

На правах рукописи

ГАЛЛЯМОВ Марсель Рустамович

**Исследование молекулярной подвижности  
в металл-органических каркасах методом ЯМР**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель:**

кандидат технических наук, старший научный сотрудник

**Мороз Николай Клавдиевич**

ИНХ СО РАН

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, старший научный сотрудник

Лапина Ольга Борисовна

ФГБУН Институт катализа им. К.Х. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

доктор химических наук, ученый секретарь института

Татьяна Алексеевна Денисова

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН

г. Екатеринбург

**Ведущая организация:**

ФГБУН Институт химии ДВО РАН,

г. Владивосток

Защита состоится «20» декабря 2017 г. в 10.00

на заседании диссертационного совета Д 003.051.01

на базе ИНХ СО РАН

по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН

и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovets/ob-yavleniya-o-zashchitakh/>

Автореферат разослан «25» октября 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Развитие энергетики и материаловедения требует создания новых материалов, обладающих высокими электрофизическими, каталитическими, сорбционными, селективными показателями и свойствами. Среди таких материалов наиболее перспективными в настоящий момент рассматриваются металл-органические соединения, обладающие гибкостью каркаса (далее по тексту МОК, металл-органические каркасы). МОК представляют собой координационные полимеры, в которых атомы или полиядерные кластеры металлов, связанные мостиковыми органическими лигандами – линкерами, образуют регулярные пористые структуры с размерами пор примерно от 1 до 10 нм. Преимущество металл-органических координационных полимеров перед другими типами пористых соединений (например, цеолитов) состоит в возможности контроля размера пор и их топологии как при синтезе так и после, а также в сочетании гидрофильных и гидрофобных фрагментов, позволяющее сорбировать широкий класс веществ и соединений [0-0]. Кроме того, другой интересной характеристикой является гибкость каркаса, обусловленная подвижностью линкеров. Возможность менять свойства МОК, подстраивая их под необходимые задачи, почти не ограничена ввиду множества методов пост-синтетической модификации. Физико-химические свойства МОК как сорбентов существенно зависят от диффузионной и реориентационной подвижности гостевых молекул и молекулярных мостиковых лигандов, в частности лигандов-роторов, определяющей процессы сорбции-десорбции. Кроме этого, если гостевые молекулы полярные, возникают сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства. Однако имеющиеся на сегодня сведения неполны и охватывают далеко не все аспекты проблемы подвижности атомов и молекул в МОК. В связи этим, вытекает необходимость в расширении знаний о динамических процессах в МОК, слабо затронутых в литературе: 1) обменные процессы между гостевыми молекулами, или между каркасом и гостевыми молекулами; 2) молекулярные роторы – реориентирующиеся линкеры в составе МОК; 3) подвижность хиральных молекул в полостях, обладающих гомохиральной топологией.

**Степень разработанности темы.** Изучению диффузионной подвижности гостевых молекул и протонной проводимости посвящен значительный ряд статей, а также несколько обзорных работ. Нередко тематика этих публикаций перекрывается с изучением сорбционных свойств рассматриваемого каркаса. По исследованию реориентационной подвижности линкеров публикаций существенно меньше. Еще меньше внимания уделено в литературе обменным процессам между гостевыми молекулами и каркасом. Публикации о различии подвижности *хиральных* изомеров гостевых молекул в полостях гомохиральных каркасов на момент написания диссертационной работы практически неизвестны.

Наиболее часто используемым методом изучения как диффузионной подвижности гостевых, так и реориентации линкеров служит их замещение дейтерированными аналогами с последующим снятием спектров широких линий ЯМР  $^2\text{H}$  в температурном интервале  $\sim 100\text{-}400\text{K}$ . В иных случаях параметры молекулярной подвижности вычисляются из данных температурной зависимости спин-решеточной релаксации ядер, участвующих в движении, с помощью уравнения Кубо-Томита. В отдельной работе использовалось наблюдение температурной зависимости диэлектрической постоянной образца, каркас которого содержит реориентирующийся линкер с большим дипольным моментом. Нередко используется для наблюдения диффузионной подвижности в каркасах и данные нейтронного рассеяния. ЯМР  $^1\text{H}$  широких линий применяется в основном для изучения молекулярной подвижности в цеолитах [5, 6].

**Цель работы.** Изучение молекулярной подвижности в металл-органических каркасах включало в себя **следующие задачи**:

- характеристика реориентации этиленовых фрагментов методом твердотельной спектроскопии ЯМР;
- исследование молекулярного и протонного переноса по ансамблю гостевых молекул в полостях каркасов, характеризующегося протонной проводимостью;
- установление параметров молекулярного обмена между каркасной и гостевой подсистемами;
- определение подвижности молекул-энантиомеров в полостях гомохиральных каркасов и возможность их разделения на ЯМР-спектрах.

#### **Научная новизна работы:**

- предложена модель, позволяющая разделять протонные спектры на компоненты, принадлежащие матрице и гостевым молекулам в парамагнитных сорбентах; получено аналитическое решение для формы спектра ЯМР двухспиновой протонной системы, расположенной между двумя парамагнитными ионами;

- методом ЯМР  $^1\text{H}$  широких линий изучена протонная подвижность в парамагнитных металл-органических каркасах  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bdc})_3]$ , где **bdc** – бензолдикарбоксилат-ион, (далее по тексту **MIL-101**) и  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{bdc})]$  (далее по тексту **MIL-53**).

- методом ЯМР широких линий  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  обнаружен и исследован молекулярный обмен между гостевой и каркасной подсистемой в гомохиральном каркасе  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})]$ , где **S-lac** – S-лактат-ион, **dmf** – диметилформамид-лиганд, с гостевыми молекулами диметилформамида (далее по тексту **DMF**);

- в этом же каркасе с энантиомерными гостевыми молекулами (фенилэтанол-1) методом ЯМР широких линий  $^1\text{H}$  и с использованием методики

вращения образца под “магическим (54°) углом” (далее по тексту **MAS** - Magic Angle Spinning)  $^{13}\text{C}$  обнаружено различие в диффузионной подвижности гостевых хиральных молекул. Получены активационные параметры для подвижности энантиомеров в порах каркаса;

- впервые получено аналитическое решение для формы линии ЯМР  $^1\text{H}$  дипольно связанной 4-х спиновой системы этиленового фрагмента ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) молекулы триэтилендиамина (далее по тексту **dabco**), реориентирующегося вокруг оси симметрии молекулы при произвольном направлении магнитного поля;

- из анализа ЯМР-спектров **MAS**  $^{13}\text{C}$  в металл-органическом полимере  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NO}_3)]_n$ , где **acac** – ацетилацетонат-лиганд, сделан вывод о том, что атомы металла ( $\text{Pd}^{\text{II}}$ ) связываются мостиковыми лигандами ( $\mu\text{-O,O-}$ ,  $\gamma\text{-C}$  – ацетилацетонат-анионами).

#### **Практическая значимость работы:**

- обнаруженные механизмы молекулярной и протонной подвижности в изученных соединениях, могут применяться для поиска как новых протонных проводников, так и для анализа молекулярной подвижности в других каркасных соединениях;

- полученное аналитическое решение для прямоугольной четырехспиновой системы ( $I=1/2$ ), реориентирующейся вокруг оси третьего порядка, применимо к анализу формы линии спектров ЯМР четырехспиновых систем прямоугольной конфигурации в других веществах и материалах;

- полученные параметры активационной подвижности гостевых молекул и молекул-линкеров могут быть использованы в качестве справочного материала при исследовании физико-химических свойств металл-органических каркасов.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Исследования проводились методом ЯМР-спектроскопии как непрерывного, так и импульсного типа на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  в диапазоне магнитных полей 0,54 и 11,7 Тл. Параметры подвижности гостевых молекул или строительных блоков каркасов определялись моделированием и анализом формы линии ЯМР-спектров в зависимости от температуры.

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

- результаты анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , форма линий которых обусловлена протонной подвижностью, в металл-органических каркасах с парамагнитными центрами на примере сорбента MIL-101, содержащем гостевые молекулы кислоты ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) и воды;

- установление механизма быстрого обмена гостевых и координированных молекул в гомохиральном каркасе  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})]$  с гостевыми молекулами (ДМФ);

- значения параметров активационной подвижности гостевых хиральных молекул (фенилэтанол-1) в гомохиральном каркасе  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})]$ ;

- вывод аналитической функции для описания формы спектральной линии ЯМР  $^1\text{H}$  дипольно-связанной реориентирующейся прямоугольной четырехспиновой системы;
- результаты анализа спектров ЯМР MAS  $^{13}\text{C}$  в металл-органическом полимере  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NO}_3)]_n$ .

**Личный вклад автора** состоял в планировании и проведении экспериментов по регистрации ЯМР-спектров  $^1\text{H}$  широких линий на спектрометре с непрерывной разверткой и ЯМР-спектров  $^1\text{H}$ , MAS  $^{13}\text{C}$  и  $^2\text{H}$  на импульсном спектрометре Bruker Avance 500 для всех исследуемых образцов. Автором были проанализированы литературные данные по теме диссертации. Автор активно участвовал в моделировании формы линий спектров ЯМР вышеперечисленных объектов исследования, обсуждении результатов и выводов, а также совместно с другими соавторами написании и оформлении публикаций.

**Апробация работы.** Полученные результаты исследовательской работы докладывались и обсуждались на: XXI Симпозиуме “Современная химическая физика” (Туапсе, 2009), XLVIII международной научно-студенческой конференции (Новосибирск, 2010), XIII международной молодежной научной школе “Actual problems of magnetic resonance and its application” (Казань, 2010), Всероссийской молодежной школы с международным участием “Магнитный резонанс в химической и биологической физике” (Новосибирск, 2010), VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров “Кластер-2012” (Новосибирск, 2012), IX Всероссийской конференции с международным участием “Спектроскопия координационных соединений” (Туапсе, 2012), Конкурс-конференции молодых ученых им. А.В. Николаева (Новосибирск, 2012), IV Международной Школе магнитных явлений в химической и биологической физике (IV International School of Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physical, Новосибирск, 2016).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых зарубежных журналах, входящих в международную базу научного цитирования Web of Science, и 10 тезисов докладов, представленных на российских и международных конференциях.

**Степень достоверности результатов исследований.** Результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых журналах и признаны достоверными. Полученные данные ЯМР согласуются с результатами, полученными другими методами (рентгеноструктурный анализ (РСА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), измерения температурной зависимости проводимости). Регистрация спектров в образцах проходила с накоплением сигналов, достигнутое отношение сигнал/шум было в интервале 10-100. Обработка экспериментальных данных проводилась при использовании методов математики и математической статистики.

**Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия.** Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04-физическая химия в следующих пунктах: п.1. “Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ”; п. 2. “Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов” и п. 5. “Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях”.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из 3-х глав, содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты исследований и их обсуждение, заключение, выводы и список литературы, который насчитывает 116 ссылок. Диссертация изложена на 106 страницах, включает 69 рисунков и 5 таблиц.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ РАН по приоритетному направлению: **44. Фундаментальные основы химии.** Программа: V.44.4. Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических соединений и функциональных материалов на их основе. Тема: V.44.4.4. Теоретические и экспериментальные исследования электронного строения молекулярных комплексов и их взаимодействий в конденсированной фазе.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Морозу Николаю Клавдиевичу и д.ф.-м.н. Козловой Светлане Геннадьевне, а также сотрудникам Лаборатории 526 ИНХ СО РАН за помощь в проведении экспериментов и ценные консультации, сотрудникам Лабораторий 301 и 308 ИНХ СО РАН за объекты, предоставленные для исследований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** содержится обоснование научного исследования, его проблематика, из которой следуют цели и задачи работы. Актуальность исследования аргументируется его практической значимостью. Описана методология работы, приведены положения, выносимы на защиту.

**Первая глава** содержит литературный обзор, в котором рассмотрены некоторые направления исследования металл-органических каркасов, имеющих отношение к полученным в экспериментальной части результатам. Приведены примеры подвижности как гостевых молекул, так и реориентации строительных блоков самого каркаса. Отдельно рассмотрена подвижность ротаксановых колец в составе линкеров МОК. Кроме того, значительное внимание уделено перспективной тематике ионной, прежде всего протонной, проводимости по системе гостевых молекул и/или строительным блокам в

полостях каркаса. Взаимодействие каркаса и гостевых молекул позволяет предполагать наличие ионных или молекулярных обменных процессов между лабильными частями каркаса и гостевой подсистемой. Также литературный обзор содержит главу о гомохиральных каркасах, попытках и перспективах их применения для разделения энантиомерных молекул.

**Вторая глава** представляет собой описание использованного в работе оборудования и методики проведения ЯМР-экспериментов. В работе использованы ЯМР MAS  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ЯМР  $^2\text{H}$  и ЯМР  $^1\text{H}$  широких линий.

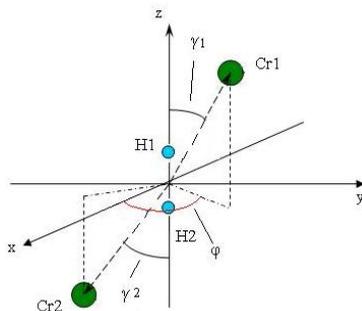
**Третья глава** диссертации описывает результаты исследования и их обсуждение. Глава состоит из пяти частей, обсуждающих молекулярную и протонную подвижность в каркасе MIL-101, процесс молекулярного обмена в гомохиральном каркасе  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})]\cdot\text{DMF}$  и возможность различения гостевых энантиомеров  $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$  в его порах, реориентационную подвижность линкера диазобисцикло[2,2,2]октана в  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$ , и, наконец, особенности связывания атомов палладия (II) с мостиковыми анионами кислорода  $\mu\text{-O, O-}$ , и  $\gamma\text{-C-}$ ацетилацетонат-анионами в координационном полимере  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NO}_3)]_n$ .

В конце каждой части третьей главы приведено краткое резюме.

### Подвижность гостевых молекул и ионов в MIL-101

Нами рассмотрена протонная и молекулярная подвижность в каркасах MIL-101 и MIL-53. Прежде всего было проведено исследование подвижности гостевых молекул воды в MIL-101. Для простоты анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$  протонная система каркаса была представлена в виде связанных дипольными взаимодействиями неэквивалентных 2-х спиновых систем молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и линкеров bdc, с константами взаимодействия 25 и 5,8 кГц, соответственно.

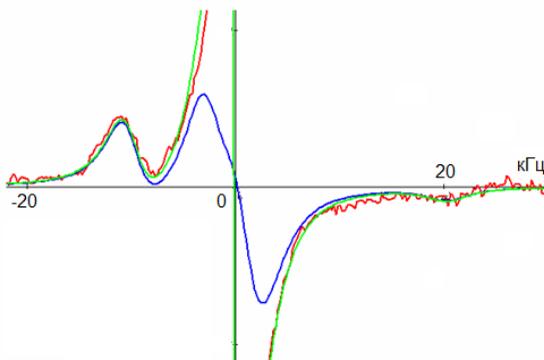
Схема формирования частотных сдвигов на протонной паре в парамагнетике показана на Рис. 1.



**Рис. 1.** Протонная пара, расположенная между двумя парамагнитными ионами  $\text{Cr}^{3+}$  в каркасе MIL-101.

Ось  $z$  выбрана вдоль протон–протонного вектора, ось  $x$  направлена так, чтобы азимутальные углы ( $\phi$ ) для векторов  $\text{H1-Cr1}$  ( $c1$ ) и  $\text{H2-Cr2}$  ( $c2$ ) оказались равными, тогда как углы  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , и расстояния между протонами и ближайшими атомами хрома являются разными.

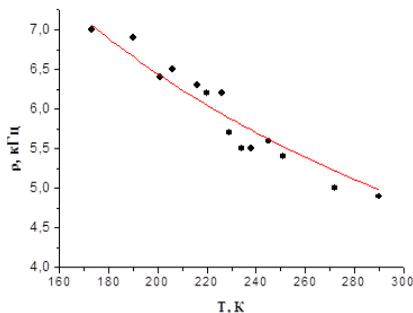
В области комнатных температур спектры ЯМР  $^1\text{H}$  МП-101 (Рис. 2) представляют интенсивную узкую линию с наложенным на неё широким ассиметричным компонентом, принадлежащим гостевым молекулам воды. Отметим, что в процесс молекулярной диффузии вовлечены не только гостевые, но и координированные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  содержит широкий компонент спектра, принадлежащий протонам линкеров  $\text{bdc}$ , фиксированным в каркасе.



**Рис. 2.** Сравнение экспериментального спектра МП-101 при 290К, заполненного гостевыми молекулами воды (зеленый), пустого (синий) с расчетным спектром порошка МП-101 (красный).

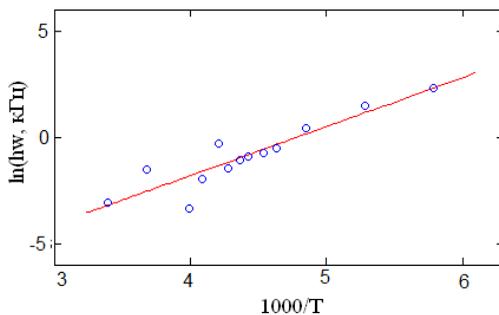
Поскольку  $\rho$  (константа дипольного взаимодействия протона и ближайшего парамагнитного иона  $\text{Cr}^{3+}$ ) пропорциональна  $\chi$  (магнитная восприимчивость образца), то температурная зависимость  $\rho$  также подчиняется закону Кюри-Вейсса:  $\rho \propto \frac{C}{T - \Theta}$ , где  $C$  – постоянная Кюри, зависящая от типа парамагнитного центра,  $\Theta$  – температура Кюри,  $T$  – абсолютная температура. Из анализа температурной зависимости (Рис. 3) спектров было найдено, что  $\Theta = -108 \pm 3\text{K}$ , тогда как из измерений температурной зависимости  $\chi$  известно, что  $\Theta = -109 \pm 8\text{K}$ . Следовательно, можно сделать вывод, что предложенная модель вполне корректна.

Вычитанием от экспериментального спектра модельной кривой для чистого каркаса, был получен спектральный компонент, принадлежащий гостевым молекулам воды. Измерение температурной зависимости полуширины линии центральной линии (Рис.4) позволило из наклона прямой оценить энергию активации диффузии молекул воды в МП-101:  $E_A = 19,2 \pm 0,2$  кДж/моль.

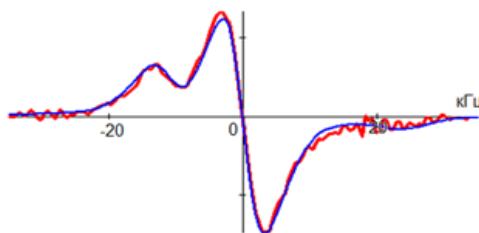


**Рис. 3.** Температурная зависимость константы дипольного взаимодействия протона гостевых молекул воды и парамагнитного иона  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\rho$ ).

В случае MIL-531t протонная пара находится между двумя параллельными цепочками парамагнитных ионов хрома. В MIL-531t существуют две подсистемы протонов, сильно взаимодействующих с парамагнитными ионами: протоны ОН-лигандов и bdc-линкеров.



**Рис. 4.** Температурная зависимость полуширины линии ЯМР  $^1\text{H}$  гостевых молекул воды в MIL-101, экспериментальные данные (синие круги), и линия тренда (красная).

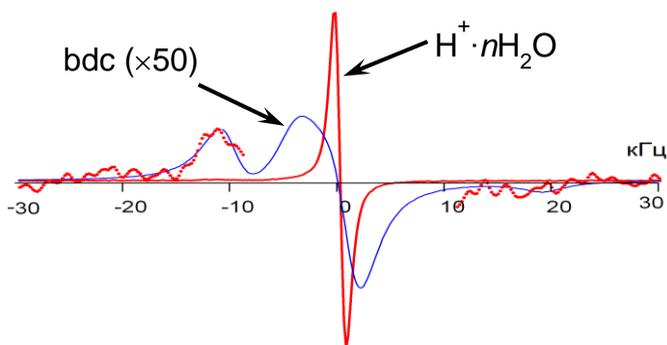


**Рис. 5.** Расчетный (синий) и экспериментальный (красный) спектры ЯМР  $^1\text{H}$  MIL-531t.

Модельный и экспериментальный спектры для MIL-53It представлены на Рис. 5. Аналогичные измерения температурной зависимости полуширины выделенного компонента гостевых молекул воды в MIL-53It, также позволили оценить активационный барьер прыжковой диффузии,  $E_A = 25,0 \pm 0,3$  кДж/моль.

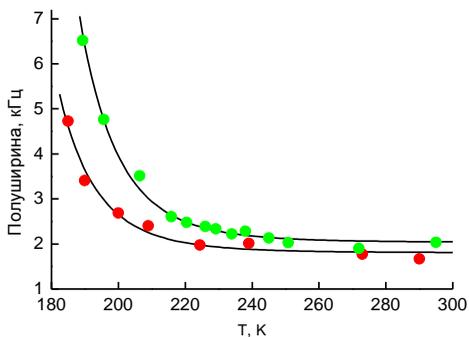
### Диффузионная подвижность молекул воды и протонная проводимость в MIL-101

Применив вышеописанный подход, была выделена линия в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  широких линий, выполненных в интервале температур 180-290К, отвечающая подвижным гостевым молекулам (Рис. 6).



**Рис. 6.** ЯМР  $^1\text{H}$  широких линий для MIL-101, насыщенного TfOH кислотой 290К (красный сплошной). Линия протонов каркаса, увеличенная в 50 раз (красный пунктир) и теоретическая линия, которая её описывает (синий).

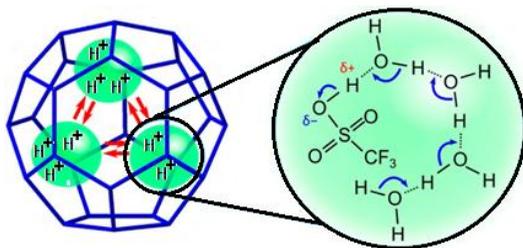
За счет достаточно быстрой диффузии протонов кислоты и межмолекулярного протонного обмена диполь-дипольные взаимодействия эффективно подавляются, что приводит к образованию узкой линии в центральной части спектра. Из температурной зависимости полуширины ширины выделенной узкой линии ЯМР (Рис. 7), экстраполированной уравнением  $\delta\omega = \delta\omega_0 + A \times \exp(E_A/kT)$ , где  $\delta\omega_0$  - высокотемпературный предел  $\delta\omega$ , была найдена  $E_A$  - энергия активации диффузионной подвижности протонов. Полученные экспериментальные данные соответствуют  $E_A = 24 \pm 2$  кДж/моль, и это совпадает со значением, полученным по измерению протонной проводимости. Это также близко к значениям энергии активации для механизма Гроттгуса, который включает передачу протонов между соседними гостевыми молекулами. Сделан вывод, что имеется значительный вклад диффузии воды в сложный процесс переноса протонов.



**Рис. 7.** Температурная зависимость полуширины линий ЯМР  $^1\text{H}$  для каркаса только с гостевыми молекулами воды (зеленые точки), и с кислотой (красные точки).

На основании полученного результата выдвинута модель механизма протонного переноса внутри пор MIL-101, в которой сочетаются оба режима передачи протонов, эстафетный и при участии молекулы воды (Рис. 8). Протоны кислоты, попадая в пространственно изолированные кластеры воды, переносятся по эстафетному механизму.

Дальняя миграция протонов по полостям, т.е. между обособленными кластерами воды, возможна, если ближний протонный обмен сопровождается непрерывной перестройкой кластеров воды в нанопорах из-за молекулярной диффузии воды.

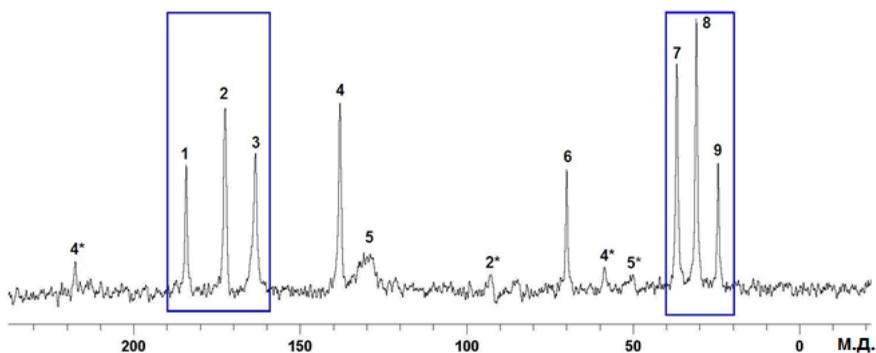


**Рис. 8.** Схематическое изображение протонного переноса в полостях MIL-101.

## Обменные процессы “гость-каркас” в гомохиральном МОК на примере $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot DMF$

Спектры ЯМР MAS  $^{13}C$ , полученные при комнатной температуре (Рис. 9), не обнаруживают различий между координированными и гостевыми молекулами ДМФ ни в карбонильной (163,3 м.д.), ни в метильной (30,8, 36,7 м.д.) областях спектра. Было сделано предположение о существовании быстрого обмена между двумя типами молекул ДМФ, усредняющего их химические сдвиги.

Спектры ЯМР  $^1H$  широких линий, снятые при комнатной температуре для образца либо с дейтерированной гостевой молекулой ДМФ-D7, либо с обычной ДМФ-H7, показали соотношение интегральной интенсивности для этих спектров равное 2,68(5), что близко к значению 2,75, ожидаемого в случае полного замещения ДМФ-H7 (и гостевого и каркасного) на ДМФ-D7.



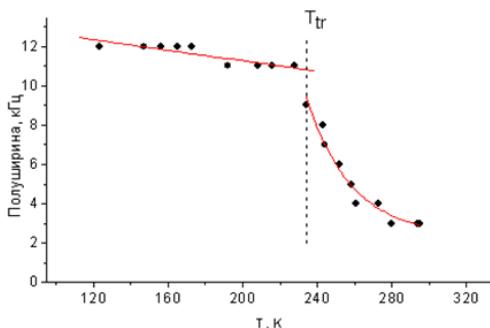
**Рис. 9.** ЯМР MAS  $^{13}C$  спектр для  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot DMF$  при комнатной температуре и скорости вращения 10 кГц. Соотнесение пиков согласно SDBS (Spectral Database for Organic Compound): 1, 2, 3 – карбонильные атомы углерода S-lac, bdc и ДМФ соответственно; 4, 5 – атомы бензольного кольца от bdc; 6 – хиральный центр S-lac; 7, 8 – метильные группы ДМФ в *цис*- и *транс*-положении к формильному дейтерону соответственно; 9 – метильная группа S-lac.

*Сателлиты вращения линий обозначены звездочками. Обсуждаемые части спектра, выделены синими прямоугольниками.*

Наблюдаемое соотношение близко к случаю, когда при включении в каркас дейтерированных молекул происходит полная замена не только гостевых, но каркасных молекул ДМФ-H7. Из разницы двух спектров ЯМР  $^1H$  получена линия, отвечающая молекулам ДМФ-H7 (и гостевых и каркасных). Температурная эволюция полуширины линии спектров ЯМР  $^1H$  ДМФ, полученной таким путем, показана на Рис. 10.

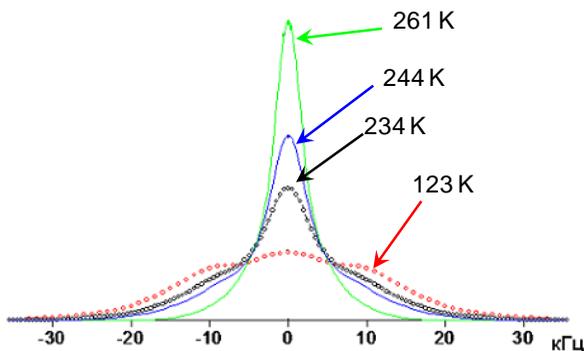
Повышение температуры от 120 до 230К приводит к постепенному сужению спектров (Рис. 10), вследствие молекулярных либраций. Резкое сужение спектра в интервале 240-300К указывает на эффективное

подавление дипольной связи в результате развития вращательной или/и поступательной диффузии. Формирование единственной узкой резонансной линии в этом диапазоне позволяет предположить, что в молекулярном движении участвуют как гостевые, так и координированные молекулы ДМФ. Это возможно, если имеет место быстрый, по сравнению с процессом ЯМР-эксперимента, обмен молекулами растворителя в полостях каркаса и терминальным лигандом ДМФ.



**Рис. 10.** Температурная зависимость полуширины выделенной линии ЯМР  $^1\text{H}$  молекул ДМФ-Н7 в каркасе.

Из полученной температурной зависимости ширины линии ЯМР верхний предел энергии активации молекулярного движения  $E_A$  был определен равным  $37 \pm 3$  кДж/моль.



**Рис. 11.** Восстановленные абсорбционные спектры ЯМР  $^1\text{H}$  при различных температурах.

Для дейтеронных спектров (Рис. 12) в области низких температур показано, что они являются суммой двух дублетных линий с интегральным отношением интенсивностей 6:1, принадлежащих, соответственно, метильным и формильной группам.

В высокотемпературной же области видно резкое изменение формы линии спектра, обусловленное развитием реориентационной подвижности молекул ДМФ. Температурное поведение ширины спектра в высокотемпературной фазе, хорошо описывается аррениусовской зависимостью с энергией активации, полученной из анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$  ( $37 \pm 3$  кДж/моль) (Рис. 13).

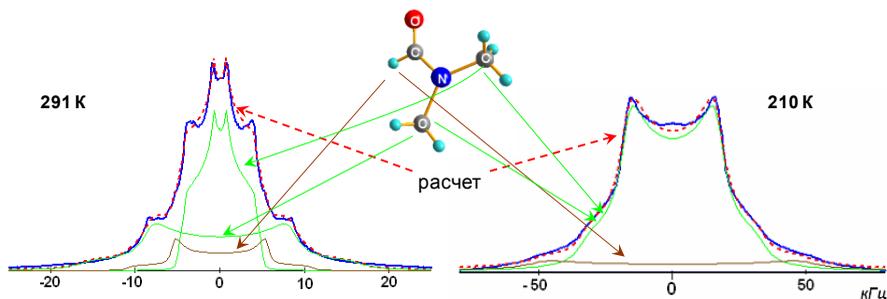


Рис. 12. ЯМР  $^2\text{H}$  каркаса  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})] \cdot \text{DMF}$  с дейтерированными молекулами ДМФ.

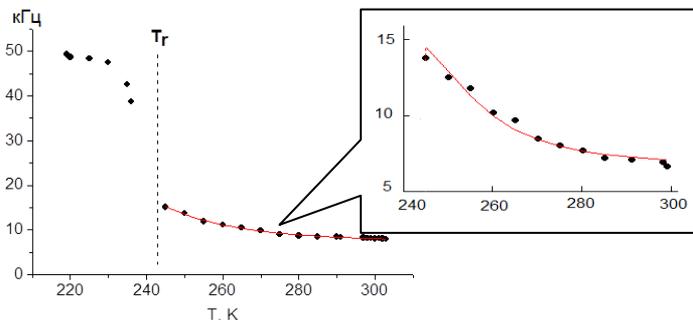


Рис. 13. Температурная зависимость полуширины линии ЯМР  $^2\text{H}$  каркаса с дейтерированными молекулами ДМФ.

Отсюда был сделан вывод, что обмен между каркасной и гостевой системами протекает с сравнительно низким активационным барьером, т.е. довольно быстро, с частотой  $\sim 10^4$  Гц.

### Гостевые энантимеры в порах гомохирального МОК на примере $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})]$

Спектрами ЯМР MAS  $^{13}\text{C}$ , снятых для  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-Lac})(\text{dmf})] \cdot R\text{-PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$  и  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})] \cdot S\text{-PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$  и для рацемиче-

ской смеси R/S PhCH(OH)CH<sub>3</sub> в соотношении 50/50, показано различие во взаимодействии энантиомеров гостевых молекул и гомохирального каркаса в области метильных протонов (Рис. 14)

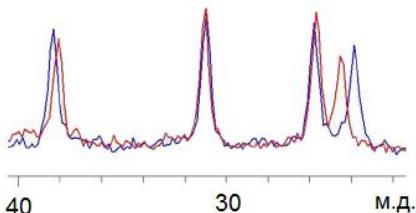
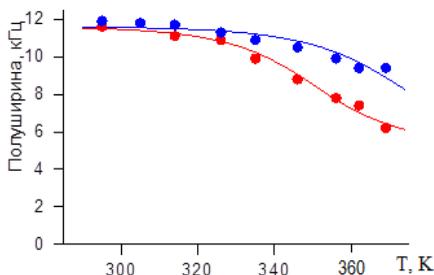


Рис. 14. Метильная область ЯМР MAS <sup>13</sup>C. Каркас с *S*-PhCH(OH)CH<sub>3</sub> (синий), каркас с *R*-фенилэтанолом (красный).

При замене одного энантиомера на другой наибольшему преобразованию подвергаются линии CH<sub>3</sub>-групп линкера *S*-lac и линии CH<sub>3</sub>-группы гостевой молекулы. Показано, что данные ЯМР <sup>13</sup>C не указывают на очевидное преимущество избирательного взаимодействия одного гостя относительно другого, поскольку химические сдвиги незначительно отличаются для локализации *R*-PhCH(OH)CH<sub>3</sub> и *S*-PhCH(OH)CH<sub>3</sub> в порах [Zn<sub>2</sub>(bdc)(*S*-lac)(dmf)].

Динамика гостевых молекул была получена из наблюдения спектров ЯМР <sup>1</sup>H широких линий для [Zn<sub>2</sub>(bdc)(*S*-lac)(dmf)] · (*R,S*)PhCH(OH)CH<sub>3</sub>. Температурная зависимость полуширины линии гостевых молекул (Рис. 15) показывает, что молекула *S*-PhCH(OH)CH<sub>3</sub> проявляет более слабую подвижность по сравнению с *R*-PhCH(OH)CH<sub>3</sub>. Активационные барьер для *S*-PhCH(OH)CH<sub>3</sub> составил 56,4±0,2 кДж/моль, что на 3,5 кДж/моль выше, чем для *R*-PhCH(OH)CH<sub>3</sub> – 53,0±0,2 кДж/моль.

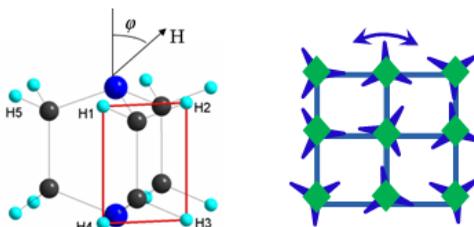
Таким образом, по данным ЯМР широких линий видно, что для активационной подвижности гостевых энантиомерных молекул в порах гомохирального каркаса взаимодействие [Zn<sub>2</sub>(bdc)(*S*-lac)(dmf)] с молекулами *S*-PhCH(OH)CH<sub>3</sub> более предпочтительно, чем с молекулами *R*-PhCH(OH)CH<sub>3</sub>. Более сильное взаимодействие *S*-изомера с каркасом связано со стерически более удобной средой для гостевых молекул.



**Рис. 15.** Температурная зависимость полуширины линии ЯМР  $^1\text{H}$  широких линий для энантимеров (*R* и *S*)  $\text{PhCH(OH)CH}_3$  в порах  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})]$ .

### Реориентация линкера DABCO

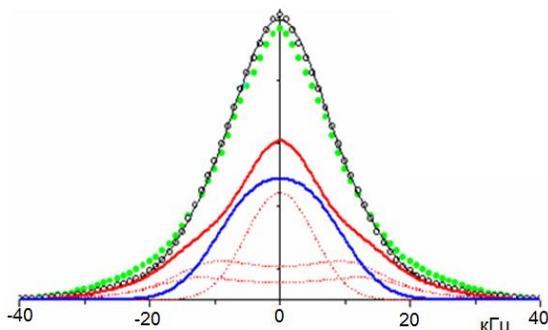
Для выяснения динамики линкера *dabco* в составе каркаса  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$ , была рассмотрена реориентация свободного *dabco* в кристалле. Теоретический спектр ЯМР  $^1\text{H}$  для порошка согласно предложенной модели 4-спиновой прямоугольной системы протонов (Рис. 16, слева), реориентирующейся вокруг оси N-N, будет представлять сумму трех пейковских дублетов. Полученное решение хорошо согласуется с экспериментальными спектрами порошка *dabco*, снятыми и промоделированными в области температур 220-290К.



**Рис. 16.** Молекула *dabco* во внешнем магнитном поле *H* (слева) 4-х спиновая система диполь-дипольно связанных протонов выделена красной рамкой.

Реориентационное разупорядочение линкера *dabco* в каркасе  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$  (справа).

С использованием описанного подхода было проведено исследование молекулярной подвижности линкеров в металл-органическом каркасе  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$  (Рис. 16, справа). Необходимо отметить, что с ростом температуры от 80 до 290К форма спектра каркаса практически не меняется. (Рис. 17).



**Рис. 17.** Восстановленные абсорбционные спектры ЯМР  $^1\text{H}$  широких линий каркаса при различных температурах и теоретические линии компонентов: МОК при 290К ( $\circ\circ$ ), МОК при 82К ( $\bullet\bullet$ ), теоретическая линия спектра (черная кривая), теоретическая линия, принадлежащая bdc-линкеру (синяя кривая), теоретическая линия, принадлежащая линкеру dabco (красная кривая) и его компоненты (красные пунктирные кривые).

Исходя из формулы Уо-Федина, связывающей активационный барьер  $U_a$  с температурой трансформации спектра  $T_c$  за счет ориентационной подвижности молекул  $U_a \approx 150 T_c$ , было оценено, что барьер реориентации линкера dabco в рассматриваемом каркасе не превышает 12 кДж/моль, и частота реориентационных скачков линкера даже при 80К превышает  $5 \cdot 10^4$  Гц.

### **Особенности связывания атомов палладия (II) с мостиковыми анионами кислорода $\mu\text{-O}_2\text{O}$ , и $\gamma\text{-C}$ -ацетил-ацетонат-анионами в координационном полимере $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NO}_3)]_n$**

В качестве одного из приложений метода ЯМР MAS  $^{13}\text{C}$  использованные выше подходы были опробованы на ацетилацетонатном координационном соединении палладия, неподдающемся кристаллизации. Это помогло сделать вывод об их полимерном строении исключительно из данных ЯМР.

В спектре ЯМР MAS  $^{13}\text{C}$  для соединения  $[\text{Pd}_2(\text{acac})_3(\text{NO}_3)]_n$ , где acac – ацетилацетонат-анион наблюдается расщепление линий в  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CO}$ -групп (Рис. 18), что свидетельствует о неэквивалентности всех трех ацетилацетонатных лигандов. Было предположено, что один из ацетилацетонатных лигандов является мостиковым, то есть имеет  $\gamma\text{-C}$  углерод, координированный к иону металла с положением резонансной линии на 54 м.д.

Зная это, спектр ЯМР MAS  $^{13}\text{C}$  был проанализирован для «творожистого» осадка  $[\text{Pd}(\text{acac})\text{NO}_3]_n$ . Из выше изложенного, следует, что все ацетилацетонатные лиганды в данном соединении играют роль только мостиковых лигандов, имеющих и  $\gamma\text{-C}$ - и  $\mu\text{-O}_2\text{O}$ -мостиковые атомы ацетилацетонатных линкеров. Это позволяет предположить линейное строение координационного полимера  $[\text{Pd}(\text{acac})\text{NO}_3]_n$  (Рис. 19).

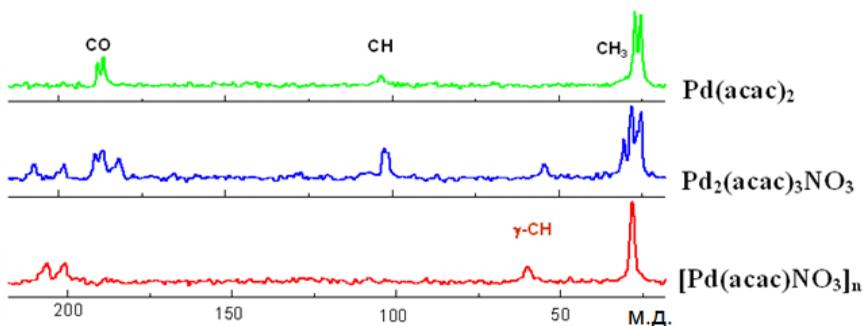


Рис. 18. Спектры ЯМР MAS  $^{13}\text{C}$  мономера, растворимой соли и координационного полимера.

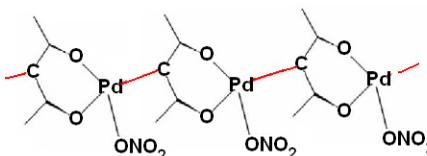


Рис. 19. Структура линейного металл-органического полимера  $[\text{Pd}(\text{acac})]_n$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложена модель для анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в парамагнитных металл-органических каркасах типа MIL-101. Получена аналитическая функция для моделирования спектров. С ее использованием изучена протонная подвижность в полостях каркаса. Показано, что при высокой концентрации кислотных центров в водной гостевой подсистеме процессы межмолекулярного протонного переноса и, соответственно, переноса заряда в каркасе существенно контролируются диффузией молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. Показано, что в каркасе  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(S\text{-lac})(\text{DMF})]$  с гостевыми молекулами ДМФ, развитие молекулярной подвижности сопровождается обменом гостевых и координированных молекул ДМФ; высказано предположение, что молекулярный обмен между гостевой и каркасной подсистемами связан с бимолекулярным механизмом.

3. На примере каркаса  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(S\text{-lac})(\text{DMF})]$  с гостевыми молекулами 1-фенилэтанола впервые обнаружено различие подвижности энантиомеров в гомохиральном каркасе; показана перспектива применения спектроскопии ЯМР MAS в исследованиях энантиоселективной сорбции и различия подвижности молекул на внешней поверхности каркасов.

4. В аналитическом виде получено решение для формы линии ЯМР  $^1\text{H}$  дипольно-связанной прямоугольной четырех-спиновой системы

реориентирующегося этиленового фрагмента. Решение может быть использовано в анализе спектров ЯМР различных металл-органических каркасов, содержащих молекулы *dabco*.

5. Впервые методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  показано, что в металл-органическом полимере  $[\text{Pd}(\text{acac})_n]$  атомы металла ( $\text{Pd}^{\text{II}}$ ) связываются с мостиковыми ионами кислорода  $\mu\text{-O}$ ,  $\text{O}$ - и  $\gamma\text{-C}$ -ацетилацетонат-анионами.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Dybtsev D.N., Ponomareva V.G., Aliev S.B., Chupakhin A.P., Gallyamov M.R., Moroz N.K., Kolesov B.A., Kovalenko K.A., Shutova E.S., Fedin V.P. High proton conductivity and spectroscopic investigations of metal-organic framework materials impregnated by strong acids/ // *ACS Applied Materials Interfaces*. – 2014. – V. 6. – P. 5161-5167.

2. Khranenko S.P., Bykova E.A., Gromilov S.A., Gallyamov M.R., Kozlova S.G., Moroz N.K. Novel mixed-ligand palladium complexes  $[\text{Pd}_2(\text{acac})_3\text{NO}_3]$  and  $[\text{Pd}(\text{acac})\text{NO}_3]_n$  involving  $\text{O}_2\text{O}$ - and  $\gamma\text{-C}$ -bonded acetylacetonate linkers. // *Polyhedron*. – 2012. – V. 31. – P. 272-277.

3. Gallyamov M.R., Moroz N.K., Kozlova S.G. NMR Line Shape of a Rectangular Configuration of Nuclei. // *Journal of Applied Magnetic Resonance*. – 2011. – V. 41. – P. 477-482.

4. Gallyamov M.R., Yutkin M.P., Moroz N.K., Kozlova S.G., Gabuda S. P. NMR study of localization and mobility of 1-phenylethanol enantiomers in homochiral metal-organic sorbent  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})]$ . // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2015. – V. 53. – N.8. – P. 578-581.

5. Gallyamov M.R., Dybtsev D.N., Pishchur D.P., Kozlova S.G., Moroz N. K., Fedin V.P. Fast Interchange of Coordinated and Guest Dimethylformamide Molecules in Zinc(II) Lactate Terephthalate Metal-Organic Framework. // *Journal Physical Chemistry*. – 2015. – V. 119. – N. 44. – P. 24769–24773.

6. Kozlova S.G., Pishchur D.P., Gallyamov M.R. Thermal effects in guest-host systems:  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})]\cdot\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ : A DSC and NMR study. // *Chirality*. – 2017. – V. 29. – N. 3-4. – P. 130-133.

#### **Список цитируемой литературы:**

- [1] *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*, First Edition. Edited by David Farrusseng. // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published, 2011, 571p.
- [2] *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*, Edited by Leonard R. MacGillivray. // John Wiley & Sons, Inc., 2010, 363p.
- [3] *Functional Metal-Organic Framework: Gas Storage, Separation and Catalysis*. Edited by Martin Shrode. // Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, 264p.

- [4] Meek S. T., Greathouse J. A., Allendorf M. D. Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials. // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23. – N. 2. – P. 249-267.
- [5] Габуда С.П., Лундин А.Г. Внутренняя подвижность в твердом теле. // Новосибирск: Наука, 1986, 174с.
- [6] Габуда С.П., Ржавин А.Ф. Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках. // Новосибирск: Наука, 1978, 159с.



ГАЛЛЯМОВ Марсель Рустамович

**Исследование молекулярной подвижности  
в металл-органических каркасах методом ЯМР**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

---

Подписано к печати и в свет 18.10.2017

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

---

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 374  
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

