

## КМПП-2015 Отчет 1

### «Исследование структурной подвижности Си-содержащих металл-органических каркасов в зависимости от строения линкера и типа гостевых молекул, методом динамической ЯМР спектроскопии твердого тела на ядрах дейтерия»

*Колоколов Даниил Игоревич*

#### 1. Введение

Мезо- и микро пористых материалы играют важную роль в с современной химической промышленности – в качестве сорбентов, молекулярных сит или основы для новым функциональных материалов самого разнообразного применения (материалы для суперконденсаторов, протонных проводников, химических сенсоров).

Металл-органические каркасы (МОК) являются новым видом микропористых материалов с регулярной структурой, синтезированные впервые чуть более 10 лет назад [1-3]. МОК любого типа состоит из двух базовых структурных элементов, а именно: неорганических центров в виде кластеров металлов и их соединяющих органических мостиков. В отличие от цеолитов их особенностями является: исключительное химическое разнообразие состава (существенно больше, чем в цеолитах)[3-4], возможность варьировать размер и архитектуру пор [5], возможность производить функционализацию органического каркаса путем ввода разнообразных заместителей, сравнительно легкий процесс синтеза [6]. В связи с этим перспективный потенциал применения МОК весьма широк [7]. В настоящее время синтез, характеристика и применение новых пористых металл-органических материалов является одним из наиболее быстро развивающихся направлений современной науки [3-4]. МОК нашли свое применение в качестве сорбентов [8], в том числе, для хранения водорода [9-11] и парниковых газов (метан и CO<sub>2</sub>) [12-17], в качестве материалов для разделения углеводородов [18-19], катализаторов [20-24], средств для селективной доставки лекарств [25], в качестве сенсоров для вредных газов и паров (CO, CHCl<sub>3</sub> и др. ) [26], нашли применение в электронных и оптико- электронных устройствах [27] и др. Стоит отметить, что даже при схожих значениях селективности с традиционными молекулярными ситами, например цеолитами, МОК выгодно отличаются существенно более низкой (~ 100 С) температурой регенерации сорбента.

Эти богатые возможности МОК привели к тому, что их исследование перешло из фазы простого поиска новых структур в фазу целенаправленного определения связи между структурой каркаса и необходимыми физико-химическими свойствами (такими как способность к адсорбции нужных веществ, проводимость или оптическая активность).

Поиск способов направленного создания нужных свойств МОК является крайне важным для создания новых функциональных материалов. В случае МОК наиболее ярким примером может служить проявляемая данными материалам оптическая активность (люминесценция): было показано [27], что интенсивность, а также сам спектр люминесценции МОК зависит существенным образом не только от строения каркаса, но и от наличия гостевых молекул в порах материала. Данный эффект позволяет использовать МОК для оптической детекции химических соединений. При этом, понимание молекулярного механизма данного процесса, может дать возможность направленного изменения структуры МОК для создания оптических сенсоров реагирующих селективно на определенных класс веществ и даже на отдельные химические соединения.

С одной стороны, МОК хороши тем, что это материалы с регулярной кристаллической структурой, а значит, весь набор структурных методов применим для их изучения. Однако, характер строения каркаса имеет ключевое отличие от упорядоченных материалов вроде цеолитов, а именно, наличие высокоподвижных фрагментов внутри структуры каркаса, а также гибкость (способность обратимо и существенно менять геометрию и размер пор) каркаса в целом.

Иными словами широкий класс МОК характеризуется быстрой, высокоамплитудной и развитой структурной подвижностью. Это означает, что при сопоставлении структуры каркаса с ее физико-химическими свойствами, структурную подвижность необходимо учитывать, а значит: уметь измерить, описать корректной физической моделью чтобы, в конечном счете, контролировать, наряду с другими параметрами сорбента (удельной поверхностью или объемом пор). С точки зрения адсорбции, знание структурной подвижности позволяет делать выводы о деталях молекулярного механизма адсорбции выбранных гостевых молекул, лучше понять организацию структуры каркаса.

Иными словами, молекулярные роторы в структуре пористого каркаса можно использовать, как сенсор физико-химических процессов происходящих в порах МОК и/или с его структурой.

Характерным примером здесь также может служить явление люминесценции в МОК: как правило, источником люминесценции является органический мостик-линкер соединяющий соседние неорганические центры. Одновременно линкер является и подвижным элементов каркаса. На примере не пористых МОК

[27] было показано, что подвижность линкера отвечает за безизлучательное гашение люминесценции. Для пористого МОК можно представить простую аналогию с заполненными гостями порами и порами без гостей. В первом случае гости могут блокировать движение линкеров, а значит, оптическая активность будет заметной, во втором, из-за структурной подвижности оптическая активность будет подавлена.

Но для того, чтобы целенаправленно контролировать этот процесс, необходимо знать на молекулярном уровне, как подвижность линкеров зависит от концентрации и типа гостей, и главное от структуры самого каркаса.

Именно эта задача и определяет цель данного проекта: выявление особенностей динамического поведения структуры органического каркаса, образующего пористую систему МОК, в зависимости от типа структуры, модификаций лиганда-линкера сохраняющих общий тип структуры, а также в зависимости от присутствия различного вида гостевых молекул внутри микропор МОК (бензол, ацетон, изомеры ксилола, алканы).

В качестве предмета исследования были выбраны недавно синтезированные (еще не опубликованные) Cu-содержащих МОК с окто и гекса карбоксилатами в качестве мостиковых фрагментов. Данные МОК обладают схожей удельной поверхностью ( $\sim 3300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и объемом пор ( $\sim 1.5 \text{ см}^3/\text{г}$ ), и характеризуются высокой сорбционной емкостью к таким соединениям как  $\text{CO}_2$ , ацетон, бензол, ксилолы. МОК отличаются только строением центральной части линкера, в то время как подвижный фрагмент и его связь с неорганическим центром одинакова. Таким образом, можно проследить, как поэтапное изменение геометрии линкера влияет на структурную подвижность.

Для решения этой задачи предполагается использовать метод ЯМР спектроскопии твердого тела на ядрах дейтерия:  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопия твердого тела является методом хорошо адаптированным для исследования молекулярной подвижности в пористых средах, поскольку форма спектра определяется исключительно внутримолекулярным квадрупольным взаимодействием. Форма линии спектра чувствительна только к виду молекулярного движения и его скорости. Анализ температурной зависимости формы линии  $^2\text{H}$  ЯМР позволяет определять не только геометрию вращательного движения, но его скорость и величину активационного барьера каждого из движений.

## 2. Цель проекта

Главная цель данного проекта является исследование взаимосвязи структурной динамики высокопористых металл-органических каркасов на основе меди  $\text{Cu(II)}$ , их строения и присутствия органических гостевых молекул, используя  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопию твердого тела.

## 3. Основные задачи проекта

Исследование подвижности фенильных фрагментов каркасов МОК:

- 1) NOTT-180/185 для определения возможности направленного влияния скорости и кинетических параметров подвижности фенильного фрагмента путем небольшого изменения строения центральной части линкера.
- 2) NOTT-112 в присутствии гостевых молекул ацетона, бензола и изомеров ксилолов в различных концентрациях. Оценка влияния на структурную динамику перехода медного центра в парамагнитное состояние.
- 3) NOTT-160, как материала с азот-содержащим линкером. Изучение влияния  $\text{CO}_2$  и метана в различных концентрациях. Оценка возможности связывания  $\text{CO}_2$  с медным адсорбционным центром.

## 4. Методы и подходы, использованные на данном этапе выполнения проекта

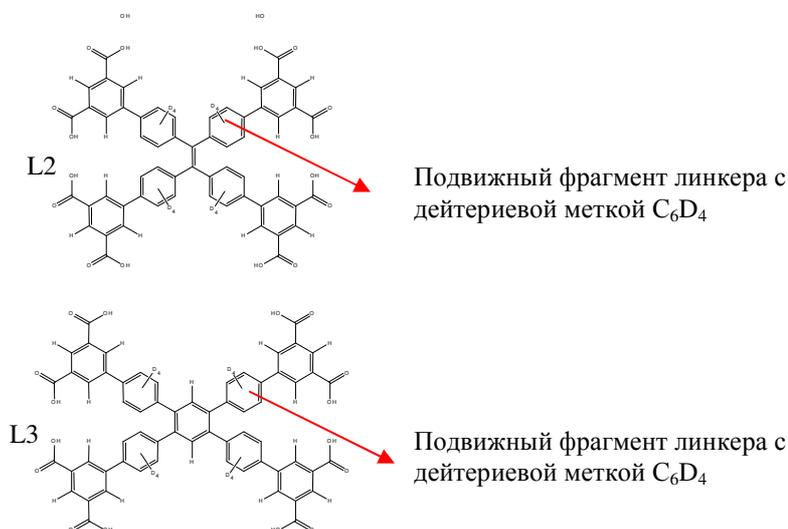


Рис 1. Строение органических линкеров МОК NOTT-180/185 (L2 и L3 соответственно).

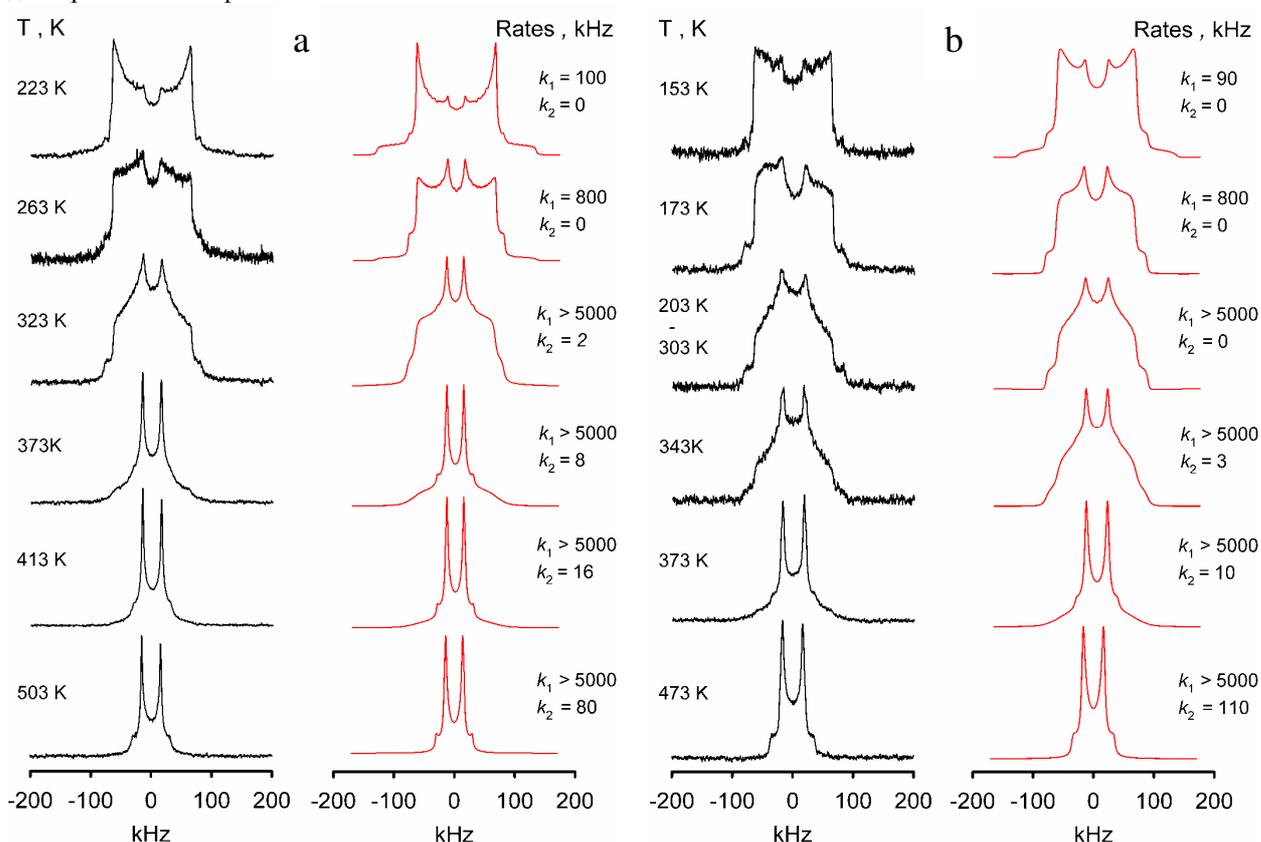
На данном этапе основной целью было получение и изучение МОК МОК NOTT-180/185 с дейтериевой меткой в подвижных фрагментах органических линкеров каркаса. (см. Рис. 1)

МОК NOTT-180/185 были получены при помощи метода сольвотермального синтеза с органическими линкерами L2 и L3 содержащими дейтериевую метку в подвижных  $-C_6D_4-$  фрагментах. Дейтерированные искомым образом линкеры были предоставлены сотрудником университета Манчестера Флориан Морё (Florian Morgeau) из группы проф. Мартина Шредера (Martin Schroder), в который данные структуры были впервые получены. Ведутся переговоры по получению от группы проф. Мартина Шредера уже готовых дейтерированных каркасов необходимых для выполнения следующих этапов проекта.

Были приготовлены ЯМР образцы дейтерированных МОК NOTT-180/185 в активированном состоянии и было проведено экспериментальное исследование температурной зависимости формы линии дейтериевого ЯМР спектра для каждого из образцов. Был проведен количественный анализ и численное моделирование экспериментальных данных для динамики фенильных фрагментов каркаса, для обоих образцов. Были разработаны и успешно апробированы физические модели механизма молекулярной переориентации фенильных фрагментов каркасов МОК и проведен анализ связи между строением линкера и наблюдаемым механизмом вращения входящих в него фенильных фрагментов.

### 5. Полученные за отчетный период важнейшие научные результаты и их обсуждение

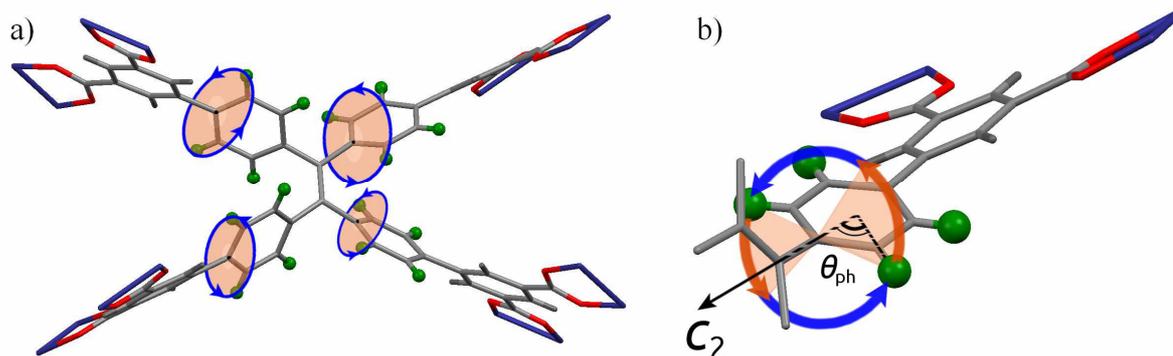
При помощи метода  $^2H$  ЯМР на ядрах дейтерия была изучена подвижность МОК NOTT-180/185. На Рис. 2 показаны экспериментальные данные вместе с результатами численных расчетов формы линии дейтериевых спектров.



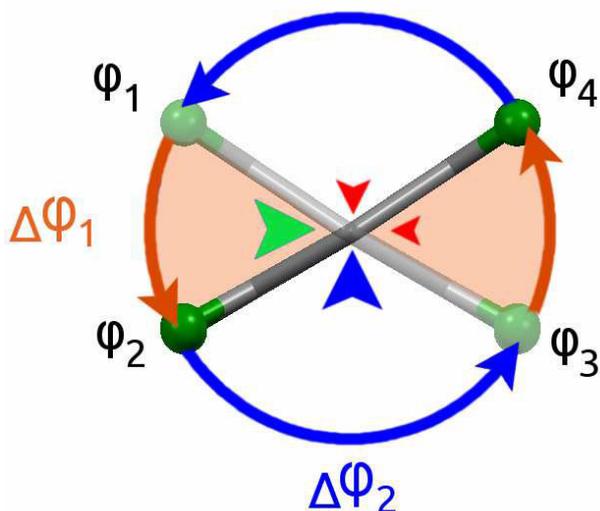
**Рис. 2.** Температурная зависимость формы линии  $^2H$  NMR спектров активированных МОК NOTT-180 (a) и 185 (b): экспериментальные результаты (черная линия) и численный расчет (красная линия).

Экспериментальные результаты, приведенные на Рисунке 2 показывают, что подвижность фенильных групп для обоих материалов развивается во всем диапазоне исследуемых температур, начиная от типичной для неподвижных молекул формы линии Пейковского дублета. Эволюция формы линии отображает механизм переориентации. Качественная схожа для обоих лигандов. Наблюдается 3 режимами: от низких температур (<143 K) до T1 форма линии развивается в типично для случая обмена по двум положениям. Выше T1 форма линии остается стабильной до температуры T2, где начинается дальнейшее усреднение спектра, приводящее к суженному аксиальному Пейковскому дублету. Последнее указывает на то, что фенильные фрагменты начинают более или менее вращаться вокруг оси симметрии  $C_2$ . Несмотря на то, что одноосное вращение лигандов МОК уже наблюдалась группой проф. Китагавы, сложный механизм

молекулярных вращений в МОК описанный выше ранее не наблюдался. Схематично механизм движения описан на Рисунках 3 и 4.

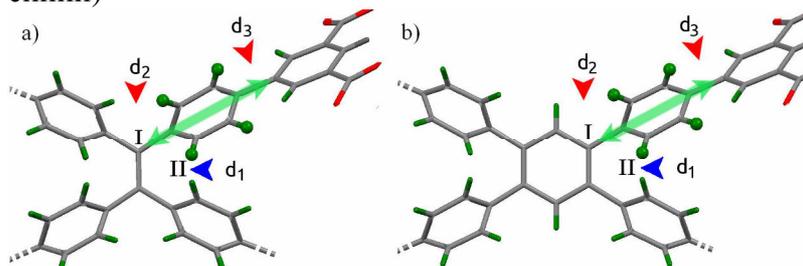


**Рис. 3.** а) К изучаемых МОК в каждом линкере существуют 4 подвижных фенильных фрагмента; б) Дейтерированные фрагменты вовлечены в аксиальное вращение относительно оси симметрии 2-го порядка, однако механизм вращения реализуется через 2 стадии: быстрый обмен по двум положениям в ограниченном секторе и более медленном обмене между этими секторами.



**Рис. 4.** Схематичная модель механизма вращения фенильных фрагментов в МОК NOTT-180/185. Вращения реализуется посредством обмена по 4-м стабильным положениям с двумя независимыми константами скоростей  $k_1$  ( $\Delta\varphi_1$ ) и  $k_2$  ( $\Delta\varphi_2$ ). Красные стрелки указывают на вращательные барьеры которые предполагаются заметно ниже и не являющиеся определяющими по отношению к барьерам отмеченным зеленой и синей стрелками.

Данная модель подвижности позволяет полностью воспроизвести наблюдаемые ЯМР спектры, а значит корректно отражает динамические процессы происходящие в МОК. Важно отметить, что сравнение между двумя материалами позволяет однозначно соотнести физическую природу двух основных наблюдаемых барьеров 1 и 2. (зеленый и синий)

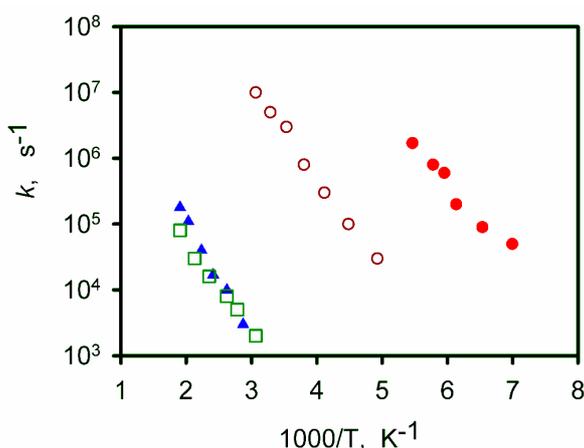


**Рис. 5.** Схема взаимодействий, которые могут влиять на вращательную подвижность фенильных фрагментов в NOTT-180 (а) и NOTT-185 (б).  $d_1$  это кратчайшее расстояние доступное для Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между атомами водорода входящими в соседние фенильные фрагменты. Это расстояние

практически не изменяется при переходе от одного материала к другому, а значит и кинетические параметры движения тоже должны быть схожими.

Поскольку Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия для обоих материалов не должны существенно отличаться, то только силы электронной природы (отмеченные зеленой стрелкой на Рис. 5) могут давать различный вклад в потенциальный барьер, поскольку зависят от характера распределения электронной плотности к центральной части линкера, различной для двух каркасов.

Сравнение температурной зависимости наблюдаемых констант скоростей (Рис. 6) обоих движений позволяет сделать однозначный вывод, что процесс регулируемый  $k_1$  ( $\Delta\phi_1$ ) определяется именно силами электронной природы, в то время как процесс  $k_2$  ( $\Delta\phi_2$ ) определяется стерическими барьерами обусловленные силами Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия между соседними фенильными фрагментами. При этом для  $k_1$  параметры в NOTT-180  $E_1 = 26$  кДж моль<sup>-1</sup> и  $k_{10} = 1.6 \times 10^{11}$  Гц, для NOTT-185  $E_1 = 20$  кДж моль<sup>-1</sup> и  $k_{10} = 9 \times 10^{11}$  Гц. Для  $k_2$  в NOTT-180  $E_2 = 28$  кДж моль<sup>-1</sup> и  $k_{20} = 3 \times 10^7$  Гц, а для NOTT-185  $E_2 = 34$  кДж моль<sup>-1</sup> и  $k_{20} = 4.6 \times 10^8$  Гц.



**Рис. 6.** Аррениусовский график констант скоростей вращения  $k$ : (○)  $k_1$  и (□)  $k_2$  для NOTT-180; (●)  $k_1$  и (▲)  $k_2$  для NOTT-185.

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

#### 6. Степень выполнения поставленных задач

Все задачи поставленные на данном этапе проекты были выполнены.

Степень выполнения поставленных задач относительно проекта в целом (всех этапов): 30%.

#### 7. Программа исследований на следующие 3 месяца.

На следующем этапе планируется приготовить ЯМР образцы МОК NOTT-112 с дейтерированными мостиковыми фрагментами с различной концентрацией гостевых молекул и провести экспериментальное исследование температурной зависимости формы линии дейтериевого ЯМР спектра. Анализ и численное моделирование экспериментальных данных позволит получить информацию о влиянии гостевых молекул на динамику мостиковых фрагментов МОК.

#### 8. Используемая литература

- [1] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Nature, 402 (1999) 276-279.
- [2] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H.L. Li, B.L. Chen, T.M. Reineke, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Accounts Chem. Res., 34 (2001) 319-330.
- [3] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Microporous Mesoporous Mat., 73 (2004) 3-14.
- [4] G. Férey, Chem. Soc. Rev., 37 (2008) 191-214.
- [5] H.K. Chae, D.Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Nature, 427 (2004) 523-527.
- [6] D.J. Tranchemontagne, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, Tetrahedron, 64 (2008) 8553-8557.
- [7] J.R. Long, O.M. Yaghi, Chemical Society Reviews, 38 (2009) 1213-1214.
- [8] H. Li, M. Eddaoudi, T.L. Groy, O.M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 120 (1998) 8571-8572.

- [9] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 300 (2003) 1127-1129.
- [10] J.L.C. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 5666-5667.
- [11] A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 3494-3495.
- [12] A.R. Millward, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 17998-17999.
- [13] S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 13519-13521.
- [14] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 319 (2008) 939-943.
- [15] H. Furukawa, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 8875-8883.
- [16] T. Duren, L. Sarkisov, O.M. Yaghi, R.Q. Snurr, *Langmuir*, 20 (2004) 2683-2689.
- [17] P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.S. Chang, D.Y. Hong, Y.K. Hwang, S.H. Jhung, G. Ferey, *Langmuir*, 24 (2008) 7245-7250.
- [18] B.L. Chen, C.D. Liang, J. Yang, D.S. Contreras, Y.L. Clancy, E.B. Lobkovsky, O.M. Yaghi, S. Dai, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 45 (2006) 1390-1393.
- [19] L. Alaerts, C.E.A. Kirschhock, M. Maes, M.A. van der Veen, V. Finsy, A. Depla, J.A. Martens, G.V. Baron, P.A. Jacobs, J.E.M. Denayer, D.E. De Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 4293-4297.
- [20] D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 48 (2009) 7502-7513.
- [21] N.V. Maksimchuk, K.A. Kovalenko, S.S. Arzumanov, Y.A. Chesalov, M.S. Melgunov, A.G. Stepanov, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva, *Inorg. Chem.*, 49 (2010) 2920-2930.
- [22] N.V. Maksimchuk, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva, *Adv. Synth. Catal.*, 352 (2010) 2943-2948.
- [23] L. Alaerts, E. Seguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P.A. Jacobs, D.E. De Vos, *Chemistry-a European Journal*, 12 (2006) 7353-7363.
- [24] M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 6388-6396.
- [25] M. Vallet-Regi, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 46 (2007) 7548-7558.
- [26] X. Zou, J.-M. Goupil, S.b. Thomas, F. Zhang, G. Zhu, V. Valtchev, S. Mintova, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 16593-16600.
- [27] N. Hidalgo, M.E. Calvo, H. Miguez, *Small*, 5 (2009) 2309-2315.

Рецензия на промежуточный отчет КМПП-2015 Колоколова Д.И.

**«Исследование структурной подвижности Си-содержащих металл-органических каркасов в зависимости от строения линкера и типа гостевых молекул, методом динамической ЯМР спектроскопии твердого тела на ядрах дейтерия»**

Работа посвящена исследованию строения ряда Си-содержащих металл-органических каркасов (МОК) и подвижности их структурных фрагментов в присутствии и в отсутствие органических гостевых молекул, используя  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопию в твердом теле.

Работа состоит из трех этапов. На первом этапе было запланировано приготовить образцы МОК NOTT-112 с дейтерированными мостиковыми фрагментами и исследовать температурную зависимость формы линии ЯМР спектра при различной концентрации гостевых молекул. Авторы, по-видимому, выполнили второй этап работы (что нормально), а именно приготовили МОК NOTT-180/185 и исследовали влияние строения центральной части линкера на подвижность фенильных фрагментов. Степень выполнения проекта составляет примерно 25% от запланированного.

Замечания касаются крайне небрежного оформления отчета (и аннотации). Вероятно, они делались в режиме жесточайшего цейтнота. Неправильные падежи, опечатки (например, цель работы – исследование методом *«твердого дела»*), пропуски смыслоопределяющих слов, не объясняются некоторые термины (например «образец в активированном состоянии») и т.д.

Сложно удержаться и не процитировать тут из аннотации тот этап, что был запланирован для выполнения. 2) *NOTT-180/185 для определения возможности направленного влияние скорости и кинетических параметров подвижности фенильного фрагмента путем небольшого изменения строения центральной части линкера.*

Понять смысл удалось путем невероятных усилий. Большая просьба к автору постараться впредь не издеваться так над рецензентами – они тоже люди.

Кроме этого осталось не совсем понятным, что автор планировал сделать, а что уже было сделано. Например, в аннотации, в разделе «имеющийся задел» сказано, что получены селективно дейтерированные образцы МОК NOTT-112/180/185/160, в то же время и в отчете и в аннотации написано, что эти образцы планируется получить.

Сделанные замечания носят частный характер, работа фундаментальная, актуальная, выполняется на высоком экспериментальном уровне и рекомендуется для продолжения дальнейшего финансирования.