

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«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

Мезо- и микро пористых материалы играют важную роль в 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 CO₂) [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, CHCl₃ 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 C) 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 крайне важно 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 элементом 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 (~ 3300 м²/г) и объемом пор (~ 1.5 см³/г.), и характеризуются высокой сорбционной емкостью к таким соединениям как СО₂, ацетон, бензол, ксилолы. МОК отличаются только строением центральной части линкера, в том 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: ²H ЯМР спектроскопия твердого тела является методом хорошо адаптированным для исследования молекулярной подвижности в пористых средах, поскольку форма спектра определяются исключительно внутримолекулярным квадрупольным взаимодействием. Форма линии спектра чувствительна только к виду молекулярного движения и его скорости. Анализ температурной зависимости формы линии ²H ЯМР позволяет определять не только геометрию вращательного движения, но его скорость и величину активационного барьера каждого из движений.

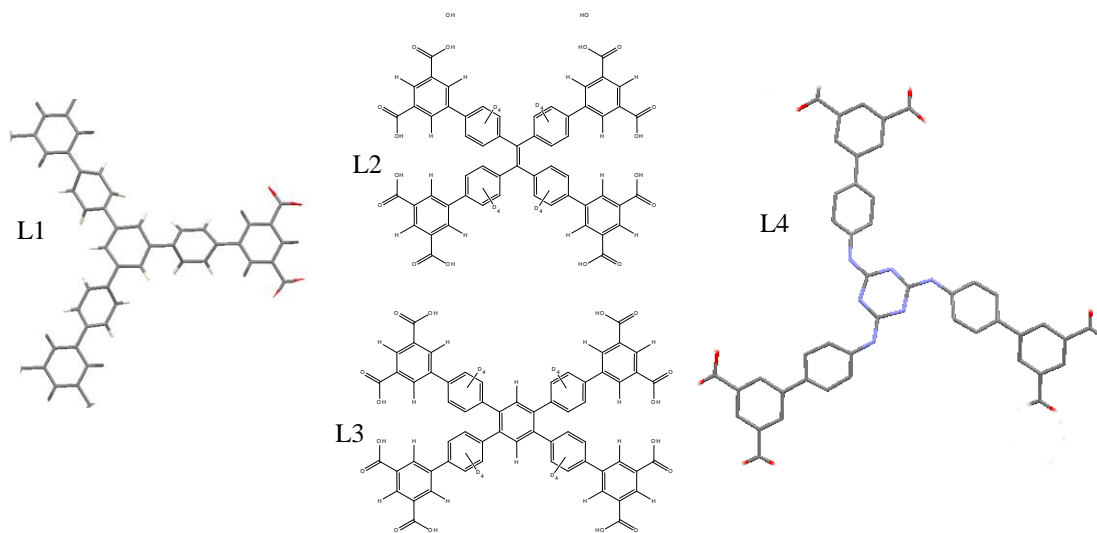


Рис. 1. Линкеры: L1 для NOTT-112, L3/4 для NOTT-180/185, L4 для NOTT-160

- Цель работы

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

Основные задачи

Исследование подвижности фенильных фрагментов каркасов МОК:

- 1) 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.
- 2) NOTT-180/185 для определения возможности направленного влияние скорости и кинетических параметров подвижности фенильного фрагмента путем небольшого изменения строения центральной части линкера .
- 3) NOTT-160 , как материала с азот-содержащим линкером. Изучение влияния CO_2 и метана в различных концентрациях. Оценка возможности связывания CO_2 с медным адсорбционным центром.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

1) На первом 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.

2) На втором этапе планируется приготовить ЯМР образцы МОК NOTT-180/185 с дейтерированными мостиковыми фрагментами и провести экспериментальное исследование температурной зависимости формы линии дейтериевого ЯМР спектра. Анализ и численное моделирование экспериментальных данных позволит получить информацию о влиянии структуры центра линкера на динамику мостиковых фрагментов МОК.

3) На третьем этапе планируется приготовить ЯМР образцы МОК NOTT-160 с дейтерированными мостиковыми фрагментами с различной концентрацией CO_2/CH_4 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.

В результате проекта будут получены фундаментальные знания о особенностях строения новых высокопористых металл-органических каркасов. Будут показано, как структурная динамика отражает изменения строения каркаса МОК, как органических фрагментов, так и его неорганических частей. Показать, насколько чувствительна структурная подвижность к гостевым молекулам различного типа и насколько это влияние связано с селективностью адсорбции наблюдаемой на данных материалах. В итоге будет получена детальная информация о характере структурной подвижности в высокопористых МОК NOTT-101/112 ; NOTT-180/185 и NOTT-160 в том числе в присутствии гостей (ацетон, ароматические соединения, алканы).

С одной стороны это покажет насколько верно, говорить о направленных изменениях функциональных свойств металл-органических каркасов и как направленный синтез позволяет регулировать на молекулярном уровне структурную динамику в МОК. С другой стороны это позволит лучше понять механизмы селективной адсорбции и разделения углеводородов на данных микропористых материалах. Определить адсорбционные центры и роль структуры лигандов.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Для выполнения данного проекта в Институте катализа имеется ЯМР спектрометр Bruker Avance-400 с возможностью подачи радиочастотных импульсов высокой мощности, а также проведения измерений в широком диапазоне температур. Были

получены селективно дейтерированные образцы МОК NOTT-112/180/185/160. Был разработан пакет программного обеспечения для моделирования дейтериевых ЯМР спектров в присутствии молекулярной подвижности.

Использованная 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. Ferey, *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.