводорода еще больше, чем количество углекислого газа. Эффективность выделения метана из смеси оказалась немного выше для таблетированного материала. Также авторы подобрали параметры работы хроматографической колонки для обогащения биогаза метаном. Им удалось получить поток газа на выходе из колонки, содержащий не менее 96% метана. Продуктивность колонки при данных параметрах составила 4.4 моль/(кг (адсорбента)·ч).

Метод газофазной адсорбции был применен для измерения изотерм адсорбции линейных углеводородов в MIL-53 (Al) [34]. Было показано, что максимальное количество адсорбированного вещества уменьшается с увеличением длины углеводородной цепи. Изотермы адсорбции имеют несколько ступенек при длине цепи $n > 2$. С помощью метода рентгеновской дифракции

авторы связали такое поведение с увеличением объема пор при увеличении загрузки (количества адсорбированного вещества). Величина изменения объема зависит от типа адсорбата. Так, в случае гексана объем меняется на ~7 %, в то время как для нонана изменение объема составило 13 %. Время установления равновесия при адсорбции (которое можно связать со скоростью диффузии) увеличивается при переходе от коротких углеводородов к более длинным за одним исключением. Гексан заметно дольше адсорбируется в каркас MIL-53, что по предположению авторов связано со специфическим взаимодействием данного алкана с каркасом. По-видимому, длина цепи данного углеводорода позволяет ему эффективней располагаться в канале.

Метод жидкостной хроматографии был применен для описания разделения изомеров крезол с использованием MIL-53 (Al) в качестве стационарной фазы и ацетонитрила в качестве подвижной фазы [35]. Авторы использовали методы машинного обучения, чтобы решить обратную задачу по нахождению параметров изотермы адсорбции по профилю концентраций веществ вымываемых из хроматографической колонки. Были описаны не только свойства адсорбции мета-крезола и пара-крезола по отдельности, но и параметры их бинарной адсорбции. В частности, было показано, что сначала из колонки вымывается мета-крезол, а потом пара-крезол. Также авторы смогли, используя генетический алгоритм, подобрать оптимальные параметры работы колонки для разделения смеси. Выход и чистота составили 95-99 % для обоих изомеров при продуктивности около 200 г/(л·ч).

Stephaniuk *et al.* показали, что возможно использовать каркас MIL-53 (Al) как материал-носитель для дитиадиазолильных и диселенадиазолильных радикалов (PhCNEEN (E = S, Se)) с сохранением их реакционной способности [36]. Было показано, что данные радикалы возможно инкорпорировать в MIL-53 (Al) методом сублимации под вакуумом. При этом материал находится в *ht* фазе при загрузке меньше 2 молекул на элементарную ячейку при любой температуре. Активность радикалов была показана методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В ряде работ было исследовано поведение изомеров ксилола в MIL-53 (Al). Finsy *et al.* показали, что изотерма адсорбции ксилола имеет две ступеньки [24]. Такое поведение связывают с переходом кристалл-кристалл ($iX \rightarrow ht$), который сопровождается изменением объема элементарной ячейки. Максимальное количество адсорбированного вещества для орто-ксилола (42 % масс., что соответствует загрузке 3.3 молекулы на элементарную ячейку) больше, чем для других изомеров (мета-ксилол – 37 % масс., пара-ксилол – 36 % масс.). Положение второй ступеньки сдвигается в область больших давлений в этом же ряду, то есть меньшее количество орто-ксилола требуется для того, чтобы вызвать структурный переход, связанный с раскрытием пор. Авторы показали, что при промежуточной загрузке (на первом плато изотермы адсорбции) молекулы ксилола упаковываются в канале в ряд по одному. При большем давлении происходит структурный переход, в результате которого количество адсорбированного вещества удвоилось в узком диапазоне давлений, что связано с раскрытием пор. Поскольку размеры канала увеличиваются при переходе от iX к ht форме, то молекулы ксилола могут упаковываться парами в канале, что позволяет значительно увеличить количество адсорбированного вещества.

Потенциальную применимость MIL-53 (Al) для разделения изомеров ксилола показала работа Alaerts *et al.* [37]. Используя высокоэффективную жидкостную хроматографию, авторы добились селективности разделения орто-/мета-ксилола равной 2.2. Конкурентная адсорбция орто-ксилола и пара-ксилола приводит к большей загрузке орто-ксилола из смеси (3.5 молекулы на элементарную ячейку) по отношению к пара-ксилону (0.4 молекулы на элементарную ячейку). По отношению к смеси пара-ксилола и мета-ксилола поведение MIL-53 (Al) зависит от концентрации ксилола в растворителе: при малых концентрациях предпочтительна адсорбция мета-ксилола, в то время как пара-ксилол предпочтителен при больших концентрациях. В адсорбционном эксперименте при 303 К авторы добились селективностей разделения орто-/мета- ксилола равной 2.7, орто-/пара-ксилола равной 3.5. Чуть большие селективности разделения

(около 5) были получены в другой работе при температуре 323 К мембранным методом [38].

С помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии было исследовано разделение смесей изомеров ксилола, дихлорбензола, хлоротолуола и нитрофенола [39]. Изомеры вымываются в порядке мета-/орто-/пара- для всех веществ, кроме ксилола, для которого изомеры выходят в порядке пара-/мета-/орто-. Исследовав температурную зависимость коэффициента удержания, авторы выяснили, что энтальпия адсорбции для различных изомеров практически одинакова, в то время как различие в энтропии приводит к разделению изомеров.

Duan *et al.* исследовали адсорбцию изомеров ксилола в MIL-53 (Al) с помощью адсорбционных методов и методов моделирования молекулярной динамики [40]. Из анализа кинетики адсорбции был сделан вывод, что скорость диффузии при 303 К и малой загрузке падает в ряду орто-/пара-/мета-ксилол. Результаты моделирования молекулярной динамики показали, что есть две адсорбционные позиции в каналах каркаса. Параллельная мода образуется за счет π - π взаимодействия между бензольными кольцами молекулы ксилола и терефталевого фрагмента. Это взаимодействие наиболее сильно для пара-ксилола, поскольку он расположен параллельно линкеру, в то время как остальные изомеры немного наклонены. Вторая адсорбционная позиция возникает за счет взаимодействия метильной группы молекулы ксилола с карбоксильной группой каркаса. Это взаимодействие наиболее сильно для орто-ксилола, потому что его геометрия позволяет взаимодействовать одновременно с двумя карбоксильными группами каркаса. Основываясь на этих результатах, а также термодинамических характеристиках адсорбции изомеров ксилола, авторы сделали вывод, что селективность разделения изомеров ксилола на каркасе MIL-53 (Al) возникает за счет различия во взаимодействии между гостевой молекулой и каркасом.

Помимо разделения относительно больших молекул, таких как ксилолы, MIL-53 (Al) может использоваться и для разделения таких малых молекул как водород (разделение изотопов водорода). Kim *et al.* показали, что подбирая внешнее давление водорода и температуру, можно использовать структурный

переход в MIL-53 (Al) для увеличения селективности разделения изотопов [41]. Авторам удалось достичь селективности разделения D_2/H_2 равной 13.6 при адсорбционной емкости 2.9 ммоль/г.

1.3 Металл-органический каркас ZIF-8

1.3.1 Структура металл-органического каркаса ZIF-8

Каркас ZIF-8 состоит из металлических центров на основе цинка, связанных между собой линкерами из молекул 2-метилимидазола. Он имеет структуру подобную структуре цеолитов благодаря близости угла Zn-имидазол-Zn углу Si-O-Si равному 145° в цеолитах (**Рисунок 4**). Каркас состоит из больших сферических полостей с диаметром 11.6 Å, соединенных узкими окнами диаметром 3.4 Å [42] (**Рисунок 5**). Данный материал обладает высокими величинами удельной площади поверхности и доступного объема ($\sim 1500 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.64 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно).

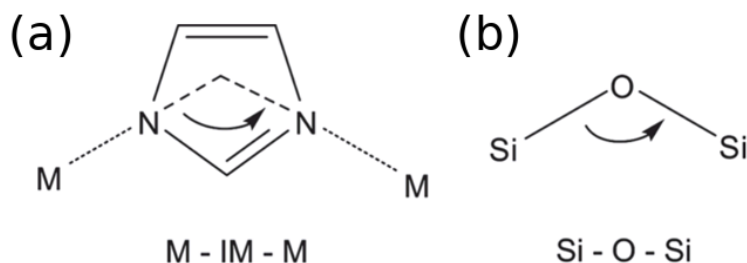


Рисунок 4. Иллюстрация схожести строения (a) имидазольного линкера в ZIF-8 и (b) Si-O-Si мостика в цеолитах.

Стоит отметить, что каркас очень стабилен при нагреве в безводных условиях. Moon *et al.* проверили, как меняется структура каркаса ZIF-8 при нагреве вплоть до 823 К с помощью методов рентгеновской дифракции [43]. Авторы показали, что каркас не претерпевает изменений до 723 К. При нагреве выше 723 К происходит деметилирование каркаса, то есть 2-метилимидазольный фрагмент теряет метильную группу. Однако материал сохраняет кристалличность до температуры 823К, после которой каркас полностью разлагается. Также авторы

определили места адсорбции воды в ZIF-8. Было обнаружено 2 типа адсорбционных центров в центре 4-членного и 6-членного окна каркаса.

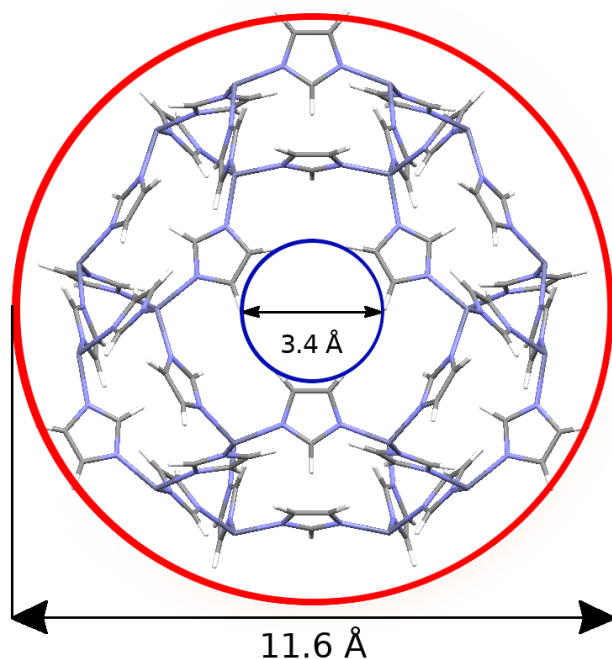


Рисунок 5. Структура полости каркаса ZIF-8.

При механическом воздействии на кристаллы ZIF-8 может происходить аморфизация структуры, то есть потеря дальнего порядка [44]. При таком воздействии сохраняется только ближний порядок на масштабах до 6 Å, а пористость материала падает с ~1500 м²/г до 55 м²/г. Несмотря на это, считается, что ZIF-8 является достаточно прочным материалом с модулем Юнга около 3 Гпа [45].

Гибкость ZIF-8 проявляется в подвижности его имидазольных линкеров. Благодаря их движению меняется эффективный размер окон, что сказывается на подвижности адсорбированных молекул, а также способности каркаса разделять различные химические соединения.

1.3.2 Области применения ZIF-8

Существует несколько перспективных способов применения ZIF-8. Было показано, что ZIF-8 проявляет каталитическую активность при окислении карбонильных соединений [46] и синтезе цианоэфиров [47]. Использование ZIF-8 с кислотами [48] и ионными жидкостями [49] позволяет использовать материал в качестве протонного проводника. Также возможно детектирование различных химических соединений с помощью данного материала [50,51] и применение ZIF-8 в нелинейной оптике [52].

В отличие от цеолитов ZIF-8 не только демонстрирует эффективное разделение маленьких молекул (легкие углеводороды [8,53-56], смесь CO₂/H₂ [53,57]...), но также разделяет молекулы с кинетическим диаметром, значительно превышающим размеры окна (разветвленные углеводороды [58], ароматика [59]).

Так Wang *et al.* исследовал мембраны из ZIF-8 с толщиной 30 мкм [60]. Подавая газ под давлением 0.25 МПа и температуре 293 К, ему удалось измерить скорость проникания H₂, N₂, CO₂ через мембрану. Проницаемость составила 8.35×10^{-7} , 2.97×10^{-7} , 1.15×10^{-7} моль/м²·Па·с соответственно. Максимальная селективность разделения H₂/CO₂ составила 11.7, что больше, чем отношение скоростей проникания для самих газов. Это вызвано тем, что молекулы CO₂ взаимодействуют с имидазольными линкерами и задерживаются вблизи окна. В результате, эффективный размер окна уменьшается, что затрудняет диффузию других газов.

Более детально процесс адсорбции H₂ и CO₂ рассматривался Bose *et al.* с помощью методов адсорбции и расчетов DFT [61]. Авторы показали, что существует 4 типа адсорбционных центров в ZIF-8: 2 центра в центре окон (6-членного и 4-членного) из полости, вблизи метильных групп имидазольного фрагмента, рядом с пятичленным кольцом имидазольного фрагмента.

Разделение линейных и разветвленных алканов изучалось с помощью газовой хроматографии при температуре 443 К в работе Chang *et al.* [62]. Капилляр, покрытый ZIF-8, показал селективность разделения

линейных/разветвленных C6-C8 алканов в диапазоне 1.4-4.4. Более того, материал оказался способен разделять и линейные алканы между собой, правда, с меньшей селективностью: 1.3-2.7. Автор даже опробовал хроматографическую колонку на образце с бензином. Колонка показала эффективное разделение алканов с длиной углеводородной цепи вплоть до 15.

ZIF-8 демонстрирует также способность к разделению насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Pan *et al.* изучали эффективность применения мембран ZIF-8 на подложке из α -алюминия для разделения пропана и пропена [53]. Полученные мембраны имеют большую проницаемость для пропена, чем для пропана ($\sim 3 \times 10^{-8}$ и 8×10^{-10} моль/м²·Па·с). Различие в проницаемости приводит к селективности разделения вплоть до 45. Селективность разделения оказалась больше у тех мембран, у которых меньшая проницаемость адсорбата. Это еще раз подчеркивает, что пропан и пропен двигаются в объеме ZIF-8, а не по поверхности кристаллитов или в дефектах мембраны. Авторы тестировали мембраны в течение нескольких месяцев и не обнаружили существенного падения в селективности и проницаемости, тем самым показав надежность полученных мембран ZIF-8.

Селективность разделения орто-/пара-ксилола, измеренная Peralta *et al.* с помощью газофазной адсорбции, составляет 3.9 при температуре 398 К [59]. Конечно, различие в поперечном размере дает свой вклад в образование селективности, но окно в ячейке мало даже для пара-ксилола, следовательно, гостевые молекулы должны задерживаться в области окна и продолжительно ждать возможности пройти через него.

Вышеупомянутые работы показывают, что ZIF-8 обладает очень интересными свойствами важными для практического применения этого материала. Способность данного материала адсорбировать молекулы с размером, значительно превышающим размер окна между полостями, заставляет задуматься о причинах такой поразительной гибкости каркаса, а также причинах возникновения гигантских селективностей разделения в некоторых случаях. Понять механизм движения молекул внутри каркаса невозможно без

исследования молекулярной подвижности, как самого материала, так и гостевых молекул в нем.

1.4 Экспериментальные методы исследования молекулярной подвижности

1.4.1 Макроскопические измерения

Самыми ранними измерениями молекулярной подвижности в нанопористых материалах можно считать определение коэффициента диффузии из скорости адсорбции/десорбции. Для медленных систем такой подход позволяет надежно получить коэффициент диффузии. Однако когда скорость адсорбции становится высокой, то она становится подвержена влиянию других факторов, таких как выделение и перенос тепла при адсорбции, перенос вещества между кристаллитами [63,64].

В последнее время появились более аккуратные методы, такие как методы хроматографии и колонки нулевой длины (zero length column) [65,66]. Последний метод считается наиболее удачным выбором для быстрой оценки транспортных свойств нанопористых сорбентов. Однако для фундаментальных исследований диффузии и механизмов транспорта больше подходят микроскопические методы исследования, так как макроскопические исследования должны учитывать влияние всех факторов, которые влияют на транспорт: диффузия внутри кристалла, прохождение границы кристалла, межкристаллитная диффузия. Микроскопические исследования изучают более малые масштабы и некоторыми из данных явлений можно пренебречь.

Еще одним методом определения скорости диффузии является мембранный метод (membrane permeation) [67]. В данном методе выращивается мембрана изучаемого материала на подложке (обычно из оксида алюминия) и измеряется либо временная задержка между подачей газа на одну сторону мембраны и появлением молекул этого газа с другой стороны мембраны, либо измеряется поток прошедшего газа. Оба способа позволяют определить скорость

транспортной диффузии молекул подаваемого газа через мембрану. Стоит отметить, что данный метод напрямую повторяет эксперименты по разделению на мембранах, используемые в промышленности. Однако он очень чувствителен к качеству приготовленной мембраны (небольшие дефекты в мембране могут приводить к сильному изменению измеренной скорости диффузии). Еще одним недостатком является то, что поскольку концентрация газа с двух сторон от мембраны различна, то не получается получить точную зависимость скорости диффузии от концентрации.

1.4.2 Инфракрасная микроскопия

В методе инфракрасной микроскопии снимается ИК спектр небольшого участка поверхности образца (пространственное разрешение порядка 5×5 мкм) [68]. Из интенсивности определенных линий ИК спектра делается вывод о концентрации исследуемого вещества в данной точке образца. Таким образом, можно получить двумерную карту концентрации (по третьей координате идет усреднение). Повторяя данный эксперимент, получают временную зависимость концентрации, что позволяет определять коэффициент диффузии в диапазоне температур от комнатной до 373 К. Данный метод является мощным инструментом для определения коэффициентов диффузии и протекания реакций в нанопористых средах. Ограничениями данного метода являются необходимость в приготовлении кристаллов образца относительно больших размеров, а также низкое временное разрешение (несколько минут).

Менее детальным методом является определение общего количества адсорбированного вещества в образце с помощью ИК спектроскопии [69]. По изменению со временем интенсивности определенных полос ИК спектра, соответствующих адсорбируемой молекуле или адсорбционному центру внутри микропористого материала, можно оценить коэффициент диффузии.

1.4.3 ЭПР

Методы ЭПР позволяют изучать не только скорости диффузии, но и вращательную динамику спиновых зондов.

Амплитуда электронного спинового эха в пределе быстрых малоугловых либраций зависит от времени корреляции вращения τ_c и амплитуды либрации α [70]. Данная зависимость приводит к дополнительному вкладу в релаксацию, который зависит от магнитного поля. Таким образом, записав ЭПР спектр при нескольких задержках в импульсной последовательности и измерив отношение интенсивностей в разных спектральных позициях, можно определить произведение амплитуды на время корреляции движения $\langle \alpha^2 \rangle \tau_c$. Поскольку динамика спинового зонда зависит от подвижности окружающего его вещества, то данный метод можно использовать для описания подвижности окружения зонда. В частности данный метод позволяет определять температуру стеклования. Данный метод применим только для быстрых (со скоростью около нескольких ГГц) малоугловых движений и не дает отдельно информацию об амплитуде и скорости движений.

Более прямой подход заключается в моделировании ЭПР спектра в предположении определенной модели движения. Таким способом можно отдельно определять как скорость движения, так и его амплитуду [71]. В случае, если ЭПР спектр спинового зонда чувствителен к наличию других молекул адсорбата, то данный метод можно также использовать для оценки трансляционной диффузии [72]. Идеологически, данный подход напоминает определение скорости диффузии с помощью ИК спектроскопии. В исследуемый материал помещаются спиновые зонды, после чего начинают процесс адсорбции интересующей молекулы. Количество адсорбированного вещества определяется из доли спиновых зондов, динамика которых изменилась от наличия гостевых молекул. Из кинетики адсорбции определяется скорость транспортной диффузии. Как и в случае с ИК спектроскопией данный способ позволяет изучать только

относительно медленную диффузию, при которой процесс адсорбции в кристалл занимает не менее нескольких минут.

1.4.4 Диэлектрическая спектроскопия

Данный метод основан на том, что отклик системы на переменное электрическое поле зависит от молекулярных движений, в которые вовлечены фрагменты, обладающие дипольным моментом. Например, молекулы этиленгликоля, обладая собственным дипольным моментом, реагируют на приложенное электрическое поле [73]. В случае, когда частота приложенного поля равна частоте молекулярного движения, отклик системы увеличивается, что влияет на диэлектрическую проницаемость образца. Если в системе происходит только один релаксационный процесс, то частотная зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости описывается эмпирической формулой Хаврилиака-Негами [74], которая позволяет определить скорость релаксационного процесса при данной температуре. При наличии нескольких процессов частотная зависимость диэлектрической проницаемости описывается суперпозицией нескольких функций Хаврилиака-Негами. Метод диэлектрической спектроскопии охватывает широкий диапазон характерных скоростей релаксационных процессов ($0.01\text{--}10^{10}$ Гц), но не дает никакой информации о природе данных процессов.

1.4.5 Рассеяние нейтронов

В методе квазиупругого рассеяния нейтронов на образец направляется монохроматический поток нейтронов и измеряется время пролета нейтронов и угол рассеяния. Поскольку большое сечение некогерентного рассеяния имеют только атомы водорода, то именно они дают основной вклад в некогерентное рассеяние нейтронов. Количество нейтронов рассеявшихся под определенным углом в определенном диапазоне энергии пропорционально функции

некогерентного рассеяния $S_{inc}(Q, \omega)$, которая является Фурье образом функции автокорреляции плотности. В зависимости от типа молекулярных движений, в которые вовлечены атомы водорода, будет зависеть функциональный вид $S_{inc}(Q, \omega)$ [75]. Таким образом можно определять модель движения и его скорость в диапазоне 10^7 – 10^{11} Гц, а также скорости диффузии в диапазоне 10^{-7} – 10^{-11} см²/с [76]. Данный метод является одним из наиболее информативных способов исследования молекулярной подвижности. Так как дейтерий в отличие от водорода имеет небольшое сечение рассеяния нейтронов, то благодаря изотопному замещению можно селективно выбирать интересующие фрагменты системы, за которыми будет вестись наблюдение. Минусом данного метода является его малая доступность, так как основным источником нейтронов является ядерный реактор.

1.4.6 ИГП ЯМР

Информация о трансляционной диффузии может быть получена из ЯМР эксперимента с помощью приложения градиента магнитного поля (**Рисунок 6**). Изменение амплитуды градиента g , длительности приложения градиента δ или времени между приложениями градиента магнитного поля Δ приводит к дополнительному ослаблению сигнала $S(t)$, которое связано с диффузией. Метод ИГП ЯМР подходит для наблюдения за смещением молекул на масштабах от сотен нанометров до десятков микрометров [77].

$$S(2\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left[-\gamma^2 g^2 \delta^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right] \quad (1)$$

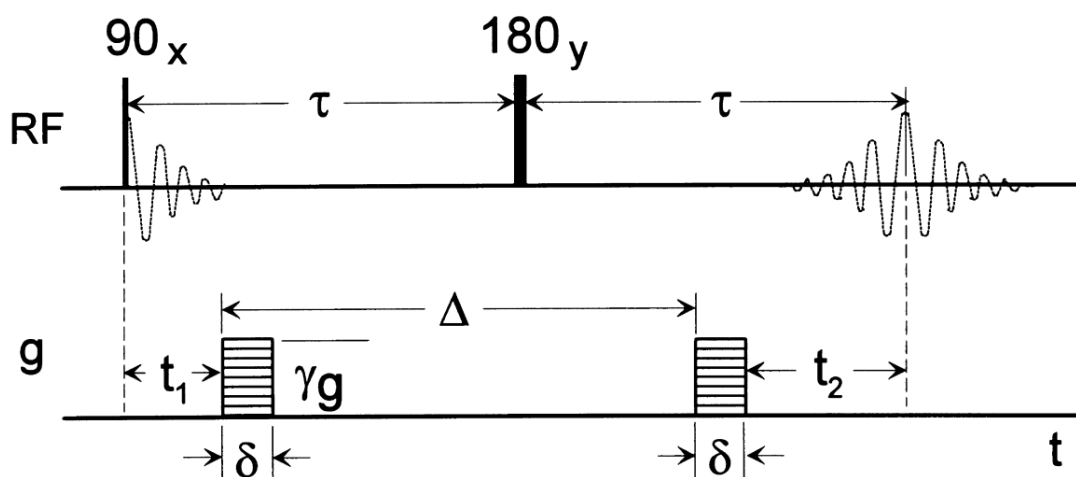


Рисунок 6. Схема импульсной последовательности эха Хана. RF отображает приложение радиочастотных импульсов, g – приложение градиента магнитного поля.

1.4.7 ^2H ЯМР

Одним из методов исследования молекулярной подвижности в твердом теле является метод ядерного магнитного резонанса на ядрах дейтерия [78].

^2H ЯМР обладает рядом преимуществ, выделяющих его среди остальных методов. Так как при использовании этого метода мы регистрируем сигнал только от ядер дейтерия, то этот метод селективен. Заменяя атомы водорода на атомы дейтерия в интересующем нас фрагменте каркаса или дейтерируя определенные гостевые молекулы, можно следить за подвижностью не всей системы, а только за подвижностью определенной ее части.

Еще одним преимуществом ^2H ЯМР является относительная простота интерпретации экспериментальных данных, так как в случае с дейтерием доминирующим является квадрупольное взаимодействие. Квадрупольное взаимодействие зависит от величины тензора градиента электрического поля в месте положения ядра дейтерия, т.е. от природы химической связи, и ориентации атома дейтерия относительно внешнего магнитного поля. Квадрупольное взаимодействие является внутримолекулярным взаимодействием и не зависит от взаимного расположения молекул. Учитывать взаимное расположение молекул приходится, когда в системе есть парамагнитные ядра, которые могут

взаимодействовать с дейтерием по дипольному механизму. Так же параметры квадрупольного взаимодействия могут меняться, если дейтерий вовлечен в образование водородной связи [79].

Среди методов ^2H ЯМР, позволяющих исследовать молекулярную подвижность, основными являются анализ формы линии спектра и анализ времен релаксации дейтерия.

Если скорость вращательного движения, в которое вовлечен атом дейтерия, меньше 1 кГц, то форма линии спектра будет иметь характерный вид так называемого Пейковского дублета. При увеличении скорости движения происходит постепенное изменение формы линии до тех пор, пока скорость движения не достигнет нескольких МГц. Дальнейшее увеличение скорости движения не приводит к изменению формы линии. В таком случае говорят, что спектр находится в пределе быстрого движения. Для того чтобы в быстром пределе спектр оставался анизотропным, симметрия движения должна быть ниже кубической, поэтому анализ формы линии применяется только для случая анизотропных вращений.

Форма линии спектра изменяется, если время корреляции движения находится в диапазоне от 10^{-7} до 10^{-3} с. Характер изменения формы линии позволяет определить как время корреляции движения, так и его геометрию. **Рисунок 7** демонстрирует характер изменения формы линии спектра для случая обмена по двум положениям.

Анализ температурной зависимости времен релаксации применяется для более быстрых движений. Спин-решеточная релаксация значительно ускоряется, когда время корреляции движения становится порядка обратной Зеемановской частоты $\tau_c \sim \frac{1}{\omega_{Zeeman}}$. Спин-спиновая релаксация значительно ускоряется, когда время корреляции движения становится порядка обратной величины квадрупольного взаимодействия $\tau_c \sim \frac{1}{C_Q}$ (величина квадрупольной константы, а также более подробное описание теоретической основы метода приведено в следующих подглавах).

Следовательно, каждому минимуму релаксационных кривых можно сопоставить некоторое движение. Наклон этих кривых будет пропорционален активационному барьеру движений. Значение времени релаксации в точке минимума определяется как величиной квадрупольной константы, так и геометрией движения. Однако стоит отметить, что метод анализа времен релаксации не так чувствителен к геометрии движения, как метод анализа формы линии спектра.

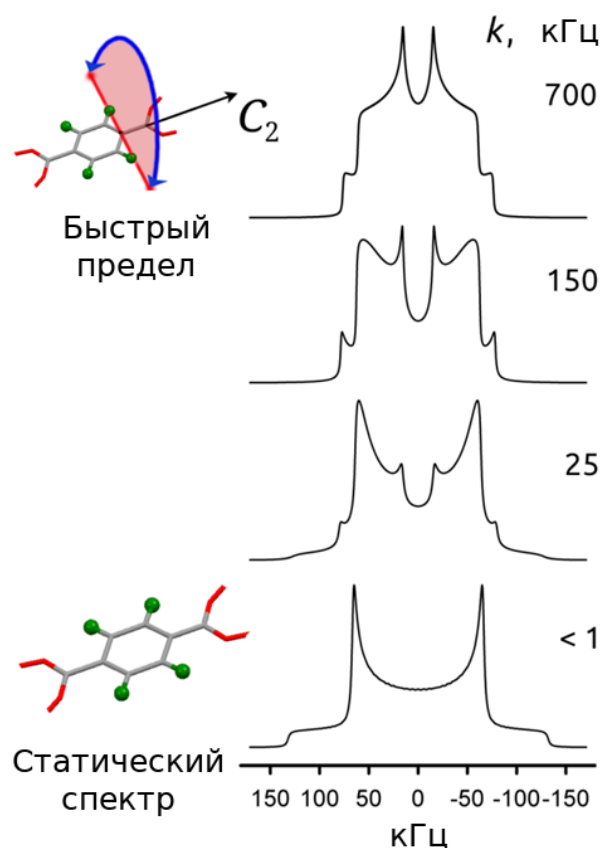


Рисунок 7. Пример зависимости формы линии ^2H ЯМР спектра терефталевого фрагмента от скорости движения для модели прыжков на 180° .

В совокупности эти два метода позволяют определять геометрию и скорость движений в диапазоне от 10^{-3} до 10^{-11} с. Такой широкий диапазон доступных скоростей делает метод ^2H ЯМР спектроскопии мощным средством для исследования молекулярной подвижности в твердом теле. Данный метод был успешно применен для исследования молекулярной подвижности воды и протонов в твердой вольфрамфосфорной кислоте [80], воды в протонных

проводниках [81,82], ионов в ионных жидкостях [83], а также молекулярной подвижности углеводородов в цеолитах [84,85] и МОК [86]. Такое разнообразие изучаемых систем подчеркивает возможности метода ^2H ЯМР для описания молекулярной подвижности в твердом теле.

В данной работе был применен метод ^2H ЯМР для изучения молекулярной подвижности, поскольку наряду с диффузией он позволяет изучать локальную динамику молекул и фрагментов МОК на нанометровом масштабе, а также является доступным в России (в отличие от рассеяния нейтронов).

1.5 Подвижность молекул в ZIF-8 и MIL-53

1.5.1 Подвижность в MIL-53 (Al)

Способность каркаса MIL-53 (Al) находиться в кристаллических состояниях с большими и малыми порами (так называемое «дыхание каркаса») является отличительной чертой данного материала и обусловлено его гибкостью. Согласно работе Hoffman *et al.* процесс перехода вызывается вибрациями каркаса [87]. Используя расчеты в рамках теории функционала плотности, авторы смогли получить зависимость энергии Гельмгольца от объема элементарной ячейки, а также показать, как меняются частоты тех или иных колебаний. На основе полученных данных был сделан вывод, что лишь несколько колебательных мод вносят существенный вклад в динамику перехода между фазами: вращение органических линкеров, батутоподобное движение линкеров («trampoline-like motion of the linker») и вращение металл-оксидного скелета.

Данный результат находится в согласии с экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов [17]. Liu *et al.* показали, что интенсивность линии в спектре, соответствующая переносу энергии минус 5 мэВ, является индикатором кристаллической фазы, в которой находится каркас. При переходе из *ht* в *lt* фазу происходит значительное падение интенсивности данной линии спектра. Авторы отнесли эту линию к вращательному движению бензольного кольца линкера.

Стоит отметить, что данный переход характеризуется большим гистерезисом. Так, температуры переходов $ht \rightarrow lt$ и $lt \rightarrow ht$ различаются на 180 К в пустом материале (350 К и 170 К соответственно).

Другим примером отслеживания фазового перехода в МП-53 (Al) является работа Шевелевой и др., использующих метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с молекулой 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила (ТЕМРО) в качестве зонда [88]. Подвижность гостевой молекулы существенно различается в ht и lt фазе, поскольку они имеют разный размер канала. Таким образом, отслеживая подвижность молекул зондов через анализ формы линии спектра, авторам удалось определить температуры $ht \rightarrow lt$ и $lt \rightarrow ht$ переходов.

В ЭПР эксперименте использовалась малая концентрация радикала в каркасе (1/1000), поэтому можно считать, что наличие гостевых молекул не возмущает состояние каркаса. Однако в общем случае наличие гостевых молекул влияет на подвижность каркаса и температуру перехода между фазовыми состояниями. Колоколов и др. показали, что количество адсорбированного ксилола в МП-53 (Al) влияет на подвижность бензольного кольца линкера и наличие фазового перехода [16]. Методом ^2H ЯМР спектроскопии было показано, что бензольное кольцо линкера совершает прыжки на 180° вокруг своей оси. Скорость вращения терефталевого линкера была определена при различной температуре. Фазовый переход при этом наблюдался как скачкообразное изменение скорости вращения линкера. При загрузке 1.5 молекулы на элементарную ячейку фазовый переход $ht \rightarrow lt$ происходит при температуре 460 К, в то время как обратный переход наблюдается при температуре 480 К. Таким образом, наличие небольшого количества молекул ксилола стабилизирует lt фазу и сдвигает фазовый переход в высокотемпературную область. Однако, при насыщении каркаса ксилолом (3.5 молекулы на элементарную ячейку) каркас находится в ht фазе при любой температуре. Также стоит отметить, что динамика терефталевого линкера имеет одинаковую геометрию и скорость в образцах с адсорбированными молекулами пара-ксилола и орто-ксилола.

Молекулярная подвижность гостевых молекул в каркасе MIL-53 (Al) на данный момент остается практически не изученной.

Порываев и др. исследовали подвижность трех производных радикала TEMPO: 4-оксо-TEMPO (TEMPONE), 4-гидроксо-TEMPO (TEMPOL), 4-ацетамидо-TEMPO в MIL-53 (Al) методом ЭПР спектроскопии [89]. Было показано, что радикалы предпочитают ориентации с NO группой, направленной на гидроксильную группу каркаса OH. Длина данной водородной связи зависит от типа молекулы и линейно коррелирует с глубиной конверсии радикалов в диамагнитное состояние при переходе каркаса из *ht* в *lt* фазу: в порядке 4-ацетамидо-TEMPO, TEMPOL, TEMPONE. В том же порядке увеличивается амплитуда либрации данных гостевых молекул в канале MIL-53 (Al).

Подвижность молекул имидазола в каркасе MIL-53 (Al) была исследована методом моделирования молекулярной динамики для характеристики протонного транспорта в данной системе [90]. Авторы показали, что внутри канала имидазол упаковывается не так плотно, как в жидкой фазе имидазола. Это приводит к более быстрой вращательной динамике и скорости диффузии имидазола. Более короткие длины водородных связей, а также более высокая их подвижность приводит к увеличению скорости протонного транспорта в системе имидазола с MIL-53 (Al) по сравнению с чистым имидазолом.

Подвижность молекул водорода в MIL-53 (Al) изучалась с помощью метода нейтронного рассеяния [91]. Авторы показали, что спектр нейтронного рассеяния согласуется с моделью одномерной диффузии водорода в канале и определили скорость диффузии при 77 K ($\sim 2 \times 10^{-8}$ м²/с). Также авторы показали, что подвижность водорода в *lt* фазе более медленная, чем в *ht* фазе. Фазовый переход между структурами достигался за счет изменения количества адсорбированного вещества.

В рамках данной диссертационной работы исследовалась подвижность пара- и орто- изомеров ксилола в MIL-53 (Al).

1.5.2 Подвижность в ZIF-8

Уже после первых работ по исследованию адсорбции в ZIF-8 стало ясно, что эффективный размер окна должен увеличиваться, чтобы большие молекулы могли проникать внутрь каркаса. Это становится возможным благодаря явлению «раскрытия окна» [24,92,93].

Такое движение линкеров впервые экспериментально наблюдалось в ZIF-8, заполненном MeOH при высоком давлении группой Moggach *et al.* [94]. Была определена кристаллическая структура ZIF-8 при различных давлениях. Давление прикладывалось алмазными наковальнями и варьировалось от 0.18 до 1.47 ГПа. При повышении давления произошел структурный переход в материале. В результате этого перехода симметрия кристалла не поменялась, однако, имидазольные линкеры повернулись перпендикулярно к плоскости окна, тем самым увеличивая размер окна. Полное открытие окна приводит к увеличению его диаметра до 6.8 Å.

Следующие работы показали, что данный структурный переход может быть вызван не только давлением, но и адсорбцией газа [95]. Tanaka *et al.* показали, что изотерма адсорбции аргона в ZIF-8 имеет двухступенчатую форму. Наличие второй ступеньки говорит о том, что в каркасе происходит изменение, позволяющее дополнительному количеству аргона войти в материал. Воспользовавшись методами моделирования Монте-Карло, авторы смогли воспроизвести экспериментальные изотермы адсорбции и показать, что появление второй ступеньки в изотерме адсорбции связано с изменением угла поворота имидазольного линкера. Аналогичная работа была проделана несколькими группами для адсорбции молекул азота [96,97].

Молекулярное моделирование каркаса в присутствии различных гостевых молекул также показывает, что размеры окна могут меняться без приложения к материалу высокого давления. При удерживании различных молекул в области окна его размер изменялся, и чем больше была гостевая молекула, тем больше растягивалось окно [98]. Для ZIF-8 в присутствии изобутана размер окна составил

$4.2 \pm 0.3 \text{ \AA}$, что все еще меньше, чем его кинетический диаметр (5 \AA). Хотя для некоторых гостевых молекул эффективный диаметр окна значительно увеличивается, этот процесс не может объяснить прохождение больших молекул через окно в отсутствие структурного перехода.

Это указывает на то, что эффект «открывания окна» должен быть вызван структурной динамикой каркаса, то есть движениями линкера. Исследование подвижности линкеров в ZIF-8 показало, что линкер совершает быстрые прыжки по двум положениям с углом $2\varphi_{\text{либ}} = 34^\circ$, а также либрации относительно этих положений. Угол либрации увеличивался с увеличением температуры квадратичным образом, достигая величины $\gamma_{\text{либ}} = 17^\circ$ при 550 К [99]. То есть в процессе движения имидазол может значительно отклоняться от плоскости окна, позволяя проходить крупным молекулам (**Рисунок 8**). В следующей работе было показано, что линкер испытывает также высокоамплитудные прыжки на 80° с барьером 60 кДж/моль, то есть полное открытие пор [100]. Также существование высокоамплитудного вращения линкеров было показано методами неупругого рассеяния нейтронов [101].

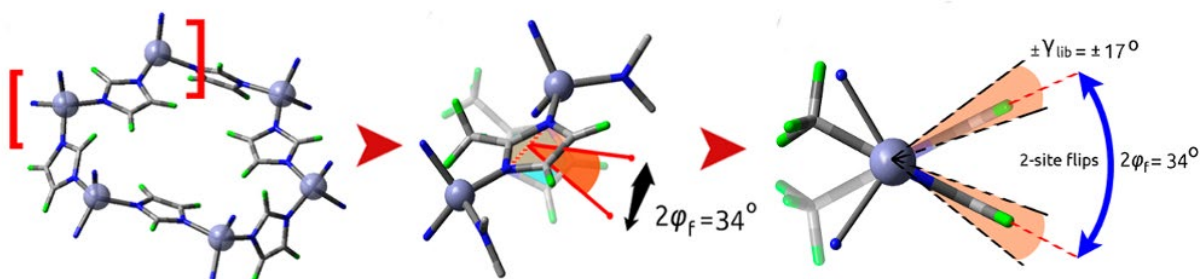


Рисунок 8. Модель движения линкеров в ZIF-8, определенная в [99].

Величина барьера и амплитуда этого движения зависят от того, в каком состоянии находится ZIF-8: в кристаллическом или аморфном. Подробно влияние аморфизации на подвижность каркаса рассматривалось Ogiwara *et al.* [102]. Было показано, что преимущественно аморфизация не влияет на модель движения линкера, так как оно является локальным. Однако амплитуда и барьер некоторых движений заметно меняются, например, угол высокоамплитудных прыжков уменьшается с 80° до 46° , а барьер с 60 кДж/моль до 50 кДж/моль. Также

появляется еще одна либрационная мода, которая не наблюдалась в кристаллическом состоянии. Можно сказать, что в аморфном состоянии движение линкера становится менее затрудненным (меньший активационный барьер, большая скорость), хоть и амплитуда некоторых движений уменьшается из-за искажения структуры.

Такая богатая структурная динамика линкеров изменяет эффективный размер окна, позволяя проникать в каркас относительно большим молекулам. В качестве примера таких больших молекул можно привести изомеры ксилола. Изомеры ксилола имеют кинетический диаметр в пределах от 6.7 Å (пара-ксилол) до 7.4 Å (орто-ксилол), однако, они не только способны проникать внутрь каркаса, но и эффективно разделяются с помощью ZIF-8 [59].

Такое поведение наблюдалось для меньшего по размеру бензола, адсорбированного в ZIF-8 [103]. С помощью твердотельной ^2H ЯМР спектроскопии удалось обнаружить, что при адсорбции молекул бензола в каркас подвижность имидазольных линкеров сильно изменяется. Часть линкеров двигаются так же, как и в пустом каркасе, в то время как подвижность других сильно затруднена. Это было объяснено тем, что бензол имеет две позиции для адсорбции в каркасе: одна в центре полости, вторая вблизи окна.

В следующей работе была исследована подвижность самого бензола внутри ZIF-8 [104]. ^2H ЯМР спектр имел изотропную форму линии даже при температуре 103 К, что говорит о том, что бензол вовлечен в быстрое изотропное движение. Анализ температурной зависимости времен релаксации позволил определить основные моды движения бензола, активационные барьеры и предэкспоненциальные множители этих движений. Скорость роста времени спин-спиновой релаксации с увеличением температуры позволила определить барьер для диффузии бензола в каркасе (38 кДж/моль). Такое значение барьера оказалось в хорошем согласии со значением, полученным из макроскопических экспериментов (40 кДж/моль).

Активационные барьеры диффузии различных изомеров ксилола в ZIF-8 были определены Ueda *et al.* с помощью измерения кинетики адсорбции [105].

Барьер уменьшается в ряду мета-ксилол (74 кДж/моль), орто-ксилол (68 кДж/моль), пара-ксилол (43 кДж/моль). Близкая величина барьеров диффузии пара-ксилола и бензола поддерживает предположение авторов о том, что величина активационного барьера определяется скорее минимальным размером молекулы, а не кинетическим диаметром.

Замечательную работу по определению скорости диффузии в ZIF-8 проделал Zhang *et al.* [106]. Он рассматривал подвижность очень широкого набора газов различного размера, начиная от гелия и заканчивая изобутаном. Для малых молекул вплоть до этана свойства материала характеризовались методом проницания газа через мембрану, а для C3-C4 углеводородов анализировалась изотерма и скорость адсорбции. С увеличением размера молекул коэффициент диффузии уменьшается с 10^{-3} см²/с для гелия до 2×10^{-18} см²/с для изобутана при температуре 328 К (**Рисунок 9а**). Для молекул с большим размером коэффициент диффузии очень сильно зависит от кинетического диаметра, что выливается в поразительно большие селективности разделения. По оценкам автора можно добиться селективности 130 для смеси C₃H₆/C₃H₈, 180 для изо-C₄H₈/изо-C₄H₁₀ и 2.4×10^6 для н-C₄H₁₀/изо-C₄H₁₀.

Характер зависимости коэффициента диффузии от кинетического диаметра нетипичен для жестких структур, то есть ZIF-8 является гибким каркасом. По характеру зависимости коэффициента диффузии от размера гостевой молекулы авторы сделали вывод, что эффективный диаметр окна больше, чем должен быть исходя из рентгеновских данных (3.4 Å), и составляет 4 – 4.2 Å при данных условиях.

В продолжение данной работы Zhang смог определить активационные барьеры для диффузии молекул с различным кинетическим диаметром в ZIF-8 [107]. Оказалось, что существует линейная зависимость между этими параметрами (**Рисунок 9б**). Удивительным оказалось то, что даже такие большие молекулы как ксилолы способны адсорбироваться в ZIF-8. Правда барьер для диффузии этих молекул внутри ZIF-8 оказывается достаточно большим: 50

кДж/моль для мета- и орто-ксилола, 44 кДж/моль для пара-ксилола и 42 кДж/моль для бензола.

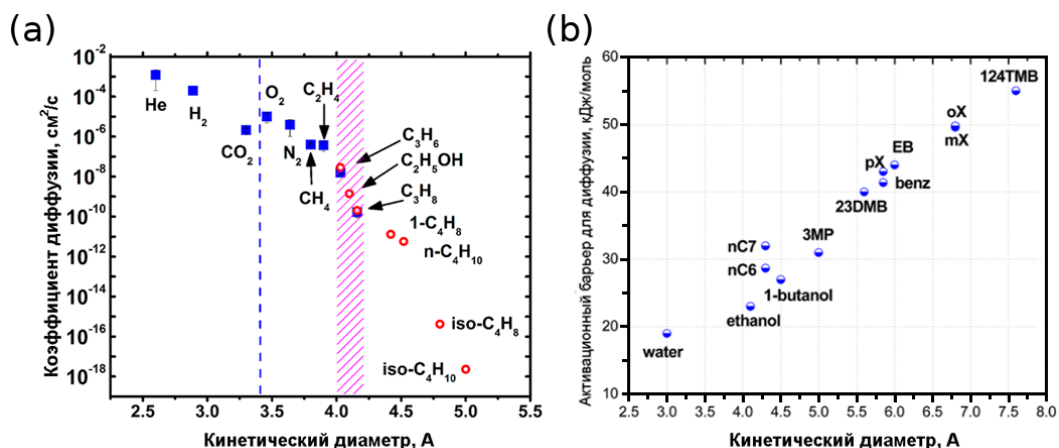


Рисунок 9. Зависимость коэффициента диффузии при температуре 308 К (а) и активационного барьера для диффузии (б) от кинетического диаметра адсорбированных молекул в ZIF-8, полученная Zhang *et al.* в [106], [107].

Зависимость коэффициента диффузии от количества адсорбированного вещества была измерена группой Chmelik *et al.* с помощью ИК спектроскопии [108]. После скачкообразного изменения концентрации гостевых молекул над кристаллом ZIF-8, измерялся ИК спектр гостевых молекул в кристалле. Проследив зависимость интенсивности пиков от времени, можно узнать, как меняется концентрация газа внутри кристалла, а значит и коэффициент диффузии.

При повышении загрузки адсорбированного вещества в ZIF-8 коэффициент диффузии монотонно увеличивался для CO₂, алканов и алкенов. Для спиртов сначала происходило уменьшение коэффициента диффузии и только затем рост. Такое поведение вызывается сильным межмолекулярным взаимодействием и агрегацией этих молекул в полости.

Автором было показано, что при адсорбции бинарной смеси с CO₂ наблюдается эффект блокирования окна. Молекулы CO₂ сильно взаимодействуют с линкерами и поэтому остаются в области окна, затрудняя движение других гостевых молекул. В результате коэффициент диффузии в такой смеси сильно уменьшается.

Zheng *et al.* с помощью расчетов методами молекулярной динамики смог показать, что удержание гостевых молекул вблизи окна происходит также для этана и пропана [109]. Профиль свободной энергии при прохождении гостевой молекулы пропана через 6-членное окно каркаса имеет 2 минимума по одному с каждой из сторон от окна, в то время как для этана этих минимумов не наблюдается. Подтверждение силового поля, использованного в данной работе, происходило путем воспроизведения структуры ZIF-8, а также воспроизведения коэффициентов диффузии, полученных из эксперимента по проницанию сквозь мембрану.

Диффузия пропана и пропена в ZIF-8 была изучена несколькими исследовательскими группами. Li *et al.*, проследив за кинетикой адсорбции данных молекул, заметили, что пропен проникает в каркас в 125 раз быстрее, чем пропан при комнатной температуре [110]. Авторы оценили активационный барьер диффузии пропена в 9.7 кДж/моль, а пропана 74.1 кДж/моль. Также было показано, что энтальпии адсорбции при нулевой загрузке практически одинаковые для пропана и пропена (34 и 30 кДж/моль соответственно). Таким образом, было показано, что разделение происходит кинетическим образом, а не термодинамическим.

Liu *et al.* изучали диффузию пропана и пропена в мембранах ZIF-8 [111]. Мембраны ZIF-8 толщиной 2.5 мкм были выращены на подложке из α -алюминия. На основе проницаемости и константы равновесия для адсорбции были вычислены коэффициенты диффузии пропана и пропена. Активационный барьер диффузии для пропана составил 38.8 кДж/моль, в то время как для пропена барьер в три раза меньше 12.7 кДж/моль. Такая разница в барьерах для диффузии приводит к тому, что селективность разделения падает с повышением температуры (селективность 33 при 308 К и 9 при 363 К).

Помимо адсорбционных методов диффузия пропана и пропена изучалась расчетными методами. Krokidas *et al.* с помощью моделирования молекулярной динамики подтвердили, что разделение смеси пропана и пропена происходит за счет различия в скоростях диффузии, а не термодинамического предпочтения

одной гостевой молекулы каркасом [112]. Полученные авторами барьеры диффузии составили 18 и 30 кДж/моль для пропена и пропана соответственно. Похожие барьеры получили и Maurin *et al.* [113]. Однако расчеты методом переходного состояния дают более близкие значения барьеров. Verploegh *et al.*, проанализировав поведение пропана и пропена в плоскости окна, получили барьеры диффузии 22.1 и 26.8 кДж/моль для пропена и пропана соответственно [98].

Такой разброс получаемых значений при расчетах еще раз подтверждает важность знания параметров молекулярной подвижности на микроскопическом уровне. Для пропана и пропена есть несколько таких работ. Методом ИК спектроскопии была измерена скорость диффузии пропана и пропена при 298 К и различном количестве адсорбированного вещества [108]. Коэффициенты диффузии пропана 5×10^{-16} м²/с и пропена 2×10^{-13} м²/с при загрузке одна молекула на ячейку и увеличиваются на порядок при увеличении загрузки до пяти молекул на ячейку. Методом ЯМР ИГП была померена скорость диффузии пропена $D_{C3H6} = 6 \times 10^{-13}$ м²/с (при 303 К) и активационный барьер 11 кДж/моль [114]. Однако диффузия пропана уже оказывается слишком медленной для методов ЯМР ИГП и метода рассеяния нейтронов.

Для подвижности более длинных алканов литературные данные становятся более скудными. Henrique *et al.* с помощью адсорбционных методов смогли оценить скорость диффузии н-гексана при 433 К ($D \approx 1.2 \times 10^{-9}$ см²/с) [115]. Kefeng *et al.* в своей работе смогли также оценить активационный барьер диффузии 31 кДж/моль [116].

Несмотря на достаточно большое количество работ по исследованию подвижности молекул внутри ZIF-8 методами молекулярной динамики и экспериментальными методами, до сих пор остается непонятно, как большие молекулы двигаются внутри каркаса. В связи с этим остается интерес к таким исследованиям.

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ^2H ЯМР

Значимая для ^2H ЯМР часть гамильтониана системы может быть записана в следующем виде [117]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zeeman} + \hat{H}_Q + \hat{H}_{D+\vec{s}_1\vec{s}_2} \quad (2)$$

Стоит отметить, что каждое слагаемое вносит различный вклад в энергию. Самый большой вклад в энергию даёт первый член, обусловленный Зеемановским взаимодействием ($\omega_z = 61.4$ МГц). Второй член описывает взаимодействие квадрупольного момента ядра дейтерия и градиента электрического поля и дает вклад в энергию $\omega_Q = 100 \div 300$ кГц. Третий член совмещает диполь-дипольное взаимодействие ядер дейтерия с парамагнитными центрами в образце $\omega_D = 10 \div 30$ кГц и спин-спиновое взаимодействие $\omega_{\vec{s}_1\vec{s}_2} = 1 \div 10$ Гц.

Как видно, квадрупольное взаимодействие достаточно мало по отношению к Зеемановскому, чтобы использовать теорию возмущений первого порядка, и достаточно велико, чтобы доминировать над остальными видами взаимодействия. В данной работе рассматривались образцы без парамагнитных центров, поэтому последние два слагаемых в гамильтониане пренебрежимо малы.

В следующих подглавах будет подробнее описана структура гамильтониана, а также методы вычисления ^2H ЯМР спектров и времен спиновой релаксации.

2.1 Квадрупольное взаимодействие

Пользуясь формализмом неприводимых тензоров, можно записать гамильтониан квадрупольного взаимодействия в виде скалярного произведения двух неприводимых тензоров [118]:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \sum_{m=-2}^2 (-1)^m T_{2m}^I R_{2-m}^Q \quad (3)$$

где T_{2m}^I – это оператор квадрупольного момента ядра, а R_{2-m}^Q – это тензор градиента электрического поля в месте положения ядра. Данный формализм удобен, так как свойства преобразования неприводимых тензоров из одной системы координат в другую, известные из теории групп, особенно просты.

Так как доминирующим взаимодействием является Зеемановское взаимодействие, то направим ось Z лабораторной системы координат вдоль магнитного поля \mathbf{B} . Ось Z является осью квантования, следовательно, тензоры в уравнении (3) записаны в лабораторной системе координат.

Для вычисления твердотельного спектра воспользуемся теорией возмущения первого порядка. Тогда достаточно оставить в Гамильтониане члены, имеющие неисчезающие диагональные элементы $\langle I, m_z | T_{2m}^I | I, m_z \rangle$. Таким является только член с $m=0$:

$$T_{20}^I = \frac{1}{\sqrt{6}} (3I_z^2 - I(I+1)) \quad (4)$$

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

$$\delta = \rho_{ZZ} \quad \eta = \frac{\rho_{YY} - \rho_{XX}}{\delta} \quad (5)$$

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

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

$$\rho_{20} = \sqrt{\frac{3}{2}}\delta \quad \rho_{2\pm 1} = 0 \quad \rho_{2\pm 2} = -\frac{1}{2}\delta\eta \quad (6)$$

Связь компонент тензора в собственной системе отсчета и в лабораторной задается матрицей Вигнера:

$$R_{2m}^Q = \sum_{m'=-2}^2 \rho_{2m'} D_{m'm}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (7)$$

где $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ – это углы Эйлера, связывающие собственную систему координат с лабораторной. Процесс поворота матрицей Вигнера происходит следующим образом: сначала идет поворот вокруг оси Z на угол α , затем поворот вокруг оси X на угол β и поворот на угол γ вокруг новой оси Z (**Рисунок 10**).

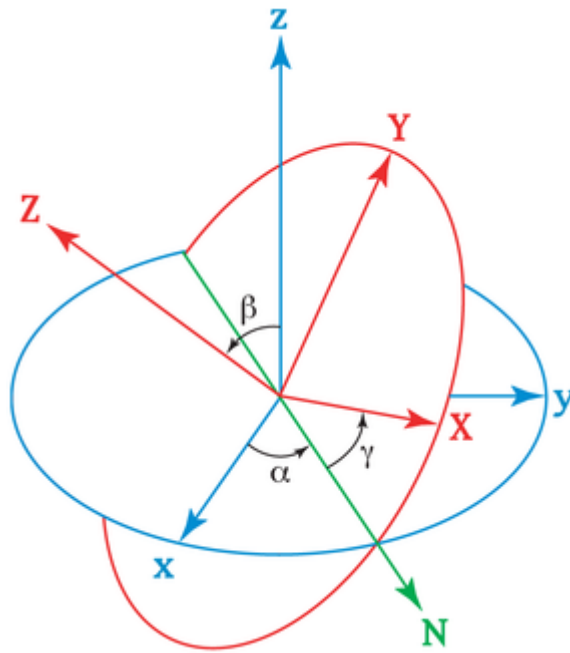


Рисунок 10. Иллюстрация вращения матрицей Вигнера, зависящей от углов Эйлера $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$.

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

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

Для удобства вводят величину квадрупольной константы в частотных единицах $C_Q = e^2 \rho_{ZZ} Q / \hbar$. Гамильтониан системы (2) в рассматриваемом приближении дает 3 уровня энергии и, соответственно, 2 частоты перехода $\omega_{1,2} = \omega_{Zeeman} \pm \omega_Q$. При суммировании вкладов каждой ориентации молекулы получается два симметричных спектра, соответствующих каждому переходу (**Рисунок 11**). Следовательно, спектр, порождаемый только квадрупольным взаимодействием, должен быть симметричен относительно Зеемановской частоты ω_{Zeeman} .

Зависимость квадрупольного взаимодействия от ориентации относительно магнитного поля позволяет исследовать процессы, связанные с движением молекул.

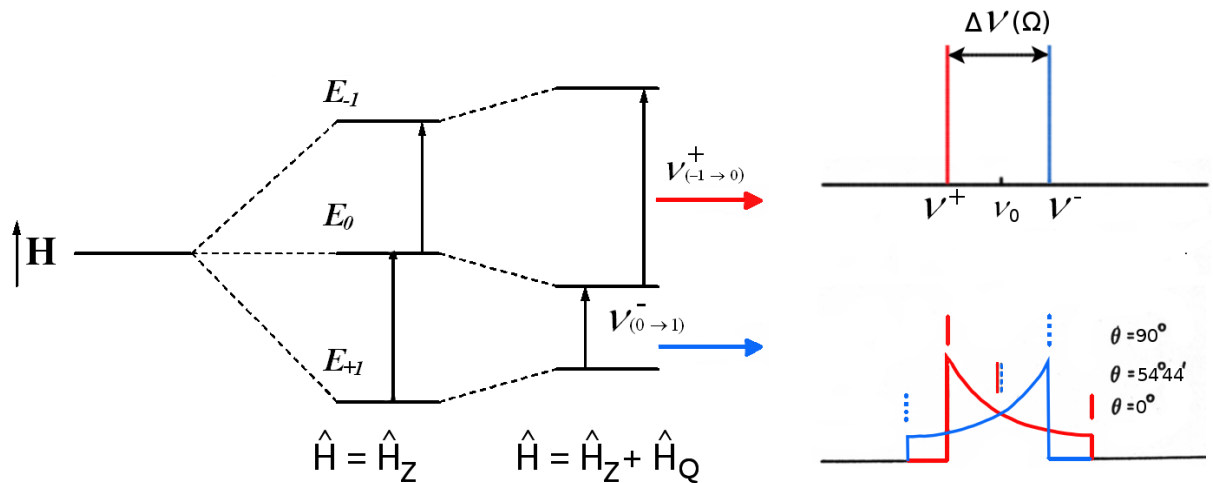


Рисунок 11. Схематическое изображение формирования ^2H ЯМР спектра.

2.2 Расчет формы линии спектра в присутствии молекулярной подвижности

Одной из самых простых моделей используемых при описании молекулярных движений является модель Марковского процесса. Данная модель основывается на предположении, что последующая эволюция системы не зависит

от того, каким образом система попала в текущее состояние. Иными словами: «будущее процесса не зависит от прошлого при известном настоящем».

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

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

$$f(\omega, \theta, \varphi) = \text{Re} \int_0^{\infty} g(t, \theta, \varphi) e^{-i\omega t} dt \quad (9)$$

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

$$g(t, \theta, \varphi) = \sum_{\alpha=1}^n g_{\alpha}(t, \theta, \varphi) = \sum_{\alpha=1}^n e^{i\omega_{\alpha}(\theta, \varphi)t} \quad (10)$$

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

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

$$R_{jj} = - \sum_{i \neq j} R_{ij} \quad \sum_{i \neq j} R_{ij} p_{eq}(j) = \sum_{i \neq j} R_{ji} p_{eq}(i) \quad (11)$$

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

$$\frac{d\mathbf{g}}{dt} = \mathbf{g}(i\hat{\omega} + \hat{R}) \quad (12)$$

Отсюда находим корреляционную функцию:

$$\mathbf{g}(t) = \mathbf{p}_{eq} \cdot e^{(i\hat{\omega} + \hat{R})t} \cdot \mathbf{1} \quad (13)$$

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

Указанный метод позволяет рассчитывать спектр для импульсной последовательности, состоящей из одиночного 90° -импульса. Однако в случае твердотельного ^2H ЯМР применяются методы спинового эха. Поэтому становится необходимо учитывать эволюцию спиновой системы до рефокусировки эха. Для этого нужно решать стохастическое уравнение Лиувилля на матрицу плотности:

$$\frac{d\hat{\rho}_i}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_i, \hat{\rho}_i] + \sum_j R_{ij} \hat{\rho}_j \quad (14)$$

где ρ_i – матрица плотности для i положения.

В результате решения данного уравнения для импульсной последовательности, состоящей из двух импульсов, разделенных временем τ , можно получить функцию корреляции ядерной намагниченности [119]:

$$g(t, \tau) = \sum_{ijk} A_{ijk}(\tau) [e^{(-i\hat{\omega} + \hat{R})t}]_{ij} \quad (15)$$

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

$$A_{ijk}(\tau) = [e^{(-i\hat{\omega} + \hat{R})\tau}]_{ij} \cdot [e^{(i\hat{\omega} + \hat{R})\tau}]_{jk} \cdot p_{eq}(k) \quad (16)$$

Далее делая преобразование Фурье по времени наблюдения t получаем форму линии ЯМР спектра дейтерия $f(\omega, \theta, \varphi)$, имеющего фиксированную ориентацию молекулярной оси относительно внешнего магнитного поля. В случае если исследуется порошковый образец, то нужно добавить интегрирование по всем возможным ориентациям магнитного поля в молекулярной системе отсчета:

$$f(\omega) = \iint f(\omega, \theta, \varphi) \sin\theta \, d\theta d\varphi \quad (17)$$

2.3 Определение скорости молекулярных движений методом стимулированного эха

Сигнал стимулированного эха возникает в результате трехимпульсной последовательности, показанной на **Рисунке 12** [120]. Этот сигнал пропорционален корреляционной функции, которую в рамках модели прыжков по n равнонаселенным позициям со скоростью k_l можно найти по формуле [121]:

$$F(\tau, \tau_2, t) = [g_0(\tau, t) + g_1(\tau_2, t)\exp(-nk_1\tau_2)]\exp(-\tau_2/T_{1\rho}) \quad (18)$$

что после Фурье преобразования дает форму линии:

$$I(\tau, \tau_2, \omega) = [f_0(\tau, \omega) + f_1(\tau_2, \omega)\exp(-nk_1\tau_2)]\exp(-\tau_2/T_{1\rho}) \quad (19)$$

Получается, что подвижность исследуемой молекулы за время τ_2 будет приводить к резкому падению интенсивности до какой-то ненулевой величины. Из скорости спада можно определить скорость молекулярного движения k_l . Дальнейший медленный спад интенсивности с ростом τ_2 будет вызван релаксационными процессами. Это и определяет область применения метода стимулированного эха: время задержки τ_2 должно быть заметно меньше $T_{1\rho}$ и заметно больше T_2 . В зависимости от изучаемой системы метод стимулированного эха позволяет исследовать движения с характерными временами от 1 мс до десятков секунд.

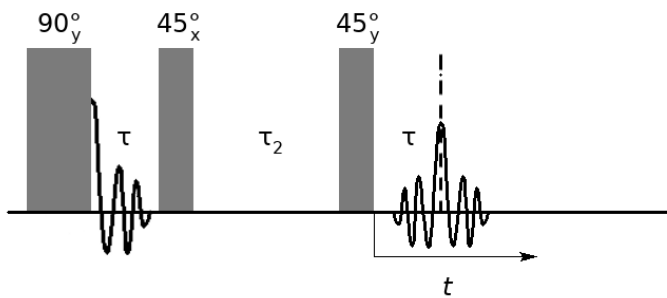


Рисунок 12. Схема трехимпульсной последовательности для регистрации стимулированного эха.

2.4 Моделирование времен релаксации T_1 , T_2 ядер дейтерия

Времена спиновой релаксации в общем случае анизотропны, то есть зависят от угла наблюдения Ω_L , связывающего лабораторную и молекулярную систему координат. В случае если применима теория слабых столкновений, и спиновая система находится в равновесии с термостатом, то скорости релаксации могут быть найдены с помощью теории Редфилда и определяются по стандартной формуле [118]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{4} \pi^2 C_Q^2 (J_1(\omega_0) + 4J_2(2\omega_0)) \quad (20)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{8} \pi^2 C_Q^2 (3J_0(0) + 5J_1(\omega_0) + 2J_2(2\omega_0)) \quad (21)$$

где функции спектральной плотности $J_i(\omega)$ находятся по формуле:

$$J_i(\omega) = 2 \sum_{a,b=-2}^2 D_{a,i}^*(\Omega_L) D_{b,i}(\Omega_L) \sum_{l,k=1}^N D_{0,a}^*(\Omega_l) D_{0,b}(\Omega_k) A_{l,k}(\omega) \quad (22)$$

$$A_{l,k}(\omega) = \sum_{n=1}^N V_{l,n} \left(-\frac{\lambda_n}{\lambda_n^2 + \omega^2} \right) V_{n,k}^{-1} \quad (23)$$

Здесь Ω_l – Эйлеравы углы, связывающие молекулярную систему координат с собственной системой координат квадрупольного взаимодействия в l позиции атома дейтерия в предполагаемой геометрии прыжкового обмена; $V_{l,n}$ – матрица перехода в собственную систему координат матрицы обмена \hat{R} , а λ_n – собственные значения этой матрицы.

В случае если одним из движений, совершаемых молекулой, является изотропное движение, сумма по индексам a и b усредняет ориентационные матрицы до следующего вида:

$$\sum_{a,b=-2}^2 D_{i,a}^*(\Omega_L) D_{i,b}(\Omega_L) = \frac{1}{5} \delta_{a,0} \delta_{b,0} \quad (24)$$

При вычислении T_2 релаксации так же нужно учитывать флуктуации квадрупольных уровней. Вклад этих флуктуаций пропорционален $J_0(C_Q)$, поэтому для их учета в (21) нужно $J_0(0)$ заменить $J_0(C_Q)$.

2.5 Вычисление эффективного времени релаксации при наличии двух обменивающихся состояний

В случае, когда имеется два состояния с различной подвижностью, сначала по вышеописанной процедуре вычисляются индивидуальные времена релаксации каждого состояния. Затем, записывается уравнение на намагниченность каждой подсистемы M_a и M_b .

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} M_{az} \\ M_{bz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{T_{1a}} - K \cdot k & k \\ K \cdot k & -\frac{1}{T_{1b}} - k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_{az} \\ M_{bz} \end{pmatrix} \quad (25)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} M_{a\perp} \\ M_{b\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{T_{2a}} - K \cdot k & k \\ K \cdot k & -\frac{1}{T_{2b}} - k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_{a\perp} \\ M_{b\perp} \end{pmatrix} \quad (26)$$

где k – скорость обмена между состояниями, а $K = p_{II}/p_I$ – константа равновесия.

Эффективные времена релаксации T_1 и T_2 определяются численным вычислением собственных значений матрицы обмена. В результате решения уравнений (25) и (26) получается, что спад суммарной намагниченности двухэкспоненциальный. Однако если одна из этих экспонент будет спадать значительно быстрее другой, то экспериментально будет наблюдаться только медленная экспонента. В таком случае, можно считать, что эффективные скорости релаксации определяются наименьшими по модулю собственными числами матриц в уравнениях (25) и (26).

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материалы

MIL-53 (Al) был синтезирован с помощью гидротермического метода опубликованного ранее [20]. Полученный материал характеризовался стандартными методами. Площадь поверхности БЭТ (метод Брунауэра, Эммета и Теллера) [122] адсорбции определялась с помощью измерения адсорбции азота. XRD спектр был получен с помощью Bruker D8 дифрактометр на $K\alpha$ линии излучения меди. Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получены на приборе JEOL JSM-6700F (ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока 10 мкА. ^{27}Al ВМУ ЯМР спектры записывались на резонансной частоте 104.261 МГц. В 4-мм ротор из оксида циркония ZrO_2 помещалась запаянная стеклянная ампула с образцом и вращалась потоком азота со скоростью 12.5 кГц.

Синтезированный материал MIL-53 (Al) имеет площадь поверхности BET адсорбции $S_{\text{BET}} = 1250 \text{ м}^2/\text{г}$. XRD спектр, ^{27}Al ВМУ ЯМР спектры и фотографии СЭМ материала, использованного в данной работе представлены на **Рисунке 13**.

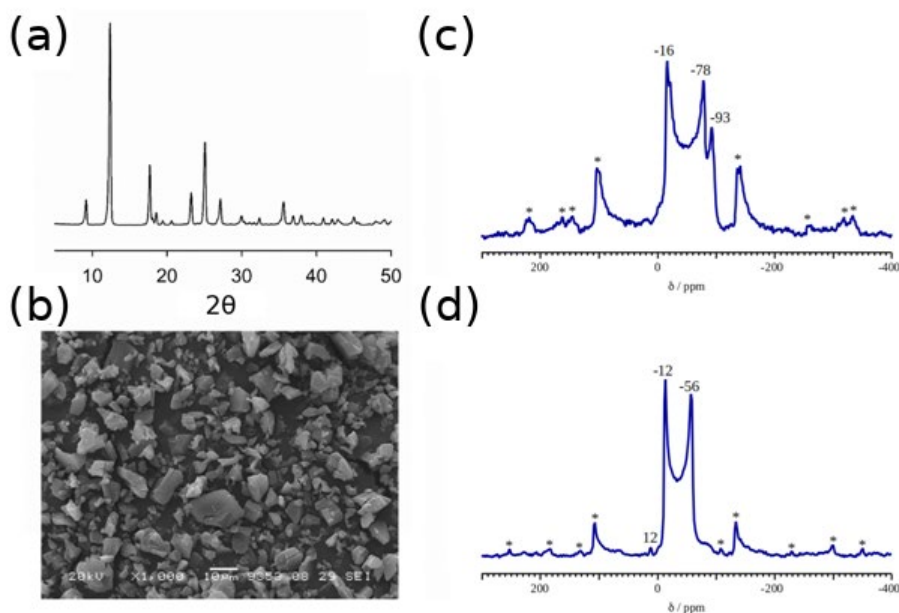


Рисунок 13. (a) XRD спектр синтезированного материала MIL-53 as (Al); (b) фотография СЭМ кальцинированных частиц MIL-53 (Al); (c) ^{27}Al ВМУ ЯМР спектр синтезированного материала MIL-53 as (Al); (d) ^{27}Al ВМУ ЯМР спектр кальцинированного материала MIL-53 ht (Al).

ZIF-8 был синтезирован по опубликованной ранее процедуре [123,124]. Размер полученных кристаллитов составил около 1 мкм с относительно узким распределением по размеру (**Рисунок 14**). Методом адсорбции N_2 на активированный при 423 К материал была определена площадь поверхности БЭТ адсорбции 1350 m^2/g .

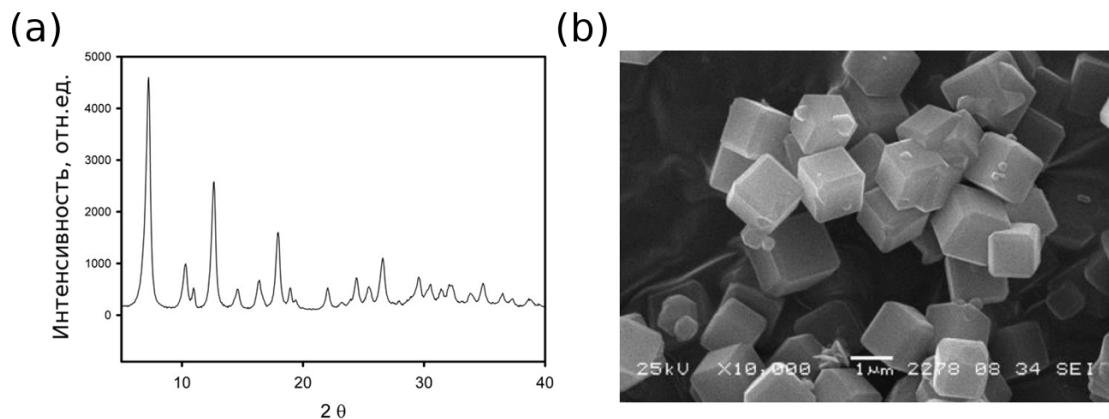


Рисунок 14. (a) XRD спектр кальцинированного материала ZIF-8; (b) фотография СЭМ кальцинированного материала ZIF-8.

Коммерчески доступные (Sigma-Aldrich, Inc.) дейтерированные мета-ксилол- d_{10} , орто-ксилол- d_{10} , селективно дейтерированный пара-ксилол- d_4 , толуол- d_8 , селективно дейтерированный изобутан- d_1 , бензол- d_6 , селективно дейтерированный пропан-2- d_2 , пропен- d_6 , селективно дейтерированный н-бутан-1,4- d_6 , 1-бутен- d_8 , н-гексан- d_{14} , н-октан- d_{18} , н-додекан- d_{26} были использованы в данной работе без дальнейшей очистки.

3.2 Приготовление образцов

Приготовление образцов для ЯМР эксперимента проводилось следующим образом. Порошок металл-органического каркаса (60 – 90 мг) был помещен в специальную стеклянную ячейку диаметром 5 мм и длиной 3 см. Затем ячейка была подключена к вакуумной линии и прогрета под вакуумом при температуре 523 К в течение 6 часов в случае MIL-53 (Al) и при температуре 473 К в течение 10 часов в случае ZIF-8. После охлаждения образца до комнатной температуры в ячейку вводились пары предварительно дегазированных гостевых молекул из калиброванного объема (439 см³ для MIL-53 (Al) и 55 см³ для ZIF-8) и замораживались на материале с помощью жидкого азота. Количество адсорбированного газа регулировалось начальным давлением пара в калиброванном объеме. Количество адсорбированного пара-ксилола- d_4 и орто-ксилола- d_{10} в MIL-53 (Al) составило 3.5 молекул на элементарную ячейку. Из-за необходимости достичь высокой загрузки ксилола процесс адсорбции повторялся несколько раз. Количество адсорбированного пара-ксилола- d_4 , орто-ксилола- d_{10} , мета-ксилола- d_{10} , толуола- d_8 , бензола- d_6 и изобутана- d_1 в ZIF-8 составило 1 молекулу на элементарную ячейку. Количество адсорбированного пропана- d_2 , пропена- d_6 , н-бутана- d_6 , 1-бутена- d_8 , н-гексана- d_{14} , составило 2 молекулы на элементарную ячейку. Количество адсорбированного н-октана- d_{18} и н-додекана- d_{26} , составило 1.5 и 1 молекулу на элементарную ячейку соответственно.

После адсорбции ячейка отпаивалась от вакуумной линии, в то время как ячейка находилась в жидком азоте для того, чтобы избежать термического разложения материала от пламени. Перед ЯМР экспериментом все запаянные образцы держались при температуре 423 К в течение 72 часов для того, чтобы достичь равномерного распределения адсорбированного вещества по материалу.

3.3 Методика проведения эксперимента ^2H ЯМР

^2H ЯМР эксперименты проводились на частоте дейтерия 61.42 МГц на спектрометре фирмы Bruker серии Avance-400 с использованием датчика высокой мощности с 5 мм горизонтальной катушкой. Спектры были получены Фурье-преобразованием квадратурно-детектированного спинового эха, возникающего за счет импульсной последовательности квадрупольного эха [125]:

$$90^\circ_x - \tau - 90^\circ_y - \tau - acquisition - t \quad (27)$$

где время задержки между импульсами $\tau = 20$ мкс, t – время повторения импульсной последовательности, которое подбиралось так, чтобы $t \approx 5T_1$. Длительность 90° -импульса составила 1.7 мкс.

В экспериментах методом стимулированного эха Фурье преобразованию подвергался сигнал, регистрируемый после импульсной последовательности Jeener-Broekaert [120]:

$$90^\circ_y - \tau - 45^\circ_x - \tau_2 - 45^\circ_y - \tau - acquisition - t \quad (28)$$

Время спин-решеточной релаксации регистрировалось методом инверсии-восстановления с импульсной последовательностью [126]:

$$180^\circ_x - t_d - 90^\circ_x - \tau - 90^\circ_y - \tau - acquisition - t \quad (29)$$

где t_d – варьирующаяся задержка между инвертирующим импульсом и последовательностью твердотельного спинового эха.

Время спин-спиновой релаксации регистрировалось импульсной последовательностью Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) [126]. Время задержки варьировалось от 150 до 250 мкс, число повторений n от 2 до 150.

Температура образца в процессе эксперимента контролируется потоком азота при низкой температуре и потоком воздуха при повышенной температуре. Управление температурой происходит с помощью температурной приставки BVT-3000 с точностью около 1 К.

3.4 Численное моделирование ^2H ЯМР спектров и релаксации

Моделирование экспериментальных спектров и релаксационных кривых проводилось с помощью программного пакета, написанного на языке программирования FORTRAN к.ф.-м.н. Колоколовым Д.И., согласно формализму, описанному в Главе 2. Автором диссертации вносились изменения в кинетическую модель движения, а также была добавлена возможность моделировать релаксацию в случае наличия обмена между несколькими состояниями согласно разделу 2.5 главы «Теоретическая основа метода ^2H ЯМР».

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1 Подвижность гостевых молекул в ZIF-8

ZIF-8 – это металл-органический каркас, чья структура состоит из больших полостей, связанных между собой узкими (3.4 Å) окнами. Способность впускать в себя большие гостевые молекулы объясняется богатой структурной динамикой каркаса. Линкеры в процессе либрационных движений временно увеличивают апертуру окна, что упрощает диффузию адсорбированных молекул в материале. Однако молекулярный механизм диффузии до сих пор остается малоизученным. Одной из проблем, с которой сталкиваются исследователи при изучении диффузии в ZIF-8, является малая скорость диффузии, что серьезно ограничивает число методов исследования, которые можно использовать. Так, использование метода рассеяния нейтронов позволяет изучать динамику только молекул метана [127]. Метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля расширяет круг возможных гостевых молекул до пропана и пропена [114]. Остальные данные по диффузии получены либо с помощью макроскопических методов (методы адсорбции и проницания сквозь мембраны) и вычислительных методов.

В данном разделе описывается исследование подвижности гостевых молекул ксилола, толуола, бензола, пропана, пропена и изобутана в металл-органическом каркасе ZIF-8 методом ^2H ЯМР спектроскопии.

4.1.1 ^2H ЯМР пара-ксилола в ZIF-8

В форме линии ^2H ЯМР спектра пара-ксилола адсорбированного в ZIF-8 при температуре 103 К доминирует интенсивный изотропный сигнал с лоренцевской формой линии (**Рисунок 15а**). Это означает, что большая часть ксилола, адсорбированного в ZIF-8, вовлечена в быстрое вращательное движение уже при температуре 103 К. Хотя данный факт коррелирует с ранее описанным поведением бензола в данном металл-органическом каркасе, существует и важное различие. При увеличении спектра можно заметить второй малоинтенсивный анизотропный сигнал (**Рисунок 15а**), который имеет форму Пейковского дублета, характеризующегося величиной квадрупольной константы $C_Q = 176$ кГц и параметром асимметрии $\eta = 0.08$. Данные значения типичны для статичной C–D группы. Получается, что при 103 К молекулы ксилола могут находиться в двух состояниях с различной подвижностью: подвижные молекулы (состояние I) и малоподвижные (состояние II). Это наблюдение можно объяснить наличием двух адсорбционных состояний в поре ZIF-8. Стоит отметить, что скорость обмена k_{ex} между этими состояниями обязана быть меньше, чем величина квадрупольной константы $k_{ex} \ll C_Q \approx 10^5$ Гц. В противном случае наличие быстрого обмена приведет к однокомпонентной форме линии спектра.

При температуре больше 143 К анизотропная компонента спектра не наблюдается, поэтому свидетельства существования двух динамических состояний можно найти только при анализе температурной зависимости времен спиновой релаксации изотропного сигнала.

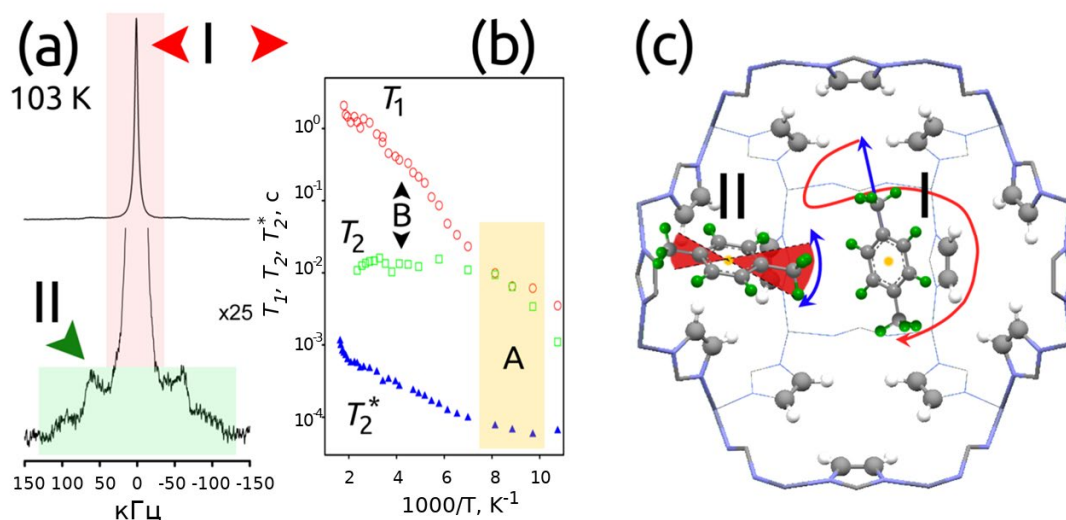


Рисунок 15. (a) ^2H ЯМР спектр пара-ксилола при температуре 103 К показывает наличие подвижной (I) и малоподвижной (II) фракции молекул; (b) температурная зависимость времен спин-решеточной (T_1), спин-спиновой (T_2) и эффективной поперечной (T_2^*) ^2H ЯМР релаксации; (c) схематическое представление состояний I и II пара-ксилола в полости ZIF-8.

Если сигнал представляет собой относительно узкий изотропный сигнал, то ожидается, что вращательная динамика молекулы имеет как минимум кубическую симметрию и находится в пределе быстрого вращения ($\omega_z \tau_c \ll 1$). При выполнении такого условия времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации должны совпадать. Для пара-ксилола в ZIF-8 такой эффект наблюдается в температурной области А (**Рисунок 15b**). Однако, при повышении температуры выше 143 К (область В **Рисунок 15b**) две кривые расходятся, а кривая T_2 меняет свой наклон до почти горизонтального. Такое изменение в поведении T_2 можно объяснить при наличии химического обмена между подвижным (I) и малоподвижным (II) состояниями. Наличие обмена влияет на собственные времена релаксации каждого состояния (T_1^I, T_2^I) и (T_1^{II}, T_2^{II}). В результате подвижность молекулы в состоянии II начинает влиять на скорость релаксации в состоянии I и наоборот.

Анализ эффективной поперечной релаксации $T_2^* = 1/(\pi \Delta\nu_{1/2})$, где $\Delta\nu_{1/2}$ – это измеренная ширина изотропного сигнала на полувысоте, дает еще одно доказательство наличия медленного обмена между динамическими состояниями. Ширина наблюдаемого сигнала (~ 3 кГц) намного больше, чем спектральное

разрешение, связанное с неоднородностью магнитного поля (~ 20 Гц). Поэтому стоило бы ожидать, что эффективная поперечная релаксация будет такой же как и спин-спиновая релаксация $T_2^* \approx T_2$, которая в свою очередь для изотропного сигнала должна совпадать со спин-спиновой релаксацией T_1 . Однако, $T_2^* \ll T_2$ при $T > 143$ К как видно из **Рисунка 15b**. Природа данного эффекта пока не до конца ясна, но такого соотношения вполне можно добиться в рамках медленного обмена между анизотропным и изотропным сигналами.

Если мы рассмотрим быстрый обмен между изотропным I и анизотропным II спектрами, то обменная форма линии должна получаться анизотропной, как было показано в работе Gottlieb и Luz [128]. В более общем случае результирующая форма линии будет зависеть от соотношения между населенностями состояний, скорости обмена между ними, а также индивидуальных ширин линий. В частности, при промежуточной скорости обмена можно добиться того, что спектр будет выглядеть как изотропный сигнал с шириной значительно превышающей ширину изотропного сигнала (**Рисунок 16**). В терминах релаксации это означает, что $T_2^* \ll T_2$.

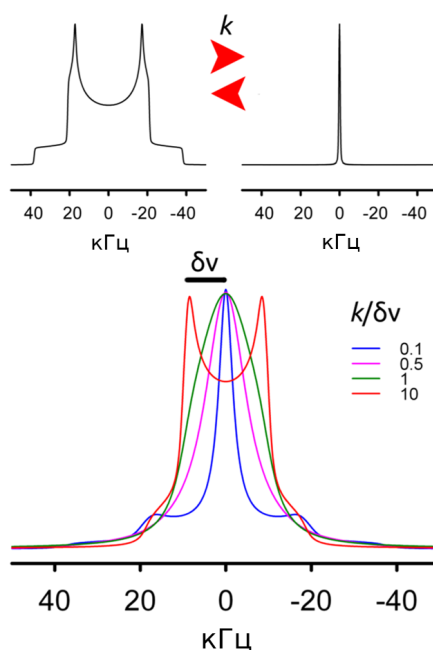


Рисунок 16. Спектр ^2H ЯМР, смоделированный для случая обмена между изотропным и анизотропным сигналом, представлен при различных величинах относительной скорости обмена $k/\delta\nu$, где $\delta\nu = 3/8 C_Q$. Для наглядности ширины линий и населенности каждого состояния взяты одинаковыми.

Иначе различие между T_2^* и T_2 можно объяснить следующим образом. Итоговое обменное время спин-спиновой релаксации T_2 получается в результате смешивания индивидуальных времен релаксации каждого из состояний (T_1^I, T_2^I). В то же время для эффективного времени релаксации обмен происходит между ширинами каждого спектра, то есть $1/(\pi T_2^I)$ для изотропного сигнала и C_Q для анизотропного. Получается, что обмен по-разному влияет на T_2^* и T_2 .

Таким образом, анализ формы линии спектра и спиновой релаксации позволяют сказать, что пара-ксилол в ZIF-8 может находиться в двух состояниях с различной динамикой. Одно из них характеризуется быстрым изотропным движением (состояние I), в то время как во втором молекулы могут совершать только малоамплитудные движения (состояние II). Обмен между этими состояниями медленный и влияет на наблюдаемые времена спиновой релаксации. Фактически, время релаксации при любой температуре — это смесь индивидуальных времен релаксации в состояниях I и II.

Поскольку пара-ксилол довольно крупная молекула для полости ZIF-8 (кинетический диаметр 5.8 Å), то изотропно вращение может происходить только в центре полости. Малоподвижные молекулы могут быть локализованы вблизи стенок полости, где молекула может быть вовлечена только в малоамплитудные либрации. Схематическое представление локализации пара-ксилола в полости ZIF-8, а также его возможные движения представлены на **Рисунке 15с**.

4.1.2 Модель динамики гостевых молекул в порах ZIF-8

Наблюдаемое изменение формы линии спектра и релаксации подразумевает наличие сложных динамических процессов, которые можно разбить на 4 основные моды:

- 1) динамика гостевой молекулы в центре полости в состоянии I;
- 2) динамика гостевой молекулы вблизи стенок полости в состоянии II;
- 3) обмен между состояниями I и II;
- 4) обмен между соседними полостями ZIF-8, связанный с трансляционной диффузией.

Основным движением в состоянии I является изотропное вращение. Несферические ротаторы, такие как пара-ксилол и бензол могут осуществлять дополнительные анизотропные внутренние вращения [104]. Когда изотропное вращение становится возможным, анизотропные вращательные моды обычно очень быстрые и могут рассматриваться как одноосные вращения [104,129]. Так как эти движения зависят от геометрии гостевой молекулы, то их нужно обсуждать отдельно в каждом случае. Поскольку при низкой температуре ($T < 143$ К) мы наблюдаем режим, при котором $T_1 \approx T_2$, то мы предполагаем, что T_1 релаксация в основном определяется изотропным движением со скоростью k_{iso} .

Анализ формы линии спектра пара-ксилола указывает, что в связанном состоянии II вращения молекулы как целого не происходит. Возможными движениями в состоянии II являются вращение метильной группы, либрационные движения: либрация в плоскости для плоских молекул (ксилолы, бензол, толуол) и либрация C–D группы в конусе для изобутана.

Скорость либрационных движений в связанном состоянии может быть совершенно различной. Недавно, с помощью твердотельной ^2H ЯМР [99], диэлектрической [130] и колебательной [131] спектроскопии было показано, что каркас ZIF-8 демонстрирует богатую колебательную динамику, включающую как высокоамплитудные движения с большим активационным барьером $E_a = 60$ кДж/моль (поворот линкеров из плоскости окна на 80°), так и мягкие моды с $E_a <$

2 кДж/моль быстрые ($\sim 10^{12}$ Гц) и медленные ($\sim 10^5$ Гц) [100]. Для молекул, локализованных вблизи стенок каркаса, логично ожидать движений, отражающих динамику каркаса. Поскольку эти движения молекул в состоянии II анизотропны по своей природе, то медленные моды должны оказывать сильное влияние на T_2 релаксацию. По этой причине для каждой гостевой молекулы в состоянии II в модель включены медленная (k_{lib1}) и быстрая (k_{lib2}) либрации.

Обмен между состояниями I и II приводит к смешиванию индивидуальных времен релаксации каждого состояния (T_1^I, T_2^I) и (T_1^{II}, T_2^{II}). Формализм расчета итоговых времен спиновой релаксации был описан выше в разделе 2.5 главы «Теоретическая основа метода ^2H ЯМР».

Наконец нам остается рассмотреть процесс перехода гостевых молекул между соседними полостями каркаса. Элементарным шагом трансляционной диффузии является движение сквозь окно, связанное с динамикой гостевой молекулы в состоянии II и взаимодействием с линкером ZIF-8. Как упоминалось ранее диффузия молекул с кинетическим диаметром, превышающим 4.5 Å, в ZIF-8 связана с явлением раскрытия окна, то есть высокоамплитудным движением линкеров. Для молекул, проходящих через окно между полостями, это движение должно влиять на T_2 релаксацию так же, как медленные либрации со скоростью k_{lib1} . Поскольку раскрытие окна происходит с барьером $E_a = 60$ кДж/моль в пустом материале, то прохождение через окно должно отражаться в релаксационной кривой T_2 через крутой наклон. Мы вводим это движение в модель как дополнительную либрацию в состоянии II, характеризующуюся скоростью k_{lib2} .

С другой стороны, раз k_{lib2} связано с обменом между полостями, то этот процесс напрямую конкурирует с обменом k_{ex} между состояниями I и II внутри одной полости. Следовательно, скорость обмена модифицируется следующим образом $\tilde{k}_{ex} = k_{lib2} + k_{ex}$. Полная модель движения гостевых молекул в ZIF-8 обобщена на **Рисунке 17**. Стоит отметить, что при использованных экспериментальных условиях взаимодействие между гостевыми молекулами невелико, так как количество адсорбированного вещества далеко от насыщения.

Физический смысл наличия двух конкурирующих процессов транспорта между полостями можно объяснить следующим образом. Процесс, характеризующийся константой k_{lib2} , описывает активационную диффузию, типичную для прыжковой диффузии. Гостевая молекула должна преодолеть определенный активационный барьер и раздвинуть линкеры, чтобы перейти в соседнюю полость. Однако высокая подвижность линкеров каркаса предоставляет другую возможность для транспорта между полостями. Гостевая молекула может задержаться вблизи окна и подождать пока линкеры за счет своей динамики откроют окно между полостями. В таком случае увеличенная апертура окна позволит перескочить в соседнюю полость с минимальными энергетическими затратами. Разумеется, вероятность такого процесса мала, но малый активационный барьер позволяет ему конкурировать с активационной диффузией при малых температурах. Это явление называется энтропийной диффузией и встречается в целом ряде систем, в том числе и биологических [132,133].

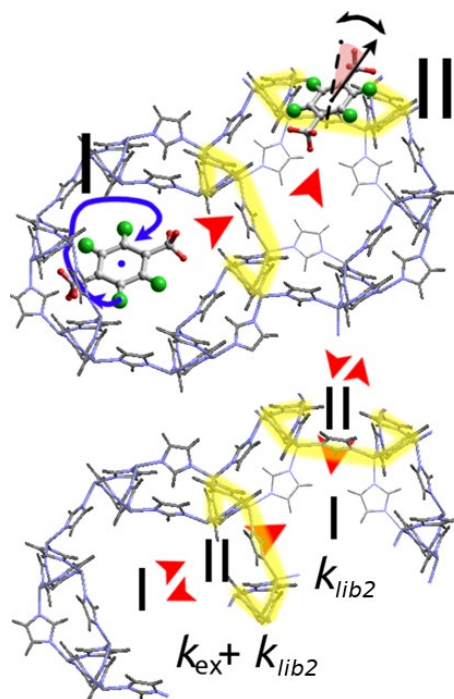


Рисунок 17. Схематическое представление подвижности гостевых молекул в ZIF-8. Внутри одной полости существуют два адсорбционных центра: в середине полости молекулы изотропно вращаются (I), вблизи стенок полости молекулы совершают малоугловые либрации (II). Из состояния II молекула может перейти в состояние I как в пределах одной полости, так и в соседнюю полость.

4.1.3 Подвижность изомеров ксилола в ZIF-8

Теперь применим описанную выше модель для объяснения экспериментальных данных, полученных для изомеров ксилола. Поскольку в спектре доминирует изотропный сигнал, то мы сфокусируемся на анализе релаксации этого сигнала. Соответствующие релаксационные кривые представлены на **Рисунке 18**. Можно заметить, что для всех изомеров ксилола справедливы заключения, сделанные для пара-изомера, поскольку поведение кривых одинаковое. При температуре больше 163 К выполняется $T_1 \neq T_2 \gg T_2^*$, что означает наличие медленного обмена. В отличие от пара-ксилола у орто- и мета-ксилола видно два минимума в T_1 релаксации. Это означает, что в состоянии I помимо изотропного движения есть дополнительная мода, предположительно вращение вокруг оси симметрии C_2 этих молекул (k_{C2}). В случае пара-ксилола второй минимум, соответствующий осевому вращению, может отсутствовать в исследованном температурном диапазоне, потому что скорость такого вращения быстрее из-за меньшего минимального размера молекулы. Глубина наблюдаемого минимума в T_1 для пара-ксилола соответствует неусредненной квадрупольной константе $C_Q = 176$ кГц, поэтому в состоянии I модель движения включала только изотропное движение.

В отличие от T_1 релаксации температурная зависимость T_2 релаксации демонстрирует практически безбарьерное поведение вплоть до 533 К. Это означает, что скорость диффузии k_{lib2} слишком мала, чтобы заметно влиять на релаксацию и не наблюдается использованным методом ^2H ЯМР спектроскопии. Так же отсюда следует, что скорость либрации k_{lib1} и обмена k_{ex} имеют малый активационный барьер. Одновременное моделирование T_1 и T_2 релаксации позволяет определять индивидуальные скорости релаксации, соответствующие им параметры движения и скорость обмена. Все параметры динамической модели, использованные для моделирования релаксации изомеров ксилола, представлены в Таблице 1.

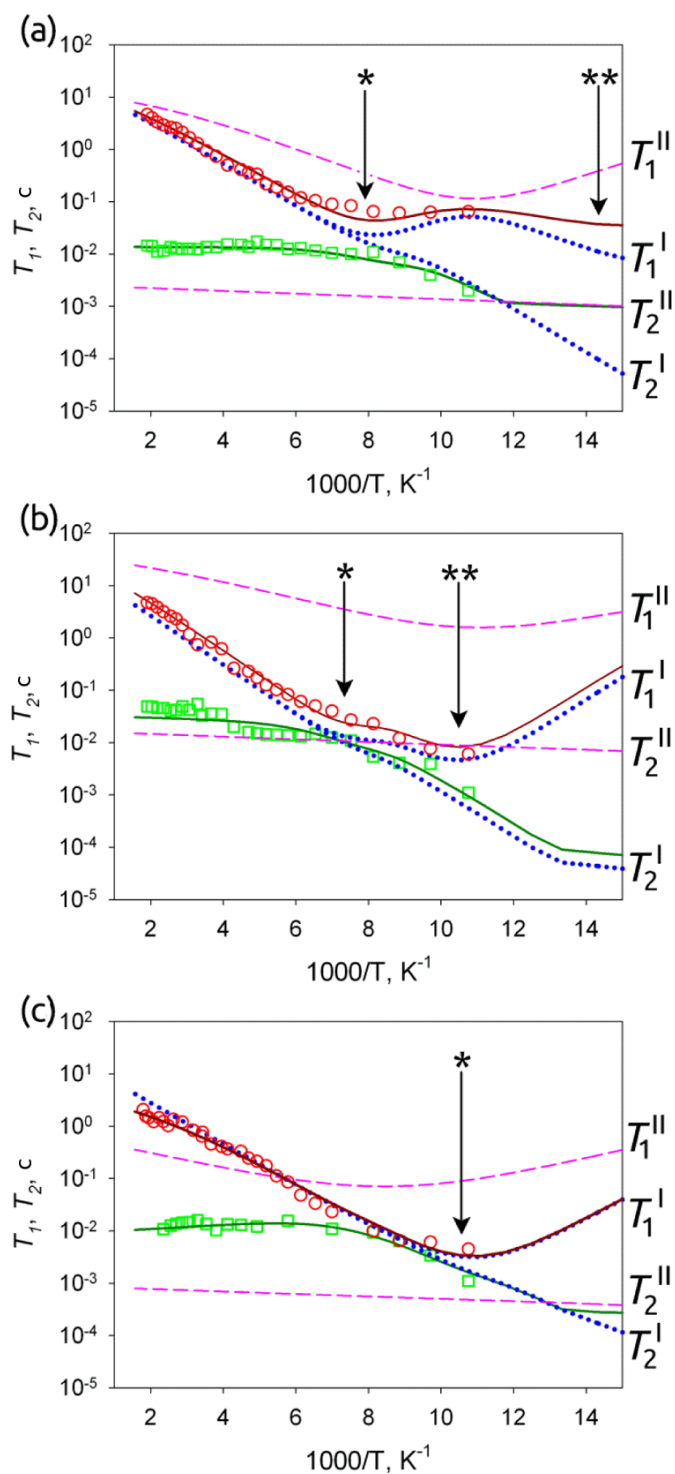


Рисунок 18. Экспериментальные значения T_1 (\circ), T_2 (\square) релаксации и численное моделирование для (а) мета-ксилола, (б) орто-ксилола, (с) пара-ксилола. Численное моделирование представлено линиями: индивидуальные T_1^I , T_2^I для состояния I (голубым цветом), индивидуальные T_1^{II} , T_2^{II} для состояния II (розовым цветом), эффективные значения релаксации после обмена T_1 , T_2 (сплошные линии). * и ** указывают на минимумы в T_1 релаксации, где $\omega_z\tau_c \sim 1$ для соответствующей моды движения.

Таблица 1. Параметры моделирования спиновой релаксации изомеров ксилол, адсорбированных в ZIF-8.

	Мета-ксилол	Орто-ксилол	Пара-ксилол
E_{iso} , кДж/моль	8	9	9
k_{iso0} , Гц	2.5×10^{11}	4×10^{11}	4×10^{11}
E_{C2} , кДж/моль	5	8.5	–
k_{C20} , Гц	3×10^{12}	7×10^{12}	–
E_{lib1} , кДж/моль	0.5	0.5	0.5
k_{lib10} , Гц	10^6	10^6	10^6
θ_{lib1}	10°	10°	10°
E_{lib2} , кДж/моль	4.5	3.5	3
k_{lib20} , Гц	1.5×10^{11}	10^{10}	8×10^8
θ_{lib2}	10°	10°	10°
E_{ex} , кДж/моль	1	3.5	0.5
k_{ex0} , Гц	40	6000	400

Поскольку мета-ксилол и орто-ксилол были полностью дейтерированные, то анизотропный сигнал в ^2H ЯМР спектре состоит из двух компонент, соответствующих CD и CD₃ группам (**Рисунок 19**). Все изомеры ксилола имеют одинаковое поведение формы линии спектра при низкой температуре: интенсивность анизотропного сигнала уменьшается при увеличении температуры (**Рисунок 20, 21 22**). Моделирование формы линии в предположении медленного обмена между изотропным и анизотропным сигналами позволяет оценить скорость обмена. Полученные значения находятся в хорошем согласии с анализом релаксации и подтверждают предположение, что обмен имеет очень низкую скорость и активационный барьер.

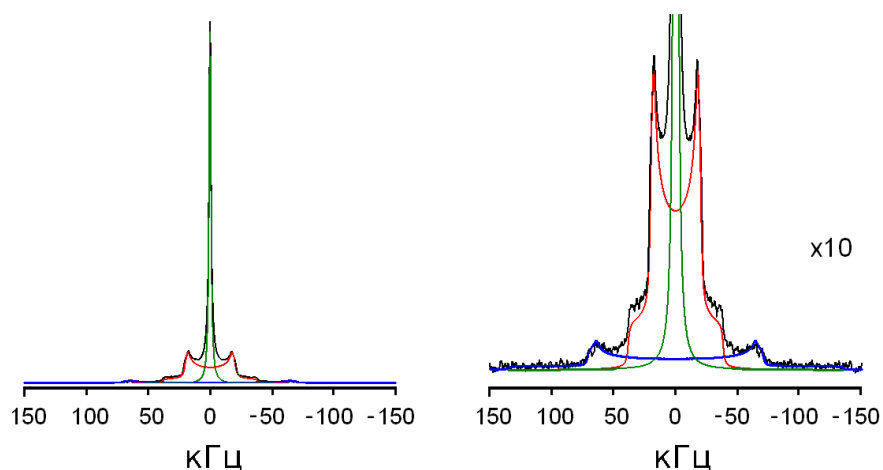


Рисунок 19. ^2H ЯМР спектр орто-ксилола в ZIF-8 при 143 К. Красным показан вклад в сигнал от CD_3 группы, синим вклад от CD группы, зеленым вклад от изотропно вращающихся молекул.

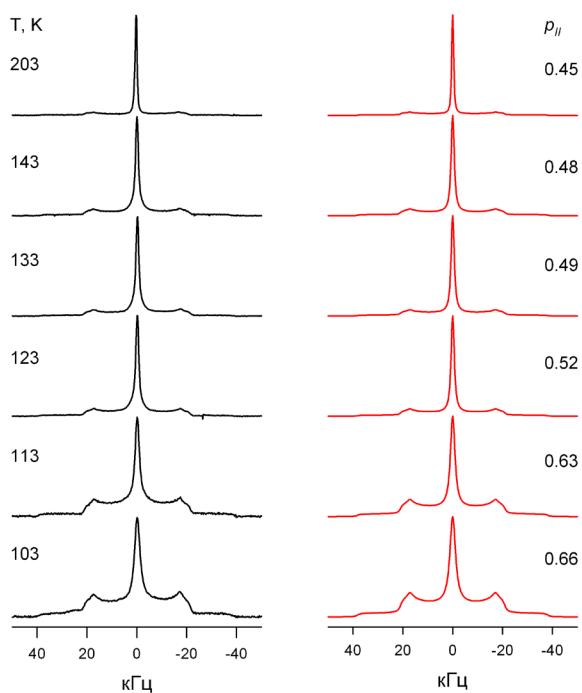


Рисунок 20. Экспериментальные (черный) и смоделированные (красный) ^2H ЯМР спектры орто-ксилола в ZIF-8. Спектральное окно содержит только сигнал от CD_3 группы. Параметры моделирования: $C_Q = 153$ кГц, $\eta = 0.1$, скорость обмена $k_{ex} \approx 1$ кГц, относительная интенсивность анизотропного сигнала $\rho_{||}$ указана на рисунке.

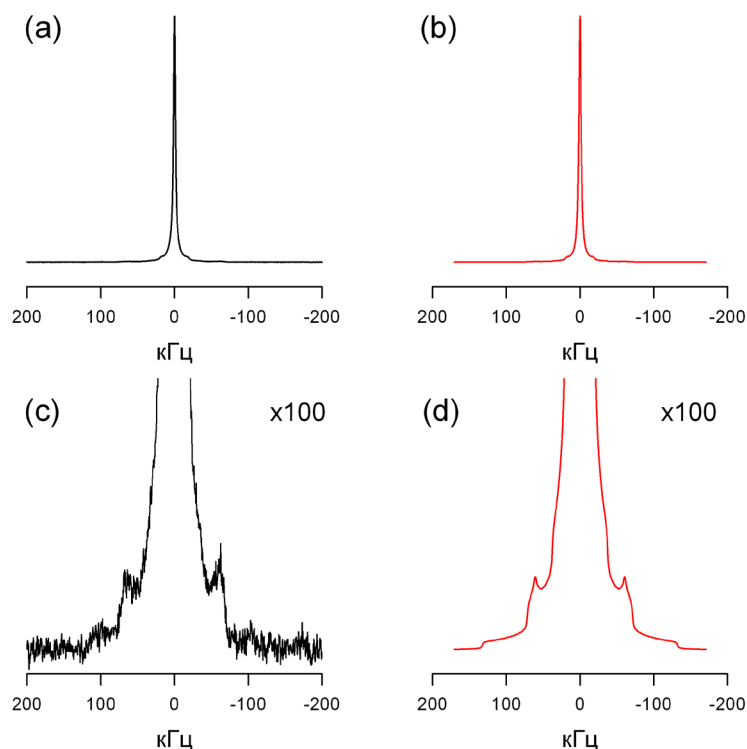


Рисунок 21. Экспериментальные (черный) и смоделированные (красный) ^2H ЯМР спектры мета-ксилола в ZIF-8 при 95 К. Параметры моделирования: $C_Q = 176$ кГц, $\eta = 0.08$, скорость обмена $k_{ex} \approx 20$ Гц, ширина линии изотропного сигнала 3.5 кГц.

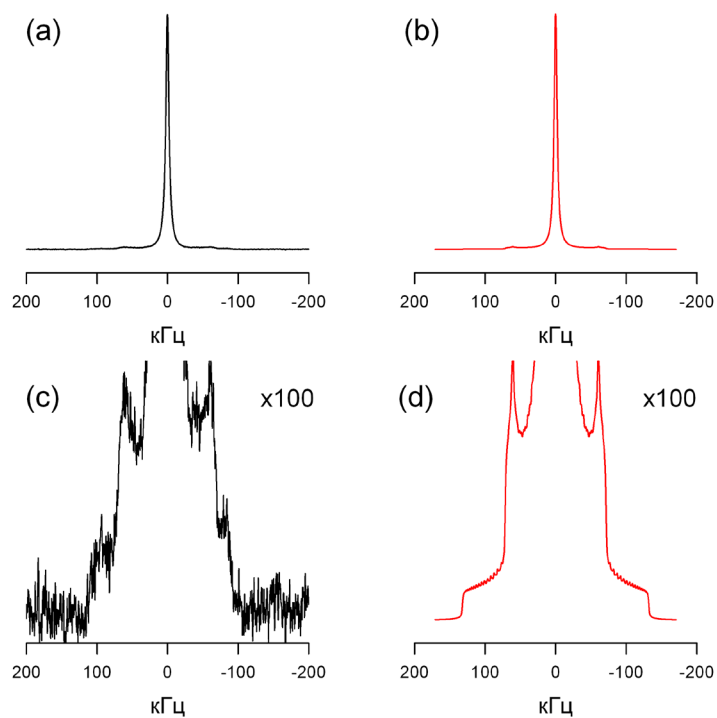


Рисунок 22. Экспериментальные (черный) и смоделированные (красный) ^2H ЯМР спектры пара-ксилола в ZIF-8 при 113 К. Параметры моделирования: $C_Q = 176$ кГц, $\eta = 0.08$, скорость обмена $k_{ex} \approx 20$ Гц, ширина линии изотропного сигнала 5 кГц.

Из формы линии спектров можно заметить, что интенсивность анизотропного сигнала наибольшая для орто-ксилола (**Рисунок 23**). Следовательно, населенность состояния II для данного изомера больше, чем для пара- и мета-ксилола. Сигнал от связанного ксилола становится неразличим при температурах выше 203 К для орто-ксилола, 143 К для пара-ксилола и 103 К для мета-ксилола.

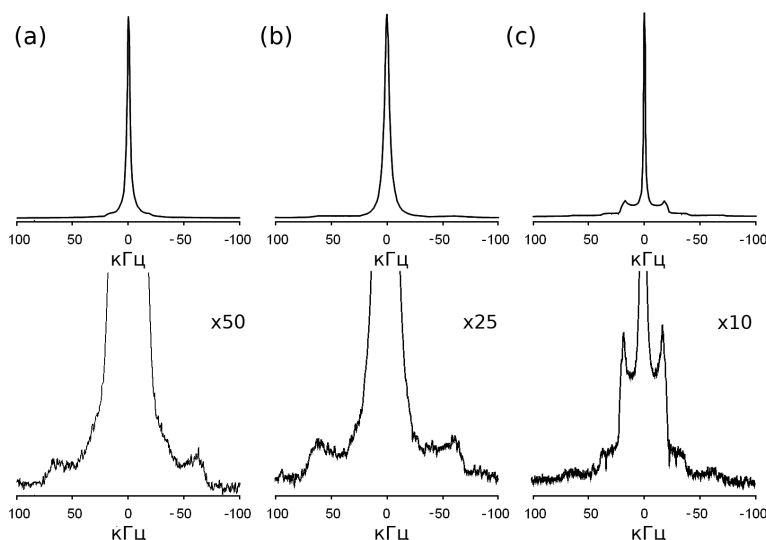


Рисунок 23. ^2H ЯМР спектры (а) мета-ксилола, (б) пара-ксилола и (с) орто-ксилола получены при 103 К.

4.1.4 Подвижность толуола, изобутана и бензола в ZIF-8

Для того чтобы дополнительно проверить нашу динамическую модель были рассмотрены гостевые молекулы с меньшими размерами: толуол, бензол и изобутан. Экспериментальные релаксационные кривые, а также их моделирование представлены на **Рисунке 24**. Стоит отметить, что даже при 103 К ^2H ЯМР спектры состоят из одного изотропного сигнала. Однако исключать существование двух популяций с различной динамикой нельзя, поскольку все еще выполняется $T_1 \neq T_2 \gg T_2^*$.

Для всех трех гостей T_1 релаксация имеет только один минимум, соответствующий изотропному вращению (k_{iso}) молекулы в центре полости. Однако, численное моделирование показывает необходимость введения в модель

осевого вращения вокруг оси симметрии C_2 для толуола (k_{C2}) и вращения вокруг оси симметрии C_6 для бензола (k_{C6}). Такая модель позволяет воспроизвести релаксационные кривые, используя неусредненную величину квадрупольной константы.

Спин-спиновая релаксация толуола имеет такую же безбарьерную зависимость от температуры, как и у ксилолов. Это означает, что даже для толуола диффузия остается слишком медленной для метода ^2H ЯМР спектроскопии. Поэтому та же динамическая модель с медленным обменом между состояниями, что и для ксилолов, позволяет замечательно воспроизвести экспериментальные данные.

Ситуация меняется для меньшего по размеру изобутана. Кривая спин-спиновой релаксации резко меняет свой наклон на более крутой при температуре превышающей 300 К (отмечено буквой D на **Рисунке 24b**). Поскольку этот эффект не наблюдается в T_1 релаксации мы можем заключить, что он связан с либрационным движением в состоянии II, имеющим большой активационный барьер и скорость k_{lib2} . В то же время отсутствие данного эффекта на кривой эффективной поперечной релаксации (T_2^*) говорит, что в данном случае k_{lib2} слишком медленное, чтобы влиять на скорость обмена между состояниями I и II (**Рисунок 25a**).

Однако такое влияние проявляется в случае бензола. При температуре выше 400 К кривая T_2 релаксация резко меняет наклон на более крутой (отмечено D на **Рисунке 24c,d**). В той же температурной области кривая T_2^* также меняет поведение: T_2^* начинает расти с тем же наклоном, что и кривая T_2 (**Рисунок 25b**). Это указывает на то, что, во-первых, теперь молекулы бензола в состоянии II вовлечены в либрационное движение k_{lib2} с большим активационным барьером, а во-вторых k_{lib2} достаточно большое, чтобы доминировать в обмене между состояниями I и II. Данный результат подтверждает каждый элементарный шаг динамической модели, описанной выше. Полученные параметры динамики для толуола, бензола и изобутана обобщены в **Таблице 2**.

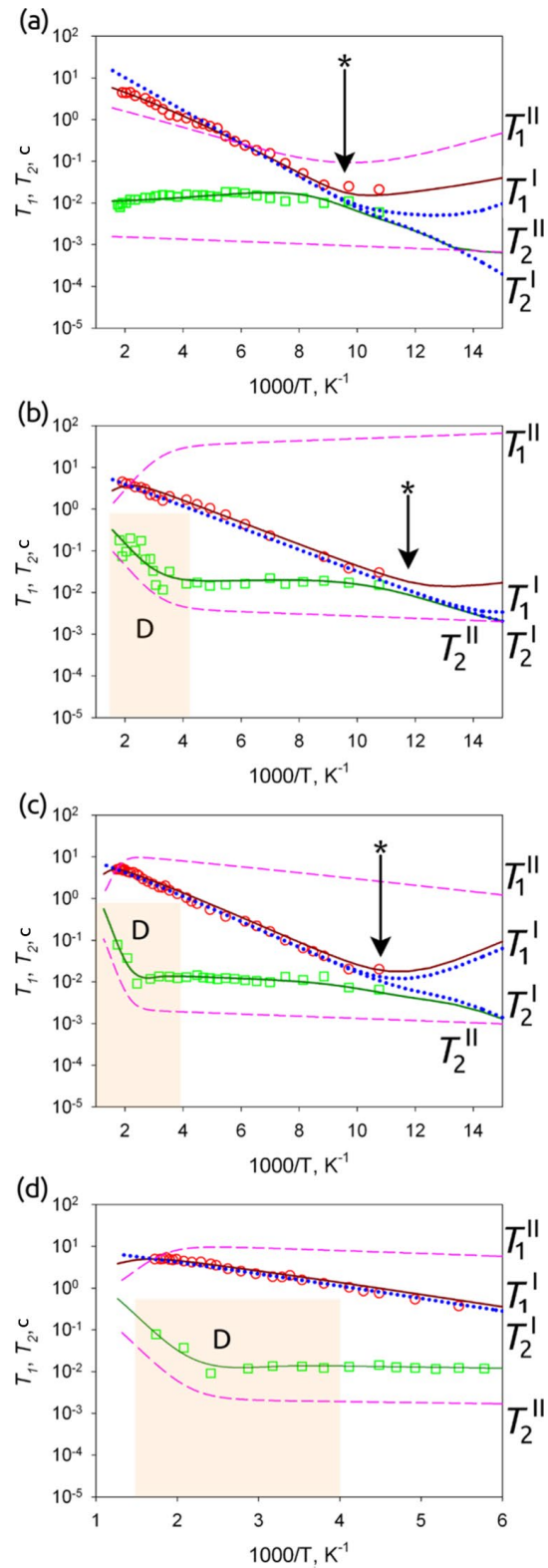


Рисунок 24. Экспериментальные значения T_1 (\circ), T_2 (\square) релаксации и численное моделирование для (a) толуола, (b) изобутана, (c, d) бензола. Численное моделирование представлено линиями: индивидуальные T_1^I , T_2^I для состояния I (голубым цветом), индивидуальные T_1^{II} , T_2^{II} для состояния II (розовым цветом), эффективные значения релаксации после обмена T_1 , T_2 (сплошные линии). * указывает на минимум в T_1 релаксации, где $\omega_z\tau_c \sim 1$ для соответствующей моды движения.

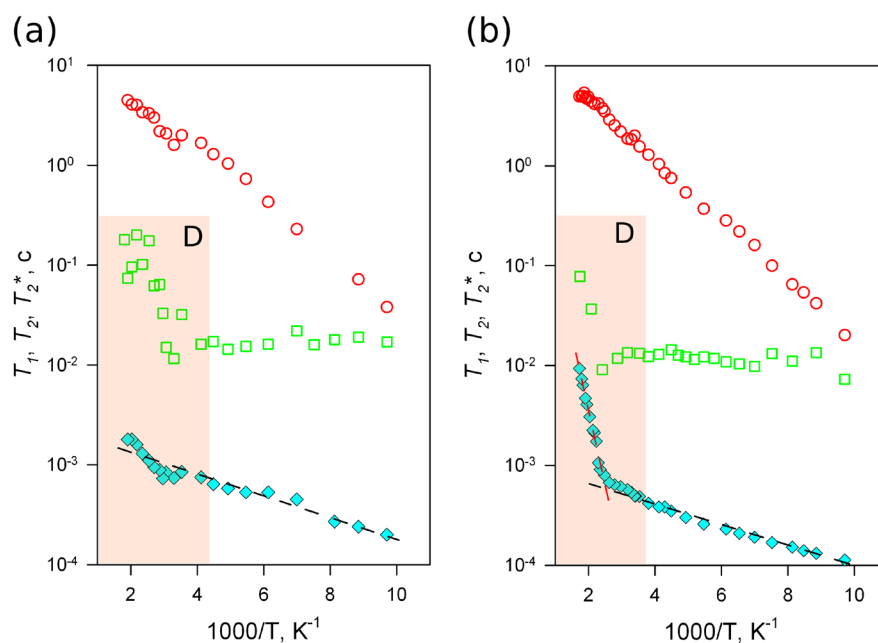


Рисунок 25. Экспериментальные значения T_1 (\circ), T_2 (\square) и T_2^* (\blacklozenge) релаксации для (а) изобутана и (б) бензола.

Таблица 2. Параметры моделирования спиновой релаксации толуола, бензола и изобутана, адсорбированных в ZIF-8.

	Толуол	Изобутан	Бензол
E_{iso} , кДж/моль	8.5	5	6
k_{iso0} , Гц	4×10^{12}	9×10^{11}	4×10^{11}
E_{C2} , кДж/моль	6	—	—
k_{C20} , Гц	2×10^{12}	—	—
E_{C6} , кДж/моль	—	—	1.5
k_{C60} , Гц	—	—	6×10^{12}
E_{lib1} , кДж/моль	0.5	0.5	0.5
k_{lib10} , Гц	10^6	10^6	10^6
E_{lib2} , кДж/моль	4	17	38
k_{lib20} , Гц	10^{10}	5×10^8	1.5×10^{10}
E_{ex} , кДж/моль	2	1.5	1
k_{ex0} , Гц	150	150	200

Начнем с обсуждения изотропного вращения в состоянии I в центре полости ZIF-8. В отсутствии специфического химического взаимодействия основную роль во взаимодействии между гостевыми молекулами и каркасом играют дисперсионные силы. Следовательно, можно ожидать, что параметры динамики должны иметь зависимость от кинетического диаметра молекулы. Однако поскольку молекулы не являются на самом деле симметричными, то возникает вопрос, какой размер наиболее важен: наименьший диаметр, наибольший диаметр или какая-то средняя величина. Изобутан и бензол можно считать достаточно симметричными молекулами, в то время как пара-ксилол и толуол асимметричные ротаторы. **Рисунок 26** показывает зависимость активационного барьера изотропного вращения от формального кинетического диаметра и максимального диаметра.

Изобутан имеет наименьший кинетический диаметр 5.25 Å и наименьший барьер для вращения 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 26a**). Это означает, что кинетический диаметр не самая подходящая метрика в данном случае. Однако если рассмотреть зависимость от максимального диаметра, то корреляция с активационным барьером становится более разумной (**Рисунок 26b**), то есть молекулы с большим максимальным диаметром имеют больший активационный барьер изотропного вращения. Отсюда мы делаем вывод, что несферические молекулы внутри полости взаимодействуют со стенками с помощью метильных групп (**Рисунок 26c**).

Для связанных молекул размер влияет на подвижность более сложным образом. Для малоамплитудных движений со скоростью k_{libl} активационный барьер практически одинаков для всех гостевых молекул. Этот факт, а также порядок величины этой скорости подтверждает предположение, что это движение отображает структурную динамику самого каркаса.

С другой стороны, движения, связанные со скоростью k_{lib2} : высокоамплитудная либрация и прыжки между полостями имеют значительную зависимость от размера гостевой молекулы. Опять же кинетический диаметр не подходит для предсказания подвижности, поскольку среди бензола, толуола и пара-ксилола, имеющих одинаковый кинетический диаметр, только бензол имеет скорость диффузии достаточно быструю для измерения методом ^2H ЯМР. Получается, что когда размер гостевой молекулы достаточно большой, то максимальный диаметр лучше подходит для описания подвижности, чем средний кинетический диаметр. Таким образом, ZIF-8 производит разделение по форме молекулы, а не по ее размеру.

Стоит отметить, что величина диффузионного барьера для изобутана 17 кДж/моль и бензола 38 кДж/моль заметно меньше, чем активационный барьер для полного открывания окна 60 кДж/моль. Это означает, что в процессе элементарного шага диффузии окно подстраивает свой размер под гостевую молекулу, что позволяет молекуле проскакать через окно, не дожидаясь его полного открытия.

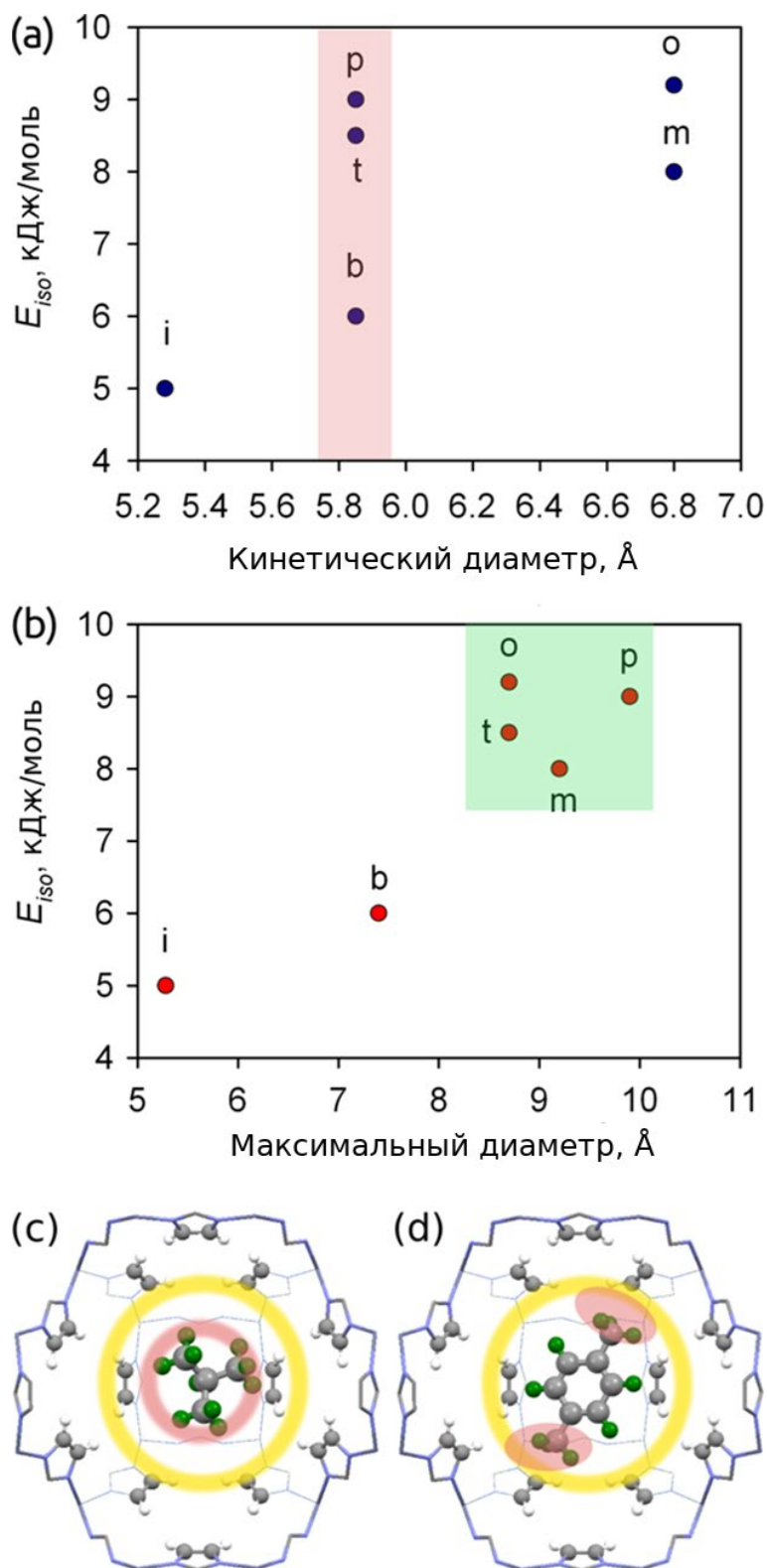


Рисунок 26. Активационный барьер изотропного вращения в полости ZIF-8 как функция кинетического (а) и максимального (б) диаметра для каждой гостевой молекулы: *i* – изобутан, *b* – бензол, *t* – толуол, *o* – орто-ксилол, *m* – мета-ксилол, *p* – пара-ксилол. В подвижном состоянии I изобутан взаимодействует с полостью всей поверхностью (с), в то время как пара-ксилол только метильными группами (d).

4.1.5 Подвижность пропана и пропена

Форма линии ^2H ЯМР спектра пропана и пропена представляет собой Лоренцевый сигнал во всем исследованном диапазоне температур (113–538 К). Такая форма линии говорит о том, что адсорбированные молекулы пропана и пропена могут изотропно вращаться в полости ZIF-8. В случае селективно дейтерированного пропана-2- d_2 сигнал состоит из одной компоненты, ширина которой постепенно уменьшается с повышением температуры (**Рисунок 27**). Пропен- d_6 полностью дейтерирован, следовательно, сигнал состоит из трех компонент, относящихся к CD_3 , CD_2 и CD группам. Выше 283 К эффективная ширина линии уменьшается достаточно для того, чтобы сигнал от метильной группы стал разрешаться от сигналов CD_2 и CD групп (**Рисунок 27b**). Стоит отметить, что ниже 283 К сигналы от разных групп не удается разделить в T_1 и T_2 эксперименте, что говорит о малом различии времен релаксации. Выше указанной температуры мы следили за релаксацией метильной группы, что нужно будет учитывать при моделировании релаксационных кривых.

Экспериментальные зависимости времен спиновой релаксации T_1 и T_2 пропана и пропена от температуры показаны на **Рисунке 28**. Обе молекулы имеют качественно одинаковое поведение релаксационных кривых. T_1 релаксация постепенно увеличивается с повышением температуры с фиксированным наклоном. Такое поведение можно описать одним быстрым движением. T_2 релаксация имеет два температурных диапазона с существенно разной температурной зависимостью. При низкой температуре T_2 релаксация практически не изменяется. При достижении определенной температуры (133 К для пропена и 233 К для пропана) наблюдается уменьшение времени релаксации, за которым следует быстрый его рост. Тот факт, что $T_1 \neq T_2$ в присутствие быстрого изотропного движения, продиктованного узкой изотропной формой линии, говорит о том, что как и в случае с другими гостевыми молекулами необходимо наличие двух популяций с существенно различной подвижностью.

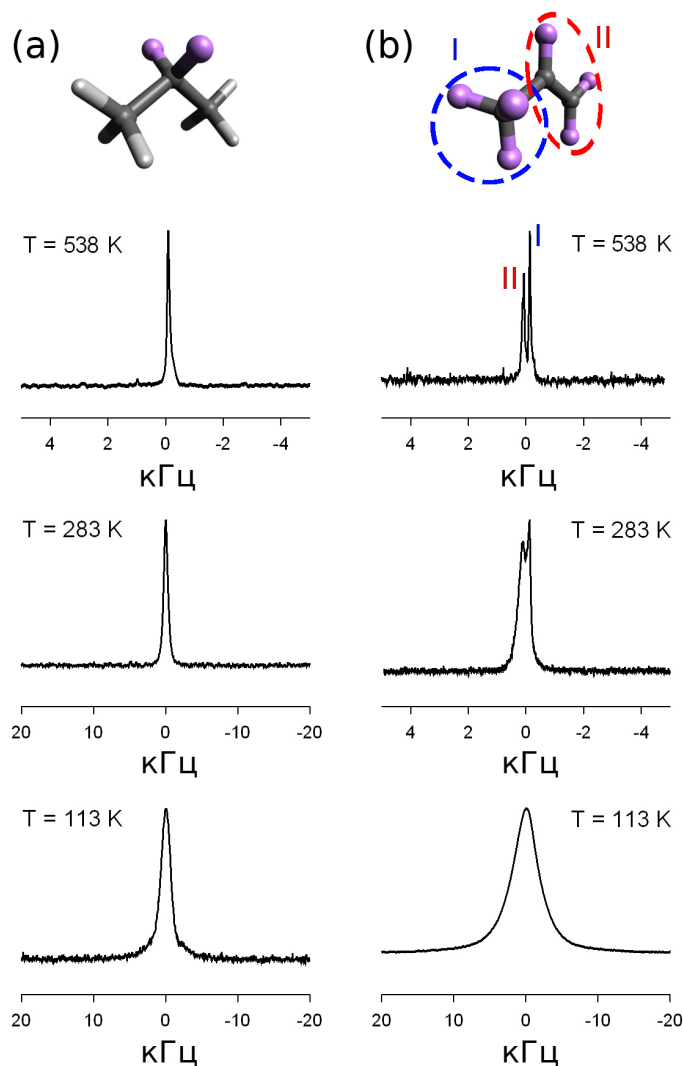


Рисунок 27. Экспериментальные ^2H ЯМР спектры пропана-2- d_2 (а) и пропена- d_6 (б). Меченые дейтерием позиции указаны фиолетовым цветом.

В состоянии I основным движением является быстрое изотропное вращение в центре полости со скоростью k_{iso} . В случае пропена дополнительно учитывается вращение метильной группы со скоростью k_{C3} . Эти моды движения оказывают основное влияние на T_1 релаксацию.

В состоянии II молекулы находятся вблизи стенок каркаса и совершают либрационные движения со скоростями k_{lib1} и k_{lib2} . Дополнительно, есть высокоэнергетическое движение k_D , которое мы связываем с диффузией, и которое конкурирует с процессом обмена между состояниями I и II k_{ex} . Значения описанных параметров, использованных при моделировании релаксации, указаны в **Таблице 3**.

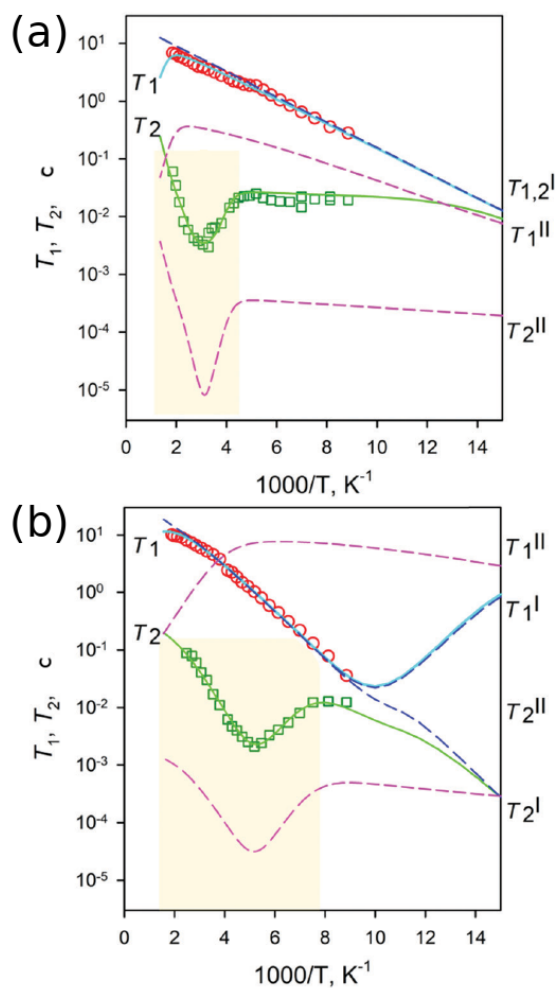


Рисунок 28. Экспериментальные T_1 (\circ) и T_2 (\square) релаксационные кривые для пропана (а) и пропена (б). Численное моделирование индивидуальных времен релаксации состояний I и II показано пунктирными линиями. Эффективное время релаксации после учета обмена сплошными линиями.

Как видно из **Таблицы 3** активационный барьер вращения в состоянии I в два раза меньше для пропана, несмотря на больший (на 0.2 \AA) кинетический диаметр. Поскольку молекулы пропана и пропена заметно меньше размера полости ZIF-8, то быстрое изотропное вращение связано со случайными столкновениями гостевой молекулы со стенками. Стенки полости образованы 2-метилимидазольными линкерами, которые имеют относительно большой дипольный момент (3.6 Д) [134]. Пропен характеризуется в четыре раза большим дипольным моментом (0.36 Д) [135], чем пропан (0.084 Д) [136] и, таким образом, должен сильнее взаимодействовать с линкером при столкновении.

Таблица 3. Параметры моделирования спиновой релаксации пропана и пропена, адсорбированных в ZIF-8.

	Пропан	Пропен
E_{iso} , кДж/моль	4.2	8
k_{iso} , Гц	1.8×10^{12}	1.6×10^{12}
E_D , кДж/моль	38	13.5
k_D , Гц	8×10^9	2.3×10^8
E_{C3} , кДж/моль	–	1.5
k_{C3} , Гц	–	5×10^{12}
E_{lib1} , кДж/моль	0.5	1
k_{lib1} , Гц	2×10^6	7×10^5
θ_{lib1}	45°	20°
E_{lib2} , кДж/моль	3	1.5
k_{lib2} , Гц	10^{11}	3×10^{12}
θ_{lib2}	54.7°	71°
E_{ex} , кДж/моль	1.5	1.5
k_{ex} , Гц	5×10^3	1.6×10^5

Медленное анизотропное движение в состоянии II, связанное с медленными либрациями самого каркаса, имеет одинаковые параметры динамики для обеих гостевых молекул. Быстрая анизотропная мода отличается для пропана и пропена. Геометрия этих движений говорит о том, что, скорее всего, это внутримолекулярное одноосное вращение. Такое вращение для пропена соответствует вращению терминальной CD_3 группы. Для пропана, дейтерированного только в центральной CD группе, такое вращение может быть связано с вращением вокруг оси углеводородной цепи.

Стоит отметить, что минимум, связанный с диффузионным движением, для пропана наблюдается при температуре большей на 130 К, чем для пропена. Это означает, что диффузионное движение для пропана значительно более медленное.

Для сравнения полученных кинетических данных для диффузии с ранее опубликованными результатами нужно помнить, что ^2H ЯМР способен получать информацию только о времени корреляции движения τ_D . В случае с ZIF-8 правомерно использовать прыжковую модель диффузии с длиной прыжка равной расстоянию между центрами соседних полостей ($l \sim 1$ нм). Зная длину прыжка и время корреляции можно посчитать скорость диффузии с помощью уравнения Эйнштейна $D = \langle l^2 \rangle / 6\tau_D$. Значения диффузии для пропана и пропена, полученные различными авторами, обобщены в **Таблице 4**.

Сравнение коэффициентов диффузии, полученных различными экспериментальными методами, показывает, что активационный барьер диффузии пропена, полученный в данной работе, хорошо согласуется с результатами ЯМР ИГП и метода проникания сквозь мембрану. Следовательно, методы, изучающие диффузию на масштабах нанометров и микрометров, указывают на одинаковый механизм диффузионного движения с активационным барьером 11–13 кДж/моль. Расчетные методы дают завышенную по сравнению с экспериментальными методами величину барьера 18–22 кДж/моль. Коэффициент диффузии, определенный при 298 К и количестве адсорбированного вещества меньше двух молекул на ячейку, дает значение близкое к 10^{-12} м²/с, полученному мембранным методом. Согласие с другими экспериментальными методами несколько хуже. ЯМР ИГП дает значение коэффициента диффузии меньше в четыре раза, а метод ИК спектроскопии в десять раз. Однако если учесть возможные ошибки и различия в условиях эксперимента, то можно считать согласие между данными приемлемым.

Похожее сравнение полученных данных для пропана указывает на наилучшее согласие с результатами метода проникания сквозь мембрану. Адсорбционный метод сильно преувеличивает активационный барьер диффузии, в то время как все расчетные методы занижают его величину. Для методов ЯМР ИГП и ИК спектроскопии скорость диффузии пропана оказывается слишком медленной. Оценки коэффициента диффузии пропана при 298 К дают величину в среднем 10^{-15} м²/с, что хорошо согласуется с полученными нами результатами.

Таблица 4. Активационные барьеры и скорости диффузии (при 298 К) пропана и пропена в ZIF-8, померенные в данной работе методом ^2H ЯМР, а также другими авторами с использованием экспериментальных и расчетных методов.

	Пропан		Пропен	
	E_D , кДж/моль	D , м ² /с	E_D , кДж/моль	D , м ² /с
^2H ЯМР	38	2.4×10^{-15}	13.5	1.4×10^{-12}
ЯМР ИГП [114]	–	–	11	5.5×10^{-13}
ИК [108]	–	4.8×10^{-16}	–	1.8×10^{-13}
Мембранный метод [111]	38.8	2.2×10^{-14}	12.7	10^{-12}
Кинетика адсорбции [106]	–	3×10^{-14}	–	4×10^{-12}
Кинетика адсорбции [110]	74.1	–	9.7	–
МД [112]	30	2.6×10^{-14}	18	1.2×10^{-12}
МД [98]	26.8	9.8×10^{-15}	22.1	1.6×10^{-13}
МД [113]	25.5	1.7×10^{-13}	17.9	3.1×10^{-12}

На основе данных о диффузии можно оценить селективность разделения пропана и пропена, как отношение скоростей диффузии. При комнатной температуре селективность, оцененная таким образом составляет около 600, что заметно превосходит селективность разделения 45, полученную Pan *et al.* при применении мембран ZIF-8 на подложке из α -алюминия для разделения пропана и пропена [44]. Авторы данного исследования оценивали селективность разделения как соотношение проницаемостей мембран, на которые помимо диффузии влияет также адсорбция. Возможно, различие в способе определения селективности является причиной расхождения в величине селективности.

Таким образом, метод ^2H ЯМР спектроскопии подходит для точного определения барьеров и скорости диффузии в нанопористых материалах. Стоит отметить, что соотношение между барьерами диффузии для пропана и пропена качественно следует тренду для более коротких углеводородов. Барьер диффузии для этана (10 ± 0.5 кДж/моль) больше, чем у этена (6.9 ± 0.3 кДж/моль) [137,138].

Меньшее различие в барьерах для этана и этена приводит и к меньшей селективности разделения, чем для пропана и пропена.

4.1.6 Подвижность бутана и бутена в ZIF-8

Форма линии ^2H ЯМР спектра н-бутана- d_6 и 1-бутена- d_8 , адсорбированных в ZIF-8, представляет собой узкий Лоренцевый сигнал (**Рисунок 29**) во всем исследованном диапазоне температур (113 – 527 К). Поскольку н-бутан селективно дейтерирован в CD_3 группах, то сигнал состоит из одной компоненты. Для полностью дейтерированного 1-бутена сигнал состоит из четырех сигналов, относящихся к различным позициям дейтерия в молекуле. До 393 К спектр остается неразрешенным и выглядит как один изотропный сигнал. Компоненты в спектре не разделяются T_1 и T_2 фильтрами, что говорит о близких временах релаксации. Выше указанной температуры сигнал от CH_3 и CH_2 группы начинает разрешаться от остальных сигналов и является самым интенсивным (**Рисунок 29b**). При моделировании релаксационных кривых считается, что мы наблюдаем за CH_3 группой.

Температурная зависимость времен спиновой релаксации н-бутана и 1-бутена показана на **Рисунке 30**. Для обеих молекул температурная зависимость времен спиновой релаксации почти идентична. T_1 постепенно растет с увеличением температуры с постоянным наклоном, следовательно она определяется в основном одним быстрым движением. T_2 релаксация, как и в случае с пропаном и пропеном имеет две области с различным поведением. При низкой температуре время T_2 релаксации практически не изменяется и после температуры около 223 К начинает уменьшаться, достигая минимума при 283 К для 1-бутена и при 323 К для н-бутана. После этого время спин-спиновой релаксации растет с крутым наклоном, что говорит о наличии высокоэнергетического анизотропного движения.

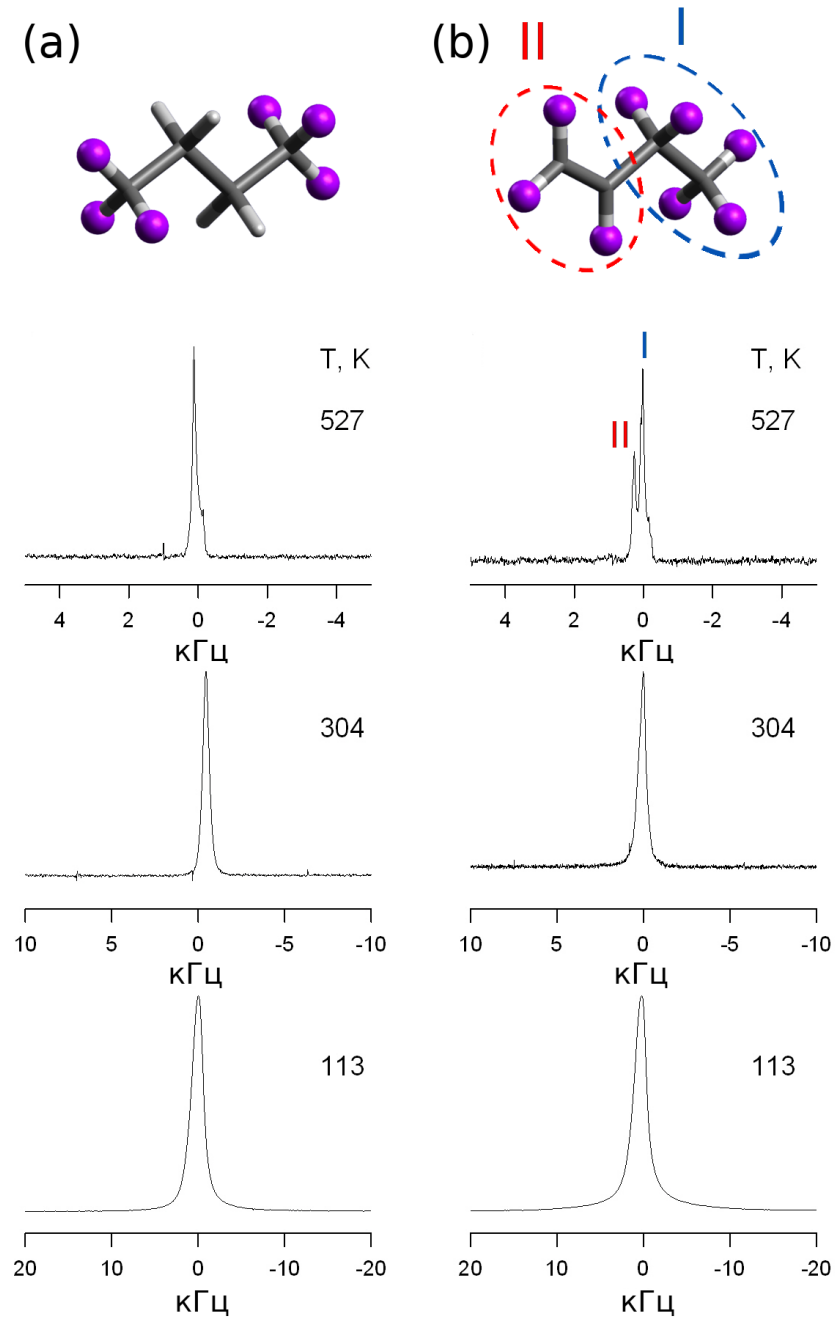


Рисунок 29. Экспериментальные ^2H ЯМР спектры н-бутана- d_6 (a) и 1-бутена- d_8 (b).

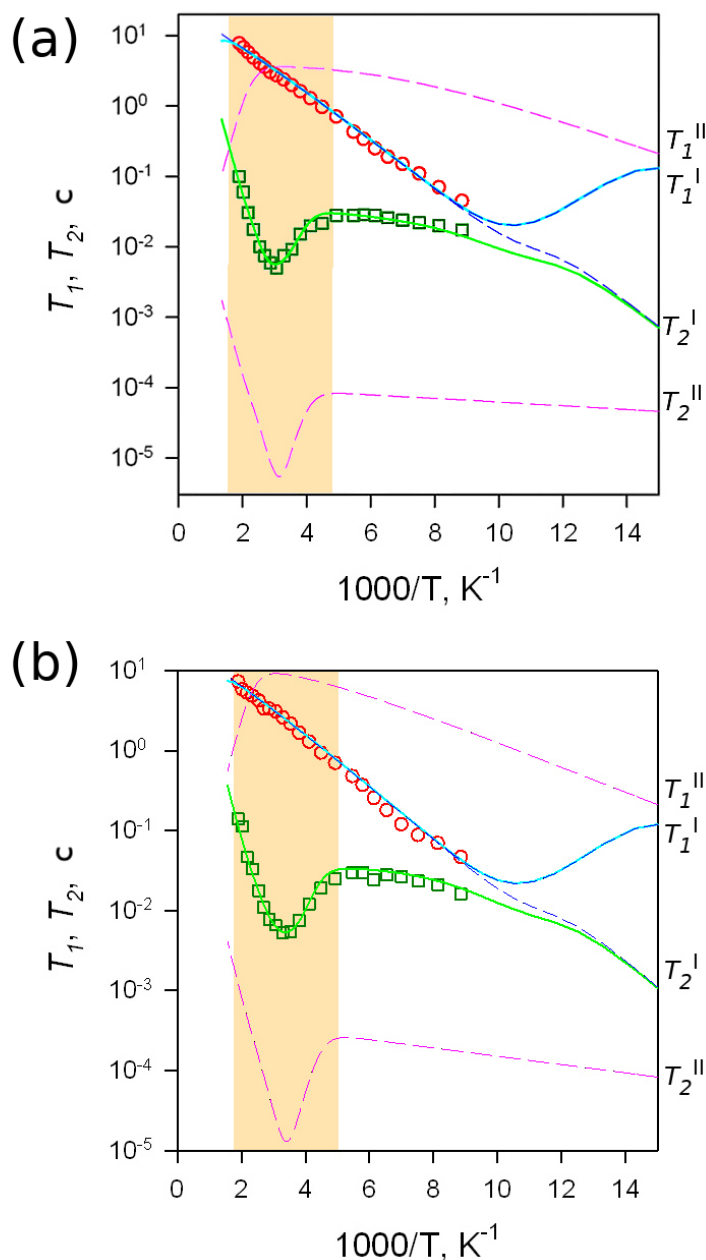


Рисунок 30. Экспериментальные значения T_1 (\circ) и T_2 (\square) спиновой релаксации н-бутана (а) и 1-бутена (б). Численное моделирование индивидуальных времен релаксации состояний I и II показано пунктирными линиями. Эффективное время релаксации после учета обмена сплошными линиями.

Модель движения, использованная для моделирования релаксационных кривых н-бутана и 1-бутена не сильно отличается от модели, использованной для пропана и пропена. Существенным отличием является наличие вращения метильной группы для н-бутана, которого нет для пропана, так как для него дейтерированные позиции находятся в терминальных метильных группах. Также в процессе моделирования не возникло необходимости добавлять вторую

быструю либрацию, поэтому в связанном состоянии II молекулы испытывают только вращение метильной группы k_{C3} , медленную либрацию k_{lib1} , связанную с дыханием каркаса и высокоэнергетическое колебание k_D , которое мы относим к диффузионному движению. Значения всех динамических параметров, использованных при моделировании, собраны в **Таблице 5**.

Таблица 5. Параметры моделирования спиновой релаксации н-бутана и 1-бутена, адсорбированных в ZIF-8.

	н-Бутан	1-Бутен
E_{iso} , кДж/моль	6.8	6.5
k_{iso} , Гц	5.3×10^{11}	4×10^{11}
E_D , кДж/моль	34	32
k_D , Гц	2×10^9	2.6×10^9
E_{C3} , кДж/моль	3	3
k_{C3} , Гц	5×10^{12}	5×10^{12}
E_{lib1} , кДж/моль	0.5	1
k_{lib1} , Гц	4×10^5	4×10^5
θ_{lib1}	30°	30°
E_{ex} , кДж/моль	1.5	1
k_{ex} , Гц	2×10^4	5.5×10^3

Как можно было ожидать из релаксационных кривых параметры молекулярной подвижности н-бутана и 1-бутена практически идентичны. Если для барьера изотропного вращения в центре полости можно было бы ожидать похожих значений, то для диффузионных барьеров такое сходство неожиданно. В случае пропана и пропена активационный барьер диффузии различается практически в три раза (38 и 13.5 кДж/моль для пропана и пропена соответственно). Получается, что даже одного дополнительного звена в углеводородной цепи достаточно, чтобы лишить олефины преимущества при прохождении окна между полостями ZIF-8. Мы предполагаем, 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.

Чувствительность ZIF-8 не только к размеру молекулы, но и к форме, подтверждает следующее наблюдение. Если присоединить метильную группу к альфа-углероду пропана (то есть получить н-бутан), то барьер диффузии незначительно уменьшится с 38 до 34 кДж/моль. В случае добавления метильной группы к бета-углероду (то есть для изобутана) диффузионный барьер уменьшается больше, чем в два раза с 38 до 17 кДж/моль. Получается, что в ряду пропан, н-бутан, изобутан наблюдается обратная зависимость барьера диффузии от кинетического диаметра.

4.1.7 Подвижность линейных алканов

В предыдущих подглавах уже рассматривалась подвижность пропана и н-бутана. Было показано, что активационный барьер диффузии н-бутана меньше, чем для пропана, несмотря на больший кинетический диаметр молекулы. Теперь мы рассмотрим подвижность более длинных нормальных алканов, чтобы проследить сохраняется ли этот тренд дальше.

Рисунок 31 показывает ^2H ЯМР спектры н-гексана, н-октана и н-додекана при 113 К. В спектрах доминирует узкий Лоренцевый сигнал во всем исследованном диапазоне температур (113 – 527 К). При низкой температуре, как и в случае ксилолов, можно наблюдать слабоинтенсивную анизотропную компоненту, соответствующую малоподвижным гостевым молекулам. Анизотропный сигнал представляет собой Пейковский дублет с параметрами $C_Q = 154$ кГц, $\eta = 0.1$ для н-гексана, $C_Q = 157$ кГц, $\eta = 0.07$ для н-октана и $C_Q = 168$ кГц, $\eta = 0$ для н-додекана. Данный сигнал происходит от CD_2 группы молекул. Поскольку данные гостевые молекулы были полностью продейтерированны, то

должен быть еще сигнал от метильной группы. Сигнал от метильной группы практически не наблюдается, поскольку его ширина сравнима с шириной изотропного сигнала на данной высоте. При повышении температуры интенсивность анизотропной компоненты уменьшается, и сигнал от нее пропадает вовсе при температуре 123 К для н-гексана, 143 К для н-октана и при 163 К для н-додекана. Получается, что большая длина углеводородной цепи увеличивает долю малоподвижных молекул в ZIF-8.

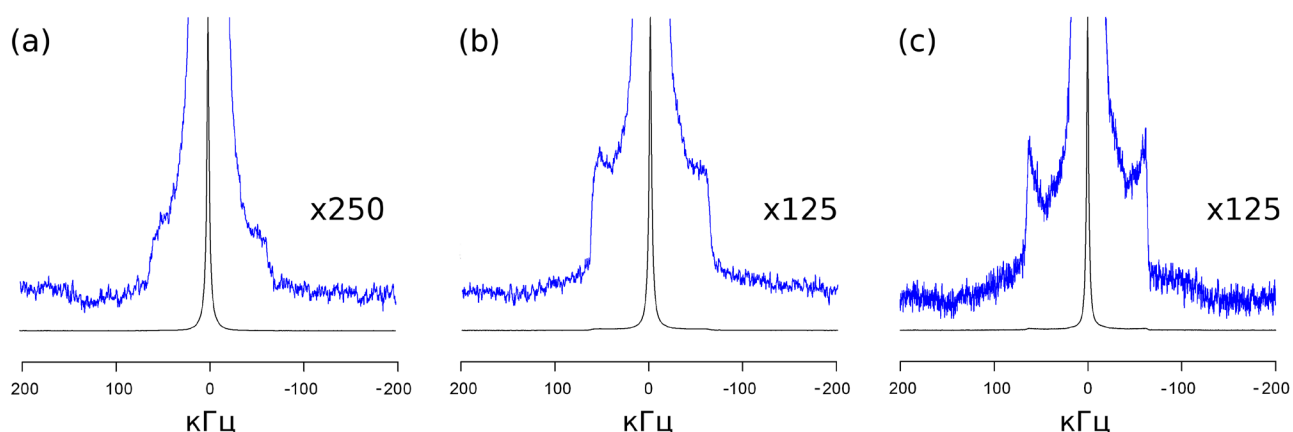


Рисунок 31. ^2H ЯМР спектры н-гексана (а), н-октана (б) и н-додекана (с), адсорбированных в ZIF-8, при температуре 113 К. Голубым показан увеличенная анизотропная компонента спектра.

Для определения параметров подвижности линейных алканов были измерены времена спиновой релаксации в диапазоне температур 113 – 527 К (**Рисунок 32**). Поведение релаксационных кривых качественно такое же, как и у н-бутана, поэтому модель движения была оставлена без изменений. Конечно, поскольку молекулы полностью протейтерированы, то нельзя говорить, что мы следим только за сигналом от метильной группы. Более того, для данных алканов количество дейтерия в CD_2 группах превосходит его содержание в CD_3 группах. Тем не менее сигналы от разных функциональных групп не разделяются с помощью T_1 и T_2 фильтров в эксперименте, а следовательно, они имеют близкие времена релаксации. По этой причине в модели движения было оставлено вращение k_{CD_3} , которое мы связывали с вращением метильной группы в н-бутане. Однако эффективный угол движения θ_{CD_3} теперь стал неким эффективным

параметром и становится меньше при увеличении доли сигнала от CD_2 группы. Такую зависимость можно объяснить либо несовершенством модели, которая рассматривает CD_3 и CD_2 группы одинаково, либо меньшей вращательной свободой крупных молекул в ограниченном пространстве поры ZIF-8. Параметры динамики, использованные для моделирования температурной зависимости времен спиновой релаксации, обобщены в **Таблице 6**.

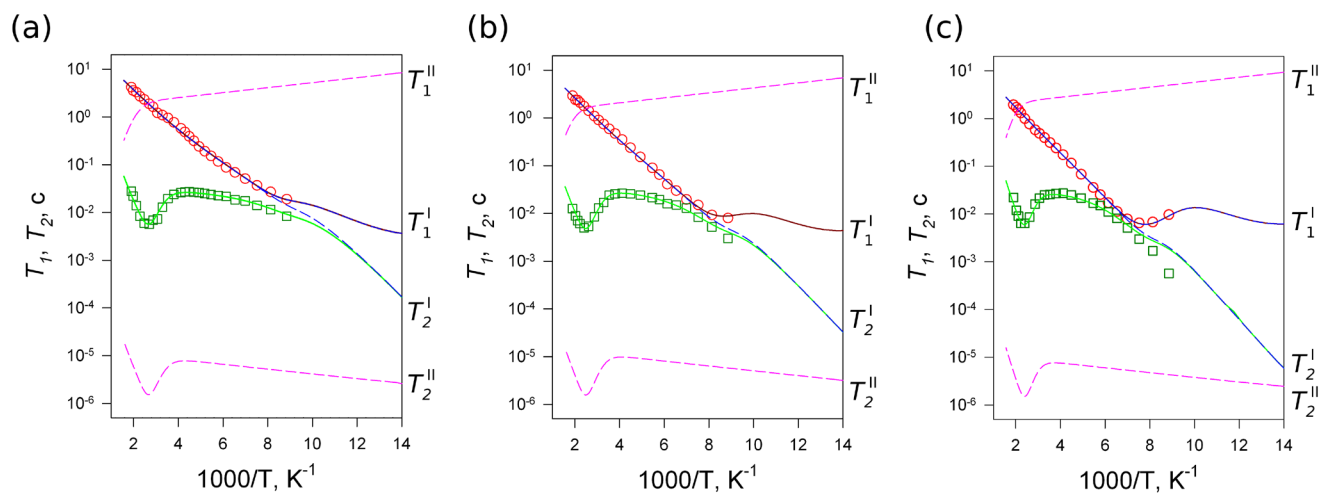


Рисунок 32. Экспериментальные значения T_1 (\circ) и T_2 (\square) спиновой релаксации н-гексана (а), н-октана (b) и н-додекана (с). Численное моделирование индивидуальных времен релаксации состояний I и II показано пунктирными линиями. Эффективное время релаксации после учета обмена сплошными линиями.

Если мы вернемся к результатам, полученным для пропана и н-бутана, то можно отметить следующие тенденции при увеличении длины углеводородной цепи. Активационный барьер изотропного вращения увеличивается, выходя на постоянное значение в 10 кДж/моль (**Рисунок 33а**). Длинные линейные алканы должны сворачиваться в клубок для того, чтобы помещаться в небольшое пространство полости ZIF-8. При такой упаковке добавление дополнительных звеньев в углеводородной цепи не приводит к существенному увеличению объема молекулы, поэтому зависимость активационного барьера изотропного вращения от длины цепи становится полой.

Таблица 6. Параметры моделирования спиновой релаксации н-гексана, н-октана и н-додекана, адсорбированных в ZIF-8.

	н-Гексан	н-Октан	н-Додекан
E_{iso} , кДж/моль	9	9.5	10
k_{iso} , Гц	2×10^{12}	1.5×10^{12}	1.5×10^{12}
E_D , кДж/моль	28	31	38
k_D , Гц	9×10^7	10^8	5×10^8
E_{C3} , кДж/моль	4	4	4
k_{C3} , Гц	10^{11}	10^{11}	10^{11}
θ_{C3}	45°	35°	27°
E_{lib1} , кДж/моль	2	2	2
k_{lib1} , Гц	3×10^5	3×10^5	4×10^5
θ_{lib1}	40°	40°	40°
E_{ex} , кДж/моль	1.5	1.5	1.5
k_{ex} , Гц	10^6	10^6	10^6

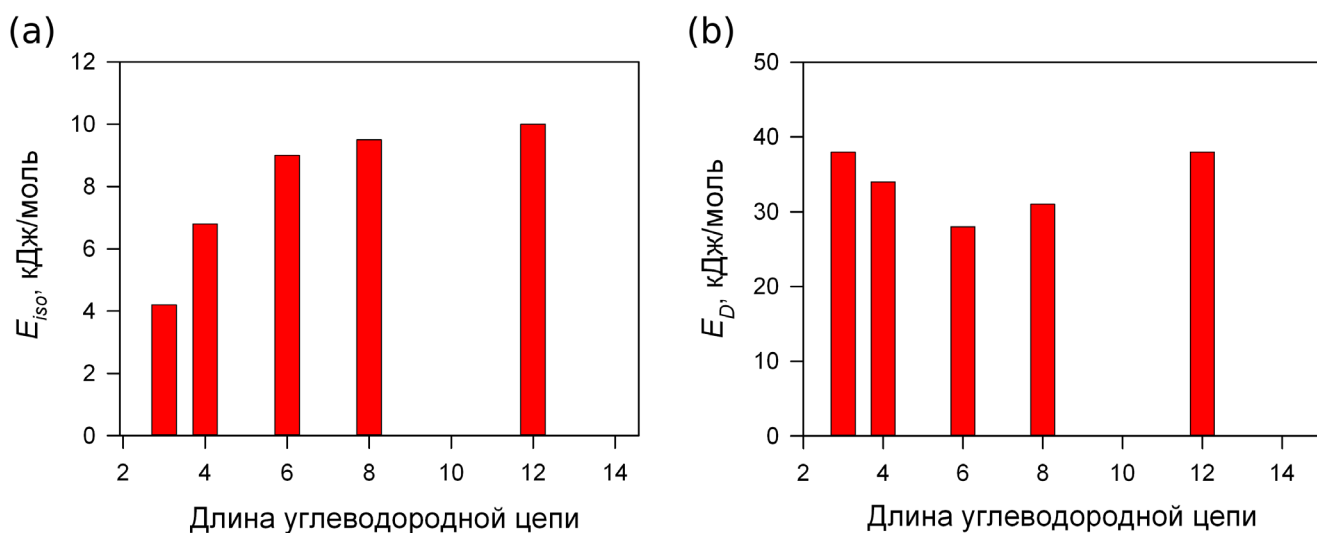


Рисунок 33. Зависимость активационного барьера изотропного вращения в центре полости ZIF-8 (a) и диффузии (b) линейных нормальных алканов.

Похожая немонотонная зависимость барьера диффузии от длины углеводородной цепи получалась в теоретических работах, рассматривавших цеолиты LTL (Linde-type-L) с одномерной системой каналов [139]. Tsekov *et al.*

показывают, что периодичность структуры цеолита приводит к осциллирующей зависимости барьера диффузии и предэкспонента скорости диффузии с минимумами при длине цепи 6, 12, 18 и т.д. Talu *et al.* обнаружили похожую немонотонную зависимость коэффициента диффузии линейных алканов в силикалите, для которого минимальная скорость диффузия также наблюдалась для гексана [140]. Коэффициенты диффузии в данной работе измерялись адсорбционными методами. Наконец, немонотонная зависимость барьера диффузии наблюдалась в родственном металл-органическом каркасе ZIF-4 [140]. Данный каркас имеет меньшие по сравнению с ZIF-8 размер полости (5.14 Å) и окон (2.45 Å). Минимальные значения диффузии в ZIF-4 наблюдаются для пропана и н-гексана. Основываясь на литературных данных, можно ожидать, что немонотонная зависимость барьера и скорости диффузии от длины углеводородной цепи вызвана топологией каркаса и соотношением между длинами адсорбированных молекул и размеров пор ZIF-8.

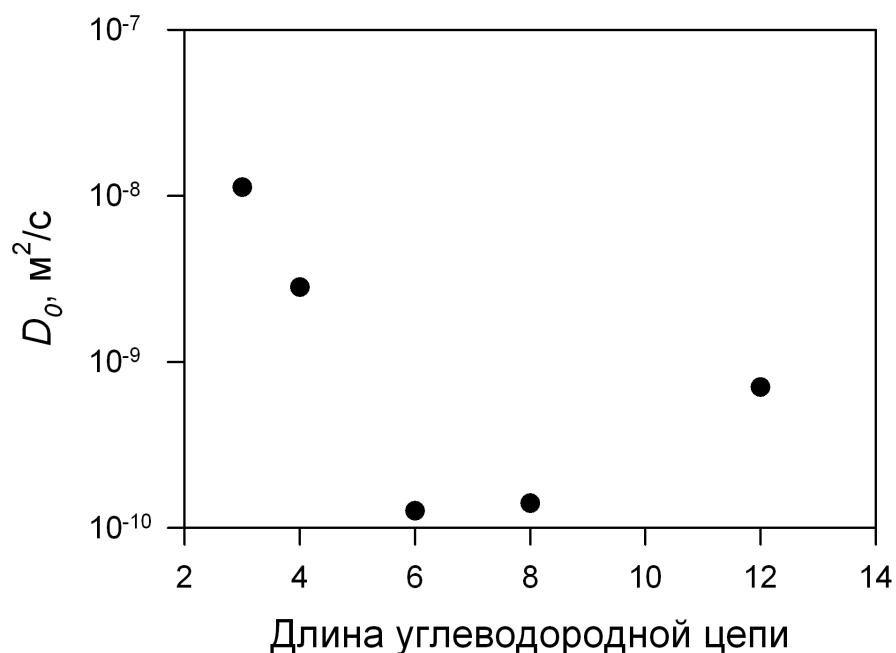


Рисунок 34. Зависимость предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии от длины цепи нормальных алканов.

Если теперь проанализировать как меняются скорости диффузии с температурой, то можно заметить, что н-додекан до 550 К диффундирует медленней всего. При температурах ниже 230 К быстрее всего диффундирует н-

гексан, от 230 до 350 К – н-бутан и выше 350 К быстрее всего диффундирует пропан. Хотя при некоторых условиях достигается обратная зависимость скорости диффузии от размера молекулы, стоит отметить, что на практике этот эффект можно использовать только для малых кристаллитов и мембран с толщиной не более 10 мкм. Ведь если стоит задача разделять алканы за разумное время (прохождение мембраны $\sim 10^3$ с), то при толщине мембраны в 10 мкм нужно иметь скорость диффузии 10^{-14} м²/с. В данном диапазоне значений диффузии до 550 К скорость диффузии увеличивается с уменьшением длины углеводородной цепи.

4.1.8 Заключение

В данном разделе была рассмотрена подвижность трех изомеров ксилола, толуола, бензола, изобутана, пропана, пропена, н-бутана, 1-бутена, н-гексана, н-октана и н-додекана в металл-органическом каркасе ZIF-8 с помощью метода ²H ЯМР спектроскопии. Эволюция формы линии и времен T_1 и T_2 спиновой релаксации говорят о существовании двух состояний гостевых молекул с различной подвижностью: высокоподвижные молекулы в центре полости и малоподвижные молекулы вблизи стенок полости. Для каждого состояния была предложена модель движения и определены скорости и барьеры для соответствующих движений. Подвижное состояние в основном включает в себя быструю изотропную переориентацию гостевых молекул. Активационный барьер данного движения хорошо коррелирует с максимальным диаметром адсорбированной молекулы, а не с формальным кинетическим диаметром. Это подчеркивает важность формы гостевой молекулы для подвижности в ограниченном пространстве пор ZIF-8. Молекулы, локализованные вблизи стенок полости, могут совершать только либрационные движения. Часть из них повторяют дыхание стенок каркаса и имеют малый активационный барьер.

Для бензола, изобутана, пропена, 1-бутена и линейных алканов были обнаружены либрационные движения с большим активационным барьером,

которые происходят в процессе перехода данных гостевых молекул между полостями каркаса. Несмотря на то, что элементарный шаг диффузии для таких больших гостевых молекул должен быть связан с полным раскрытием окна, имеющим активационный барьер 60 кДж/моль, барьер для диффузии заметно меньше. Эффективный барьер для процесса перехода между соседними полостями является результатом подстройки размера окна под конкретную гостевую молекулу и зависит как от размера, так и от формы этой молекулы. Помимо такого активационного процесса переноса гостевых молекул между полостями наблюдалось также явление энтропийной диффузии. Оно связано с возможностью безбарьерного перехода между полостями при раскрытии окна, вызванном внутренней динамикой каркаса.

Для молекул пропана и пропена было обнаружено существенное различие в скорости диффузии. Так при комнатной температуре пропан диффундирует в 600 раз быстрее, чем пропен, делая возможным кинетическое разделение данных молекул. Для н-бутана и 1-бутена такого явления уже не наблюдается (скорости диффузии одинаковы). Добавление всего одного атома углерода в углеводородную цепочку делает скорости диффузии парафина и олефина практически одинаковыми, исключая эффективное их разделение.

Для линейных нормальных алканов была обнаружена необычная зависимость скорости и активационного барьера диффузии от длины углеводородной цепи. Оказалось, что наибольший барьер 38 кДж/моль достигается для пропана и додекана, а наименьший 28 кДж/моль для н-гексана. Такая зависимость, по-видимому, связана с топологией каркаса и соотношением размеров гостевых молекул и поры ZIF-8.

Необычная зависимость барьера от размера и формы молекулы наблюдалась также в ряду пропан, н-бутан, изобутан. Было показано, что при переходе от пропана к бутану, барьер диффузии может уменьшиться как с 38 до 34 кДж/моль (для н-бутана), так и до 17 кДж/моль (для изобутана).

Таким образом, было показано, что для всех исследованных гостевых молекул в ZIF-8 механизм диффузии включает в себя 2 процесса: активационный и безбарьерный (энтропийная диффузия) транспорт между соседними полостями.

4.2 Молекулярная подвижность в MIL-53 (Al)

MIL-53 (Al) способен к селективному разделению изомеров ксилола. Процесс разделения изучался как методами адсорбции, так и методами моделирования молекулярной динамики, чтобы выяснить механизм разделения изомеров пара-ксилола и орто-ксилола. Было показано, что молекулы ксилола упаковываются в одномерные каналы MIL-53 (Al) парами. Расчеты показывают, что взаимодействие гостевых молекул с каркасом является более сильным для орто- изомера. Это различие во взаимодействии гость-хозяин и считается причиной возникновения селективности разделения.

Взаимодействие между молекулами ксилола и каркасом MIL-53 (Al) должно влиять как на подвижность каркаса, так и на подвижность гостевых молекул. Однако, ранее с помощью анализа ^2H ЯМР спектров квадрупольного эха было показано, что при температурах выше 473 К подвижность линкера в присутствии пара-ксилола не отличается от подвижности в присутствии орто-ксилола. Отсюда можно сделать вывод, что при такой высокой температуре подвижность гостевых молекул настолько высока, что различия между пара- и орто-ксилолом усредняются при быстром вращении. Следовательно, можно ожидать различия в подвижности гостевых молекул при более низкой температуре. Для того чтобы характеризовать вращательную динамику бензольного кольца линкера нами был применен метод стимулированного эха, который позволяет исследовать более медленные движения (1 мс – 10 с), недоступные обычному методу квадрупольного эха.

Также в данном разделе была исследована подвижность самих молекул пара-ксилола и орто-ксилола в MIL-53 (Al), что можно считать прямым изучением механизма селективности разделения. Анализ подвижности позволяет судить о

степени взаимодействия между гостевыми молекулами и каркасом и способе их упаковки. Таким образом, экспериментально проверяются результаты численных методов исследования.

4.2.1 Динамика каркаса MIL-53 (Al) в присутствии молекул ксилола

Рисунок 35 показывает ^2H ЯМР спектры терефталевого фрагмента каркаса MIL-53 (Al) при температуре 373 К, записанные с помощью последовательности квадрупольного эха и стимулированного эха. При температурах выше 373 К форма линии квадрупольного спектра меняется, что позволяет определять геометрию и скорость движения при различных температурах [16]. Было показано, что линкер совершает прыжки на 180° вокруг оси симметрии. Скорость данного движения не зависит от типа изомера, адсорбированного в MIL-53, и определяется активационным барьером $E_a = 52$ кДж/моль и предэкспоненциальным множителем $k_0 = 2 \times 10^{10}$ Гц.

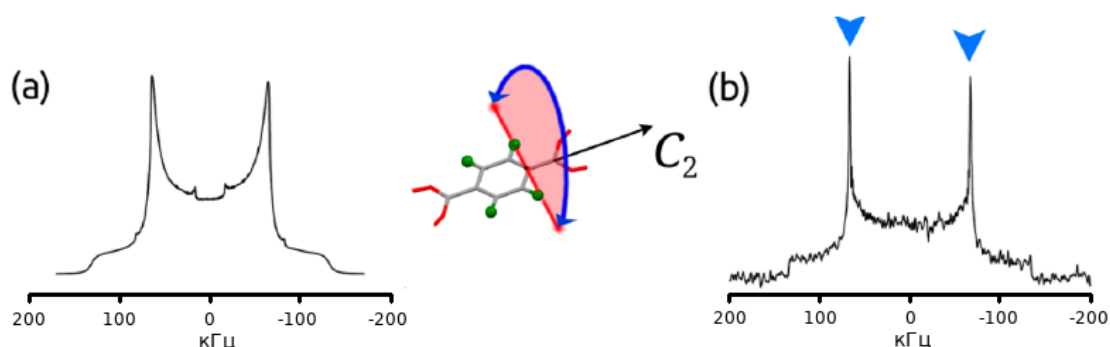


Рисунок 35. ^2H ЯМР спектры терефталевого фрагмента каркаса MIL-53 (Al) в присутствии пара-ксилола, записанные при 373 К с помощью импульсной последовательности (а) квадрупольного эха и (б) стимулированного эха. Стрелками указаны спектральные позиции, в которых измерялась интенсивность.

При температуре меньше 373 К спектр квадрупольного эха представляет собой Пейковский дублет и становится неинформативен. В случае стимулированного эха интенсивность линии в отмеченных спектральных позициях зависит от времени смешивания τ_2 между вторым и третьим импульсом последовательности (**Рисунок 36**). Биэкспоненциальная зависимость

интенсивности от времени τ_2 определяется скоростью молекулярных прыжков k и скоростью спин-решеточной релаксации $1/T_{1\rho}$.

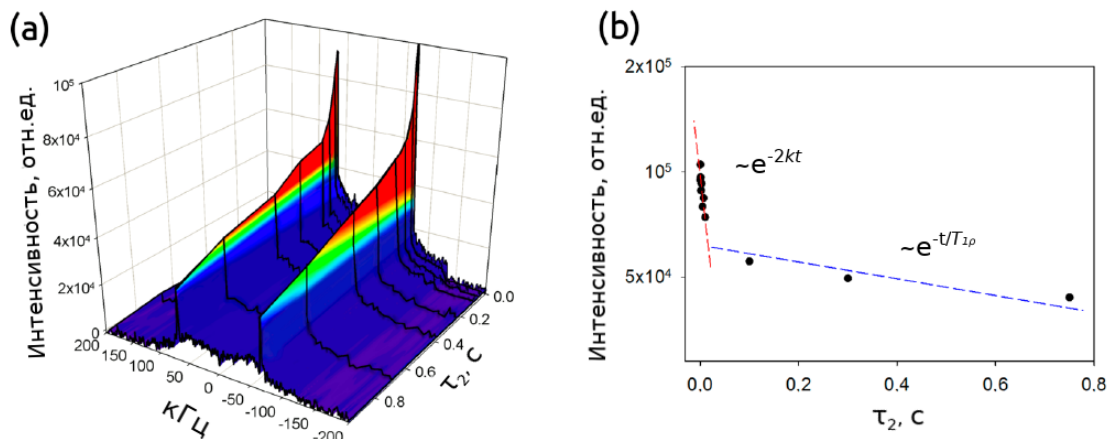


Рисунок 36. 3D график эволюции ^2H ЯМР спектра при изменении времени смешивания τ_2 (MIL-53 (Al) с адсорбированным орто-ксилолом, 373 К (a)). Интенсивность сигнала в спектральных позициях, соответствующих максимальной интенсивности спектра (b).

Рисунок 37а показывает температурную зависимость скорости 180° -прыжков линкера MIL-53 (Al) в присутствии орто- и пара-ксилола. Скорость прыжков имеет немонотонную зависимость от температуры, отличающуюся от Аррениусовской. При высокой температуре (393 К) полученные скорости согласуются с экстраполяцией высокотемпературных данных, полученных методом квадрупольного эха. При низкой температуре есть отличие от ожидаемой температурной зависимости, причем это отличие зависит от типа изомера, адсорбированного в поры каркаса. Наибольшая разница в подвижности линкера достигается при температуре 373 К: скорость движения линкера в присутствии пара-ксилола ($k_{para} = 800$ Гц) более чем в 10 раз превышает скорость движения в присутствии орто-ксилола ($k_{ortho} = 70$ Гц). Это указывает на то, что взаимодействие между адсорбированными молекулами ксилола и каркасом зависит от типа изомера. Более быстрая динамика в присутствии пара-ксилола подразумевает более сильное взаимодействие гость-хозяин для орто-изомера. Отметим, однако, что данное различие нерегулярно меняется при понижении температуры. Что делает сложным объяснение причины данного явления. По-видимому, в диапазоне температур 303-373 К происходит какое-то изменение в

структуре каркаса MIL-53, что вызывает перераспределение гостевых молекул в каркасе и, как следствие, необычную вращательную динамику линкеров.

Для того чтобы убедиться, что полученные данные отражают необычные свойства объекта исследования, а не некорректное использование метода стимулированного эха, нами был проведен контрольный эксперимент с активированным каркасом MIL-53 (Al) в отсутствие гостевых молекул (**Рисунок 37b**). В данном случае измеренные скорости движения соответствуют экстраполяции высокотемпературных данных, полученных с помощью квадрупольного эха, что подтверждает корректность использованного метода для данной системы.

Поскольку необычность полученных данных не позволяет дать детального описания механизма разделения, то нами была исследована также подвижность самих адсорбированных молекул пара- и орто-ксилола в MIL-53 (Al).

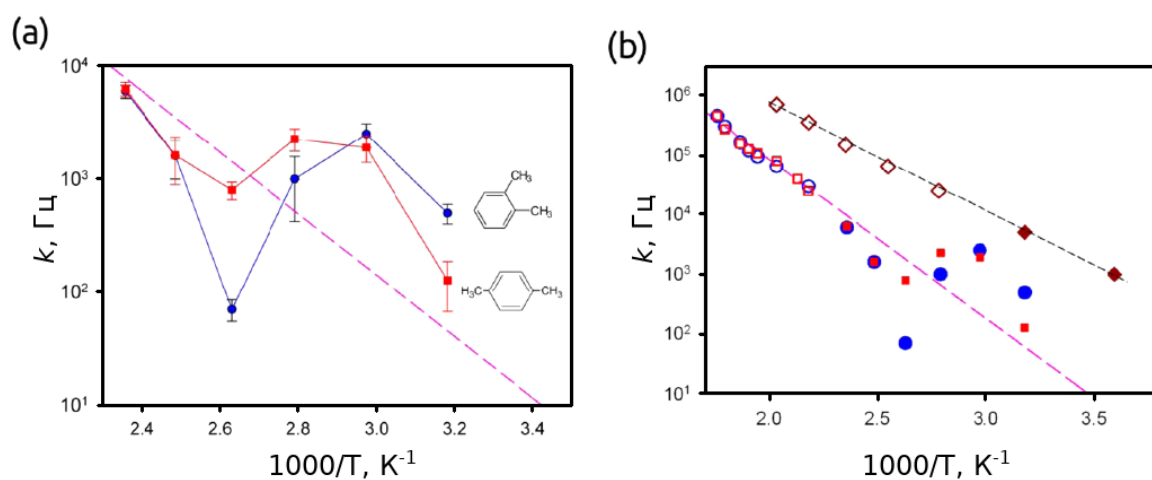


Рисунок 37. Температурная зависимость скорости вращения терефталатного фрагмента линкера MIL-53 (Al) в присутствии молекул орто-ксилола (●) и пара-ксилола (■) (a), а также для случая каркаса без гостевых молекул (◆) (b). Пунктирными линиями указаны Аррениусовские зависимости константы скорости, экстраполированные на основе данных высокотемпературных спектров, записанных с помощью последовательности квадрупольного эха.

4.2.2 Форма линии спектра пара-ксилола

Пара-ксилол, адсорбированный в MIL-53 (Al), демонстрирует анизотропный ^2H ЯМР спектр. Это происходит потому, что размер молекулы соизмерим с поперечными размерами канала, и ксилол, находясь в канале, может совершать только ограниченные движения. **Рисунок 38** показывает эволюцию ^2H ЯМР спектров пара-ксилола в диапазоне температур от 243 до 315 К. При температуре ниже 243 К спектр имеет форму Пейковского дублета с величиной квадрупольной константы $C_Q = 178$ кГц и параметром асимметрии $\eta = 0.05$, что говорит об отсутствии амплитудной вращательной динамики молекулы. При повышении температуры форм линии меняется, что приводит к уменьшению эффективной квадрупольной константы $C_Q^{eff} = 83$ кГц и $\eta_{eff} = 0$ при температуре 315 К.

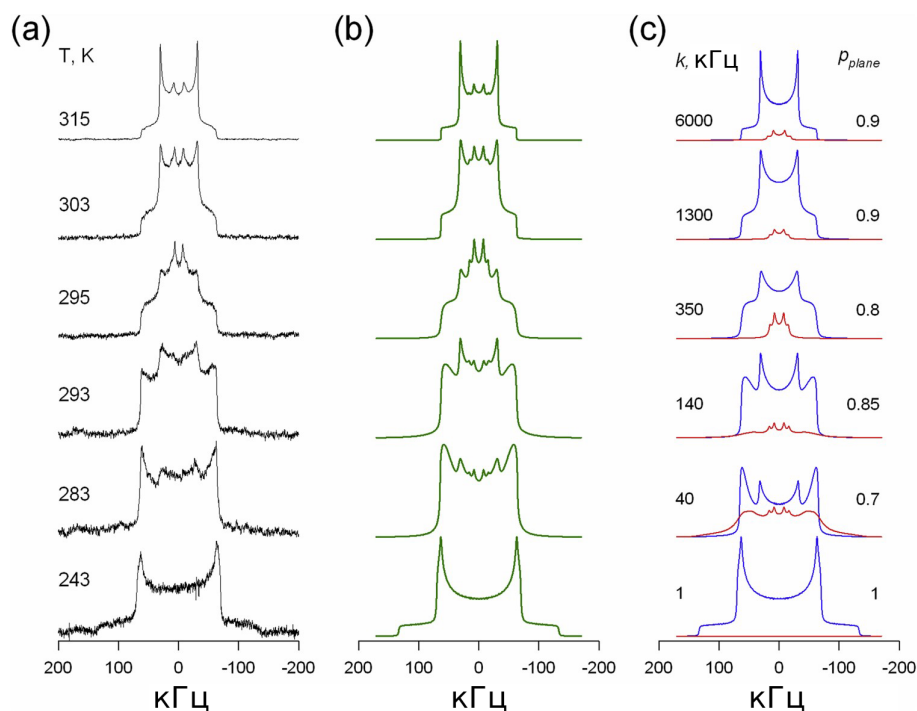


Рисунок 38. ^2H ЯМР спектры пара-ксилола, адсорбированного в MIL-53 (Al), при температуре 243 – 315 К. (a) экспериментальные спектры, (b) смоделированные спектры, (c) разложение спектров на компоненты, соответствующие состояниям I и II. Составляющая спектра, соответствующая молекулам, вращающимся в плоскости бензольного кольца, показана синим цветом, а составляющая, соответствующая молекулам, вращающимся вокруг оси C_2 , показана красным. Относительная населенность состояния I p_{plane} указана на рисунке.

На основе анализа формы линии спектра можно сделать вывод, что спектр состоит из двух сигналов, соответствующих адсорбированным молекулам пара-ксилола с различной подвижностью (**Рисунок 38с**). Доминирующий сигнал соответствует молекулам, совершающим непрерывное вращение в плоскости бензольного кольца вокруг оси C_4 (**Рисунок 39с**). Обозначим эти молекулы как динамическое состояние I. Скорость вращения в плоскости k в большей степени определяет форму линии спектра. Второй сигнал с малой интенсивностью соответствует молекулам, непрерывно вращающимся вокруг оси C_2 молекулы, проходящей через метильные группы пара-ксилола (**Рисунок 39d**). Обозначим эти молекулы как динамическое состояние II. Влияние этого сигнала можно увидеть в центре спектра в виде двух дополнительных пиков. Интенсивность данного сигнала не превосходит 30%, что говорит о предпочтительности состояния I.

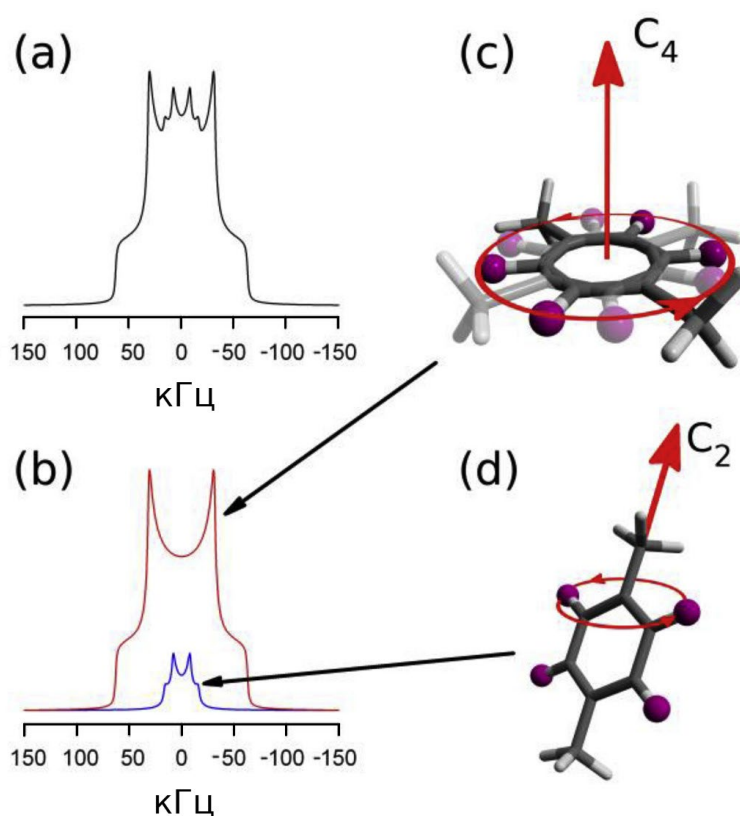


Рисунок 39. Моделирование (а) ^2H ЯМР спектра пара-ксилола при 303 К и его разложение на компоненты (б), соответствующие динамическим состояниям I (красная линия) и II (синяя линия). Схематическое представление подвижности пара-ксилола в состояниях I и II показано на (с) и (d) соответственно.

Анализ формы линии позволяет проследить за скоростью вращения в плоскости в диапазоне температур от 243 до 315 К. При более высокой температуре движение переходит в быстрый предел и его скорость перестает влиять на форму линии. Дальнейшее изменение спектра может быть связано только с изменением геометрии движения либо появлением новых движений.

В диапазоне температур от 349 до 393 К экспериментальный ЯМР спектр существенно не изменяется (**Рисунок 40**). Компонента спектра, соответствующая состоянию I, начинает приобретать ненулевой параметр асимметрии. Данное наблюдение свидетельствует о том, что ось вращения C_4 начинает совершать дополнительные плоские либрации. Эти либрации были смоделированы как прыжки оси C_4 по двум положениям с углом α между ними (**Рисунок 40с**). Различие между экспериментальным и смоделированным спектром может быть вызвано распределением угла прыжков α . Эти либрации вносят дополнительный беспорядок в расположение гостевых молекул в одномерном канале MIL-53 (Al) и возможно связаны с переориентацией молекулы в процессе ее транспорта вдоль канала.

Значительное увеличение амплитуды либраций (α увеличивается от 33° до 52°) происходит при температурах от 393 до 405 К. Величина угла α достигает 65° при 472 К (**Рисунок 41**). Такое поведение может быть связано с ослаблением взаимодействия между соседними гостевыми молекулами.

При температуре выше 405 К в спектре появляется дополнительно изотропный сигнал посередине, интенсивность которого растет с увеличением температуры (**Рисунок 41**). Этот сигнал можно связать с десорбированными молекулами пара-ксилола, которые вышли на поверхность кристаллита или перешли в газовую фазу. Вместе с тем интенсивность широкой компоненты спектра, соответствующей состоянию I, уменьшается с увеличением температуры и полностью пропадает при температуре 483 К. Выше этой температуры анизотропная компонента создается только молекулами, находящимися в состоянии II и совершающими вращение вокруг оси C_2 . Увеличение параметра асимметрии данной компоненты (с 0 до 0.2) указывает на то, что ось C_2 начинает

совершать либрационное движение с углом β (Рисунок 41e). Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к дополнительному увеличению угла β и интенсивности изотропного сигнала (Рисунок 42).

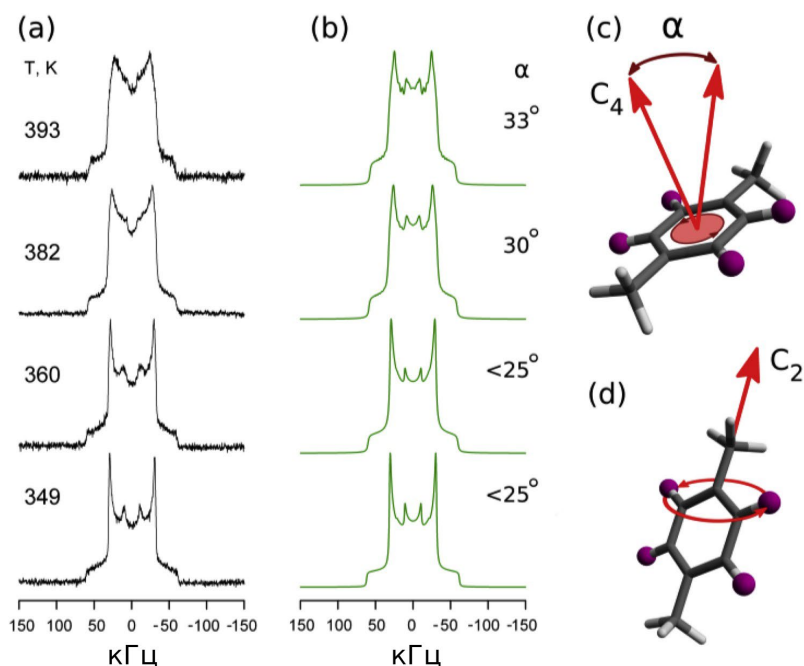


Рисунок 40. Экспериментальный (a) и смоделированный (b) ^2H ЯМР спектры пара-ксилола при температуре 349 – 393 К. Схематическое представление подвижности пара-ксилола в состояниях I и II показано на (c) и (d) соответственно.

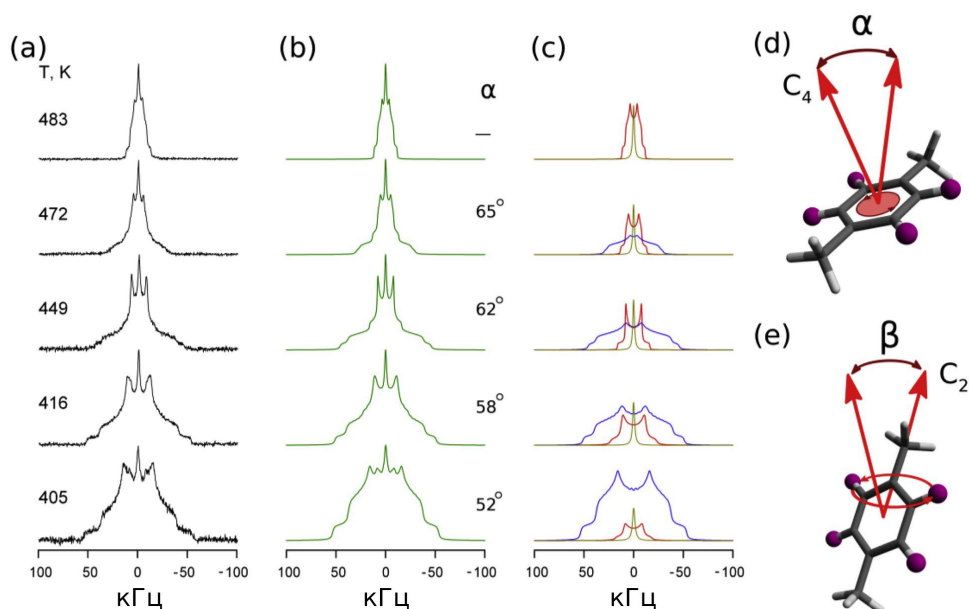


Рисунок 41. Экспериментальный (a) и смоделированный (b) ^2H ЯМР спектры пара-ксилола при температуре 405 – 483 К. (c) разложение спектра на компоненты соответствующие состояниям I (голубая линия), II (красная линия) и десорбированному (желтая линия) пара-ксилолу. Схематическое представление подвижности пара-ксилола в состояниях I и II показано на (d) и (e) соответственно.

Обобщая богатое изменение вращательной подвижности пара-ксилола в MFL-53 (Al), можно разбить исследованный диапазон температур на несколько частей:

- 1) ниже 243 К молекулы пара-ксилола неподвижны на масштабе времен ^2H ЯМР.
- 2) 243 – 315 К основным движением является вращение в плоскости бензольного кольца вокруг оси C_4 . Скорость данного движения увеличивается и выходит в быстрый предел. Малая доля молекул совершает вращение вокруг оси C_2 , проходящей через метильные группы молекулы.
- 3) 349 – 393 К ось C_4 начинает участвовать в либрационном движении с углом α .
- 4) 393 – 405 К увеличивается амплитуда либрации оси C_4 .
- 5) Выше 405 К пара-ксилол начинает десорбироваться, населенность состояния I уменьшается. Ось вращения C_2 начинает участвовать в либрационном движении с углом β .
- 6) Выше 483 К все адсорбированные молекулы пара-ксилола вращаются вокруг оси C_2 .

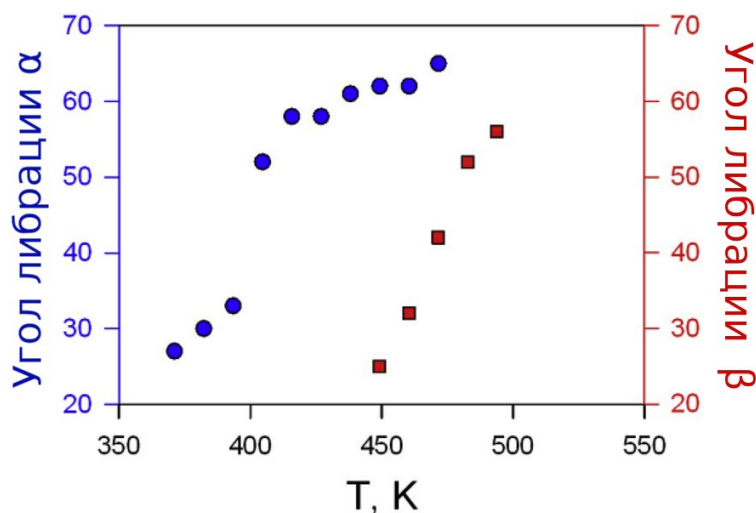


Рисунок 42. Температурная зависимость углов либрации пара-ксилола. Угол либрации α оси C_4 к плоскости молекулы в состоянии I (○) и угол либрации β оси C_2 в состоянии II (□).

Как уже было отмечено, большая часть молекул ниже 405 К вращается в плоскости молекулы. Данное наблюдение может указывать на то, что преобладание динамического состояния I является экспериментальным

свидетельством того, что формируются пары молекул пара-ксилола, связанных π -стэкингом (межмолекулярным перекрыванием p -орбиталей электронов в сопряженных системах). Данный эффект ранее предсказывался теоретически в [24,37]. Попарное расположение адсорбированных молекул пара-ксилола не дает им вращаться вокруг оси C_2 . Увеличение угла α выше 405 К вызвано тем, что упаковка в пары становится менее термодинамически выгодной. Выше 473 К все адсорбированные молекулы пара-ксилола представляют собой индивидуальные ротаторы, а не связанные пары молекул.

4.2.3 Форма линии спектра орто-ксилола

^2H ЯМР спектры орто-ксилола ниже комнатной температуры показаны на **Рисунке 43**. Форма линии состоит из двух сигналов, соответствующих CD и CD₃ группам, поскольку орто-ксилол полностью продейтерирован (**Рисунок 43e**). Эффективная квадрупольная константа каждой из компонент составляет 195 кГц и 59 кГц для CD и CD₃ группы соответственно. Стоит отметить, что оба сигнала имеют ненулевой параметр асимметрии ($\eta_{CD} = 0.25$, $\eta_{CD_3} = 0.05$), который растет с увеличением температуры. Поскольку все атомы в CD группах имеют одинаковый спектр, то все дейтерии в бензольном кольце должны иметь эквивалентную динамику. Для орто-изомера такое возможно, если молекула движется в плоскости бензольного кольца либо вектор нормали к этой плоскости C_4 совершает либрации в конусе. Поскольку только движение в плоскости может приводить к ненулевому параметру асимметрии, то мы заключили, что орто-ксилол совершает ограниченные либрации на угол φ в плоскости бензольного кольца. Угол φ постепенно растет с 32° до 48° в температурном диапазоне 223 – 283 К.

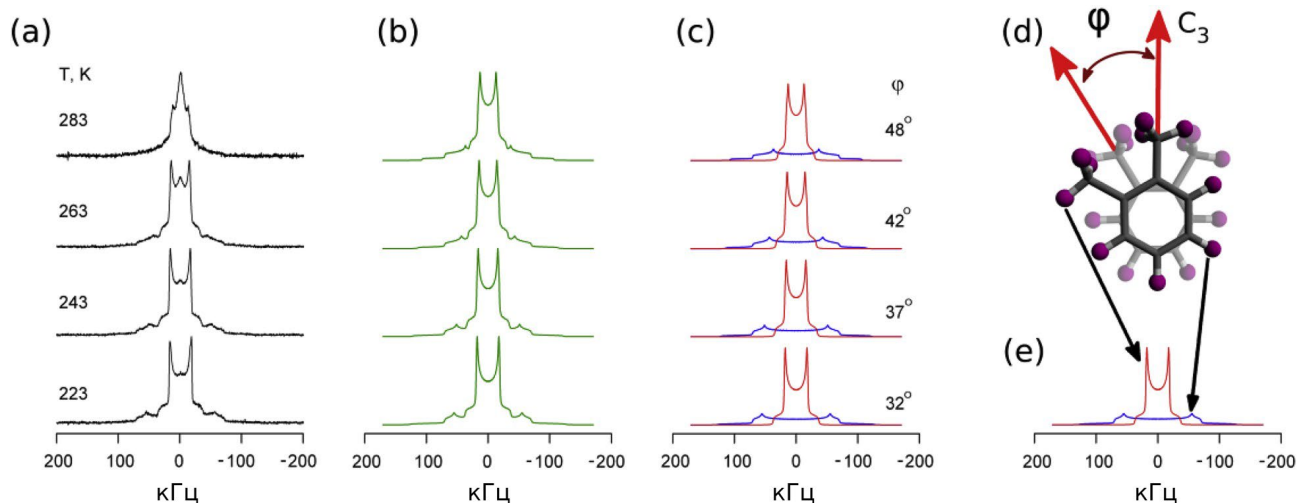


Рисунок 43. ^2H ЯМР спектры орто-ксилола в MIL-53 (Al) при температуре 223 – 283 К. (a) экспериментальные, (b) смоделированные спектры и (c) разложение спектров на сигнал от CD группы (синий) и CD_3 группы (красный), как показано на (e). Схематическое представление подвижности орто-ксилола (d).

Выше комнатной температуры ширина спектра уменьшается (**Рисунок 44**). Уменьшение величины эффективной квадрупольной константы может быть вызвано дополнительной либрацией оси C_4 в конусе с углом θ (**Рисунок 44e**). **Рисунок 45** показывает, что в то время, как угол либрации в плоскости φ постепенно увеличивается с повышением температуры, угол либрации в конусе θ имеет ступенькообразную температурную зависимость. При температуре 293 К угол θ переключается с 7° до 46° . Это может указывать на разложение пар орто-ксилола на индивидуальные молекулы внутри канала MIL-53 (Al). Стоит отметить, что изотропный сигнал, соответствующий десорбированным молекулам орто-ксилола, появляется лишь при температуре 494 К, что на 90 К выше, чем для пара изомера.

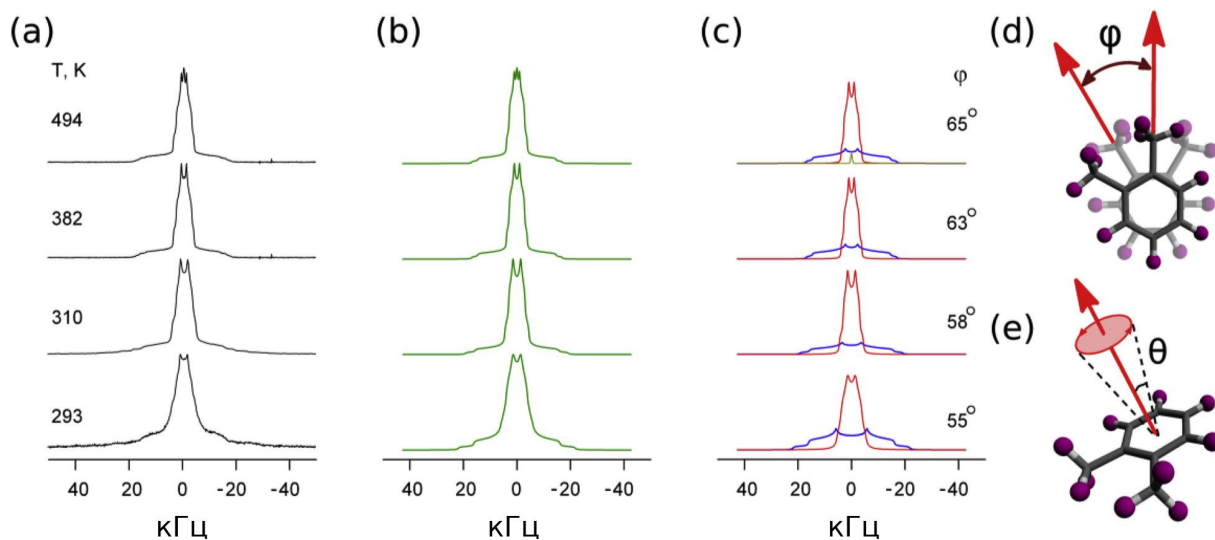


Рисунок 44. ^2H ЯМР спектры орто-ксилола в MIL-53 (Al) при температуре 293 – 494 К. (a) экспериментальные, (b) смоделированные спектры и (c) разложение спектров на сигнал от CD группы (синий) и CD_3 группы (красный). Желтая линия при 494 К соответствует десорбированному орто-ксилолу. Схематическое представление мод движения орто-ксилола (d) и (e).

При сравнении геометрии движения пара-ксилола и орто-ксилола можно заметить, что пара-ксилол геометрически менее ограничен, чем орто-изомер. Пара-ксилол способен полностью проворачиваться в плоскости бензольного кольца, в то время как орто-ксилол совершает лишь ограниченные либрации. Это наблюдение можно объяснить более сильным взаимодействием орто-ксилола с каркасом. Данное заключение находится в согласии с выводами Duan [40] о различии силы взаимодействия между гостевыми молекулами с каркасом MIL-53 (Al). Более сильное взаимодействие орто-ксилола со стенками канала ограничивает полный проворот данного адсорбата. Отметим, однако, что при низкой температуре оба изомера способны двигаться лишь в плоскости молекулы, что говорит о попарной упаковке молекул внутри канала MIL-53 (Al) обнаруженной методами рентгеновской дифракции в [37]. Эти димеры ксилолов разлагаются на мономеры при температуре 293 К для орто-изомера и температуре 405 К для пара-изомера. Это свидетельствует о более сильном взаимодействии между гостевыми молекулами в канале для пара-ксилола.

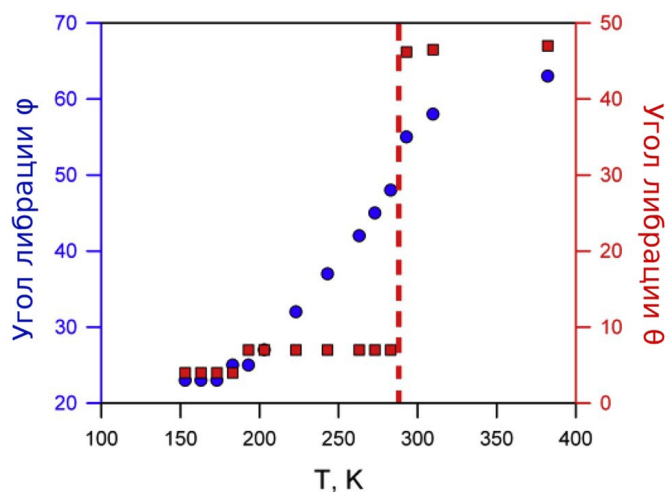


Рисунок 45. Температурная зависимость угла либрации орто-ксилола в плоскости молекулы φ (○) и угла либрации нормали к плоскости в конусе θ (□), использованных для моделирования сигнала от CD группы. Вертикальная пунктирная линия показывает температуру резкого изменения амплитуды либрации в конусе θ , связанного с разрушением димеров орто-ксилола.

Можно заметить, что к 400 К амплитуда движений пара-ксилола и орто-ксилола достигают своих максимальных значений. При этой температуре исчезает различие в поведении линкера MIL-53 (Al) в присутствии различных изомеров ксилола. Таким образом, подтверждается предположение о том, что индифферентность каркаса к типу изомера ксилола при высокой температуре связана с их высокой вращательной свободой. К сожалению остается непонятой причина необычного поведения линкера в диапазоне температур 313-400 К, так как качественное изменение подвижности гостевых молекул происходит при более низкой температуре (резкое увеличение угла либрации орто-ксилола при 293 К и выход вращения пара-ксилола в плоскости бензольного кольца на быстрый предел при 315 К).

4.2.4 Спиновая релаксация орто-ксилола

Анализ температурной зависимости спин-решеточной релаксации был произведен для получения информации о скоростях быстрых движений орто-ксилола. Поскольку скорость движения большая, то данная информация недоступна из анализа формы линии спектра для данного изомера.

Рисунок 46 показывает зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 от температуры для CD и CD₃ групп орто-ксилола, адсорбированного в MIL-53 (Al). Обе релаксационные кривые демонстрируют хорошо различимые минимумы, каждый из которых соответствует определенной моде движения. Моделирование спиновой релаксации производилось в рамках модели, использованной для моделирования ²H ЯМР спектров. Модель включает в себя ограниченные либрации в плоскости бензольного кольца со скоростью k_{lib} , либрацию оси C₂ в конусе k_{cone} и вращение метильной группы k_{CD3} для сигнала от данной группы.

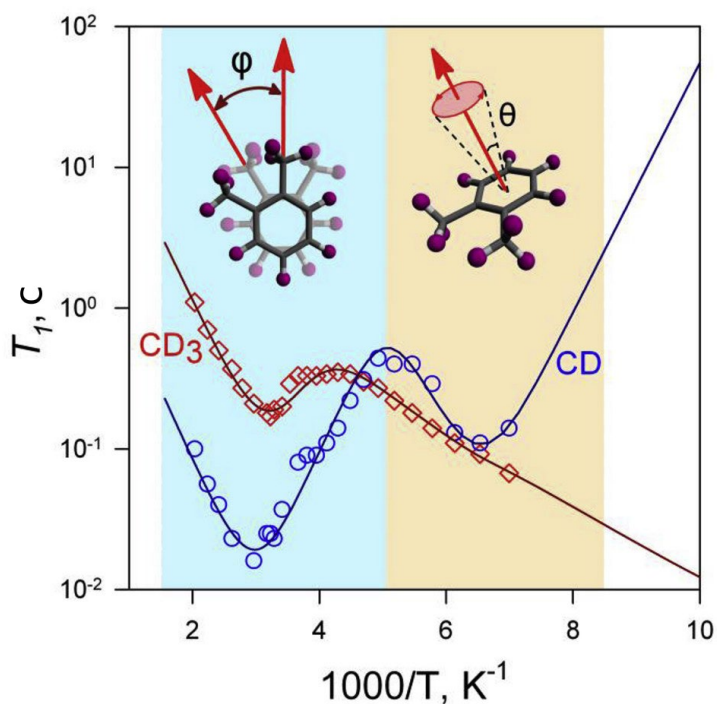


Рисунок 46. Температурная зависимость времен T_1 релаксации CD (○) и CD₃ (◇) групп орто-ксилола в MIL-53 (Al). Сплошными линиями показаны результаты моделирования. Схематическое представление мод движения, обеспечивающих минимум в T_1 релаксации, показано над соответствующим минимумом.

Согласие между экспериментом и моделированием для обоих сигналов при одном наборе параметров моделирования еще раз подтверждает верность использованной модели. **Таблица 7** обобщает параметры динамики, использованные при моделировании. Активационный барьер для либрации в плоскости бензольного кольца составляет 19 кДж/моль, что совпадает с барьером для либрации в конусе. По-видимому, оба барьера возникают за счет одного и

того же взаимодействия адсорбированных молекул с каркасом. Однако либрация в конусе при том же барьере на три порядка быстрее, чем либрация в плоскости. Для упрощения моделирования углы либрации были взяты фиксированными для всех температур. Несмотря на данное упрощение, значения углов находятся в неплохом согласии с моделированием формы линии спектров и не влияют на определенные значения скоростей и барьеров.

Активационный барьер для вращения метильной группы 5 кДж/моль немного меньше барьера 8 кДж/моль, полученных методом неупругого рассеяния нейтронов на массивном орто-ксилоле в конденсированном состоянии [141]. Уменьшение активационного барьера, по-видимому, связано с менее плотной упаковкой молекул внутри каналов MIL-53 (Al) по сравнению с конденсированным состоянием.

Таблица 7. Параметры моделирования спиновой релаксации CD и CD₃ групп орто-ксилола, адсорбированного в MIL-53(Al).

	CD	CD ₃
E_{lib} , кДж/моль	19	18
k_{lib0} , Гц	6×10^{10}	6.5×10^{10}
E_{cone} , кДж/моль	17	17
k_{cone0} , Гц	5.5×10^{13}	5.5×10^{13}
E_{CD3} , кДж/моль	–	5
k_{CD30} , Гц	–	2×10^{11}
θ	20°	20°
φ	29°	30°

4.2.5 Спиновая релаксация пара-ксилола

Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации пара-ксилола от температуры представлена на **Рисунке 47**. Релаксационная кривая указывает на существование нескольких мод движения. Поскольку из анализа формы линии мы знаем, что пара-ксилол может находиться в двух различных динамических состояниях, то мы учли это при моделировании релаксации. Сначала вычислялись индивидуальные времена релаксации каждого состояния, а затем производилось их смешивание согласно формализму, описанному в разделе 2.5 главы «Теоретическая основа метода ^2H ЯМР».

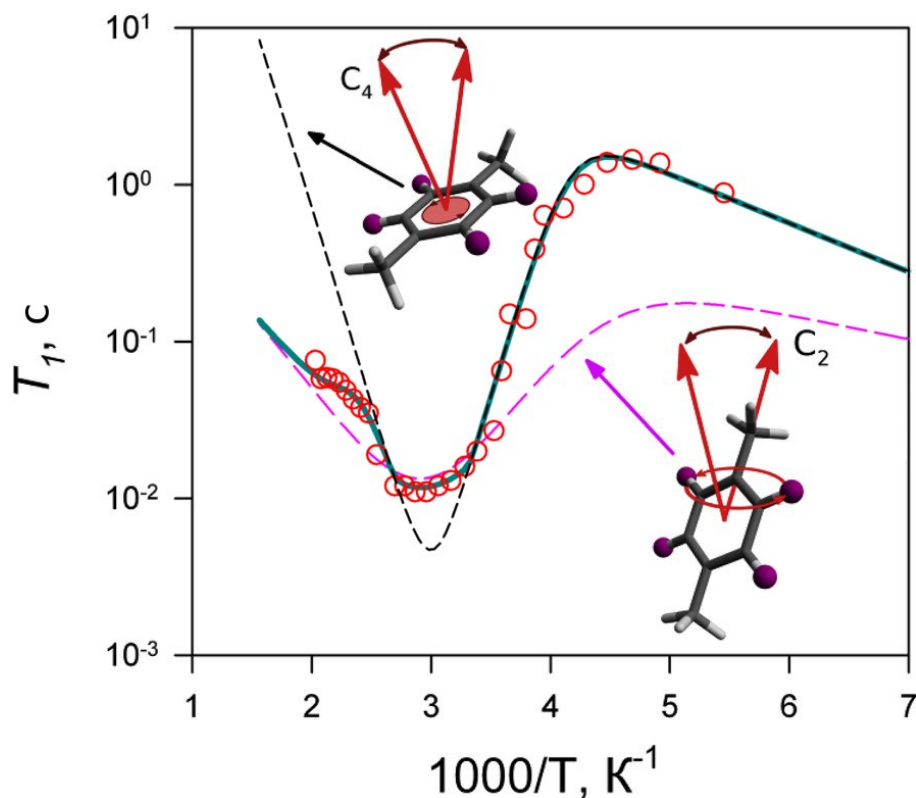


Рисунок 47. Температурная зависимость времени T_1 релаксации пара-ксилола (\circ). Черная и розовая пунктирные линии показывают индивидуальные времена релаксации пара-ксилола в состоянии I и II соответственно. Сплошной линией показано эффективное время релаксации после учета обмена между состояниями.

Модель движения для состояния I включает в себя вращение в плоскости бензольного кольца k_{C4} и либрацию оси C_4 k_{lib1} с углом α (**Рисунок 41d**). В состоянии II пара-ксилол может вращаться вокруг оси C_2 k_{C2} и совершать

либрации с k_{lib2} на угол β (**Рисунок 41е**). Как и в случае орто-ксилола величины углов α и β были зафиксированы. Между данными состояниями возможен обмен со скоростью k_{ex} . Температурная зависимость константы равновесия $K_{eq} = p_{II}/p_I$ между состояниями определяется уравнением Гиббса:

$$\Delta H - T\Delta S = -RT\ln K_{eq} \quad (29)$$

где ΔH и ΔS – энтальпия и энтропия перехода пара-ксилола из состояния I в состояние II. Описанная модель позволяет хорошо воспроизвести экспериментальные данные при значениях параметров, указанных в **Таблице 8**.

Таблица 8. Параметры моделирования спиновой релаксации пара-ксилола, адсорбированного в MIL-53(AI).

	Состояние I	Состояние II
E_{C4} , кДж/моль	50	–
k_{C40} , Гц	3×10^{13}	–
E_{lib1} , кДж/моль	6	–
k_{lib10} , Гц	2×10^{11}	–
E_{C2} , кДж/моль	–	20
k_{C20} , Гц	–	1.4×10^{11}
E_{lib2} , кДж/моль	–	4
k_{lib20} , Гц	–	5×10^{10}
α	40°	$–^\circ$
β	$–^\circ$	37°
E_{ex} , кДж/моль	25	
k_{ex0} , Гц	7×10^3	
ΔH , кДж/моль	25	

Активационный барьер вращения в плоскости 50 кДж/моль близок к активационному барьеру 47 кДж/моль изотропного вращения пара-ксилола в MOF-5, который имеет близкий размер пор и тот же органический линкер, что и MIL-53 (AI) [142]. Следовательно, можно заключить, что активационный барьер для вращения в плоскости может быть продуктом взаимодействия метильных

групп пара-ксилола со стенками канала, а не взаимодействия между соседними гостевыми молекулами. Вращение пара-ксилола вокруг оси C_2 в состоянии II менее затруднено $E_a = 20$ кДж/моль. Большой барьер для либрационного вращения в состоянии I (6 кДж/моль) по сравнению с состоянием II (3 кДж/моль) может быть связано с влиянием межмолекулярного взаимодействия в парах, которое отсутствует для пара-ксилола в состоянии II.

Либрации пара-ксилола демонстрирует в несколько раз меньший барьер, чем для орто-ксилола (3 – 6 кДж/моль для пара-ксилола по сравнению с 17 – 19 кДж/моль для орто-ксилола). Либрационное движение отображает вращательную подвижность молекулы как целого. Следовательно, можно заключить, что молекулы пара-ксилола менее ограничены в подвижности, чем молекулы орто-ксилола.

Обмен между состояниями I и II для пара-ксилола дает информацию об образовании димеров внутри канала MIL-53 (Al). Из анализа релаксации следует, что разложение пар пара-ксилола на мономеры характеризуется энтальпией $\Delta H = 26 \pm 5$ кДж/моль. Это значение находится в хорошем согласии с анализом формы линии пара-ксилола (**Рисунок 48**). Так же энтальпия близка по величине к теоретически предсказанной энергии образования димеров пара-ксилола в MIL-47 (29 кДж/моль) [143].

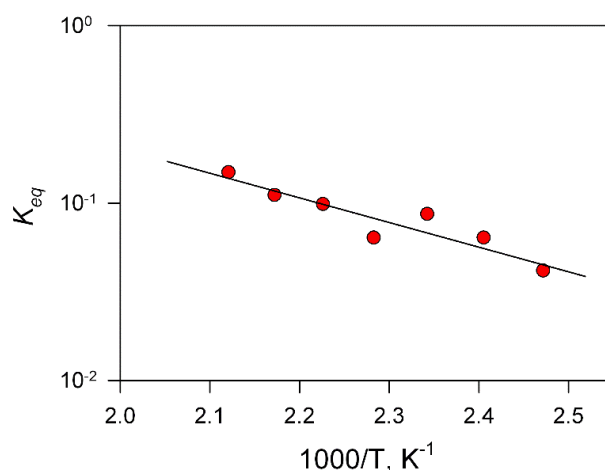


Рисунок 48. Температурная зависимость константы равновесия K_{eq} между состояниями I и II пара-ксилола в MIL-53 (Al). Величина энтальпии перехода из состояния I в II $\Delta H = 26 \pm 5$ кДж/моль.

Различие в подвижности изомеров ксилола определяет селективность разделения MIL-53(Al). Это различие является комбинацией взаимодействия между гостями и гостем и каркасом. Нами было показано, что для орто-ксилола взаимодействие между гостевыми молекулами и каркасом сильнее, в то время как взаимодействие между соседними гостевыми молекулами более выражено для пара- изомера. Так же анализ подвижности подтвердил предпочтительное расположение молекул ксилола парами внутри канала. Мы показали, что это справедливо для орто-ксилола при температуре ниже 300 К, а для пара-ксилола до температуры 400 К.

4.2.6 Заключение

В данном разделе было дано описание динамики линкера каркаса MIL-53 (Al), а также динамики пара-ксилола и орто-ксилола в металл-органическом каркасе MIL-53 (Al). Было показано, что в диапазоне температур 313-400 К скорость вращения линкера имеет необычную температурную зависимость и отклоняется от закона Аррениуса. Степень отклонения зависит от типа изомера и наибольшее различие в скорости вращения линкера достигается при 373 К (линкер в присутствии орто-ксилола вращается в 10 раз медленнее, чем в присутствии пара-ксилола). Это подтверждает предположение о более сильном взаимодействии орто-ксилола с каркасом по сравнению с пара-ксилолом.

Оба изомера демонстрируют геометрически ограниченную динамику, исключаящую возможность изотропного вращения. Геометрия, скорость и активационный барьер каждой обнаруженной моды движения были оценены. Показано, что пара-ксилол демонстрирует две основные моды движения: непрерывное вращение в плоскости бензольного кольца (ось C_4) и вокруг оси C_2 , проходящей через метильные группы пара-ксилола. Первая мода доминирует при температурах 280 – 400 К и не детектируется вовсе при температуре свыше 480 К. При температуре свыше 350 К ось C_4 становится вовлечена в либрационное движение. Амплитуда этой либрации характеризуется углом α , который плавно

увеличивается с 25° при низкой температуре до 65° при 472 К. Такая вращательная динамика является результатом упаковки молекул пара-ксилола парами в каналах MIL-53 (Al). При высокой температуре димеры пара-ксилола разрушаются и их можно считать независимо вращающимися роторами.

Молекулы орто-ксилола демонстрируют менее свободную вращательную подвижность. Молекулам данного изомера доступно только либрационное движение без возможности полного проворота в канале, как в случае пара-ксилола. Следовательно, взаимодействие орто-ксилола с каркасом должно быть заметно сильнее, чем в случае пара-ксилола, чтобы исключить возможность такого движения. Более сильное взаимодействие гость-хозяин для орто-изомера также подтверждается более высокой температурой, при которой начинается десорбция гостевых молекул. С другой стороны взаимодействие между гостевыми молекулами более выражено для пара-ксилола. Это подтверждается тем, что заметная доля молекул пара-ксилола начинает совершать непланарные движения на 100 К выше, чем для орто-ксилола. Поскольку из рентгеноструктурного анализа известно, что молекулы ксилола упаковываются парами при комнатной температуре, то появление непланарных движений означает разрушение димеров ксилола. Следовательно, различие в температуре, при которой димер разрушается, является индикатором различия во взаимодействии молекул внутри димера.

Таким образом, разделение ксилолов вызвано более сильным взаимодействием каркаса с орто-ксилолом по сравнению с пара-ксилолом, которое отражается в большей подвижности пара-ксилола внутри каркаса, а также меньшей подвижности самого каркаса в диапазоне температур 303 – 403 К.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В рамках данной диссертационной работы применен метод ^2H ЯМР спектроскопии для изучения подвижности углеводородов 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 кинетическим диаметром. В ZIF-8 ключевым фактором, определяющим молекулярную подвижность, является форма 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 н-гексана.
4. Данные о подвижности пара- и орто-ксилола в MIL-53 (Al) находятся в согласии с представлениями об упаковке данных молекул парами в каналах каркаса. 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

МОК	Металл-органические каркасы
^2H	Ядро дейтерия
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
ЭПР	Электронный парамагнитный резонанс
ИК	Инфракрасный
C_Q	Квадрупольная константа
XRD	X-ray diffraction
БЭТ	Брунауэр, Эммет и Теллер
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ВМУ	Вращение под магическим углом
ЯМР ИГП	ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля
DFT	Density function theory

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li L.; Fan S.Z.; Mu X.Y.; Mi Z.T.; Li C.J. Photoinduced Conversion of Methane into Benzene over GaN Nanowires // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. V. 136. – P. 7793-7796.
2. Wang C.; Liu D.; Lin W. Metal–Organic Frameworks as A Tunable Platform for Designing Functional Molecular Materials // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. V. 135. – P. 13222–13234.
3. Makal T.A.; Li J.R.; Lu W.G.; Zhou H.C. Methane storage in advanced porous materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. V. 41. – P. 7761-7779.
4. Férey G.; Latroche M.; Serre C.; Millange F.; Loiseau T.; Percheron-Guegan A. Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$ ($M = Al^{3+}, Cr^{3+}$), MIL-53 // *Chem. Commun.* – 2003. V. – P. 2976-2977.
5. Furukawa H.; Yaghi O.M. Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. V. 131. – P. 8875-8883.
6. Alaerts L.; Kirschhock C.E.A.; Maes M.; van der Veen M.A.; Finsy V.; Depla A.; Martens J.A.; Baron G.V.; Jacobs P.A.; Denayer J.E.M.; De Vos D.E. Selective Adsorption and Separation of Xylene Isomers and Ethylbenzene with the Microporous Vanadium(IV) Terephthalate MIL-47 // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2007. V. 46. – P. 4293-4297.
7. Battisti A.; Taioli S.; Garberoglio G. Zeolitic Imidazolate Frameworks for Separation of Binary Mixtures of CO_2 , CH_4 , N_2 and H_2 : A Computer Simulation Investigation // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2011. V. 143. – P. 46-53.
8. Bux H.; Chmelik C.; Krishna R.; Caro J. Ethene/Ethane Separation by the MOF Membrane ZIF-8: Molecular Correlation of Permeation, Adsorption, Diffusion // *J. Membr. Sci.* – 2011. V. 369. – P. 284-289.
9. Li J.R.; Sculley J.; Zhou H.C. Metal-Organic Frameworks for Separations // *Chem. Rev.* – 2012. V. 112. – P. 869-932.
10. Horcajada P.; Surlle S.; Serre C.; Hong D.Y.; Seo Y.K.; Chang J.S.; Greneche J.M.; Margiolaki I.; Férey G. Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores // *Chem. Comm.* – 2007. V. – P. 2820-2822.
11. Maksimchuk N.V.; Kovalenko K.A.; Arzumanov S.S.; Chesalov Y.A.; Melgunov M.S.; Stepanov A.G.; Fedin V.P.; Kholdeeva O.A. Hybrid Polyoxotungstate/MIL-101 Materials: Synthesis, Characterization, and Catalysis of H_2O_2 -Based Alkene Epoxidation // *Inorg. Chem.* – 2010. V. 49. – P. 2920-2930.
12. Horcajada P.; Serre C.; Maurin G.; Ramsahye N.A.; Balas F.; Vallet-Regí M.; Sebban M.; Taulelle F.; Férey G. Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. V. 130. – P. 6774-6780.
13. Audi G.; Bersillon O.; Blachot J.; Wapstra A.H. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties // *Nucl. Phys. A* – 2003. V. 729. – P. 3-128.
14. Férey G. Structural flexibility in crystallized matter: from history to applications // *Dalton Trans.* – 2016. V. 45. – P. 4073-4089.

15. Aguado S.; Bergeret G.; Titus M.P.; Moizan V.; Nieto-Draghi C.; Bats N.; Farrusseng D. Guest-Induced Gate-Opening of a Zeolite Imidazolate Framework // *New J. Chem.* – 2011. V. 35. – P. 546-550.
16. Kolokolov D.I.; Stepanov A.G.; Jobic H. Guest Controlled Rotational Dynamics of Terephthalate Phenylenes in Metal–Organic Framework MIL-53(Al): Effect of Different Xylene Loadings // *J. Phys. Chem. C* – 2014. V. 118. – P. 15978–15984.
17. Liu Y.; Her J.H.; Dailly A.; Ramirez-Cuesta A.J.; Neumann D.A.; Brown C.M. Reversible Structural Transition in MIL-53 with Large Temperature Hysteresis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. V. 130. – P. 11813-11818.
18. Dan-Hardi M.; Serre C.; Frot T.; Rozes L.; Maurin G.; Sanchez C.; Ferey G. A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. V. 131. – P. 10857-10859.
19. Fateeva A.; Horcajada P.; Devic T.; Serre C.; Marrot J.; Greneche J.M.; Morcrette M.; Tarascon J.M.; Maurin G.; Ferey G. Synthesis, Structure, Characterization, and Redox Properties of the Porous MIL-68(Fe) Solid // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. V. – P. 3789-3794.
20. Loiseau T.; Serre C.; Huguenard C.; Fink G.; Taulelle F.; Henry M.; Bataille T.; Ferey G. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) upon Hydration // *Chem.- Eur. J.* – 2004. V. 10. – P. 1373-1382.
21. Neimark A.V.; Coudert F.X.; Triguero C.; Boutin A.; Fuchs A.H.; Beurroies I.; Denoyel R. Structural Transitions in MIL-53 (Cr): View from Outside and Inside // *Langmuir* – 2011. V. 27. – P. 4734-4741.
22. Coudert F.X.; Mellot-Draznieks C.; Fuchs A.H.; Boutin A. Double Structural Transition in Hybrid Material MIL-53 upon Hydrocarbon Adsorption: The Thermodynamics Behind the Scenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. V. 131. – P. 3442-3443.
23. Boutin A.; Coudert F.X.; Springuel-Huet M.A.; Neimark A.V.; Ferey G.; Fuchs A.H. The Behavior of Flexible MIL-53(Al) upon CH₄ and CO₂ Adsorption // *J. Phys. Chem. C* – 2010. V. 114. – P. 22237-22244.
24. Finsy V.; Kirschhock C.E.A.; Vedts G.; Maes M.; Alaerts L.; De Vos D.E.; Baron G.V.; Denayer J.F.M. Framework Breathing in the Vapour-Phase Adsorption and Separation of Xylene Isomers with the Metal-Organic Framework MIL-53 // *Chem. - Eur. J.* – 2009. V. 15. – P. 7724-7731.
25. Qian X.K.; Zhong Z.Y.; Yadian B.L.; Wu J.S.; Zhou K.; Teo J.S.K.; Chen L.W.; Long Y.; Huang Y.Z. Loading MIL-53(Al) with Ag Nanoparticles: Synthesis, Structural Stability and Catalytic Properties // *Int. J. Hydrog. Energy* – 2014. V. 39. – P. 14496-14502.
26. Du J.J.; Yuan Y.P.; Sun J.X.; Peng F.M.; Jiang X.; Qiu L.G.; Xie A.J.; Shen Y.H.; Zhu J.F. New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye // *J. Hazard. Mater.* – 2011. V. 190. – P. 945-951.
27. Niessing S.; Janiak C. Studies on Catalytic Activity of MIL-53(Al) and Structure Analogue DUT-5(Al) Using bdc- and bpdc-Ligands Functionalized with L-proline in a Solid-Solution Mixed-linker Approach // *Mol. Catal.* – 2019. V. 467. – P. 70-77.
28. Paesani F. Molecular Mechanisms of Water-Mediated Proton Transport in MIL-53 Metal–Organic Frameworks // *J. Phys. Chem. C* – 2013. V. 117. – P. 19508-19516.

29. Shigematsu A.; Yamada T.; Kitagawa H. Wide Control of Proton Conductivity in Porous Coordination Polymers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. V. 133. – P. 2034-2036.
30. Zhou Y.X.; Wei L.; Chen L.H. Application of metal-organic framework (MOF)-based enzymatic amplification strategy for the sensitive electrochemical detection of tuberculosis // *Sens. Actuator B-Chem.* – 2020. V. 324. – P.
31. Lu T.; Song H.J.; Dong X.Q.; Hu J.Y.; Lv Y. A highly selective and fast-response photoluminescence humidity sensor based on F- decorated NH₂-MIL-53(Al) nanorods // *J. Mater. Chem. C* – 2017. V. 5. – P. 9465-9471.
32. Rallapalli P.; Prasanth K.P.; Patil D.; Somani R.S.; Jasra R.V.; Bajaj H.C. Sorption studies of CO₂, CH₄, N₂, CO, O₂ and Ar on nanoporous aluminum terephthalate MIL-53(Al) // *J. Porous Mat.* – 2011. V. 18. – P. 205-210.
33. Heymans N.; Vaesen S.; De Weireld G. A complete procedure for acidic gas separation by adsorption on MIL-53 (Al) // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2012. V. 154. – P. 93-99.
34. Trung T.K.; Trens P.; Tanchoux N.; Bourrelly S.; Llewellyn P.L.; Loera-Serna S.; Serre C.; Loiseau T.; Fajula F.; Ferey G. Hydrocarbon Adsorption in the Flexible Metal Organic Frameworks MIL-53(Al, Cr) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. V. 130. – P. 16926-16932.
35. Li S.J.; Peng B.; Wang S.Y. Establishment of adsorption isotherms of m- and p-cresols in chromatographic process with aluminum terephthalate metal-organic framework as stationary phase // *J. Chromatogr. A* – 2020. V. 1611. – P. 460559.
36. Stephaniuk N.T.; Haskings E.M.; Arauzo A.B.; Campo J.; Rawson J.M. Inclusion and reactivity of main group radicals in the porous framework MIL-53(Al) // *Dalton Trans.* – 2019. V. 48. – P. 16312-16321.
37. Alaerts L.; Maes M.; Giebeler L.; Jacobs P.A.; Martens J.A.; Denayer J.F.M.; Kirschhock C.E.A.; De Vos D.E. Selective Adsorption and Separation of ortho-Substituted Alkylaromatics with the Microporous Aluminum Terephthalate MIL-53 // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. V. 130. – P. 14170-14178.
38. Agrawal M.; Bhattacharyya S.; Huang Y.; Jayachandrababu K.C.; Murdock C.R.; Bentley J.A.; Rivas-Cardona A.; Mertens M.M.; Walton K.S.; Sholl D.S.; Nair S. Liquid-Phase Multicomponent Adsorption and Separation of Xylene Mixtures by Flexible MIL-53 Adsorbents // *J. Phys. Chem. C* – 2018. V. 122. – P. 386-397.
39. Yang C.X.; Liu S.S.; Wang H.F.; Wang S.W.; Yan X.P. High-Performance Liquid Chromatographic Separation of Position Isomers Using Metal-Organic Framework MIL-53(Al) as the Stationary Phase // *Analyst* – 2012. V. 137. – P. 133-139.
40. Duan L.H.; Dong X.Y.; Wu Y.Y.; Li H.L.; Wang L.; Song L.J. Adsorption and Diffusion Properties of Xylene Isomers and Ethylbenzene in Metal-Organic Framework MIL-53(Al) // *J. Porous Mat.* – 2013. V. 20. – P. 431-440.
41. Kim J.Y.; Zhang L.D.; Balderas-Xicohtencatl R.; Park J.; Hirscher M.; Moon H.R.; Oh H. Selective Hydrogen Isotope Separation via Breathing Transition in MIL-53(Al) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. V. 139. – P. 17743-17746.
42. Park K.S.; Ni Z.; Cote A.P.; Choi J.Y.; Huang R.D.; Uribe-Romo F.J.; Chae H.K.; O’Keeffe M.; Yaghi O.M. Exceptional Chemical and Thermal Stability of

- Zeolitic Imidazolate Frameworks // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2006. V. 103. – P. 10186-10191.
43. Moon D.J.; Lee J.M.; Bae M.R.; Jeong H.K.; Lim W.T. Crystallographic Study of Water Distribution, Dehydration, Rehydration, Demethylation, and Decomposition Processes in Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8 // *J. Phys. Chem. C* – 2019. V. 123. – P. 31032-31042.
44. Cao S.; Bennett T.D.; Keen D.A.; Goodwin A.L.; Cheetham A.K. Amorphization of the prototypical zeolitic imidazolate framework ZIF-8 by ball-milling // *Chem. Commun.* – 2012. V. 48. – P. 7805-7807.
45. Tian T.; Velazquez-Garcia J.; Bennett T.D.; Fairen-Jimenez D. Mechanically and chemically robust ZIF-8 monoliths with high volumetric adsorption capacity // *J. Mater. Chem. A* – 2015. V. 3. – P. 2999-3005.
46. Ivanchikova I.D.; Evtushok V.Y.; Zalomaeva O.V.; Kolokolov D.I.; Stepanov A.G.; Kholdeeva O.A. Heterogeneous epoxidation of menadione with hydrogen peroxide over the zeolite imidazolate framework ZIF-8 // *Dalton Trans.* – 2020. V. 49. – P. 12546-12549.
47. Kolmykov O.; Chebbat N.; Commenge J.M.; Medjandi G.; Schneider R. ZIF-8 nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for the Knoevenagel synthesis of cyanoacrylates and 3-cyanocoumarins // *Tetrahedron Lett.* – 2016. V. 57. – P. 5885-5888.
48. Sen U.; Erkartal M.; Kung C.W.; Ramani V.; Hupp J.T.; Farha O.K. Proton Conducting Self-Assembled Metal-Organic Framework/Polyelectrolyte Hollow Hybrid Nanostructures // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2016. V. 8. – P. 23015-23021.
49. Vega J.; Andrio A.; Lemus A.A.; del Castillo L.F.; Compan V. Conductivity study of Zeolitic Imidazolate Frameworks, Tetrabutylammonium hydroxide doped with Zeolitic Imidazolate Frameworks, and mixed matrix membranes of Polyetherimide/Tetrabutylammonium hydroxide doped with Zeolitic Imidazolate Frameworks for proton conducting applications // *Electrochim. Acta* – 2017. V. 258. – P. 153-166.
50. Li Y.; Li Y.T.; Wang Y.; Ma G.D.; Liu X.S.; Li Y.H.; Soar J. Application of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8)/ionic liquid composites modified nano-carbon paste electrode as sensor for electroanalytical sensing of 1-hydroxypyrene // *Microchem J.* – 2020. V. 159. – P.
51. Kim H.; Kim W.; Cho S.; Park J.; Jung G.Y. Molecular Sieve Based on a PMMA/ZIF-8 Bilayer for a CO-Tolerable H₂ Sensor with Superior Sensing Performance // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020. V. 12. – P. 28616-28623.
52. Mezenov Y.A.; Kulachenkov N.K.; Yankin A.N.; Rzhavskiy S.S.; Alekseevskiy P.V.; Gilemkanova V.D.; Bachinin S.V.; Dyachuk V.; Milichko V.A. Polymer Matrix Incorporated with ZIF-8 for Application in Nonlinear Optics // *Nanomaterials* – 2020. V. 10. – P.
53. Pan Y.C.; Li T.; Lestari G.; Lai Z.P. Effective Separation of Propylene/Propane Binary Mixtures by ZIF-8 Membranes // *J. Membr. Sci.* – 2012. V. 390. – P. 93-98.
54. Pan Y.; Lai Z. Sharp Separation of C₂/C₃ Hydrocarbon Mixtures by Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Membranes Synthesized in Aqueous Solutions // *Chem. Commun.* – 2011. V. 47. – P. 10275-10277.

55. Kwon H.T.; Jeong H.K. In Situ Synthesis of Thin Zeolitic-Imidazolate Framework ZIF-8 Membranes Exhibiting Exceptionally High Propylene/Propane Separation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. V. 135. – P. 10763-10768.
56. Hertag L.; Bux H.; Caro J.; Chmelik C.; Remsungnen T.; Knauth M.; Fritzsche S. Diffusion of CH₄ and H₂ in ZIF-8 // *J. Membr. Sci.* – 2011. V. 377. – P. 36–41.
57. Shah M.N.; Gonzalez M.A.; McCarthy M.C.; Jeong H.K. An Unconventional Rapid Synthesis of High Performance Metal-Organic Framework Membranes // *Langmuir* – 2013. V. 29. – P. 7896-7902.
58. Peralta D.; Chaplais G.; Simon-Masseron A.; Barthelet K.; Chizallet C.; Quoineaud A.A.; Pirngruber G.D. Comparison of the Behavior of Metal-Organic Frameworks and Zeolites for Hydrocarbon Separations // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. V. 134. – P. 8115-8126.
59. Peralta D.; Chaplais G.; Paillaud J.L.; Simon-Masseron A.; Barthelet K.; Pirngruber G.D. The Separation of Xylene Isomers by ZIF-8: A Demonstration of the Extraordinary Flexibility of the ZIF-8 Framework // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. V. 173. – P. 1-5.
60. Wang J.W.; Li N.X.; Li Z.R.; Wang J.R.; Xu X.; Chen C.S. Preparation and Gas Separation Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8) Membranes Supported on Silicon Nitride Ceramic Hollow Fibers // *Ceram. Int.* – 2016. V. 42. – P. 8949-8954.
61. Bose R.; Ethiraj J.; Sridhar P.; Varghese J.J.; Kaisare N.S.; Selvam P. Adsorption of hydrogen and carbon dioxide in zeolitic imidazolate framework structure with SOD topology: experimental and modelling studies // *Adsorpt.-J. Int. Adsorpt. Soc.* – 2020. V. – P. 1-12.
62. Chang N.; Gu Z.Y.; Yan X.P. Zeolitic Imidazolate Framework-8 Nanocrystal Coated Capillary for Molecular Sieving of Branched Alkanes from Linear Alkanes along with High-Resolution Chromatographic Separation of Linear Alkanes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. V. 132. – P. 13645-13647.
63. Biswas J.; Do D.D.; Greenfield P.F.; Smith J.M. Importance of Finite Adsorption Rate in the Evaluation of Adsorption and Diffusion Parameters in Porous Catalysts // *AiCHE J.* – 1986. V. 32. – P. 493-496.
64. Telegin F.Y.; Melnikov B.N. Calculation of diffusion-coefficients and boundary-condition constants in case of uniform-porous adsorbents and linear adsorption-isotherm // *Zhurnal Fiz. Khimii* – 1980. V. 54. – P. 2060-2062.
65. Hsu L.K.P.; Haynes H.W. Effective diffusivity by the gas chromatography technique: Analysis and application to measurements of diffusion of various hydrocarbons in zeolite NaY // *AiCHE J.* – 1981. V. 27. – P. 81-91.
66. Ruthven D.M.; Eic M.; Richard E. Diffusion of C-8 Aromatic-Hydrocarbons in Silicalite // *Zeolites* – 1991. V. 11. – P. 647-653.
67. Caro J. Diffusion coefficients in nanoporous solids derived from membrane permeation measurements // *Adsorpt.-J. Int. Adsorpt. Soc.* – V. – P.
68. Chmelik C.; Karger J. In situ study on molecular diffusion phenomena in nanoporous catalytic solids // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. V. 39. – P. 4864-4884.
69. Grissom T.G.; Sharp C.H.; Usov P.M.; Troya D.; Morris A.J.; Morris J.R. Benzene, Toluene, and Xylene Transport through UiO-66: Diffusion Rates, Energetics,

- and the Role of Hydrogen Bonding // *J. Phys. Chem. C* – 2018. V. 122. – P. 16060-16069.
70. Erilov D.A.; Bartucci R.; Guzzi R.; Marsh D.; Dzuba S.A.; Sportelli L. Librational motion of spin-labeled lipids in high-cholesterol containing membranes from echo-detected EPR spectra // *Biophys. J.* – 2004. V. 87. – P. 3873-3881.
71. Sheveleva A.M.; Anikeenko A.V.; Poryvaev A.S.; Kuzmina D.L.; Shundrina I.K.; Kolokolov D.I.; Stepanov A.G.; Fedin M.V. Probing Gas Adsorption in Metal-Organic Framework ZIF-8 by EPR of Embedded Nitroxides // *J. Phys. Chem. C* – 2017. V. 121. – P. 19880-19886.
72. Polyukhov D.M.; Poryvaev A.S.; Gromilov S.A.; Fedin M.V. Precise Measurement and Controlled Tuning of Effective Window Sizes in ZIF-8 Framework for Efficient Separation of Xylenes // *Nano Lett.* – 2019. V. 19. – P. 6506-6510.
73. Erdem O.F.; Michel D. Molecular dynamics of ethylene glycol adsorbed in NaX: NMR and broadband dielectric spectroscopy studies // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. V. 418. – P. 454-458.
74. Havriliak S.; Negami S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers // *Polymer* – 1967. V. 8. – P. 161-210.
75. Jobic H.; Bee M.; Kearley G.J. Mobility of Methane in Zeolite NaY Between 100 and 250 K - a Quasi-Elastic Neutron-Scattering Study // *J. Phys. Chem.* – 1994. V. 98. – P. 4660-4665.
76. Kostorz G. Chapter 12 - X-ray and Neutron Scattering. In *Physical Metallurgy (Fourth Edition)*; под ред. Cahn, R. W., Haasen†, P.; North-Holland: Oxford, 1996; -P. 1115-1199.
77. Karger J.; Ruthven D.M. Diffusion in nanoporous materials: fundamental principles, insights and challenges // *New J. Chem.* – 2016. V. 40. – P. 4027-4048.
78. Schmidt-Rohr K.; Spiess H.W. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. London: Academic Press, 1994.
79. Khudozhitkov A.E.; Neumann J.; Niemann T.; Zaitsau D.; Stange P.; Paschek D.; Stepanov A.G.; Kolokolov D.I.; Ludwig R. Hydrogen Bonding Between Ions of Like Charge in Ionic Liquids Characterized by NMR Deuteron Quadrupole Coupling Constants-Comparison with Salt Bridges and Molecular Systems // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2019. V. 58. – P. 17863-17871.
80. Stepanov A.G.; Shegai T.O.; Luzgin M.V.; Essayem N.; Jobic H. Deuterium Solid-State NMR Study of the Dynamic Behavior of Deuterons and Water Molecules in Solid $D_3PW_{12}O_{40}$ // *J. Phys. Chem. B* – 2003. V. 107. – P. 12438-12443.
81. Lee D.K.; Saito T.; Benesi A.J.; Hickner M.A.; Allcock H.R. Characterization of Water in Proton-Conducting Membranes by Deuterium NMR T1 Relaxation // *J. Phys. Chem. B* – 2011. V. 115. – P. 776-783.
82. Kolokolov D.I.; Lim D.-W.; Kitagawa H. Characterization of Proton Dynamics for the Understanding of Conduction Mechanism in Proton Conductive Metal-Organic Frameworks // *Chem. Rec.* – 2020. V. 20. – P. 1-18.
83. Khudozhitkov A.E.; Overbeck V.; Stange P.; Strate A.; Zaitsau D.; Appelhagen A.; Michalik D.; Stepanov A.G.; Kolokolov D.I.; Paschek D.; Ludwig R. Simultaneous determination of deuteron quadrupole coupling constants and rotational correlation

- times: the model case of hydrogen bonded ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. V. 21. – P. 25597-25605.
84. Portsmouth R.L.; Duer M.J.; Gladden L.F. H-2 NMR-Studies of Single-Component Adsorption in Silicalite - A Comparative-Study of Benzene and p-Xylene // *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* – 1995. V. 91. – P. 559-567.
85. Stepanov A.G.; Maryasov A.G.; Romannikov V.N.; Zamaraev K.I. Deuterium Solid-State NMR-Study of Molecular Mobility and Catalytic Dehydration of tert-Butyl Alcohol on H-ZSM-5 Zeolite. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1993. V. 75. – P. 621–633.
86. Gonzalez J.; Devi R.N.; Tunstall D.P.; Cox P.A.; Wright P.A. Deuterium NMR Studies of Framework and Guest Mobility in the Metal–Organic Framework Compound MOF-5, $Zn_4O(O_2CC_6H_4CO_2)_3$ // *Microporous Mesoporous Mater* – 2005. V. 84. – P. 97-104.
87. Hoffman A.E.J.; Wieme J.; Rogge S.M.J.; Vanduyfhuys L.; Van Speybroeck V. The impact of lattice vibrations on the macroscopic breathing behavior of MIL-53(Al) // *Z. Krist.-Cryst. Mater.* – 2019. V. 234. – P. 529-545.
88. Sheveleva A.M.; Kolokolov D.I.; Gabrienko A.A.; Stepanov A.G.; Gromilov S.A.; Shundrina I.K.; Sagdeev R.Z.; Fedin M.V.; Bagryanskaya E.G. Structural Dynamics in a "Breathing" Metal-Organic Framework Studied by Electron Paramagnetic Resonance of Nitroxide Spin Probes // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. V. 5. – P. 20–24.
89. Poryvaev A.S.; Sheveleva A.M.; Kolokolov D.I.; Stepanov A.G.; Bagryanskaya E.G.; Fedin M.V. Mobility and Reactivity of 4-Substituted TEMPO Derivatives in Metal-Organic Framework MIL-53(Al) // *J. Phys. Chem. C* – 2016. V. 120. – P. 10698-10704.
90. Eisbein E.; Joswig J.O.; Seifert G. Enhanced proton-transfer activity in imidazole@MIL-53(Al) systems revealed by molecular-dynamics simulations // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2015. V. 216. – P. 36-41.
91. Pollock R.A.; Her J.H.; Brown C.M.; Liu Y.; Dailly A. Kinetic Trapping of D-2 in MIL-53(Al) Observed Using Neutron Scattering // *J. Phys. Chem. C* – 2014. V. 118. – P. 18197-18206.
92. Fairen-Jimenez D.; Moggach S.A.; Wharmby M.T.; Wright P.A.; Parsons S.; Düren T. Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. V. 133. – P. 8900–8902.
93. Pera-Titus M.; Lescouet T.; Aguado S.; Farrusseng D. Quantitative Characterization of Breathing upon Adsorption for a Series of Amino-Functionalized MIL-53 // *J. Phys. Chem. C* – 2012. V. 116. – P. 9507-9516.
94. Moggach S.A.; Bennett T.D.; Cheetham A.K. The Effect of Pressure on ZIF-8: Increasing Pore Size with Pressure and the Formation of a High-Pressure Phase at 1.47 GPa // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2009. V. 48. – P. 7087–7089.
95. Tanaka H.; Ohsaki S.; Hiraide S.; Yamamoto D.; Watanabe S.; Miyahara M.T. Adsorption-Induced Structural Transition of ZIF-8: A Combined Experimental and Simulation Study // *J. Phys. Chem. C* – 2014 V. 118. – P. 8445-8454.
96. Ania C.O.; Garcia-Perez E.; Haro M.; Gutierrez-Sevillano J.J.; Valdes-Solis T.; Parra J.B.; Calero S. Understanding Gas-Induced Structural Deformation of ZIF-8 // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. V. 3. – P. 1159-1164.

97. Zhang L.; Hu Z.; Jiang J. Sorption-Induced Structural Transition of Zeolitic Imidazolate Framework-8: A Hybrid Molecular Simulation Study // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. V. 135. – P. 3722-3728.
98. Verploegh R.J.; Nair S.; Sholl D.S. Temperature and Loading-Dependent Diffusion of Light Hydrocarbons in ZIF-8 as Predicted Through Fully Flexible Molecular Simulations // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. V. 137. – P. 15760-15771.
99. Kolokolov D.I.; Stepanov A.G.; Jobic H. Mobility of the 2-Methylimidazolate Linkers in ZIF-8 Probed by ^2H NMR: Saloon Doors for the Guests // *J. Phys. Chem. C* – 2015. V. 119. – P. 27512-27520.
100. 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. V. 358. – P. 347–351.
101. Casco M.E.; Cheng Y.Q.; Daemen L.L.; Fairen-Jimenez D.; Ramos-Fernandez E.V.; Ramirez-Cuesta A.J.; Silvestre-Albero J. Gate-opening effect in ZIF-8: the first experimental proof using inelastic neutron scattering // *Chem. Commun.* – 2016. V. 52. – P. 3639-3642.
102. 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. V. 55. – P. 5906–5909.
103. Kolokolov D.I.; Jobic H.; Rives S.; Yot P.G.; Ollivier J.; Trens P.; Stepanov A.G.; Maurin G. Diffusion of Benzene in the Breathing Metal-Organic Framework MIL-53(Cr): A Joint Experimental-Computational Investigation // *J. Phys. Chem. C* – 2015. V. 119. – P. 8217–8225.
104. 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. V. 118. – P. 12873–12879.
105. Ueda T.; Yamatani T.; Okumura M. Dynamic Gate Opening of ZIF - 8 for Bulky Molecule Adsorption as Studied by Vapor Adsorption Measurements and Computational Approach // *J. Phys. Chem. C* – 2019. V. 123. – P. 27542–27553.
106. Zhang C.; Lively R.P.; Zhang K.; Johnson J.R.; Karvan O.; Koros W.J. Unexpected Molecular Sieving Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-8 // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. V. 3. – P. 2130-2134.
107. Zhang K.; Lively R.P.; Zhang C.; Chance R.R.; Koros W.J.; Sholl D.S.; Nair S. Exploring the Framework Hydrophobicity and Flexibility of ZIF-8: From Biofuel Recovery to Hydrocarbon Separations // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. V. 4. – P. 3618–3622.
108. Chmelik C. Characteristic Features of Molecular Transport in MOF ZIF-8 as Revealed by IR Microimaging // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2015. V. 216. – P. 138-145.
109. Zheng B.; Pan Y.C.; Lai Z.P.; Huang K.W. Molecular Dynamics Simulations on Gate Opening in ZIF-8: Identification of Factors for Ethane and Propane Separation // *Langmuir* – 2013. V. 29. – P. 8865-8872.

110. Li K.H.; Olson D.H.; Seidel J.; Emge T.J.; Gong H.W.; Zeng H.P.; Li J. Zeolitic Imidazolate Frameworks for Kinetic Separation of Propane and Propene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. V. 131. – P. 10368-10369.
111. Liu D.F.; Ma X.L.; Xi H.X.; Lin Y.S. Gas Transport Properties and Propylene/Propane Separation Characteristics of ZIF-8 Membranes // *J. Membr. Sci.* – 2014. V. 451. – P. 85–93.
112. Krokidas P.; Castier M.; Moncho S.; Brothers E.; Economou I.G. Molecular Simulation Studies of the Diffusion of Methane, Ethane, Propane, and Propylene in ZIF-8 // *J. Phys. Chem. C* – 2015. V. 119. – P. 27028-27037.
113. Zheng B.; Maurin G. Mechanical Control of the Kinetic Propylene/Propane Separation by Zeolitic Imidazolate Framework-8 // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2019. V. 58. – P. 13734-13738.
114. Freude D.; Dvoyashkina N.; Arzumanov S.S.; Kolokolov D.I.; Stepanov A.G.; Chmelik C.; Jin H.; Li Y.S.; Karger J.; Haase J. NMR Study of the Host Structure and Guest Dynamics Investigated with Alkane/Alkene Mixtures in Metal Organic Frameworks ZIF-8 // *J. Phys. Chem. C* – 2019. V. 123. – P. 1904–1912.
115. Henrique A.; Rodrigues A.E.; Silva J.A.C. Separation of Hexane Isomers in ZIF-8 by Fixed Bed Adsorption // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2019. V. 58. – P. 378-394.
116. Liu K.F.; Ren D.N.; Sun H.; Shen B.X.; Liu J.C. Synthesis, Characterization and n-Hexane Adsorption Performance of ZIF-8 // *Chem. J. Chin. Univ.-Chin.* – 2016. V. 37. – P. 1856-1862.
117. Abragam A. *The Principles of Nuclear Magnetism.* Oxford, UK: Oxford University Press, 1961.
118. Spiess H.W. Rotation of Molecules and Nuclear Spin Relaxation. In *NMR Basic Principles and Progress*; под ред. Diehl, P., Fluck, E., Kosfeld, R.; Springer-Verlag: New York, 1978; V. 15; -P. 55–214.
119. Macho V.; Brombacher L.; Spiess H.W. The NMR-WEBLAB: an Internet Approach to NMR Lineshape Analysis // *Appl. Magn. Reson.* – 2001. V. 20. – P. 405-432.
120. Jeener J.; Broekaert P. Nuclear Magnetic Resonance in Solids: Thermodynamic Effects of a Pair of rf Pulses // *Phys. Rev.* – 1967. V. 157. – P. 322.
121. Lausch M.; Spiess H.W. Ultraslow Tetrahedral Jumps in Solid Hexamethylenetetramine Studied by Deuteron Spin Alignment // *Chem. Phys. Lett.* – 1980. V. 71. – P. 182-185.
122. Brunauer S.; Emmett P.H.; Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. V. 60. – P. 309-319.
123. Cravillon J.; Munzer S.; Lohmeier S.J.; Feldhoff A.; Huber K.; Wiebcke M. Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework // *Chem. Mater.* – 2009. V. 21. – P. 1410-1412.
124. Keser Demir N.; Topuz B.; Yilmaz L.; Kalipcilar H. Synthesis of ZIF-8 from Recycled Mother Liquors // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. V. 198. – P. 291-300.
125. Powles J.G.; Strange J.H. Zero Time Resolution Nuclear Magnetic Resonance Transients in Solids // *Proc. Phys. Soc., London* – 1963. V. 82. – P. 6–15.

126. Farrar T.C.; Becker E.D. Pulse and Fourier Transform NMR. Introduction to Theory and Methods. New York and London: Academic Press, 1971.
127. Jobic H.; Kolokolov D.I.; Stepanov A.G.; Koza M.M.; Ollivier J. Diffusion of CH₄ in ZIF-8 Studied by Quasi-Elastic Neutron Scattering // *J. Phys. Chem. C* – 2015. V. 119. – P. 16115–16120.
128. Gottlieb H.E.; Luz Z. Deuterium NMR of Molecules Adsorbed on Active Alumina // *J. Magn. Reson.* – 1983. V. 54. – P. 257-271.
129. Khudozhnikov A.E.; Jobic H.; Kolokolov D.I.; Freude D.; Haase J.; Stepanov A.G. Probing the Guest-Mediated Structural Mobility in the UiO-66(Zr) Framework by ²H NMR Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C* – 2017. V. 121. – P. 11593-11600.
130. Balčiūnas S.; Šimėnas M.; Pavlovaitė D.; Kinka M.; Shieh F.-K.; Wu K.C.W.; Banys J.r.; Grigalaitis R. Low-Frequency Dipolar Dynamics and Atmospheric Effects in ZIF-90 Metal–Organic Framework // *J. Phys. Chem. C* – 2019. V. 123. – P. 631-636.
131. Ryder M.R.; Civalleri B.; Bennett T.D.; Henke S.; Rudic S.; Cinque G.; Fernandez-Alonso F.; Tan J.C. Identifying the Role of Terahertz Vibrations in Metal–Organic Frameworks: From Gate-Opening Phenomenon to Shear-Driven Structural Destabilization // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. V. 113. – P. 215502.
132. Rubi J.M. Entropic diffusion in confined soft-matter and biological systems // *EPL* – 2019. V. 127. – P. 10001.
133. Bezrukov S.M.; Schimansky-Geier L.; Schmid G. Brownian motion in confined geometries // *Eur. Phys. J.-Spec. Top.* – 2014. V. 223. – P. 3021-3025.
134. Christen D.; Griffiths J.H.; Sheridan J. The Microwave-Spectrum of Imidazole - Complete Structure and the Electron-Distribution from Nuclear-Quadrupole Coupling Tensors and Dipole-Moment Orientation // *Z. Naturfors. Sect. A-J. Phys. Sci.* – 1981. V. 36. – P. 1378-1385.
135. Jr. D.R.L.; Mann D.E. Microwave Spectra of Molecules Exhibiting Internal Rotation. I. Propylene // *J. Chem. Phys.* – 1957. V. 27. – P. 868-873.
136. Muentzer J.S.; Laurie V.W. Deuterium Isotope Effects on Molecular Dipole Moments by Microwave Spectroscopy // *J. Chem. Phys.* – 1966. V. 45. – P. 855-858.
137. Dvoyashkina N.; Freude D.; Arzumanov S.S.; Stepanov A.G. Monitoring the Diffusivity of Light Hydrocarbons in a Mixture by Magic Angle Spinning Pulsed Field Gradient NMR: Methane/Ethane/Ethene in ZIF-8 // *J. Phys. Chem. C* – 2017. V. 121. – P. 25372-25376.
138. Chmelik C.; Freude D.; Bux H.; Haase J. Ethene/ethane Mixture Diffusion in the MOF Sieve ZIF-8 Studied by MAS PFG NMR Diffusometry // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2012. V. 147. – P. 135–141.
139. Tsekov R.; Smirniotis P.G. Resonant diffusion of normal alkanes in zeolites: Effect of the zeolite structure and alkane molecule vibrations // *J. Phys. Chem. B* – 1998. V. 102. – P. 9385-9391.
140. Talu O.; Sun M.S.; Shah D.B. Diffusivities of n-alkanes in silicalite by steady-state single-crystal membrane technique // *AiCHE J.* – 1998. V. 44. – P. 681-694.
141. Kirstein O.; Prager M. Methyl Rotational Excitations and Lattice Dynamics of o-, m- and p-Xylene Using Transferable Pair Potentials // *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* – 2002. V. 74. – P. S1326-S1328.

142. Witherspoon V.J.; Yu L.M.; Jawahery S.; Braun E.; Moosavi S.M.; Schnell S.K.; Smit B.; Reimer J.A. Translational and Rotational Motion of C₈ Aromatics Adsorbed in Isotropic Porous Media (MOF-5): NMR Studies and MD Simulations // *J. Phys. Chem. C* – 2017. V. 121. – P. 15456-15462.
143. Ghysels A.; Vandichel M.; Verstraelen T.; van der Veen M.A.; De Vos D.E.; Waroquier M.; Van Speybroeck V. Host-Guest and Guest-Guest Interactions Between Xylene Isomers Confined in the MIL-47(V) Pore System // *Theor. Chem. Acc.* – 2012. V. 131. – P. 1234.