

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ**

**ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК,
ФАНО**

ГАЛЛЯМОВ Марсель Рустамович

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

Специальность 02.00.04– физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

| |
|---------------------------------------|
| Д.ф.-м.н. Мороз Николай Клавдиевич |
|---------------------------------------|

Новосибирск – 2017

Содержание

| | |
|---|----|
| Содержание..... | 2 |
| Список используемых сокращений..... | 4 |
| Введение..... | 6 |
| 1. Литературный обзор..... | 13 |
| 1.1. Трансляционная и ориентационная диффузионная подвижность гостевых молекул в металл-органических каркасах (МОК)..... | 13 |
| 1.2. Ионная проводимость в МОК..... | 20 |
| 1.2.1. Водные протон-проводящие МОК..... | 22 |
| 1.2.2. Ангидридные протон-проводящие МОК..... | 27 |
| 1.2.3. Апротонная проводимость в МОК..... | 31 |
| 1.3. Пост-синтетическая модификация и обменные процессы в системе “каркас-гость”..... | 33 |
| 1.4. Гомохиральные каркасы и проблема распознавания гостевых энантиомерных молекул..... | 35 |
| 1.5. Реориентационная подвижность фрагментов МОК..... | 38 |
| 1.6. Динамика ротаксановых колец..... | 46 |
| 2. Экспериментальная часть..... | 53 |
| 2.2. Спектральное оборудование ЯМР..... | 53 |
| 2.3. Регистрация спектров ЯМР ^1H на спектрометре широких линий (подготовка образцов, характерные спектральные полосы, температура, точность)..... | 53 |
| 2.4. Регистрация спектров ЯМР ^{13}C и ^2H на импульсном спектрометре Avance 500 (подготовка образцов, характерные спектральные полосы, температура, точность)..... | 54 |
| 2.5. Образцы для исследований..... | 54 |
| 3. Результаты исследования..... | 56 |
| 3.1. Подвижность гостевых молекул и ионов в MIL-101..... | 56 |

| | |
|--|----|
| 3.1.1. Кластерное приближение в парамагнитных каркасах MIL-101 и MIL-53..... | 56 |
| 3.1.2. Диффузионная подвижность молекул воды и протонная проводимость в MIL-101..... | 62 |
| 3.2. Обменные процессы “гость-каркас” в гомохиральном МОК на примере $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot DMF$ | 66 |
| 3.3. Гостевые энантиомеры в порах гомохирального МОК на примере $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot PhCH(OH)CH_3$ | 74 |
| 3.4. Реориентация линкера DABCO..... | 79 |
| 3.4.1. Реориентирующийся этиленовый фрагмент – аналитически решаемая 4-х спиновая система..... | 79 |
| 3.4.2. Подвижность DABCO в $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]$ | 83 |
| 3.5. Особенности связывания атомов палладия (II) с мостиковыми анионами кислорода μ -O,O-, и γ -C-ацетилацетонат-анионами в координационном полимере $[Pd(acac)(NO_3)]_n$ | 85 |
| Заключение..... | 87 |
| Выводы..... | 89 |
| Благодарности..... | 90 |
| Список литературы..... | 91 |

Список часто встречающихся сокращений

Термины и величины, используемые в ЯМР

MAS (Magic Angle Spinning) – вращение образца под «магическим» (54°) углом к магнитному полю спектрометра

CP (Cross Polarization) – перенос поляризации ядер

hpdec (High Power Decoupling) – подавление спин-спинового взаимодействия

ρ – локальное поле, наведенное парамагнитными ионами, Гц

τ – время задержки между радиочастотными импульсами, с

ω – частотная развертка спектрометра, Гц

θ – угол между внешним магнитным полем и вектором, соединяющим два ядерных магнитных диполя

hw – полуширина спектральной линии на полувысоте, Гц

eQ – квадрупольный момент ядра, Гц

β – параметр уширения спектральной линии

η – асимметрия тензора квадрупольного взаимодействия

δ – парамагнитный сдвиг, Гц

Остальные величины

μ_{eff} – эффективный магнитный момент

σ – удельная проводимость, $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$

RH (Relative Humidity) – относительная влажность, %

Химические термины

МОК (также MOF, Metal-Organic Framework) – металл-органические каркасы

РоМОК – МОК, содержащий ротаксановые линкеры

bdc (benzene dicarboxylate-ion) – 1,4-бензолдикарбоксилат - ион

dabco (1,4-diazobicyclo[2,2,2]octane) – триэтилендиамин

ndc (nathalene dicarboxylate) – 1,4-нафталиндикарбоксилат - ион

dmf – диметилформамид

MIL-101 (Material of Institute Lavoisier) – $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bdc})_3]$

MIL-53 – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{bdc})]$

MOF-5 (IRMOF-1) – $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$

UWDM (University of Windsor Dynamic Material) – динамический материал
Университета Виндзора

ПСМ – Пост-Синтетическая Модификация

Введение

Актуальность

Развитие энергетики и материаловедения требует создания новых материалов с проводящими свойствами, для хранения газообразного топлива, гетерогенного катализа и др. Среди сорбционных материалов наиболее перспективными в настоящий момент рассматриваются металл-органические соединения, обладающие гибкостью каркаса (далее по тексту **МОК**, металл-органические каркасы или **MOF**, Metal-Organic Framework) [1-7]. 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 сорбентов 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 соединений [1-4]. Кроме того, другой интересной характеристикой является гибкость каркаса, обусловленная подвижностью линкеров [8]. 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, а также, если гостевые молекулы полярные, сегнетоэлектрические свойства соединения. 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 данных о динамических процессах в МОК, слабо затронутых в литературе: 1) поведение хиральных молекул в полостях, обладающих гомохиральной топологией; 2) обменные процессы между гостевыми молекулами, или между каркасом и гос-

тевыми молекулами; 3) молекулярные роторы – реориентирующиеся линкеры в составе МОК.

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 ^2H 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 ^1H широких линий применяется в основном для изучения молекулярной подвижности в цеолитах [9,10].

Цель работы состояла в исследовании молекулярной подвижности в металл-органических каркасах методом ЯМР.

Для этого в диссертационной работе были поставлены **следующие задачи**:

- охарактеризация 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, а также получено аналитическое решение для формы спектра ЯМР двухспиновой протонной системы, расположенной между двумя парамагнитными ионами;

- методом ЯМР ^1H 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 ^1H и ^2H 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 ^1H и с использованием вращения образца под “магическим (54°) углом” (далее по тексту **MAS** – Magic Angle Spinning) ^{13}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 ^1H 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}C в металл-органический полимере $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NO}_3)]_n$, где **acac** – ацетилацетонат-лиганд, сделан вывод о том, что атомы металла (Pd^{II}) связываются мостиковыми лигандами ($\mu\text{-O,O-}$, $\gamma\text{-C}$ – ацетилацетонат-анионами).

Методология и методы диссертационного исследования

Исследования проводились методом ЯМР-спектроскопии как непрерывного, так и импульсного типа на ядрах ^1H , ^2H , ^{13}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.

Практическая значимость

- 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.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты анализа спектров ЯМР ^1H , 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 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(S\text{-lac})(\text{dmf})]$ с гостевыми молекулами (ДМФ);
- значения параметров активационной подвижности гостевых хиральных молекул (фенилэтанол-1) в гомохиральном каркасе $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(S\text{-lac})(\text{dmf})]$;
- вывод аналитической функции для описания формы спектральной линии ЯМР ^1H дипольно-связанной реориентирующейся прямоугольной четырехспиновой системы;
- результаты анализа спектров ЯМР MAS ^{13}C в металл-органическом полимере $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NO}_3)]_n$

Связь работы с научными программами. 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.

Личный вклад автора состоял в планировании и проведении экспериментов по регистрации ЯМР-спектров ^1H широких линий на спектрометре с непрерывной разверткой и ЯМР-спектров ^1H , ^{13}C MAS и ^2H 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 совместном 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 тем-

пературной 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”.

Объем и структура работы

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 включает 69 рисунков и 5 таблиц, содержит 106 страниц.

1. Литературный обзор

В литературном обзоре 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 ионные или молекулярные обменные процессы между лабильными частями каркаса и гостевой подсистемой. Также литературный обзор содержит главу о гомохиральных каркасах, попытках и перспективах их применения для разделения энантиомерных молекул.

1.1. Трансляционная и реориентационная диффузионная подвижность гостевых молекул в МОК

В виду перспектив применения МОК в качестве сорбентов, закономерно возникает вопрос о динамике гостевых молекул в полостях каркасов. Наиболее удобным способом исследования в таких случаях является ЯМР ^2H дейтерированных гостевых молекул. В качестве гостевых молекул берутся или длинные цепочечные молекулы углеводородов [11,13,21,23], или молекулы, способные испытывать реориентацию [14-20,22].

Н. Дэви и сотр. [11] синтезировали и провели широкое исследование каркаса $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dmf})_2]$, где **ndc** – 1,4-нафталиндикарбоксилат-ион. В качестве гостевых молекул выступал как сам растворитель (ДМФ), образуя $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dmf})_2] \cdot 1,6\text{DMF}$ (1), так и бензол- $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dmf})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (2), толуол- $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dmf})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (3) или *n*-ксилол - $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dmf})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ (4). Структура полученных соединений анализировались по порошковым дифрактограммам и отвечала пространственной группе симметрии $P2_1/c$. Параллельно

авторы провели ТГА (термогравиметрический анализ), ТГ-МС (термогравиметрия-масс спектрометрия) исследования, выполнили компьютерное моделирование структуры методом DFT (Density Functional Theory), зарегистрировали спектры ЯМР ^2H в температурном интервале 123-294К и 173-294К для 2 и 3 соответственно. Для структуры 2 было показано наличие реориентации молекулы бензола-[D₆] вокруг оси 6-го порядка, которая не прекращается даже при температурах ниже 123К. Измерение температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации T₁ позволило оценить активационный барьер на уровне 6±1 кДж/моль. Толуол-[D₇], напротив, не испытывал в целом, как молекула, никакой реориентации, зато реориентировался метильный фрагмент CD₃ даже при температуре 173К (Рис. 1.)

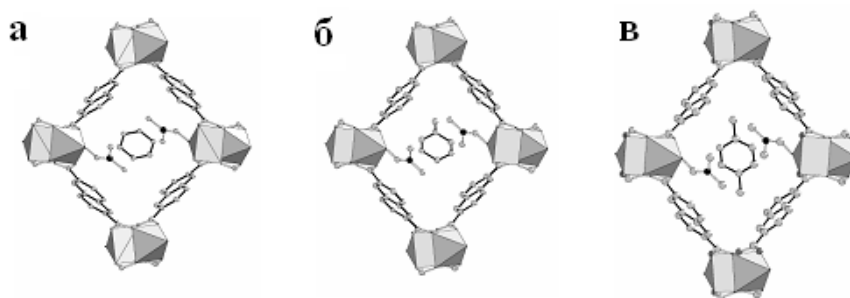


Рис. 1. Гостевые молекулы в каналах $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dmf})_2]$: бензол (а), толуол (б), *n*-ксилол (в).

Направление вдоль оси а каркаса.

С. Хорике вместе с сотр. [12] методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и ЯМР ^2H исследовали строение и молекулярную подвижность в соединении CPL-1, содержащем гостевые молекулы метанола и имеющем формулу $[\text{Cu}_2(\text{pdc})_2(\text{pyz})] \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$, где **pyz** – пиразин, **pdc** – пиразин-2,3-дикарбоксилат. Соединение имеет группу симметрии $P2_1/c$. Молекула метилового спирта расположена в наноканалах CPL-1 (Рис. 2).

Спектры ЯМР ^2H были зарегистрированы в температурном интервале 173-293К. Наличие парамагнитных ионов Cu^{2+} несколько осложняет задачу интерпретации спектра, поскольку возникают эффекты, связанные с магнитным уширением линии.

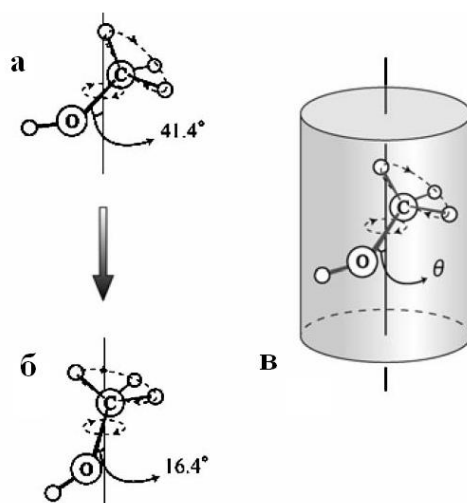


Рис. 2. Схематичная иллюстрация молекулярных движений CD_3OH в наноканалах CPL-1 при 293К (а) и 173 (б); модель подвижности CD_3OH в наноканале (в).

Авторы установили, что метильная группамолекулы CD_3OH испытывает реориентацию. Направление связи С-О гостевой молекулы качается на угол θ от оси вращения молекулы, который с понижением температуры меняется от $41,4^\circ$ до $16,4^\circ$.

Т. Уемура и сотр. [13] провели всестороннее изучение поведения цепочек полистирола (**PSt**) в наноканалах каркаса $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]$ с апертурой окна $7,5 \times 7,5 \text{ \AA}^2$. В работе использовались методы ЯМР СР (Cross Polarization) MAS ^{13}C , 2D ЯМР 1H - ^{13}C , дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), моделирование молекулярной динамики, измерение сорбции азота, порошковой дифракции, сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и ЯМР 2H . Поскольку полимеризация проводилась прямо в наноканале (Рис. 3), установить количественное образование цепей полистирола удалось из ЯМР СР MAS ^{13}C . Из ДСК было найдено, что, в отличие от свободного полистирола, который образует стекла при $105^\circ C$, гостевой полистирол совсем не испытывает стеклования. Измерение сорбции азота позволило оценить плотность гостевого полистирола на уровне $0,55 \text{ г/см}^3$, что, очевидно, меньше плотности свободного полистирола ($1,04$ - $1,12 \text{ г/см}^3$). Сравнением спектров ЯМР 2H свободного и гостевого дейтерированного полистирола ($[D_5]PSt$) при 313 и 383К было найдено, что при переходе от свободной молекулы к гостевой частоты ротации фенильного кольца и либрации на 30° не меняются, также как они слабо зависят

от температуры. Наоборот, частота флиппирования фенильного кольца (повороты на 180° , Рис. 3), у гостевого полистирола выше в 2 раза при 313К ($1 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$) и в 3 раза при 383К ($3 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$). Из моделирования спектров было найдено, что у свободного полистирола только 94 % и 89% фенильных колец флиппируют (остальные вращаются) при 313 и 383К, соответственно. В тоже время у гостевого полистирола при этих же температурах испытывают флип 97% и 94% фенильных колец при тех температурах соответственно.

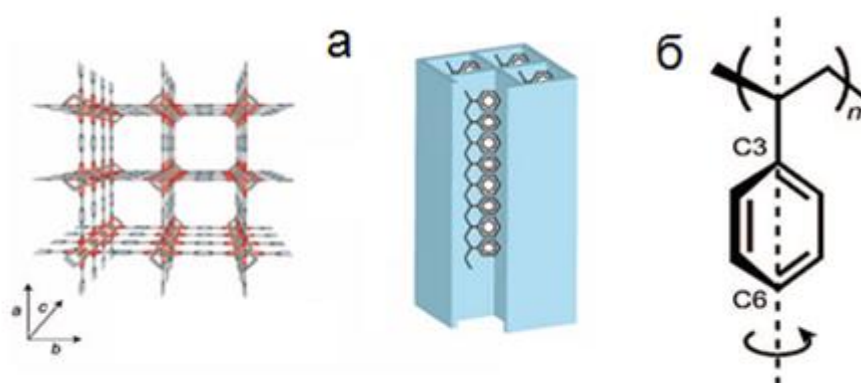


Рис. 3. Каналы каркаса $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{bdc})_2]$ (а); флип фенильного кольца полистирольной цепочки PSt (б).

Измерив T_1 в интервале 193-393К, авторы оценили активационный барьер флиппинга фенильного кольца, который составил 8,8 кДж/моль.

Динамика дейтерированных гостевых молекул бензола в порах МОК типа β - $[\text{CuL}_2]$, где $L = \text{CF}_3\text{COCHCO}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, подробно рассмотрена в [14]. Структурные данные выявили, что молекулы бензола располагаются в каналах в параллельных или перпендикулярных позициях (Рис 4а).

Изучение динамики подвижности гостевых молекул в каналах методом ЯМР ^2H и моделирование спектров, позволило авторам выявить три типа подвижности бензола. Прежде всего, было учтено влияние парамагнитных ионов меди, которые располагались на расстояниях 4,71-5,22Å для перпендикулярной каналу позиции бензола и 4.51Å для параллельной. В области температур 77-110К бензол испытывает реориентацию в плоскости вокруг оси 6-го порядка. В области 110-175К развивается другой процесс: ориентационный

флип по двум позициям, т.е. перпендикулярные каналу молекулы становятся параллельными ему, а параллельные наоборот. Однако прежде чем этот тип подвижности достигает предела, начиная с 175К, развивается реориентация молекул вокруг оси 3-го порядка канала.

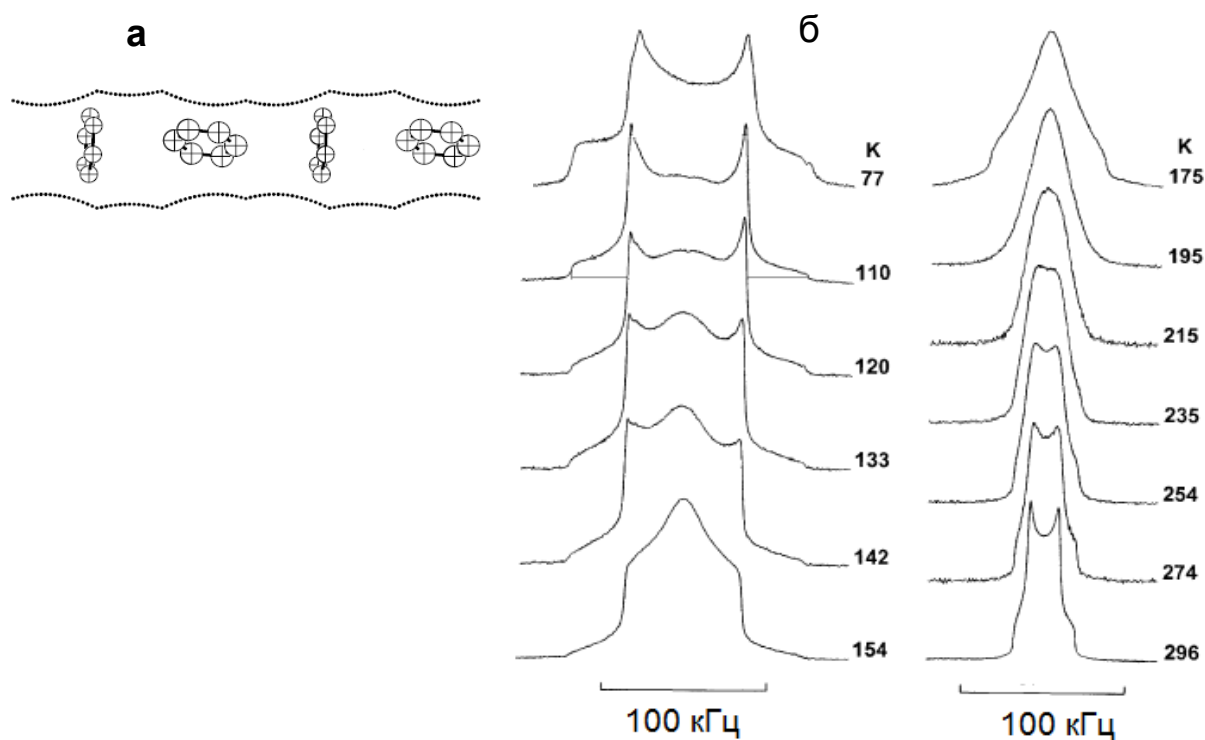


Рис. 4. Порядок расположения молекул бензола в каналах, степень заполнения $x=0,67$ (а); ЯМР ^2H спектры (б).

Подвижность изомеров ксилена рассмотрена в порах каркаса **МП-47(V)** ($[\text{V}(\text{OH})\text{bdc}]$) в работе [20] методами молекулярной динамики, квазиупругого рассеяния нейтронов и ЯМР ^2H . Спектры квазиупругого рассеяния, снятые в диапазонах температур 200-500К показали диффузионную подвижность для всех изомеров ксилена при загрузке 1 молекула на ячейку (Табл. 1).

Энергия активация диффузионной ксилолов в MIL-47 (V)

| Изомер | E_A , кДж (200-300К) | E_A , кДж (300-500К) |
|------------------|------------------------|------------------------|
| <i>o</i> -ксилол | 30 | 5 |
| <i>m</i> -ксилол | 12 | 3 |
| <i>n</i> -ксилол | 20 | 7 |

С увеличением загрузки до 2,5 молекул на ячейку растет энергия активации в 2-3 раза и, соответственно, падает подвижность гостевых молекул. ЯМР ^2H для двух изомеров (пара и мета) показывает значительное отличие (Рис 5).

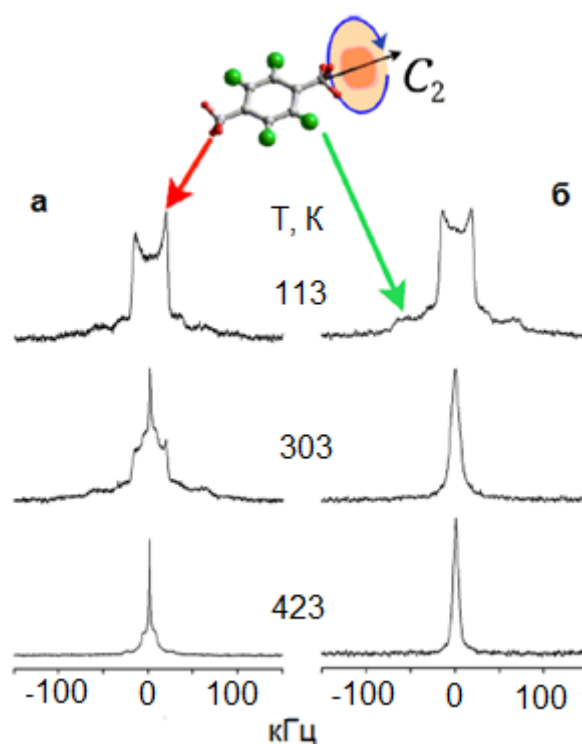


Рис. 5. Преобразование формы линии спектра ЯМР ^2H для полностью дейтерированный *n*-ксилол (а) и *m*-ксилол (б) в MIL-47 (V) при загрузке 0,6 молекул на ячейку.

Для *m*-ксилола одиночная лоренцева линия в центре спектра свидетельствует о высокосимметричном анизотропном вращении. В случае же *n*-ксилола движение молекулы остается достаточно изотропным и медленным, в сравнении с мета-ксилолом. При более высокой загрузке подвижность *n*-ксилола с ростом температуры быстрое изотропное движение молекулы развивается гораздо быстрее (Рис. 6). Более интересным оказывается поведение системы

гостевых молекул при разгрузке смеси 50/50 пара и мета ксилолов. Смесь гостевых молекул оказывается высоко подвижной уже при 183К.

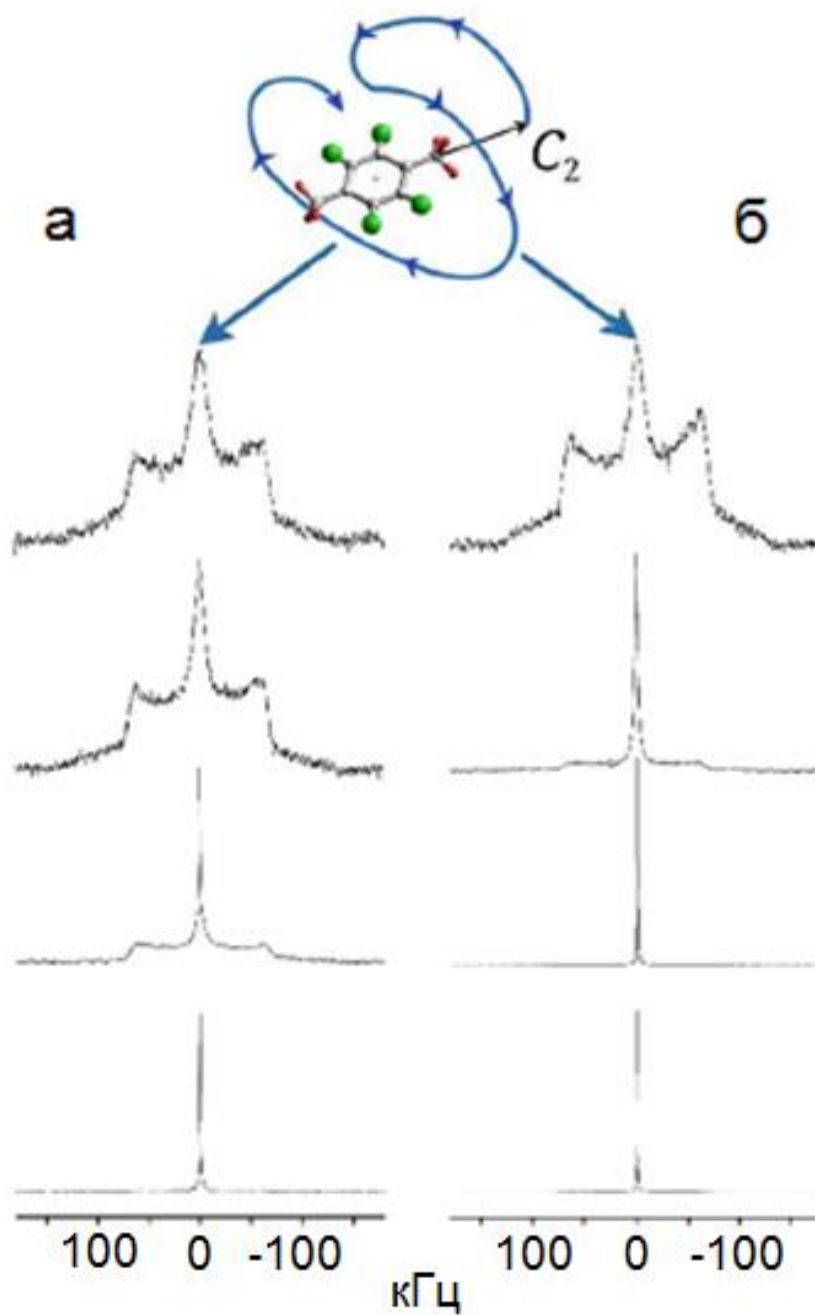


Рис. 6. Спектры ЯМР ^2H для чистого пара-ксилола, 3,4 молекулы на ячейку каркаса (**а**); смесь п/м-ксилолов, 1,7+1,7 молекул на ячейку (**б**).

1.2. Ионная проводимость в МОК

Из всех твердых электролитов МОК имеют ряд особенностей. Прежде всего, это сочетание сложных органических лигандов, могущих участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, и металлических ионов, в узлах каркаса, которые при хиральной топологии окружения (гидрофобного или гидрофильного) могут послужить каталитическими энантиоселективными центрами. Органические линкеры и узловые строительные блоки, кроме этого способны к функционализации и графтингу соответственно, что позволяет менять кислотно-основные свойства МОК. Продуманный молекулярный дизайн способен сделать из сорбента не просто высоко вместительный инертный носитель, в котором будут перемещаться заряды, но и активную электро- и фотохимическую среду, пригодную для создания катализаторов, пленок и сенсоров. Ионная проводимость МОК может быть вызвана гостевыми молекулами, способными к диссоциации, или наличием в самом каркасе терминальных лигандов или функциональных групп линкеров, способных к диссоциации. Особый интерес представляет протонная проводимость, поскольку это дает возможность применения МОК в качестве электролитов для батарей и аккумуляторов, для создания датчиков влажности атмосферы и ион-проводящих мембран, необходимых в медицине для контроля и доставки в живую клетку требуемых ионов [24-66].

Наиболее целесообразно рассматривать каркасы, имеющие топологию пор в виде каналов, поскольку это обеспечивает наилучшую проводимость в одном из направлений кристалла. Исследовательские работы по ионной проводимости МОК можно разделить на две группы: 1) протоногенные МОК, заполненные гостевыми молекулами воды, как переносчика протонов, и 2) инертные МОК, заполненные диссоциирующими гостевыми молекулами, что более удобно для работы потенциальных устройств на их основе выше 100°C.

Существуют два механизма переноса протонов. Первый из них, по Гротгусу (эстафетный), заключается в прыжках протонов по сети водородных связей среды. При передаче протона от молекулы к молекуле по цепочке, образованной водородными связями, перемещается, главным образом, не протон, а заряд, что обеспечивает очень высокую проводимость среды. Другой механизм, гораздо более медленный, заключается в диффузионном переносе протона протоногенной молекулой среды. Оба механизма могут иметь место в растворителе. Особенность протонной проводимости в среде гостевых протоногенных молекул в порах МОК состоит в наличии отдельных кластеров, разделенных гидрофобными участками каркаса. Механизм Гротгуса, как правило, имеет активационный барьер менее, а другой механизм более 0,4 эВ. Ниже представлена Таблица 2 некоторых протонных проводников на основе МОК.

Таблица 2

Сравнительная ионная проводимость различных МОК

| Проводник | RH, % | T, К | σ , См·см ⁻¹ | ссылка |
|---|-------|------|------------------------------------|--------|
| [Zn ₃ L(H ₂ O)]·2H ₂ O | 98 | 298 | 3,5×10 ⁻⁵ | [25] |
| {NMe ₃ (CH ₂ COOH)}· [FeCr(ox) ₃]·nH ₂ O, где ox – оксалат-ион | 65 | 298 | ~10 ⁻⁴ | [33] |
| [Eu ₂ (CO) ₃ (ox) ₂ (H ₂ O) ₂]·4H ₂ O | – | 423 | 2,08×10 ⁻³ | [41] |
| [LaCr(ox) ₃]·10H ₂ O | 40-95 | 298 | 10 ⁻⁶ –10 ⁻⁵ | [35] |
| [Zn(C ₁₀ H ₂ O ₈) _{0,5} (C ₁₀ S ₂ N ₂ H ₈)]·2H ₂ O | 95 | 353 | 4,39×10 ⁻⁴ | [44] |

1.2.1. Водные протон-проводящие МОК

Большая часть известных на сегодня МОК служат протонными проводниками при температурах менее 100°C , поскольку в качестве среды используются гостевые молекулы воды. Их принято выделять в группу водосодержащих (water-mediated) протон-проводящих МОК. Другая группа работает при температурах выше 100°C и их принято обозначать как ангидрид-содержащие (anhydride-mediated) протон-проводящие МОК. Одной из первых работ, посвященных протон-проводящим МОК, была статья Китагавы и сотр. [62] о двумерном каркасе $[\text{Cu}(\text{dtoa})(\text{ОНС}_2\text{Н}_4)]$ (**dtoa** – дитиооксиамид). Измеряя диэлектрический импеданс, ими было обнаружена протонная проводимость $2,2 \times 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (Рис. 7) при 300К.

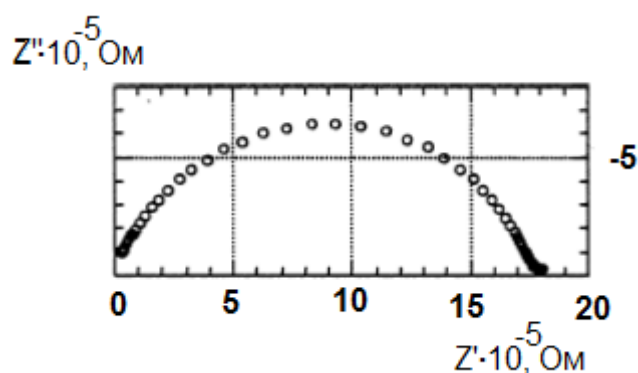


Рис. 7. Кривая импеданса для $[\text{H}_2(\text{dtoa})\text{Cu}]$ при $\text{RH}=75\%$ и 300К.

Та же группа исследователей рассмотрела 2-D каркасы $(\text{K}/\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где **adp** – адпинат, **ox** – оксалат [33], полученный из каркаса $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]$ функционализацией адипиновыми группами в качестве доноров протонов, и заполнением гостевыми молекулами воды, которые вместе с аммониевыми катионами заполнили каналы каркаса. Изменение проводимости с температурой для обоих веществ показано на Рис. 8.

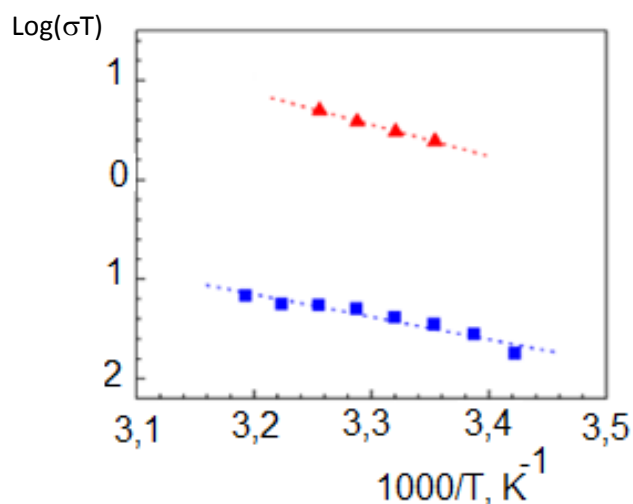


Рис. 8. Температурная зависимость проводимости для $K_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (красный) и $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (синий).

При 298К и относительной влажности 85% проводимость составила $8 \times 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ для каркаса с катионом аммония, а активационный барьер протонной подвижности 0,45 эВ, что оказалось близким к значениям для каркаса с катионом калия ($1,2 \times 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и 0,63 эВ).

Измерения протонной проводимости проводились в каркасе – структурном аналоге берлинской лазури [58], $M[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $M = \text{Co}, \text{V}$, а $x = 4.8$ (Co) или 4.2 (V) (Рис. 9).

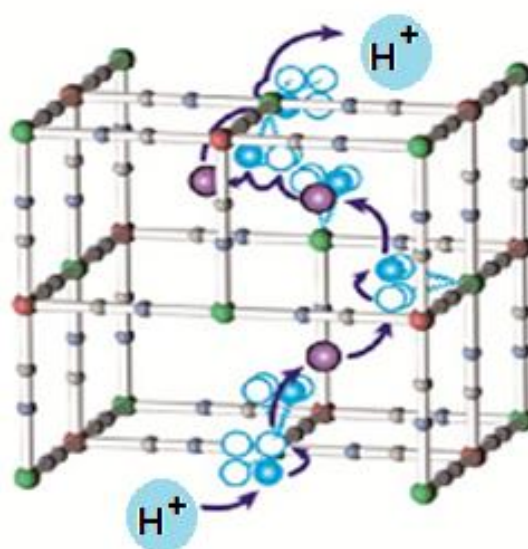


Рис. 9. Схема переноса протона на сетке водородных связей.

Для кобальт- и ванадий-содержащих каркасов проводимость при комнатной температуре (20°C) оказалась равной $1,2 \times 10^{-3}$ и $1,6 \times 10^{-3}$ См·см⁻¹ соответственно. Кобальт-содержащий каркас показывал сильную зависимость проводимости от содержания воды: при уменьшении содержания гостевой воды со 100% до 8% проводимость резко упала до $3,2 \times 10^{-8}$ См·см⁻¹. Отличительной особенностью ванадий-содержащего каркаса является магнитный фазовый переход в области 310К, что отражается на проводимости (Рис. 8)

Существует интересный пример протонной проводимости в недавно полученных одномерных металл-органических каркасах [60], т.е. в так называемых металл-органических нанотрубках (metal-organic nanotubes – **MONT**) состава $M(5-TIA)$, где $M=In, Cd$; **5-TIA** – триазол, функционализированный изофталевой кислотой (Рис. 10). Оба одномерных каркаса показали проводимость $5,35 \times 10^{-5}$ См·см⁻¹ и $3,61 \times 10^{-3}$ См·см⁻¹, соответственно, при 28°C и относительной влажности 98%. Энергия активации составила 0,14 и 0,16 эВ соответственно.

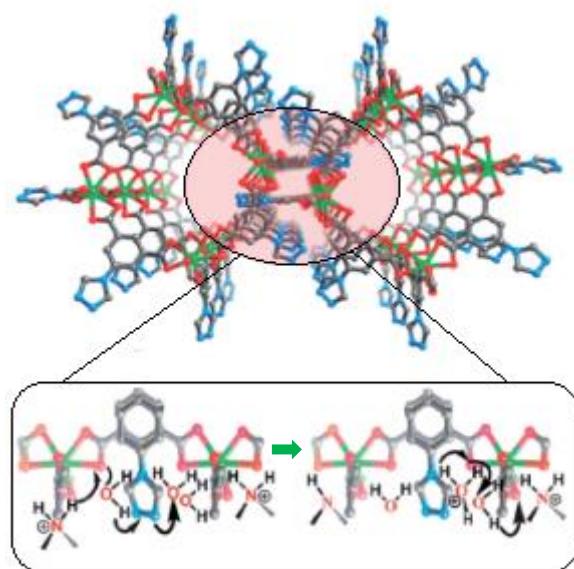


Рис. 10. Передача протонов вдоль канала MONT.

Другая интересная работа [61] посвящена исследованию протонной проводимости по спиральной, лево или право закрученной цепочке гостевых молекул воды в каналах гомохирального каркаса $[\text{Zn}(l,d\text{-L}_{\text{cl}})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, где L – 3-метил-2-(пирин-4-ил-метиламино)бутановая кислота, (Рис. 11). Каркас, состоящий из как левого, так и правого линкера показали равную проводимость $4,42\times 10^{-5}$ $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ и $4,45\times 10^{-5}$ $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ соответственно.

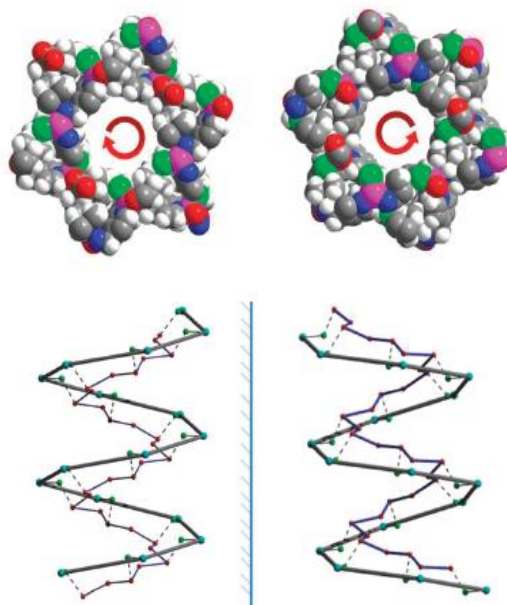


Рис. 11. Хиральный лиганд позволяет создавать право или лево закрученные каналы в каркасе, в которых располагается цепочка гостевых молекул воды, по которым происходит протонный перенос.

В работе [63] была рассмотрена протонная суперпроводимость в $\text{Mn}_3[\text{Nb}(\text{CN})_8]_2(4\text{-NH}_2\text{Py})_{10}(4\text{-NH}_2\text{PyH}^+)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где **Py** – пиридин. Измерения протонной проводимости при различных температурах (Рис. 12) показали высокую проводимость при 100% наполнении каркаса водой ($1,0\times 10^{-4}$ $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 295К и $4,6\times 10^{-4}$ $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 322К).

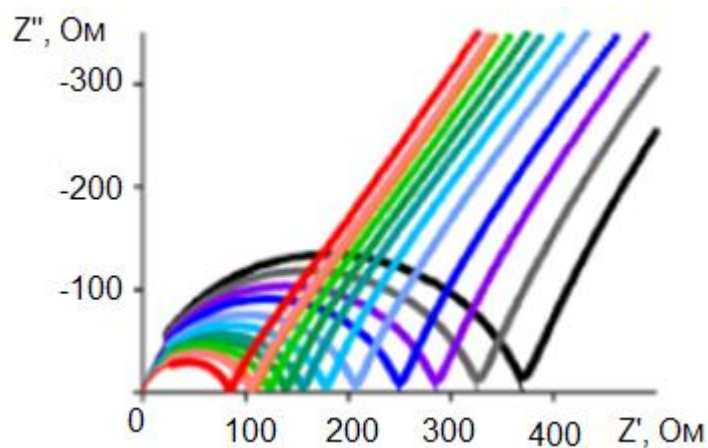


Рис. 12. Комплексный импеданс для каркаса в диапазоне температур от 295 (черный) до 322К (красный).

Перенос протонов по системе гостевых молекул воды осуществляется по Гроттгусу (Рис. 13) с энергией активации 0,48 эВ.

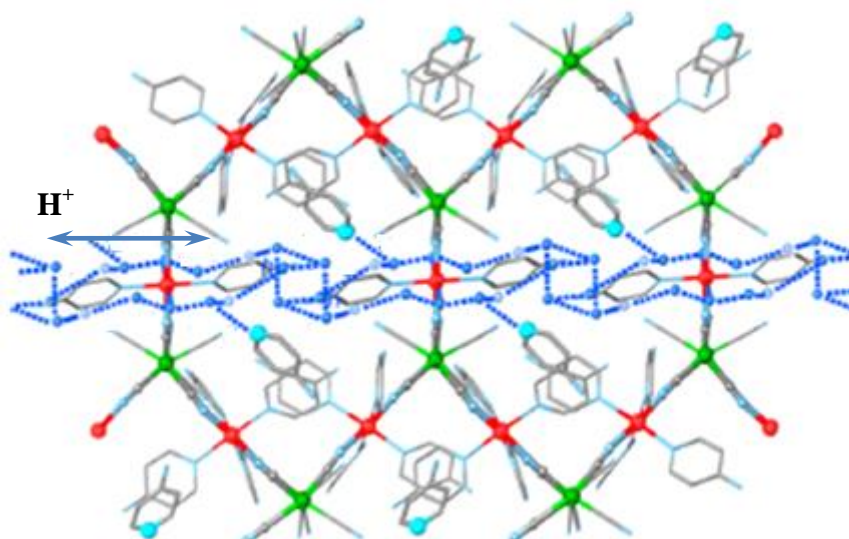


Рис. 13. Схема переноса протона в полостях каркаса (синий пунктир).

В работе А. Шигемацу и др. [53] была показана возможность контроля протонной проводимости заменой функциональных групп в МОК типа $[M(OH)(bdc-R)]$, где $M=Al, Fe$, а $R= -H, -OH, -NH_2, -(COOH)_2$. Для четырех возможных вариантов $M=Al$ и $R= -H, -OH, -NH_2$ и $M=Fe, R= -(COOH)_2$ была измерена проводимость (Табл. 3).

Энергия активации диффузионной подвижности протонов и проводимость в каркасах типа [M(OH)(bdc-R)]

| Протонная проводимость, См·см ⁻¹ | | | Энергия активации, E _A , эВ |
|---|----------------------|----------------------|--|
| Заместитель | 298К | 353К | |
| R=H | $2,3 \times 10^{-8}$ | $3,6 \times 10^{-7}$ | 0,47 |
| R=NH ₂ | $2,3 \times 10^{-9}$ | $4,1 \times 10^{-8}$ | 0,45 |
| R=OH | $4,2 \times 10^{-7}$ | $1,9 \times 10^{-6}$ | 0,27 |
| R=(COOH) ₂ | $2,0 \times 10^{-6}$ | $0,7 \times 10^{-5}$ | 0,21 |

Механизм протонной проводимости, как предполагается на основе характерных значений (0,1-0,4 эВ), для всех соединений осуществляется по Гроттгусу.

1.2.2. Ангидридные протон-проводящие МОК

Одним из наиболее интересных векторов развития протон-проводящих МОК, работающих при более высоких температурах, является замена гостевых молекул воды на молекулы пиразола, триазола или имидазола, способных к образованию водородных связей [31]. К примеру, для триазола возможно существование таутомера, что приводит к переносу протона с одного атома азота на другой (Рис. 14).

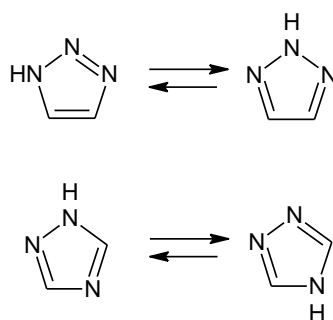


Рис. 14. Таутомерия триазолов: переход 1*H*-1,2,3-триазола в 2*H*-1,2,3-триазол (вверху); переход 1*H*-1,2,4-триазола в 4*H*-1,2,4-триазол (внизу).

В работе Китагавы и сотр. [56] были получены каркасы $[\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-ndc})]$ и $[\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-bdc})]$ (Рис. 15), каналы которых заполнялись гостевыми молекулами имидазола. Апертура окна составила около 8\AA в обоих случаях. Содержание имидазола в каркасе $[\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-bdc})]$ было в два раза выше, чем в первом, составляя 1,3 молекулы на стехиометрическую формулу. Проводимость существенно возросла с ростом температуры. Так, если при комнате для обоих каркасов она была в пределах $10^{-8}\text{-}10^{-10}\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, то уже при 120°C выросла до $2,2 \times 10^{-5}\text{ См}/\text{см}$ для первого и до $1,0 \times 10^{-7}\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ для второго каркаса, с активационными барьерами 0,6 и 0,9 эВ соответственно. Разница в проводимости объясняется более гидрофобными молекулами, т.е. за счет линкера 1,4-ndc в стенках канала в $[\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-ndc})]$, что уменьшает взаимодействие гостевых молекул с каркасом, менее ограничивая, тем самым, их подвижность, чем во втором случае.

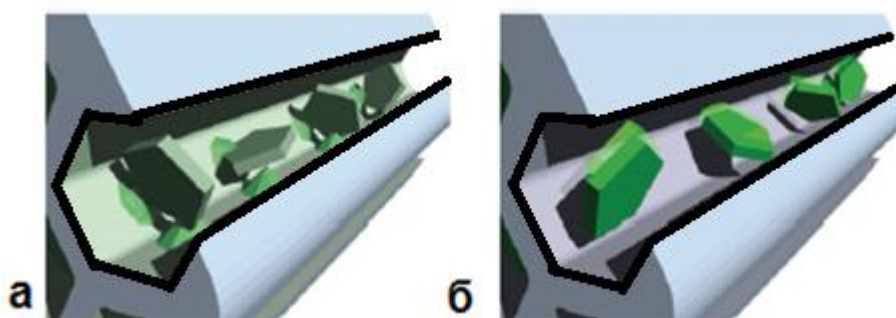


Рис. 15. Молекулы имидазола в канале $[\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-bdc})]$, (а); имидазол в $[\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-ndc})]$ (б).

Спектры ЯМР ^2H , снятые для обоих веществ с дейтерированным имидазолом, также показали более высокую подвижность в каркасах 1,4-ndc-линкером (Рис. 16).

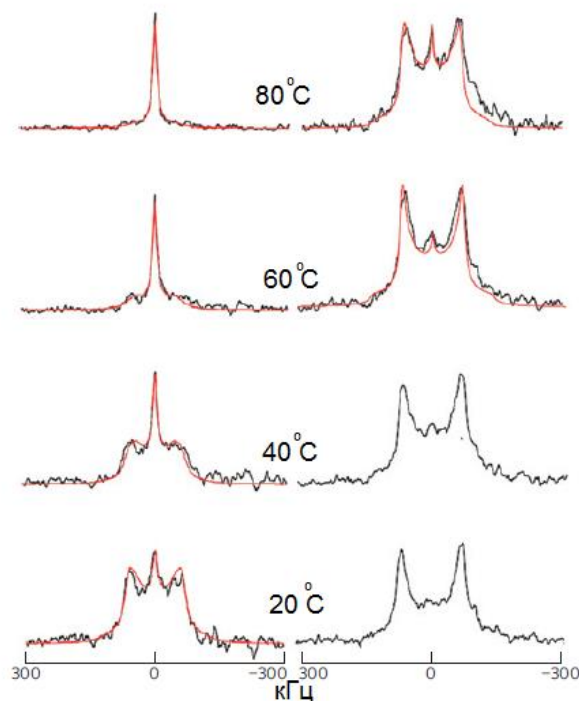


Рис. 16. Спектры ЯМР ^2H для имидазола в полостях каркаса: имидазол в $[\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-ndc})]$ (слева), имидазол в $[\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-bdc})]$ (справа). Красной линией показаны теоретические спектры.

Коллективу Китагавы также удалось получить металл-органический каркас, обладающий собственной протонной проводимостью, без наличия гостевых молекул [59]. Проводник представляет собой слои 2D-каркаса, сшитые между собой сильными водородными связями. Вдоль этих слоев осуществляется перенос протона (Рис. 17.). Передача протона в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{TzH})_2]$, где, **TzH**-1,3,5-триазол, происходит между дигидрофосфатными и триазоловыми линкерами. Выше 150°C собственная протонная проводимость каркаса оказалась равной $1,2 \times 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, активационный барьер протонной подвижности составил 0,6 эВ.

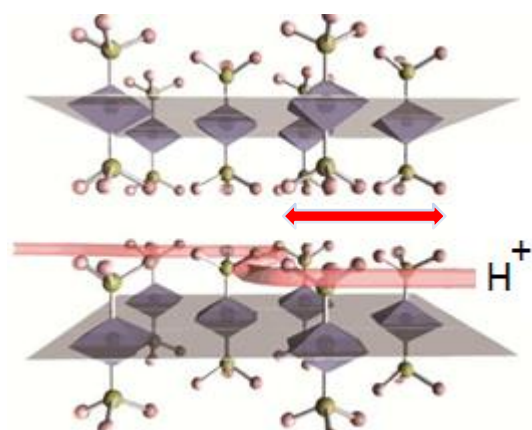


Рис. 17. Схема протонного переноса в двухмерном каркасе $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{TzH})_2]$.

Производные имидазола также могут демонстрировать неплохую протонную проводимость. В работе [64] была исследована проводимость **Emim** – 3-триметил-1-этил-имидазол в каналах $[\text{Co}_2\text{Na}(\text{bptc})_2][\text{Emim}]_3$, где **bptc** – 2,2',4,4'-дифенилтетракарбоксилат-ион. Измерение импеданса в диапазоне 298-443К (Рис. 18) показало проводимость на уровне $1,67 \times 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (343К) и $6,33 \times 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (443К). Активационный барьер составляет для этого соединения 0,49 эВ.

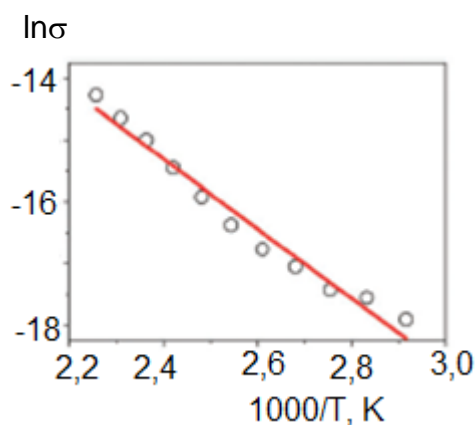


Рис. 18. Аррениусовская зависимость протонной проводимости от температуры.

1.2.3. Апротонная проводимость в МОК

В литературе имеются примеры довольно высокой ионной проводимости, основанной не на переносе протонов. К данному типу соединений принадлежит каркас $[\text{Mg}_2(\text{dobdc})]$, **dobdc** – 1,4-диоксидо-2,5-бензолдикарбоксилат, в который помещались соединения лития $\text{LiO}(i\text{-Pr})$ и/или LiBF_4 , (Рис. 19) [66]. Наилучшую проводимость показал каркас, содержащий оба типа литиевых элементо-органических соединений, т.е. $[\text{Mg}_2(\text{dobdc})] \cdot 0,35\text{LiO}(i\text{-Pr}) \cdot 0,25\text{LiBF}_4 \cdot \text{EC} \cdot \text{DEC}$, где **EC** и **DEC** – этиленкарбонат и диэтиленкарбонат, соответственно (Табл. 4)

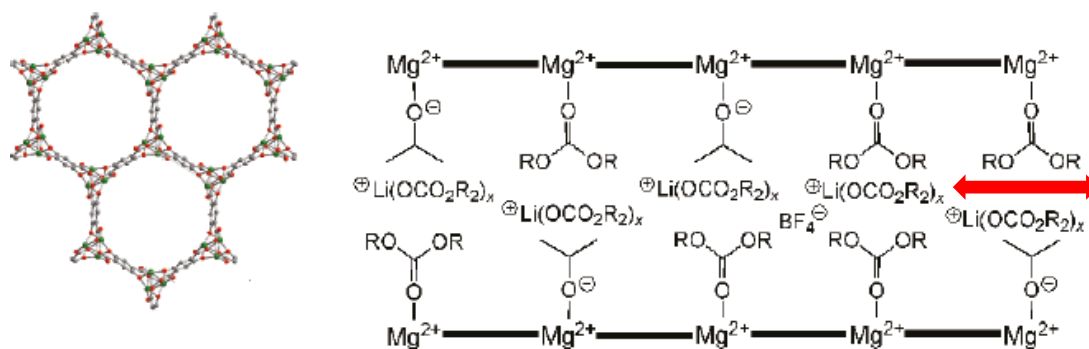


Рис. 19. Структура канала $[\text{Mg}_2(\text{dobdc})]$ и литийорганические гостевые молекулы в канале модифицированного каркаса ($\text{R} = \text{EC}$ или DEC).

Таблица 4.

Сравнение протонной проводимости при различной загрузке каркаса.

| Гостевые молекулы | Проводимость, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ | Концентрация, М | E_A , эВ |
|---|--|-----------------|------------|
| $0,05\text{LiBF}_4$ | $1,8 \times 10^{-6}$ | 0,19 | 0,31 |
| $0,06\text{LiO}(i\text{-Pr})$ | $1,2 \times 10^{-5}$ | 0,23 | 0,14 |
| $0,35\text{LiO}(i\text{-Pr}) + 0,25\text{LiBF}_4$ | $3,1 \times 10^{-4}$ | 1,3 | 0,15 |

Другой пример проводимости в МОК на основе ионов лития описан в [65]. Каркас UiO-66 ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})]$) подвергался модификации с присоединением литийорганического лиганда $\text{LiO}(t\text{-Bu})$. Измерения импеданса в диапазоне температур 293-383К показаны на Рис. 20а. Авторами было предположено, что высокая проводимость ионами лития обеспечивается частичной экранировкой отрицательного заряда $t\text{-BuO-}$ аниона. Для проверки этой гипоте-

зы каркас был депротонирован перед включением в него литийорганического лиганда, что придало каркасу отрицательный заряд. Как видно из Рис.20 б проводимость первого каркаса оказалась больше (0,18 эВ), чем у второго (0,45 эВ).

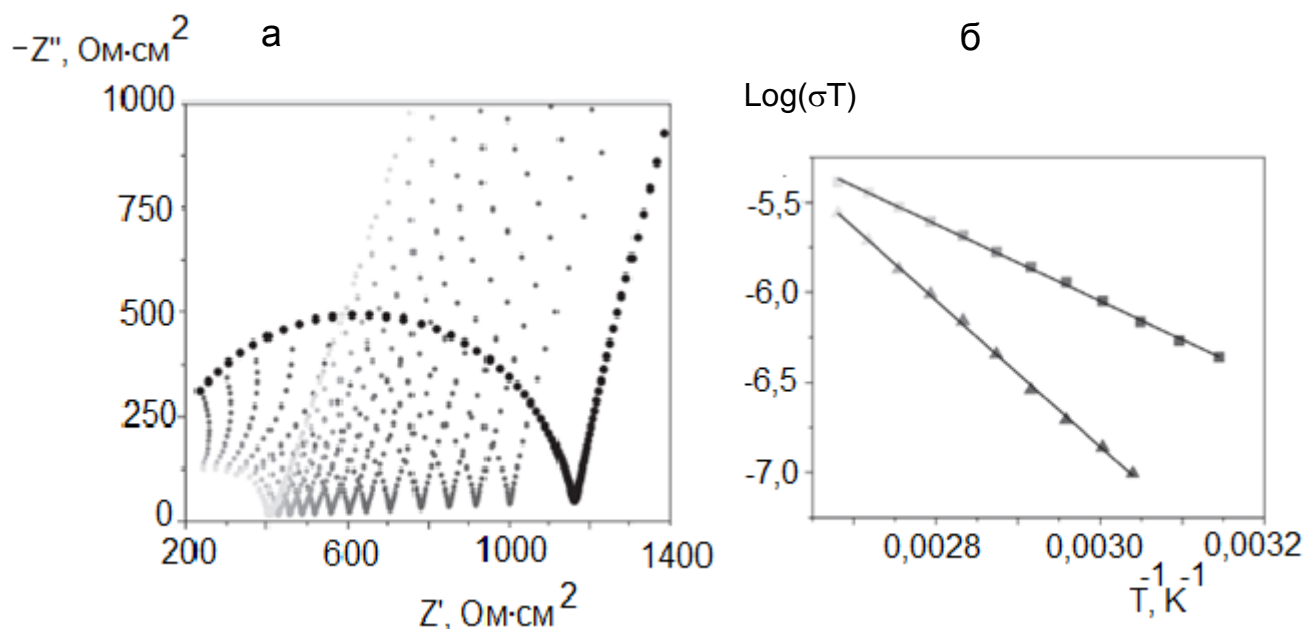


Рис. 20. Импеданс при различных температурах (а). С ростом температуры от 293К (черные точки) к более высоким температурам до 383К (светлые точки) проводимость растет. Разница в энергии активации для UiO-66, модифицированном LiO(*t*-Bu) (б): без депротонирования (■), и тот же каркас, предварительно депротонированный (▲).

1.3. Пост-синтетическая модификация и обменные процессы в системе “каркас-гость”

МОК среди известных своих преимуществ имеют широчайшую возможность для изменения формы и размеров пор, а также активных центров связывания гостевых молекул, кислотно-основных, окислительно-восстановительных и каталитических центров уже в готовом, синтезированном каркасе [67]. Пост-синтетическая модификация (ПСМ) металл-органических каркасов может быть разделена на два основных вида: 1) модификация строительных блоков каркаса, без разрушения каркаса и 2) замена строительных блоков каркаса, приводящая к “пересозданию” каркаса сохранением структурного мотива. В свою очередь первый тип ПСМ распадается на следующие типы: 1) функционализация линкеров, 2) окисление-восстановление лигандов, 3) графтинг, т.е. добавление к атомам кислорода узловых металл-содержащих строительных блоков алкильных или силильных групп, 4) присоединение к кислородным атомам узловых металл-содержащих блоков новых ионов металла, и наконец, 5) функционализация узлового металл-содержащего блока. Второй тип ПСМ, приводящий к разрушению прежнего каркаса и созданию нового, имеющего в основном структуру прежнего следует отнести: 1) трансметалляцию, т.е. замену ионов металла в узловых строительных блоках, 2) замену линкеров, 3) замену или добавление терминальных лигандов. Пример замены линкера показан на Рис. 21.

Не так много посвящено динамике обратимого обмена при процессе ПСМ в металл-органических каркасах. В одной из таких работ [68] был рассмотрен процесс замещения линкера бензолдикарбоксилата на 2-бромбензолдикарбоксилат и обратно в каркасе MOF-5 ($[Zn_4O(bdc)]$), (Рис. 22). Сам обменный процесс не наблюдался, рассматривалась только энергия Гиббса реакции. Исходя из уравнения $\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln([BDC]/[Br-BDC] \cdot X_{Br-BDC}/X_{BDC})$

при значениях $T=358\text{K}$ и различных концентрациях свободного Br-bdc в каркасе, свободная энергия Гиббса для процесса обратимого замещения была оценена как находящаяся в диапазоне от $-3,3$ до $1,4$ кДж/моль.

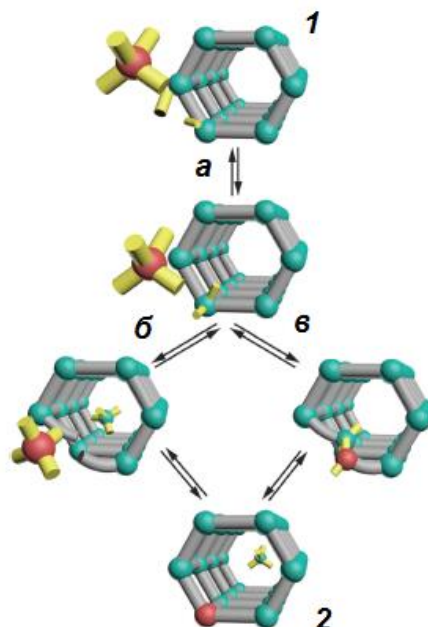


Рис. 21. Схема линкерного обмена в МОК. В изначальный каркас **1** внедряется строительный блок (**а**), который далее замещает строительный блок в каркасе либо по диссоциативному (**б**), по по ассоциативному (**в**) механизму, давая в итоге, конечный продукт **2**.

Поскольку при температуре 358K это сравнимо с величиной kT , то авторы пришли к выводу, что замещение линкера в каркасе должно быть динамическим обменным процессом.

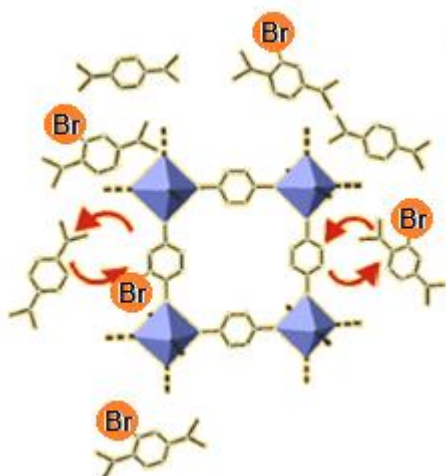


Рис. 22. Схема обмена линкерами bdc и Br-bdc в MOF-5.

1.4. Гомохиральные каркасы и проблема распознавания гостевых энантиомерных молекул

Гомохиральные МОК стали предметом пристального изучения из-за перспектив их применения как энантиоселективных катализаторов, сорбентов и нанореакторов [69-79].

В работе [77] изучался каркас $[\text{Co}_2(\text{IN})_4(\text{H}_2\text{O})]$, где **IN**- изоникотинат, содержащий различные молекулы (Рис. 23).

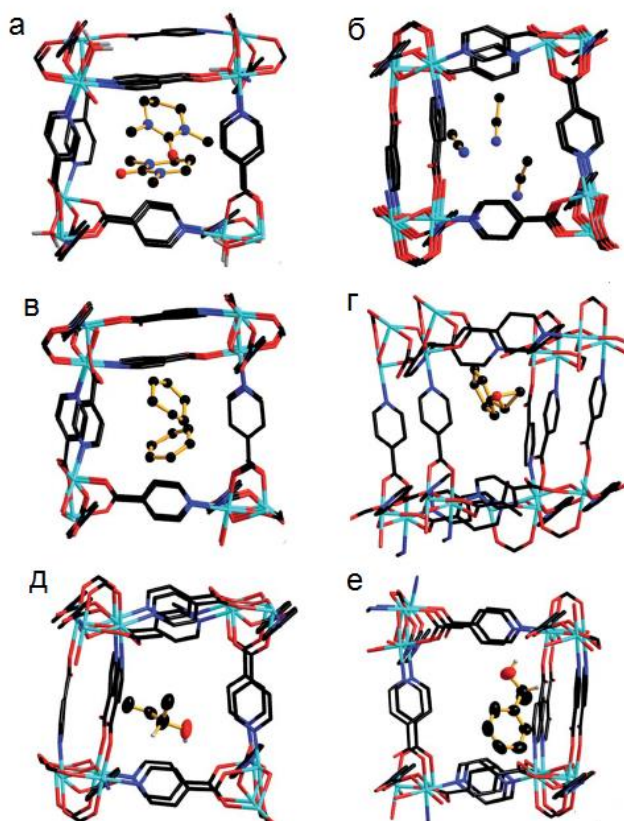


Рис. 23. Различные гостевые молекулы в каналах $[\text{Co}_2(\text{IN})_4(\text{H}_2\text{O})]$: DMPU-*N,N'*-диметилпропилмочевина (а), ацетонитрил (б), циклогексан (в), *R*-стирола оксид (г), *S*-2-бутанол (д), *R*-фенилэтанол-1 (е).

Хиральность каркаса проявляется в направлении закрученности спирали строительных блоков (Рис. 24.). В каркас право (*P*) или лево (*M*) закрученный помещаются хиральные гостевые молекулы с бензольным кольцом. Взаимодействие гость-хозяин осуществляется за счет π - π связи.

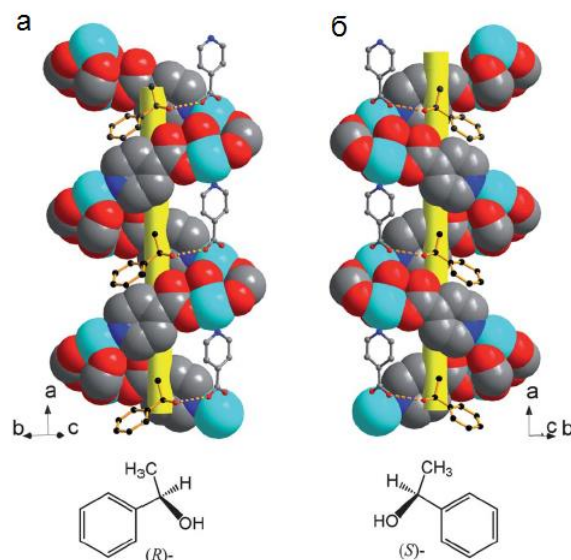


Рис. 24. Спирали строительных блоков каркаса $[\text{Co}_2(\text{IN})_4(\text{H}_2\text{O})]$ и расположение гостевых молекул 1-фенилэтанола в промежутках между витками.

В тоже время при включении в каркас рацемической смеси фенилэтанола-1, начинают играть большую роль водородные связи между энантиомерным каркасом и соответствующей ему гостевой молекулой. Так между ОН-группой фенилэтанола-1 и кислородом карбоксилатной группы каркаса составляет $2,91 \text{ \AA}$, что обуславливает энантиоселективность сорбции.

В другой работе [78] также был рассмотрен фенилэтанол-1 в двумерном каркасе $[\text{Cd}_2(D,L\text{-cps})_4(\text{bix})_4] \cdot (R,S\text{-PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3)$, где **bix**-1,4-бис(имидазол-1-ил-метил)бензол, а **cps**-камфора-10-сульфоновая. Рацемическая смесь фенилэтанола-1 включается в *D*-каркас, также как и в *L*, энантиоселективно. Гостевые молекулы связаны с каркасом водородными связями (Рис. 25) с длинами $1,95\text{--}2,09 \text{ \AA}$. В *L*-каркасе 3 упорядоченных вокруг иона металла *L*-cps –линкера связывают *R*-фенилэтанол-1 в три раза больше, чем *S*, тогда как четыре остальных окружающих металлический центр *L*-cps-линкера связывают в равном отношении. Таким образом, суммарная энантиоселективность сорбции рацемической смеси фенилэтанола *L*-каркасом выражается в отношении изомеров гостевых молекул равное $R/S = 0,6:0,4$. Стоило бы ожидать для *D*-каркаса того же отношения, но с обратным знаком, однако, *D*-каркас демонстрирует селективность

более высокую: отношение энантимеров гостевых молекул, сорбированных из рацемической смеси, равно $S/R=0,8:0,2$.

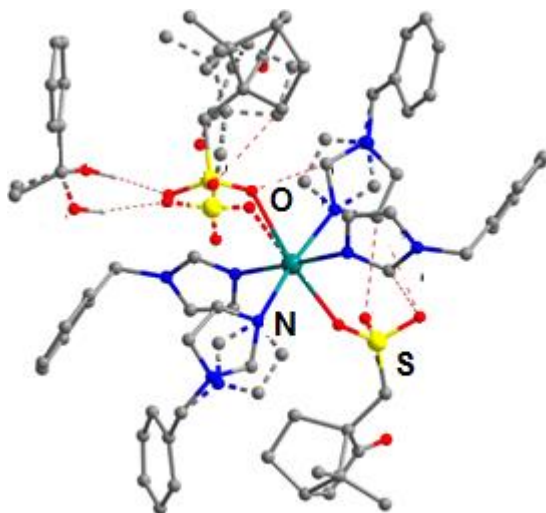


Рис.25. Разупорядочение L-cps-линкеров вокруг иона металла и гостевые молекулы 1-PhCH(OH)CH₃.

Стоит заметить, практически ни в одной работе, посвященной гомохиральным каркасам, не рассматривается различие динамики энантимеров гостевых молекул.

1.5. Реориентационная подвижность фрагментов МОК

Реориентационной подвижности строительных блоков каркаса, или молекулярным роторам, в литературе уделено существенное внимание [80-92], вызванное стремлением к созданию устройств наноразмеров. Наиболее часто встречающимся примером реориентационной подвижности строительных блоков каркаса является флип молекулярных фрагментов.

Уинстон и сотр. [90] рассматривали кристаллы IRMOF-1 ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_6]$) и IRMOF-2 ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{Br-bdc})_6]$). Отличительной чертой IRMOF-2 является наличие электрического дипольного момента у бром-терефталатного линкера (Рис. 26), что обеспечивает отклик данного каркаса на внешнее электрическое поле.

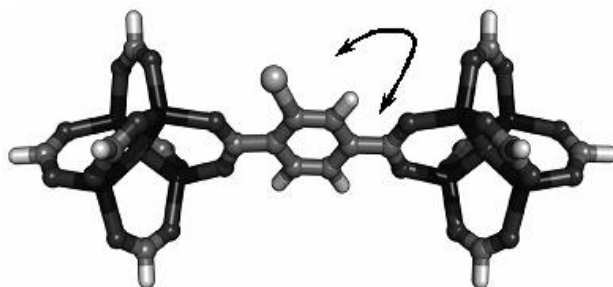


Рис.26. Фрагмент структуры IRMOF-2, состоящий из 2-х блоков Zn_4O , соединенных бром-терефталатом $\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{BrCO}_2$, способным к перевороту вокруг оси C-C.

С. Хорике и сотр. в [91] наблюдали подвижность дейтерированных линкеров в $[\text{CdNa}(2\text{-stp})(\text{pyz}[\text{D}_4])_{0.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n \cdot (\mathbf{1d} \cdot \text{H}_2\text{O})$ и $[\text{Zn}_2(1,4\text{-ndc}[\text{D}_6])_2(\text{dabco})]$ (**2d**). Соединение $\mathbf{1d} \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет в качестве линкеров 2-сульфотерефталат (**2-stp**) и пилярный пирозин (**pyz**), способный к разупорядочению по двум позициям (Рис. 27), в которых пирозин образует водородные связи с сульфо-группами ближайшего окружения. Изменение спектров ЯМР ^2H в диапазоне температур 193-293К говорит о подвижности пирозина- $[\text{D}_4]$ в $\mathbf{1d} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Оцененные из моделирования спектров частоты прыжков пирозиновых колец вокруг оси N-N составили: $2,0 \times 10^4 \text{ c}^{-1}$ (193К) и $1,0 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$ (293К), барьер активации 32,3 кДж/моль и предэкспоненциальный фактор $2,4 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$.

Аналогичное моделирование спектров ЯМР ^2H от 203 до 223К было проведено для **2d**, имеющего линкер 1,4-нафталиндикарбоксилат[D_6] ($\text{ndc}[\text{D}_6]$), который испытывает перевороты вокруг оси C1-C4. Скорость прыжков составляет $3,0 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$ (203К) и $5,0 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ (223К), барьер активации 222,6 кДж/моль. Замечено, что после сорбции бензола соединением **2d** спектры ЯМР ^2H значительно отличаются от спектров пустого каркаса. Скорости прыжков ndc -линкера становятся менее 10^3 c^{-1} . Причиной этого является заполнение пустот каркаса гостевыми молекулами бензола и, как следствие, возникновение стерических затруднений при переворотах линкера (Рис. 28). Однако после десорбции подвижность линкера восстанавливается.

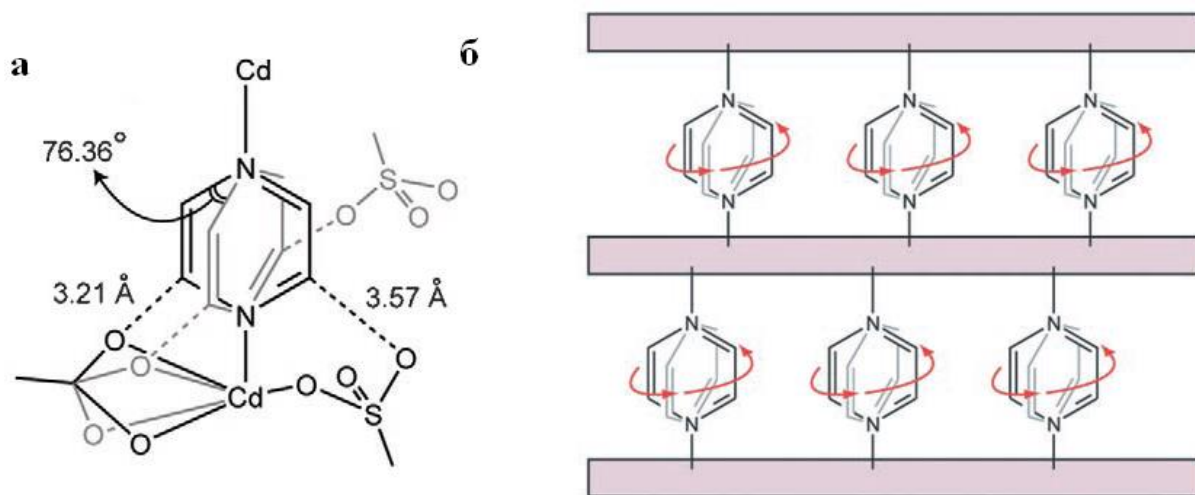


Рис. 27. Подвижность пилярного линкера пиразина в **1d**• H_2O . Схема разупорядочения пиразина по двум позициям в каркасе (а). Иллюстрация реориентации пиразина в каркасе (б).

В работе [89] реориентационная подвижность линкера bdc-NH_2 в составе каркаса IRMOF-3 ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc-NH}_2)_3]$), (Рис. 29), была рассмотрена при помощи измерения времени спин-решеточной релаксации на ^1H для образцов с естественным содержанием ^{15}N и обогащенным. Ядра ^{14}N и ^{15}N по-разному взаимодействуют с ядрами ^1H amino-группы, что приводит к различным для двух образцов временам спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат $T_{1\rho} \text{ } ^1\text{H}$, (Рис. 30).

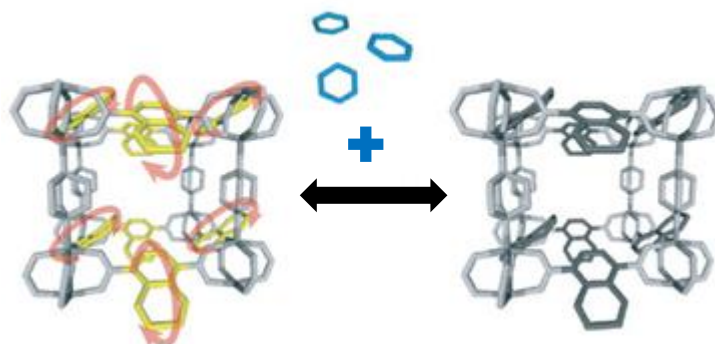


Рис. 28. Обратимое изменение подвижности ndc-линкера при сорбции-десорбции молекул.

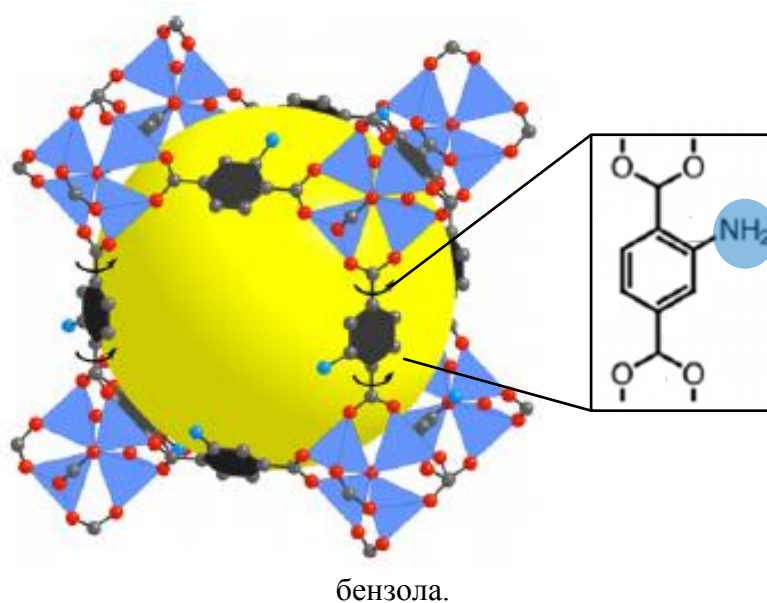


Рис. 29. Схема строения IRMOF-3 и реориентирующийся линкер bdc-NH₂.

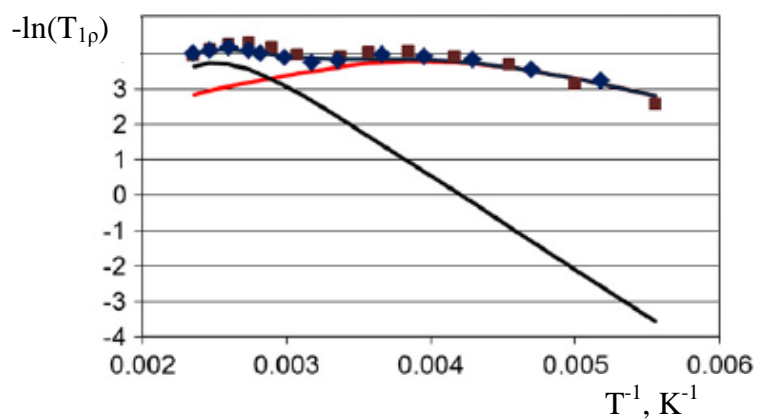


Рис. 30. Температурная зависимость времен спин решеточной релаксации IRMOF-3 в образцах с естественным содержанием ^{14}N (■) и обогащенный ^{15}N (◆).

Красная и черная линии - теоретические модели поведения двух процессов подвижности.

Рассмотрение полученных зависимостей, позволило выявить авторам наличие двух динамических процессов с энергиями активации $1,8 \pm 0,6$ и $5,0 \pm 0,2$ ккал/моль, которые, будучи сопоставлены с известными литературными данными, были соотнесены с процессами развития подвижности аминогруппы и флипа bdc-NH₂, соответственно.

Серия работ, посвященных реориентации линкеров (преимущественно флип фенильных колец), была проведена Колоколовым и сотрудниками [80-82,92]. Например, в [92] авторы рассматривали дейтерированные каркасы, содержащие сложные органические лиганды L⁰ и L¹, имеющие в своей структуре подвижные фенильные кольца: MFM-180a-d16 ([Cu₄(L⁰)(H₂O)₄]·7H₂O) и MFM-181a-d16 ([Cu₄(L¹)(H₂O)₄]·11H₂O). Моделирование спектров ЯМР ²H в широком интервале температур (Рис. 31) позволило установить, что развитие подвижности для первого и второго соединения имеет два температурных предела: T₁= 310 и 200К, T₂=330К для обоих. При превышении первого температурного предела, фенильное кольцо лиганда испытывает реориентационные скачки типа φ₁↔ φ₂ и φ₃↔ φ₄ (Рис. 32). При превышении второго температурного предела характер скачков меняется на φ₁↔ φ₃ и φ₂↔ φ₄. Оба процесса, протекающие с константами скоростей k₁ и k₂, имеют, согласно авторам, следующие параметры: E₁ = 26 и E₂ = 28 кДж/моль, k₁₀ = 1,6×10¹¹ и k₂₀ = 3×10⁷ с⁻¹ для MFM-181a-d16, E₁ = 20 и E₂ = 34 кДж/моль, k₁₀ = 9×10¹¹ и k₂₀ = 4,6×10⁸ с⁻¹ для MFM-181-d160.

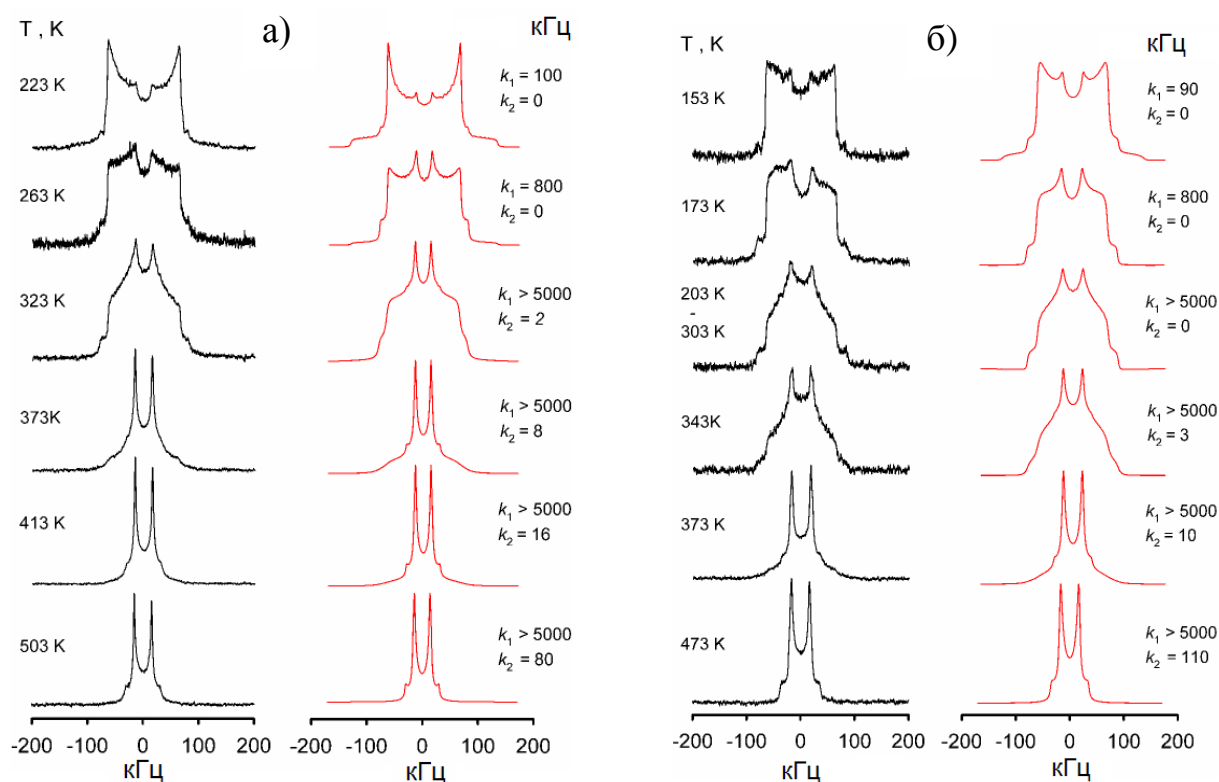


Рис. 31. Спектры ЯМР ^2H для MFM-180a-d16 (а) и MFM-181a-d16 (б): экспериментальные (черные) и теоретические (красные).

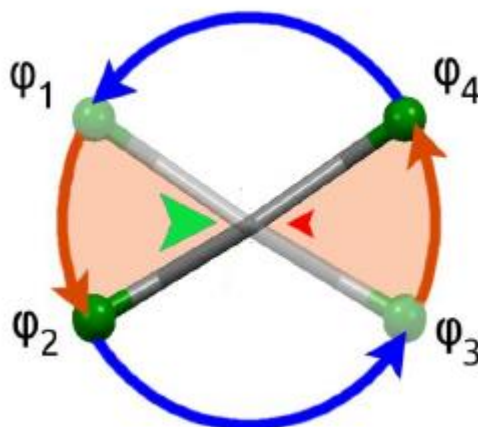


Рис. 32. Схема флипа фенильного кольца
Вид в плоскости.

В другой работе [85] исследовалась возможность контроля реориентационной подвижности бипиридиновых линкеров посредством изменения соотношения лигандов в каркасе (Solid solution approach, приближение твердого раствора).

Рассмотренные каркасы, CID-5⊃G и CID-6⊃G, имели состав: $[\{Zn(5-NO_2-ip)(bpy-d8)\}(0,5DMF \cdot 0,5MeOH)]$ и $[\{Zn(5-MeO-ip)(bpy-d8)\}(0,5DMF \cdot 0,5MeOH)]$ соответственно, где **5-NO₂-ip** – 5-нитроизофталат, **bpy** – бипиридил, **5-MeO-ip** – 5-метоксиизофталат. В этих соединениях кольца бипиридил-лиганда испытывают флипы вокруг оси C-N (Рис. 33).

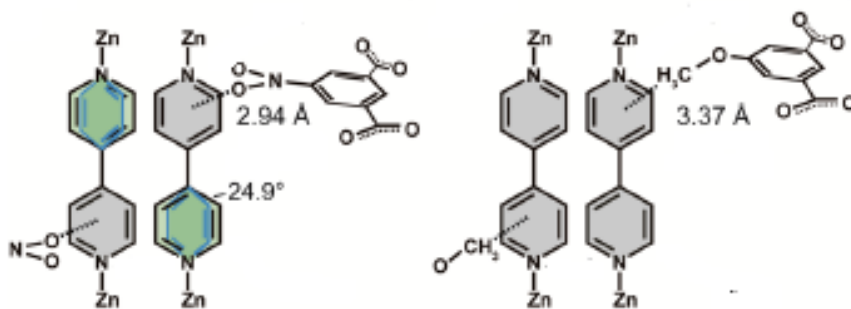


Рис. 33. Расположение бипиридиновых линкеров в CID-5⊃G (слева) и CID-6⊃G (справа).

Флип бипиридионовых колец сильно подвержен влиянию окружения. В CID-5⊃G имеется два типа пиридиновых колец: подвижные и неподвижные. Неподвижные кольца имеют довольно близкую дистанцию между NO₂-группой соседнего лиганда и своей π-системой (2,94Å). В CID-6⊃G ближайшей к π-системе пиридиновых колец группой является CH₃O-группа (3,37Å), однако из-за близкого расположения двух бипиридиновых лигандов (N-N 3,91Å в CID-6⊃G против 4,11Å в CID-5⊃G) флип другого кольца в бипиридине стерически затруднен. Спектры ЯМР ²H CID-5⊃G показывают наличие трех дублетов с константами расщепления 128,9, 42,5 и 15,9 кГц, отвечающих неподвижным пиридиновым кольцам, кольцам совершающими реориентационные прыжки по 4-м позициям и по 2-м соответственно. Реориентационные прыжки по 2-м позициям представляют собой либрационные покачивания на угол 24,9°, а прыжки по 4-м позициям составляют полный оборот кольца. На спектрах CID-6⊃G обнаруживаются только неподвижные кольца пиридина. Далее авторы синтезировали каркасы смешанного состава $[\{Zn(5-NO_2-ip)_x(5-MeO-ip)_{1-x}(bpy-d8)\}]$ как с гостевыми молекулами, так и без. Их спектры при

изменении величины соотношения лигандов x от 0 до 1 похожи на спектры в CID-5 \supset G и CID-6 \supset G (Рис. 34).

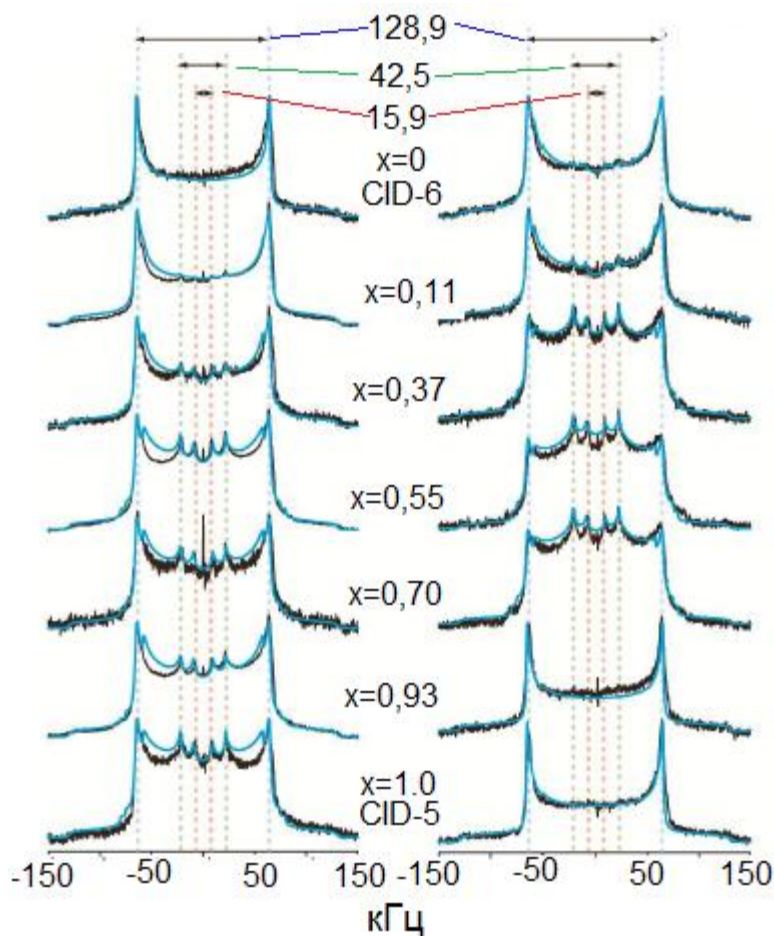


Рис. 34. Спектры ЯМР ^2H . CID-5/6 \supset G (слева), CID-5/6 (справа). Сверху приведены константы расщепления трех дублетов, кГц.
Теоретические спектры показаны синим.

Расчёт всех спектров позволил найти частоту 2-х прыжкового и 4-х прыжкового флипов при 298К (Рис. 35). Полученные зависимости показали, частота реориентационной подвижности может меняться от 1 кГц до 40 МГц при варьировании соотношении лигандного состава.

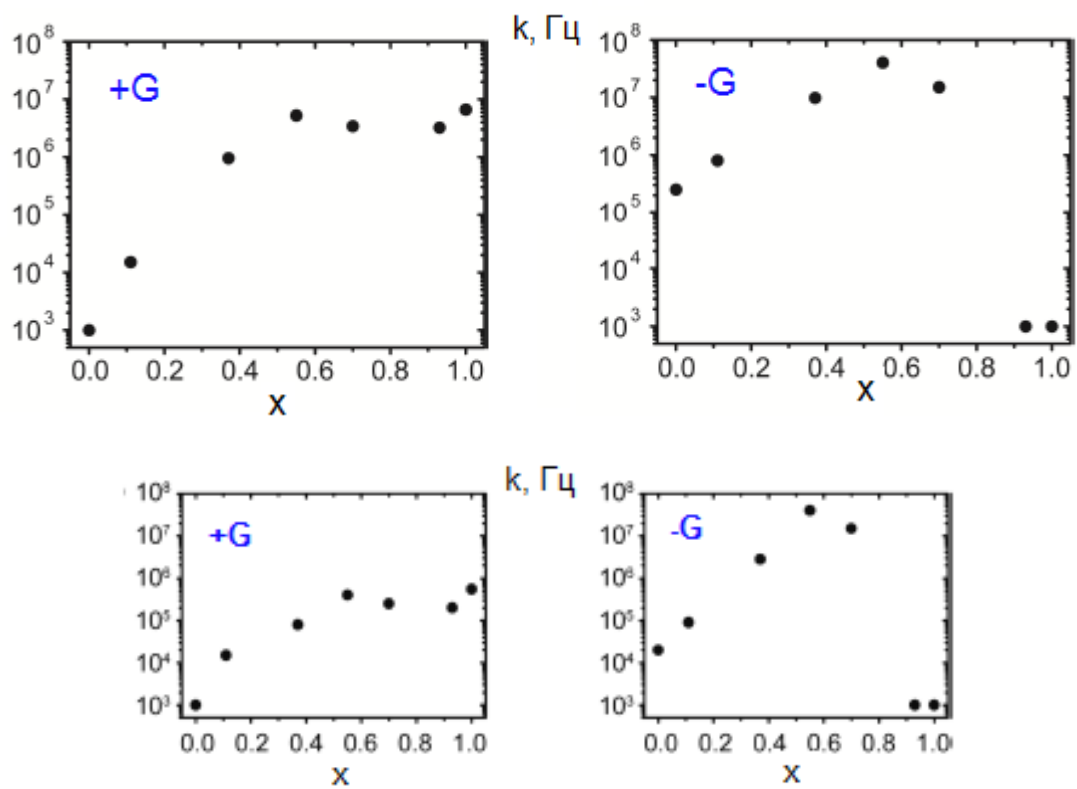


Рис. 35. Частота реориентационного флипа пиридиновых колец по 2-м (вверху) или 4-м (внизу) позициям при 298К для в CID-5/6⊃G (+G) и CID-5/6 (-G).

1.6. Динамика ротаксановых колец в МОК

Среди металл-органических соединений есть особый тип каркасов, РоМОК, линкеры которого представляют собой ротаксаны. Изучение подвижности в подобных соединениях особенно интересно при создании молекулярных механизмов и переключаемых устройств, поэтому в литературе им в последнее время уделяется значительное внимание [93-101].

В работе [96] Насим Фарахани и сотр. при помощи ЯМР ^2H наблюдали динамику ротаксановых колец в синтезированном ими UWDM-5, имеющем формулу $[\text{Zn}(4\text{-H})(\text{NO}_3)(\text{def})]\cdot\text{DEF}\cdot\text{H}_2\text{O}$, где **DEF** – диэтилформамид, а **4-H** – ротаксановый лиганд (Рис. 36). Авторами из анализа спектров (Рис. 38) было показано, что в интервале температур 160-480К для краун-эфир ротаксанового линкера характерно три типа подвижности: прыжки по двум позициям, частичные вращения и полное вращение кольца (Рис.37). Прыжки по двум позициям состоят из смены положения дейтериевых групп CD_2 (Рис. 37б) в результате поворота группы на небольшой угол β вокруг связи С-С. Частичный поворот представляет собой реориентационный перескок кольца краун-эфира из одной позиции, в которой он имеет водородную связь с имидазольным фрагментом линкера, в другую позицию (Рис. 37 в,г).

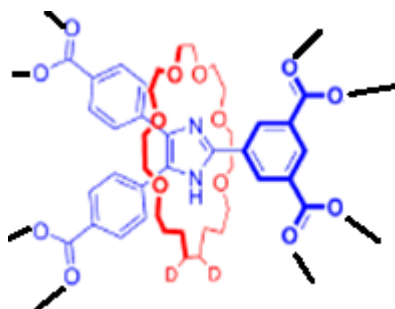


Рис. 36. Строение лиганда 4-Н.

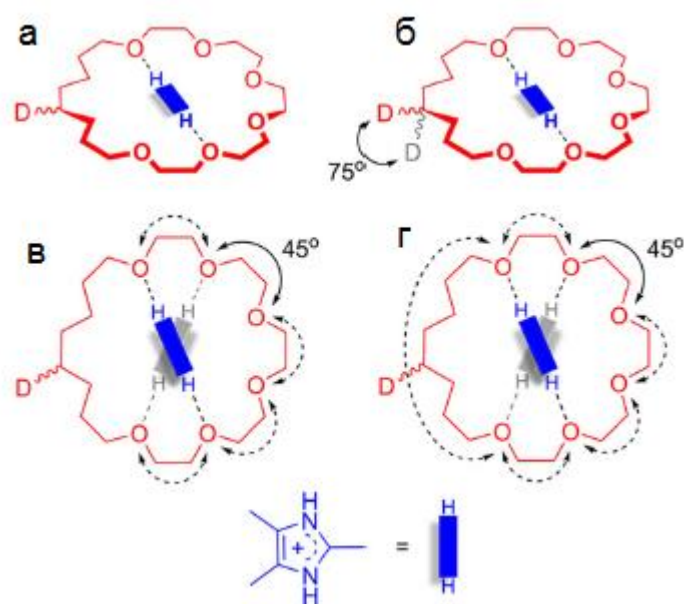


Рис. 37. Реориентация макроцикла вокруг оси линкера, содержащего имидазол: режим нижнего предела подвижности (а), реориентация отсутствует (160-192К), двух позиционные прыжки CD_2 (б), частичный поворот (в), свободное вращение (г).

При более высоких температурах (>381 К) становятся возможными свободные провороты кольца. Моделирование спектров (Рис. 38) в этом случае было проведено авторами, принимая в расчет, что кольцо последовательно поворачивается 8 раз на 45° , из которых шесть позиций приводят к образованию водородных связей, а две нет. Предел быстрого движения, оцененный авторами для прыжков по двум позициям дейтронов CD_2 -группы, превышает 10 МГц.

Н. Вукотич и соотр. посвятили много работ посвященных синтезу РоМОК [93-95,97,99,100] типа **UWDM**. Например, в [100] обсуждается динамика ротаксановых колец в UWDM-1(22) – [22]краун-6, UWDM-1(24) – [24]краун-6 и в UWDM-1(B24) – бензол[24]краун-6. Сам каркас для случая ротаксанового лиганда [22]краун-6 имеет формулу $[Cu_2(\text{rotaxane})(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ и содержит линкер сложного строения. Моделирование спектров ЯМР 2H для всех трех образцов позволило выделить три режима подвижности: медленный – менее 10^3 Гц, средний – от 10^4 до 10^7 Гц и высокий – выше 10^7 Гц (Рис. 39, 40). Стоит сказать, что дейтерированное ротаксановое кольцо демонстрирует сложный характер движения.

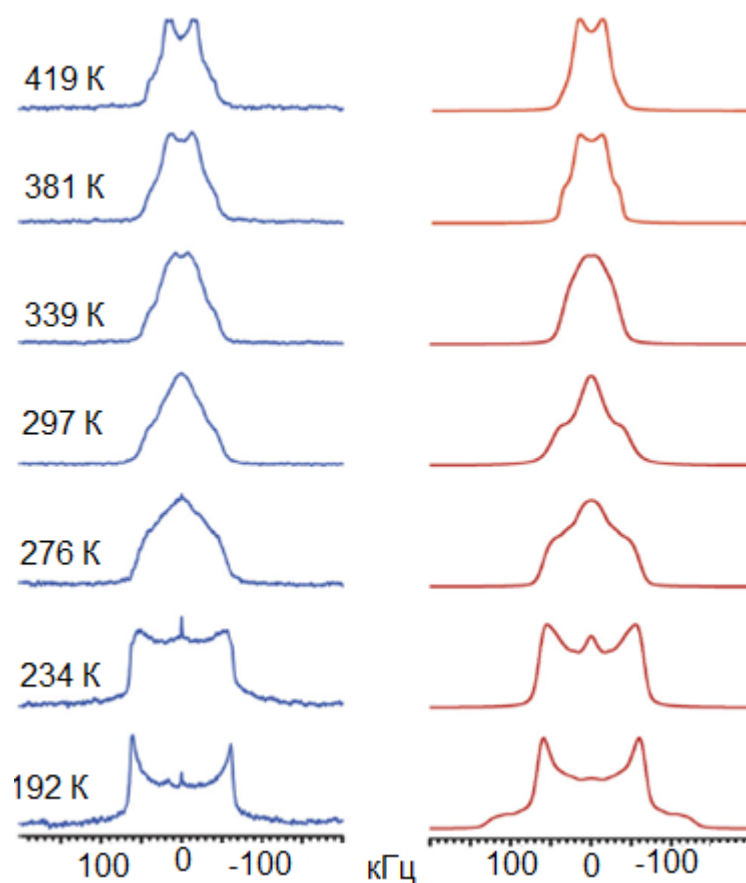


Рис. 38. Спектры ЯМР ^2H UWDM-5

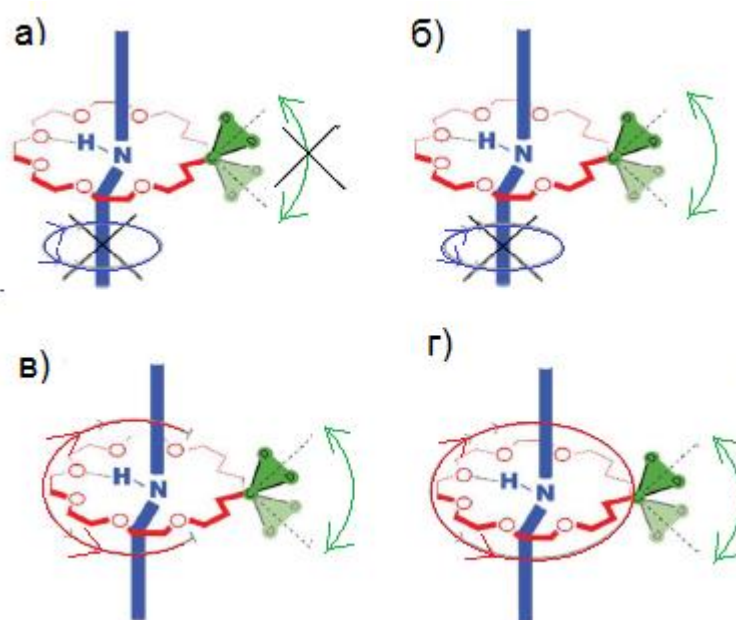


Рис. 39. Типы подвижности в UWDM-1: ротаксановое кольцо и CD_2 -группа (зеленый треугольник) неподвижны (а); прыжки по двум позициям CD_2 -группы (б); покачивание ротаксанового кольца вокруг пилларного линкера (в); полный проворот ротаксанового кольца (г).

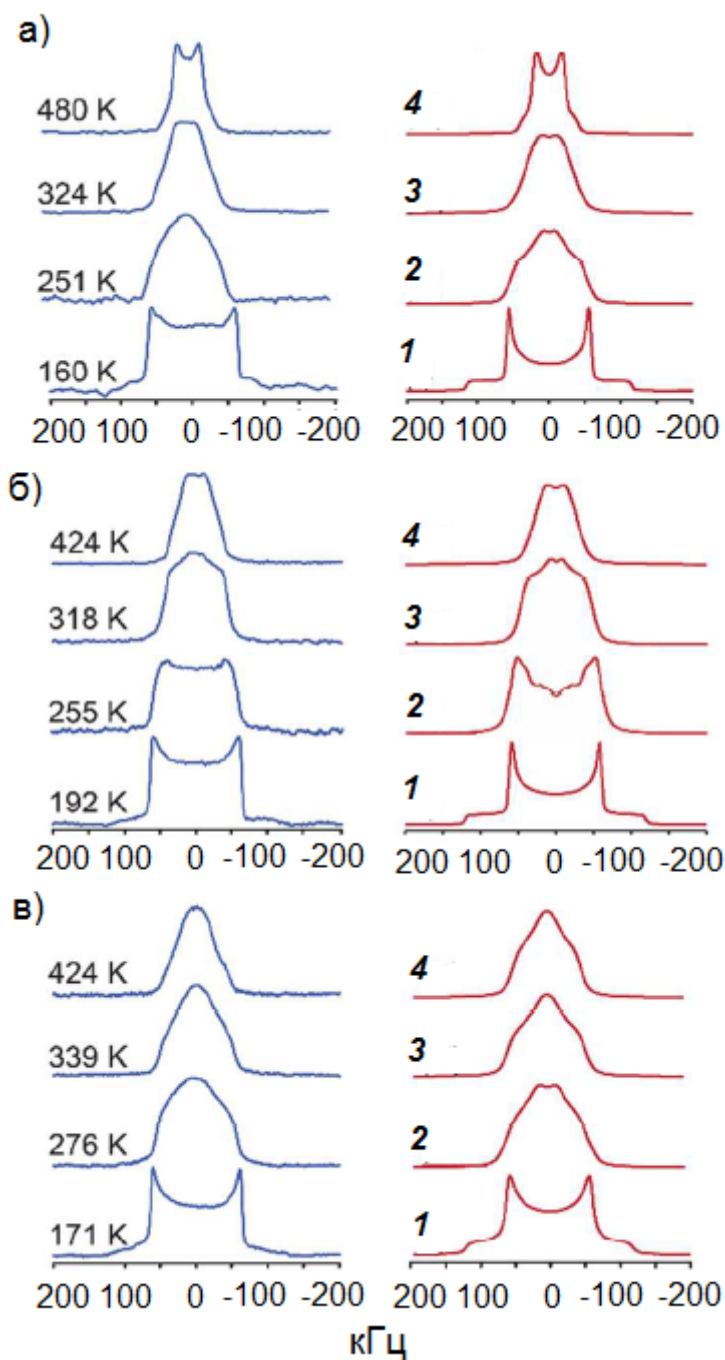


Рис. 40. Экспериментальные (синие) и расчетные (красные) спектры ЯМР ^2H для UWDM-1(24) (а), UWDM-1(22) (б), UWDM-1(B24) (в). Следующие режимы подвижности обозначены цифрами: **1** – ротаксановое кольцо и CD_2 -группа неподвижны; **2**- прыжки CD_2 -групп по двум положениям; **3** – покачивание ротаксанового кольца вокруг пилларного линкера; **4**- полный проворот ротаксанового кольца.

Прежде всего развивается покачивание CD_2 -групп на 70° вокруг связи С-С выше 250-276К (в зависимости от образца). Далее, в UWDM-1(24) и в UWDM-1(22) при сохранении этого движения, появляется, согласно модели, частичные повороты кольца краун эфира на угол 225° с шагом в 45° - 50° ,

обусловленным $-O-CD_2-CD_2-O-$ мостиками. При этом угол прыжков CD_2 – групп в перпендикулярной плоскости уменьшается с $\sim 70^\circ$ до 60° . В режиме высокой подвижности ротаксановое кольцо испытывает полный проворот (выше 400K). Каркас UWDM-1(B24) отличается по своему поведению, поскольку не демонстрирует ни частичного, ни, тем более проворота ротаксанового кольца из-за стерических затруднений.

Наконец, стоит упомянуть и о другом типе подвижности ротаксановых колец в МОК – перескоки вдоль пилларного линкера. К. Чжу и др. [93] создали каркас UWDM-4 $[(Zn_4O)_2(5-4H)_3(HBF_4)_3]$ содержащий линкер, в котором использовался [2]псевдоротаксан [2-HC24C8] (Рис. 41).

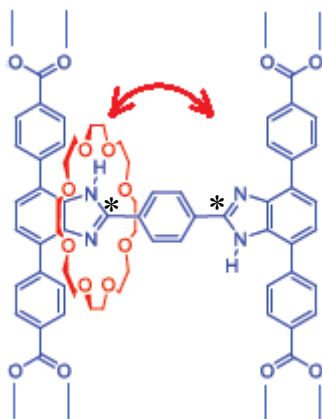


Рис. 41. Ротаксансодержащий линкер, использованный для синтеза UWDM-4. Стрелкой показаны прыжки между возможными позициями. Звездочкой отмечен атом углерода, на котором наблюдается обмен в спектре ЯМР MAS ^{13}C .

Наблюдение ЯМР MAS ^{13}C для свободного лиганда в растворе при разных температурах показало, что одиночный пик, наблюдаемый при комнатной температуре и принадлежащий атому углерода бензодиазольного фрагмента (Рис. 41, отмечен звездочкой), при понижении температуры показывает сильное уширение, обусловленное замедлением обмена, т.е. перепрыгиваний кольца, по двум позициям.

В связи с этим, авторы сняли спектры ЯМР CP MAS ^1H - ^{13}C в диапазоне 298-334К и промоделировали их (Рис. 42).

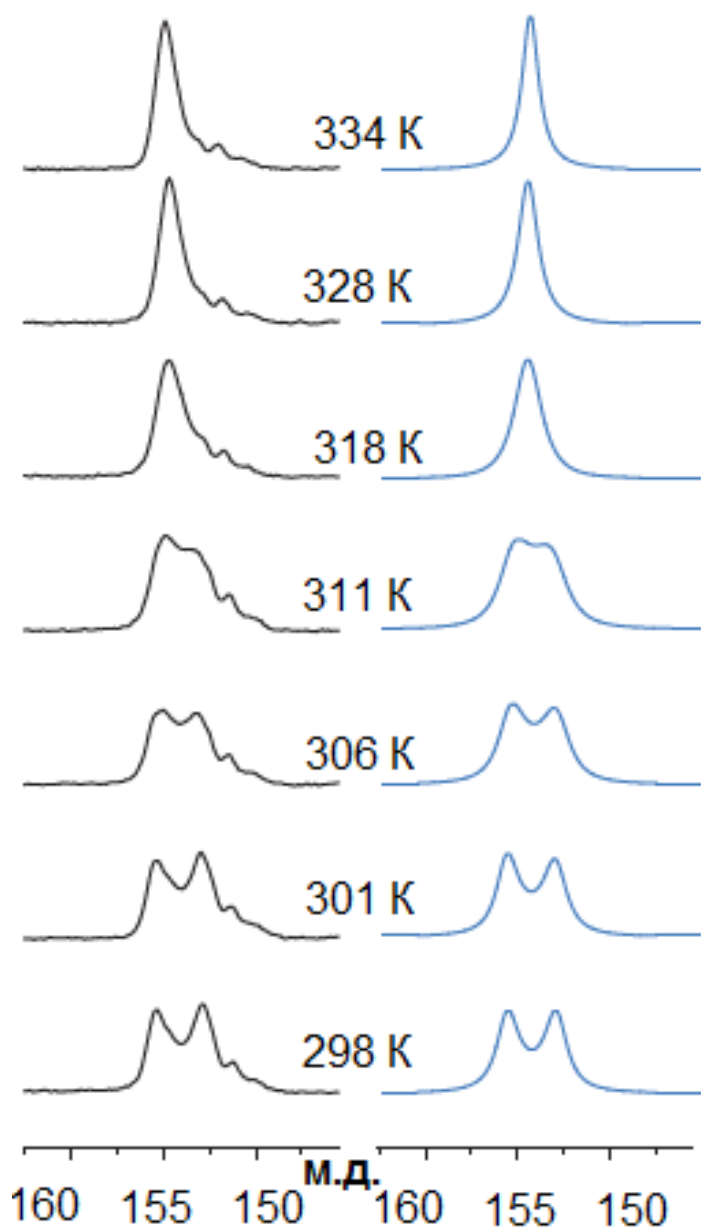


Рис. 42. Спектры ЯМР CP MAS ^1H - ^{13}C экспериментальные (черные) и теоретические (синие) для UWDM-4 разных температурах.

Расчет показал следующие параметры динамического процесса в UWDM-4: $\Delta H^\ddagger = 15,4 \times 0,8$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = 4,31 \times 0,4$ кал/(моль·К) и $\Delta G^\ddagger(298) = 14,1 \times 0,9$ ккал/моль (Рис. 43).

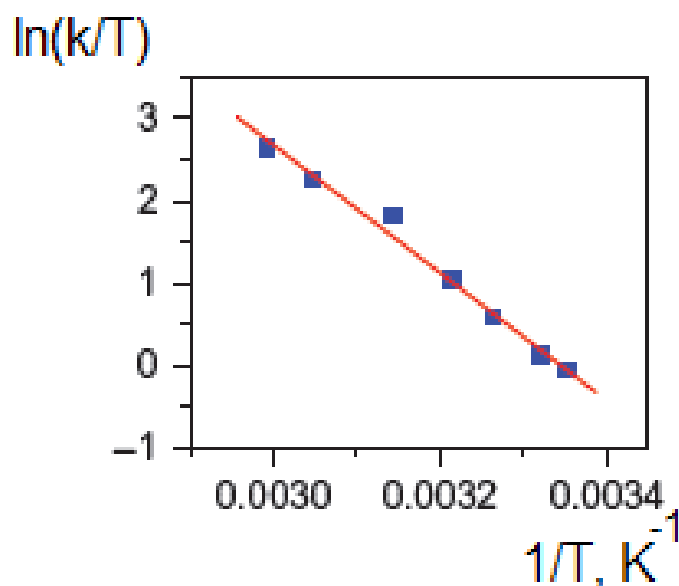


Рис. 43. Аррениусовская зависимость скорости прыжков (k) ротаксанового кольца по двум позициям в UWDM-4 от температуры.

Таким образом, видно, что процессы самодиффузии и реориентационной подвижности строительных блоков и гостевых молекул и ионов в МОК активно изучаются. Наибольшее количество имеющихся данных о диффузионной молекулярной и ионной подвижности, посвящены подвижности ионов водорода в полостях каркасов, что вызвано широко озвученным в литературе спросом на твердые протонные проводники. Появляются публикации, хотя пока и малочисленные, о динамике роторов в металл-органических каркасах. Однако другие направления, касающиеся обменных процессов в МОК или динамики энантиомерных молекул и их распознавании в гомохиральных каркасах разработаны в литературе недостаточно полно. В связи с этим диссертационная работа была сосредоточена на уточнение характера реориентации молекул *dabco* в качестве линкера в составе каркаса, диффузионной подвижности гостевых молекул в полостях каркасов и протонной проводимости, а также была сосредоточена на получение новых данных о самодиффузии хиральных гостевых молекул в порах гомохирального каркаса и об обменных процессах типа “каркас-гость”

2. Экспериментальная часть

2.1. Спектральное оборудование ЯМР

В диссертационной работе использовались спектрометры с регистрацией спектров как непрерывным, так и импульсным способами (Avance 500 фирмы Bruker). На спектрометре Avance 500 использовались два датчика: SB MAS и датчик широких линий PH NP BB 500 SB.

2.2. Регистрация спектров ЯМР ^1H на спектрометре широких линий

Спектры ЯМР ^1H были зарегистрированы на автоматизированном спектрометре широких линий, разработанном в Лаборатории физической химии конденсированных сред ИНХ СО РАН. В приборе используется автодинный спиновый детектор, позволяющий проводить эксперименты в области частот от 10 до 40 МГц. В экспериментах магнитное поле составляло около 0,56 Т, резонансная частота для протонов составляла ~24 МГц. Сигнал ЯМР регистрировался в виде первой производной кривой поглощения. Время однократного сканирования составляло около 2,5 минут. Число сканов составляло от 10-20 раз и отношение сигнал/шум находилось в интервале 10-100.

2.3. Регистрация спектров ЯМР ^{13}C и ^2H на импульсном спектрометре Avance 500

Регистрации ЯМР ^2H и MAS ^{13}C спектров осуществлены на импульсном спектрометре Bruker Avance 500 с магнитным полем 11,7 Тл в специализированных 5 мм ампулах (Рис. 44). Спектры ЯМР MAS ^{13}C были получены при комнатной температуре и частоте 125,76 МГц 4 мм зондом НХ с частотой вращения образца 10 кГц и задержкой релаксации 100 с. Использовался 90° - импульс с длиной 4 мкс. Последовательность SPINAL-64 мощностью 84,3 Вт использовалась для подавления расщепления сигналов ^{13}C на протонах,

и импульсная последовательность **hpdec** (High Powered Decoupling) использовалась для записи спектра. В качестве внешнего стандарта использовался тетраметилсилан (TMS).

Спектры ЯМР ^2H регистрировались на частоте 76,77 МГц в интервале температур 200-300К с использованием 5-миллиметрового соленоидного датчика и последовательности импульсов твердотельного эха с задержкой эха 12 мкс.

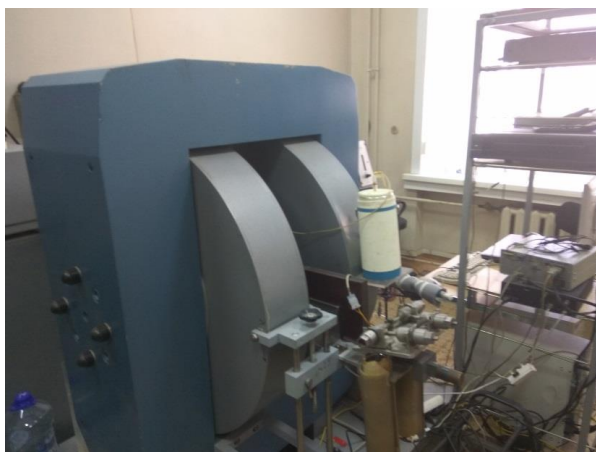


Рис. 44. Использованные в работе ЯМР-спектрометры: спектрометр широких линий (слева), Bruker Avance 500 (справа).

2.4. Образцы для исследований

Исследованные металл-органические каркасы были синтезированы сотрудниками Лаборатории химии кластерных и супрамолекулярных соединений ИХХ СО РАН. Координационный полимер [Pd(асас)] предоставлен Лабораторией химии редких платиновых металлов ИХХ СО РАН.

Для экспериментов методом ЯМР ^1H порошкообразные образцы помещались в 10-мм ампулы. Исследования были проведены в диапазоне температур 100-400К. Изменение температуры образцов осуществлялось потоком испаряющегося жидкого азота, а для измерения температуры использовались две медь-константановых термопары, одна из которых находилась за нагрева-

телем и управляла терморегулятором, вторая – в непосредственной близости от образца. Точность установки и длительного поддержания температуры образца была не менее 0,1 К.

Приготовление образцов для ЯМР MAS и ЯМР ^2H состояло в предварительном растирании в ступке с последующим пересыпанием в керамическую (MAS ^{13}C) 4 мм или стеклянную (^2H) 5 мм ампулу.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Подвижность гостевых молекул и ионов в MIL-101

3.1.1. Кластерное приближение в парамагнитных каркасах MIL-101 и MIL-53

Изучение диффузионной подвижности гостевых молекул представляет наибольший практический интерес в металл-органических каркасах, обладающих большим размером пор и сравнительно легко синтезируемых. Кроме того, необходимо заметить, что имеются каркасы, содержащие помимо гидрофобных также и гидрофильные лиганды. В силу этого, такие каркасы способны быть не просто контейнерами для гостевых молекул воды, протонных доноров и акцепторов, но и активно взаимодействовать с системой гостевых молекул. Примерами подобных структур являются MIL-53– [Cr(OH)(bdc)], и MIL-101– [Cr₃O(H₂O)₂F(bdc)₃]·nH₂O – аналог цеолита MTN(4) [104]. Присутствие в этих МОК парамагнитных ионов существенно усложняет интерпретацию спектров ЯМР, но в тоже время предопределяет возможность селективно исследовать подвижность протонов, принадлежащих гостевой и каркасной подсистем.

Рассмотрим сначала случай более простой протонной системы, а именно MIL-101, где все протоны можно условно представить в виде связанных дипольными взаимодействиями неэквивалентных 2-х спиновых систем молекул H₂O и линкеров bdc, с константами взаимодействия 25 и 5,8 кГц, соответственно.

В парамагнетике гамильтониан каждой изолированной спиновой пары может быть представлен в виде:

$$\hat{H}_D = a_{12} \left[\frac{1}{4} (I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+) - I_1^z I_2^z \right] - I_1^z \delta_1 - I_2^z \delta_2$$

$$\text{где } a_{ij} = \alpha (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Здесь a_{ij} – константа диполь-дипольного взаимодействия i -ого и j -го протонов; α – обратно пропорциональная кубу межпротонного расстояния константа; δ – зави-

сящие от ориентации кристалла в магнитном поле частотные сдвиги, вызванные дипольным взаимодействием протонов с парамагнитными ионами; θ – угол между вектором, соединяющим для ядра и напряженностью внешнего магнитного поля. Методы вычисления этих сдвигов подробно рассмотрены в работе [102]. Отметим, что в отличие от ранних подходов [102, 103], применявшихся для описания спектров ЯМР в парамагнитных кристаллогидратах, в данной работе предполагается, что значения δ могут быть различными. В этом случае часть, отвечающая взаимодействию протонов с парамагнитными ионами перестает коммутировать с частью дипольной гамильтониана, отвечающей за переворот двух протонных спинов. В результате, получаются два несимметричных пейковских дублета.

Схема формирования частотных сдвигов на протонной паре в парамагнетике показана на Рис. 45. Ось z выбрана вдоль протон–протонного вектора, ось x направлена так, чтобы азимутальные углы (φ) для векторов H1–Cr1 ($c1$) и H2–Cr2 ($c2$) оказались равными, причем углы склонения γ_1 и γ_2 , также как и расстояния между протонами и ближайшими атомами хрома, вообще говоря, не равны. Напряженность внешнего магнитного поля H в данной системе имеет произвольное направление, определяемое углами θ и φ_1 .

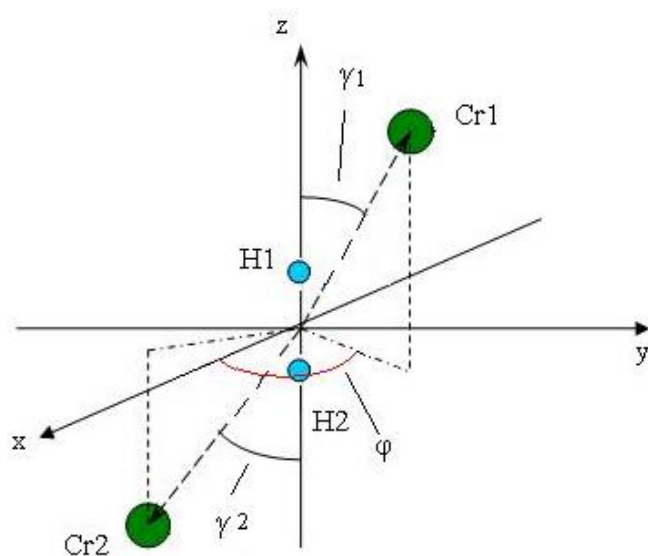


Рис. 45. Протонная пара, расположенная между двумя парамагнитными ионами Cr^{3+} в каркасе MIL-101.

Парамагнитные ионы создают на 1-м и 2-м протоне локальные сдвиги δ_1 и δ_2 , соответственно, зависящие от ориентации $\mathbf{c1}$ и $\mathbf{c2}$ относительно \mathbf{H} . Как видно из Рис. 45, вектор $\mathbf{c1}=(\sin\gamma_1\cdot\cos\varphi, \sin\gamma_1\cdot\sin\varphi, \cos\gamma_1)$, а вектор $\mathbf{c2}=(\sin\gamma_2\cdot\cos\varphi, -\sin\gamma_2\cdot\sin\varphi, -\cos\gamma_2)$. Тогда локальные поля равны: $\delta_1=\rho[3(\mathbf{H}\cdot\mathbf{c1})-1]$ и $\delta_2=\rho[3(\mathbf{H}\cdot\mathbf{c2})-1]$. Константа дипольного взаимодействия протона и i -го иона определяется как: $\rho \propto \frac{\langle\mu_i\rangle g_N \beta_N}{r_i^3}$, где $\langle\mu_i\rangle = \frac{\mu_i^2 H}{3k(T - \Theta)}$, μ_i -магнитный момент i -го иона, Θ -константа Вейсса.

Вблизи комнатных температур спектры ЯМР ^1H MIL-101 (Рис. 46) представляют интенсивную узкую линию с наложенным на неё широким ассиметричным компонентом. Очевидно, что узкий компонент спектра принадлежит молекулам воды, для которых протон-протонные дипольные взаимодействия, также как и дипольные взаимодействия с парамагнитными ионами, полностью подавляются за счет быстрой диффузионной подвижности (наряду с диффузией возможен и межмолекулярный протонный обмен). Также в процесс молекулярной диффузии вовлечены не только гостевые, но и координированные молекулы H_2O . Кроме того широкий компонент спектра принадлежит протонам линкеров bdc, фиксированным в каркасе. Каркас MIL-101 можно в первом приближении рассматривать как набор практически идентичных структурных фрагментов, включающих bdc-линкер, связывающий два Cr_3O -остова. Из всего парамагнитного окружения каждой пары протонов можно выделить только два ближайших иона хрома, поскольку расстояния до других ионов несколько больше, а константы взаимодействия с парамагнитными ионами зависят от r^{-3} . Из структурных данных [104] для этих ионов средние углы и расстояния Н-Сг составляют: $\varphi = 32,3^\circ$, $\gamma = 10^\circ$, $R_{\text{HCr}} = 4,05\text{\AA}$. Тогда представление о форме спектрального компонента каркаса можно получить на основе рассмотрения только одной протонной пары, расположенной между двумя парамагнитными ионами. Для описания реального спектра двухспиновой системы в парамагнетике было использовано лоренцево уширение

спектральных компонент. Соответственно, широкий компонент производной линии поглощения ЯМР порошка MIL-101 может быть описан функцией:

$$G(f) = \frac{2\beta}{\pi^2} \int_0^\pi \int_{-1}^1 \sum_{i=1}^4 \frac{J_i(\omega_i - f)}{(\beta^2 + (\omega_i - f)^2)^2} du d\varphi,$$

где рассмотренные выше резонансные частоты и интенсивности зависят от $u = \cos\theta$ и φ . Использование этого выражения позволило довольно хорошо описать крылья экспериментальных спектров (Рис.46). При моделировании полного спектра его центральный компонент представлялся в виде функцией Лоренца.

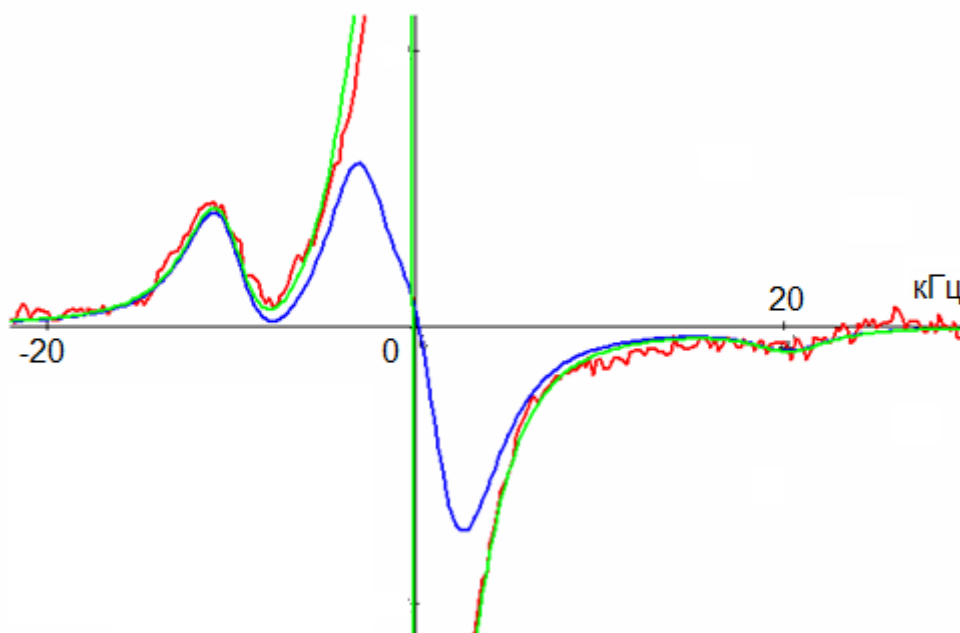


Рис. 46. Сравнение экспериментального спектра MIL-101 при 290К заполненного гостевыми молекулами воды (зеленый), пустого (синий) с расчетным спектром порошка MIL-101 (красный).

Расстояние между протонами bdc-линкера, полученное из оптимизации модельных спектров MIL-101 при разных температурах, составило $2,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$, что в принципе близко к известному из структурных данных значению для свободного bdc-иона ($2,54 \text{ \AA}$). Поскольку $\rho \sim \chi$ (магнитная восприимчивость), то температурная зависимость ρ также подчиняется закону Кюри-Вейсса: $\rho \propto \frac{\tilde{N}}{T - \Theta}$. Из анализа температурной зависимости (Рис. 47) спектров было

найденно, что $\Theta = -108 \pm 3 \text{ K}$, тогда как из измерений температурной зависимости χ известно, что $\Theta = -109 \pm 8 \text{ K}$. Значит, предложенная модель вполне корректна.

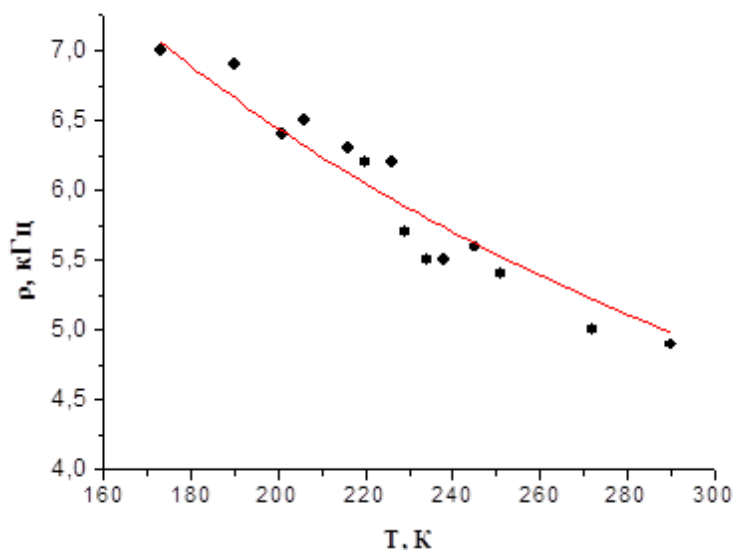


Рис. 47. Температурная зависимость полуширины линии выделенной компоненты, отвечающей гостевым молекулам.

Отняв от экспериментального спектра модельную кривую для чистого каркаса, можно получить компонент, принадлежащий гостевым молекулам воды. Измерение температурной зависимости полуширины линии центральной линии (Рис.48) позволило из наклона прямой оценить энергию активации диффузии молекул воды в MIL-101: $E_A = 19,2 \pm 0,2 \text{ кДж/моль}$.

В случае MIL-53lt протонная пара находится между двумя параллельными цепочками парамагнитных ионов хрома, из которых учтены лишь Cr1 и Cr2. В данном случае: $r_1 = 4,03$, $r_2 = 4,17 \text{ \AA}$, $\varphi = 58,58^\circ$, $\gamma_1 = 32,03^\circ$, $\gamma_2 = 12,47^\circ$ (из структурных данных [105], (Рис. 49).

В MIL-53lt существуют две подсистемы протонов, сильно взаимодействующих с парамагнитными ионами: протоны OH-лигандов и bdc-линкеров. Поскольку в расчет принимались лишь протоны второй подсистемы и, кроме того, пренебрегли влиянием локальных полей соседних ионов Cr, то совпадение модельного спектра и экспериментального для MIL-53lt вышло хуже (Рис. 50).

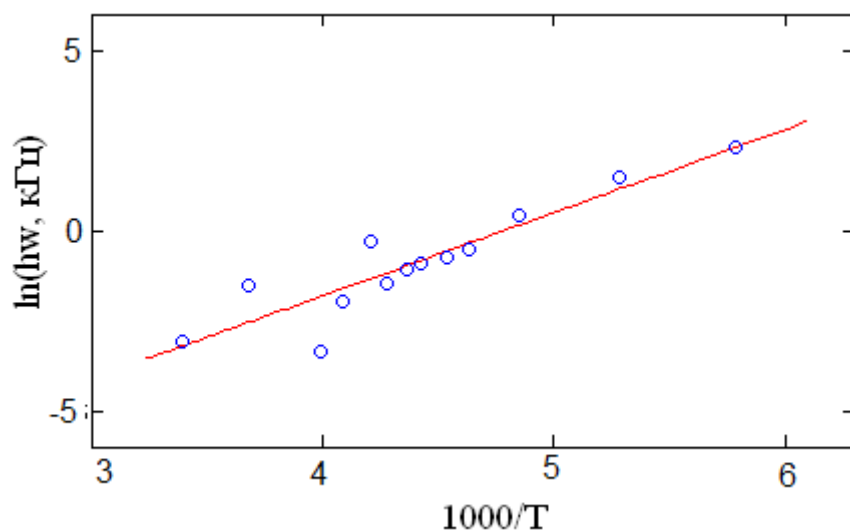


Рис. 48. Температурная зависимость полуширины линии ЯМР ^1H гостевых молекул воды в MIL-101, экспериментальные данные (синие круги), и линия тренда (красная).

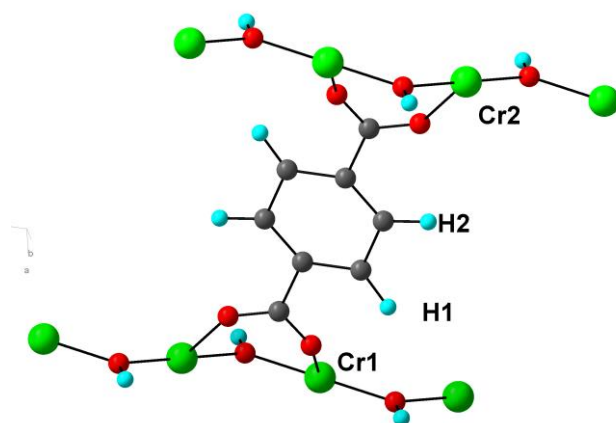


Рис. 49. Фрагмент каркаса MIL-53lt.

Аналогичные измерения температурной зависимости полуширины выделенного компонента гостевых молекул воды в MIL-53lt, также позволили оценить активационный барьер прыжковой диффузии, $E_A = 25,0 \pm 0,3$ кДж/моль.

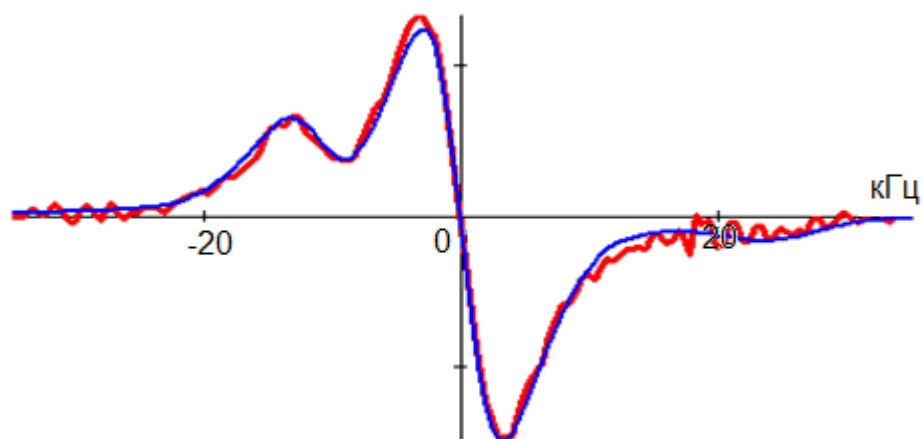


Рис. 50. Сравнение расчетного (синий) и экспериментального (красный) спектров ЯМР ^1H MIL-53lt.

Таким образом, примененный подход к описанию спектров ЯМР ^1H широких линий для диффузионно- подвижных гостевых молекул воды в присутствии парамагнитных ионов в составе каркаса вполне достоверным.

3.1.2. Диффузионная подвижность молекул воды и протонная проводимость в MIL-101

В виду большого размера пор, MIL-101 представляет интерес не только как сорбент, но и как протонный проводник водного типа. С целью изучить диффузионную подвижность протонов в системе гостевых молекул воды был взят MIL-101, насыщенный гостевыми молекулами воды TfOH-трифторсульфоновой кислотой ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). Соединение имело формулу MIL-101·6,7TfOH·15H₂O.

ЯМР ^1H

Спектры ЯМР ^1H широких линий были выполнены в интервале температур 180-290К. Применяв вышеописанный подход, была выделена линия, отвечающая подвижным гостевым молекулам. В области температур, близких к комнатным, спектр состоит из двух компонентов: узкой центральной линии, принадлежащей подвижным гостевым молекулам воды и протонам, и широкой

линии, отвечающей неподвижным протонам каркаса от bdc-линкеров (Рис. 51). За счет достаточно быстрой диффузии протонов кислоты и межмолекулярного протонного обмена диполь-дипольные взаимодействия эффективно подавляются, что делает возможным образование узкой линии в центральной части спектра. Широкая асимметричная линия по краям спектра, как уже было рассмотрено выше, принадлежит неподвижным протонным парам ионов терефталата. Из отношения интегральных интенсивностей узкой и широкой линий было вычислено число подвижных протонов равное 48 ± 5 на стехиометрическую формулу. Температурная зависимость полуширины ширины выделенной узой линии ЯМР (Рис. 52) была экстраполирована уравнением $\delta\omega = \delta\omega_0 + A \times \exp(E_A/kT)$, где $\delta\omega_0$ - высокотемпературный предел $\delta\omega$, а E_A - энергия активации диффузионной подвижности протонов.

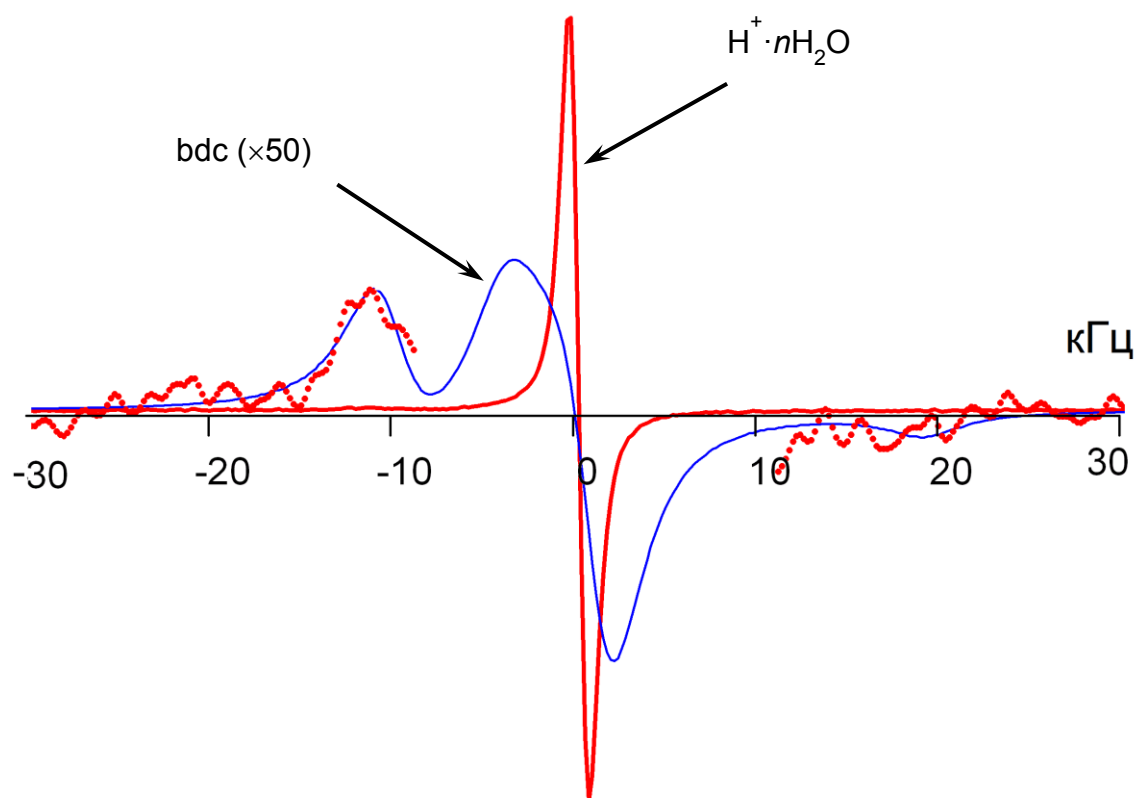


Рис. 51. ЯМР ^1H широких линий для MIL-101, насыщенного TfOH кислотой 290К (красный сплошной). Линия протонов каркаса, увеличенная в 50 раз (красный пунктир) и теоретическая линия, которая её описывает (синий).

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. Поскольку аналогичные зависимости ширины линии ЯМР от температуры были получены выше для MIL-101 без кислоты, то это означает, что имеется значительный вклад диффузии воды в сложный процесс переноса протонов.

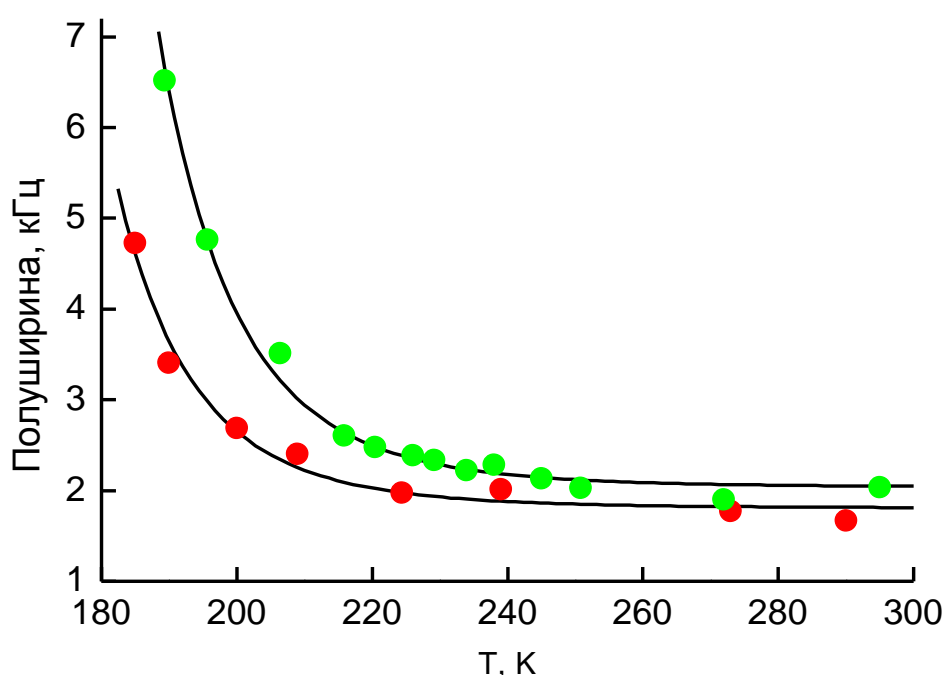


Рис. 52. Температурная зависимость полуширины линий ЯМР ^1H для каркаса только с гостевыми молекулами воды (зеленые точки), и с кислотой (красные точки).

Таким образом, можно выдвинуть модель механизма протонного переноса внутри пор MIL-101, в которой сочетаются оба режима передачи протонов, эстафетный и с перевозкой молекулой воды. Протоны кислоты, попадая в пространственно изолированные кластеры воды, переносятся по эстафетному механизму. Дальняя же миграция протонов по полостям, т.е. между обособленными кластерами воды, возможна, если ближний протонный обмен сопровож-

дается непрерывной перестройкой кластеров воды в нанопорах из-за молекулярной диффузии воды (Рис. 53).

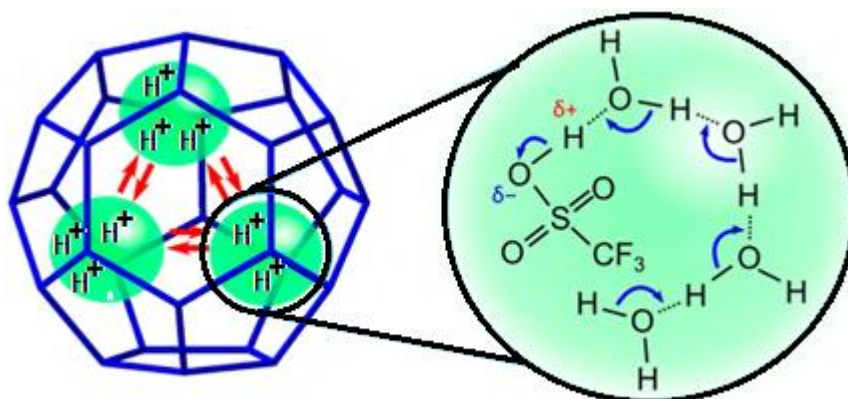


Рис. 53. Схематическое изображение протонного переноса в полостях MIL-101.

Резюмируя выше изложенное, можно сделать вывод, что протонная проводимость обеспечивается не только механизмом Гроттгуса, но диффузионной подвижностью молекул воды, которыми обмениваются кластеры гостевых молекул в полостях каркаса. Вышеизложенные данные представлены в виде совместной публикации [106].

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

Пост-синтетическая модификация представляет собой удобный способ изменения топологии пор металл-органических координационных соединений. Наиболее легким способом для этого является использование металл-органических каркасов с терминальными лигандами. Нередко пост-синтетическая модификация носит обратимый характер, и в таком случае имеется обмен между гостевыми молекулами, замещающими лиганд, и каркасом. Поскольку пост-синтетическая модификация может существенно изменить сорбционные свойства, каталитическую активность и ионную проводимость, то исследование молекулярного обмена между координированными и гостевыми молекулами принципиально важное значение.

В качестве объекта исследования вышеупомянутых обменных процессов был взят синтезированный в Лаборатории химии кластерных и супрамолекулярных соединений ИХХ СО РАН металл-органический каркас $[Zn_2(S-lac)(bdc)(dmf)] \cdot DMF$, где *S-lac* – *S* изомер лактат-иона [72].

ЯМР MAS ^{13}C

Спектры MAS ЯМР ^{13}C , полученные при температурах окружающей среды (Рис. 54), не дают возможности распознать два типа молекул ДМФ: любое расщепление резонансных линий, связанное с химическим неравенством координированных и гостевых молекул ДМФ, не наблюдается ни в области карбонильных (163,3 м.д.) и ни в метильных (30,8, 36,7 м.д.) углеродов. Полуширина этих линий составляет около 100 Гц. Это означает, что ожидаемое расщепление составляет менее 0,5 м.д., что довольно мало, особенно для карбонильных групп, половина из которых имеет короткие контакты Zn-O. С другой стороны, этот факт может быть связан с существованием быстрого обмена между координированной и гостевой молекулами, усредняющего химические сдвиги всех молекулам ДМФ.

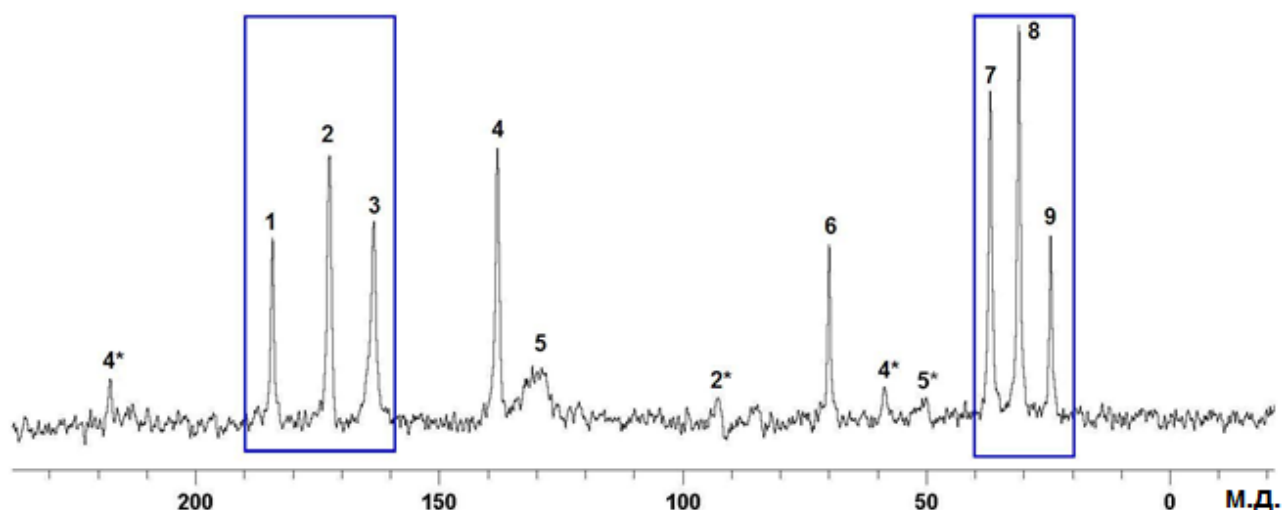


Рис. 54. MAS ЯМР ^{13}C спектр для 1 при комнатной температуре и скорости вращения 10 кГц. Соотнесение пиков согласно SDBS (Spectral Database for Organic Compound): 1, 2, 3 – карбонильные атомы углерода S-lac, bdc и ДМФ соответственно; 4, 5 – атомы бензольного кольца от bdc ; 6 – хиральный центр S-lac; 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.

ЯМР ^1H широких линий

Для выяснения динамики обменных процессов в каркасе было предпринято исследование температурного поведения диполь-дипольных взаимодействий протонов ДМФ-Н7 а также квадрупольных взаимодействий дейтронов ДМФ-D7, чувствительных к молекулярной подвижности, ЯМР ^1H спектры при комнатной температуре были сняты для образца с дейтерированной гостевой молекулой ДМФ-D7 и обычной ДМФ-Н7. (Рис. 55). Соотношение интегральной интенсивности для этих спектров равно 2,68(5), что близко к значению 2,75, ожидаемого в случае полного замещения ДМФ-Н7 (и гостевого и каркасного) на ДМФ-D7. В виду того, что количество протонов согласно стехиометрической формуле равно $8(\text{bdc и S-lac}) + 2 \times 7 (\text{ДМФ}) = 22$, то можно было бы ожидать, что при замене только гостевых молекул ДМФ отношение интенсивностей спектров образца с ДМФ-Н7 к образцу с ДМФ-D7 было бы равно 1,47. Однако наблюдаемое соотношение близко к случаю, когда при включении в каркас дейтерированных молекул происходит полная замена не только гостевых, но каркасных

молекул ДМФ-Н7. Это означает, что спектр образца с дейтерированным ДМФ можно рассматривать как спектральную составляющую, принадлежащую каркасному остову (линкерам bdc и S-lac).

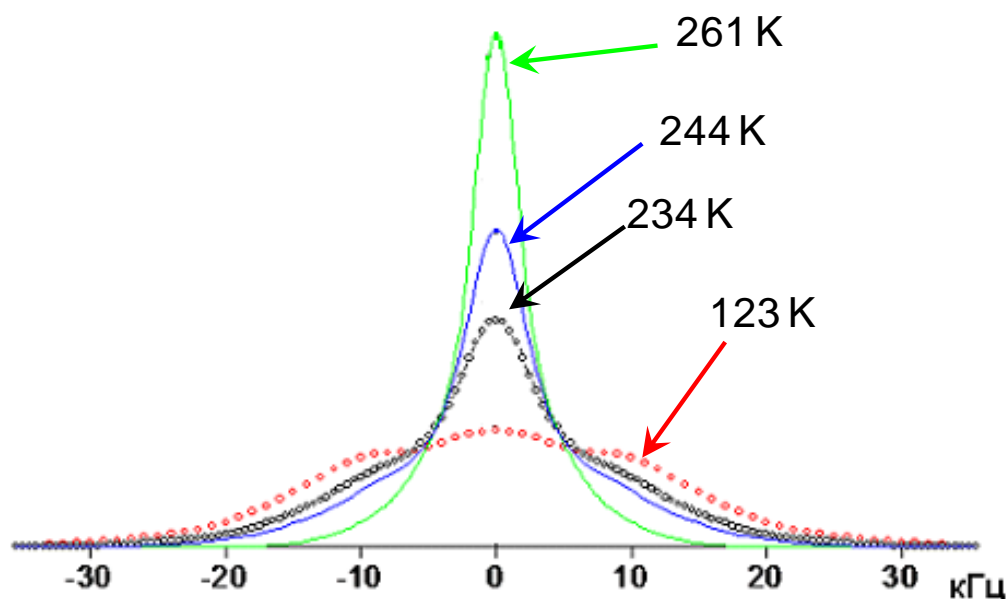


Рис. 55. Восстановленные абсорбционные спектры ЯМР ^1H при различных температурах.

В таком случае разница их спектров ЯМР ^1H даст линию, отвечающую молекулам ДМФ-Н7 (и гостевых и каркасных). Температурная эволюция полуширины линии спектров ЯМР ^1H ДМФ, полученной таким путем, показана на Рис. 56.

Как видно, повышение температуры от 120 до 230К приводит к постепенному сужению спектров, по-видимому, из-за 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 скоординированные молекулы ДМФ. Это возможно, если имеет место быстрый, по сравнению с процессом ЯМР-эксперимента, обмен растворителем в полостях каркаса и терминальным лигандом ДМФ. Из полученной температурной зависимости ширины линии ЯМР энергия активации молекулярного движения E_A была оценена равной 37 ± 3 КДж / моль.

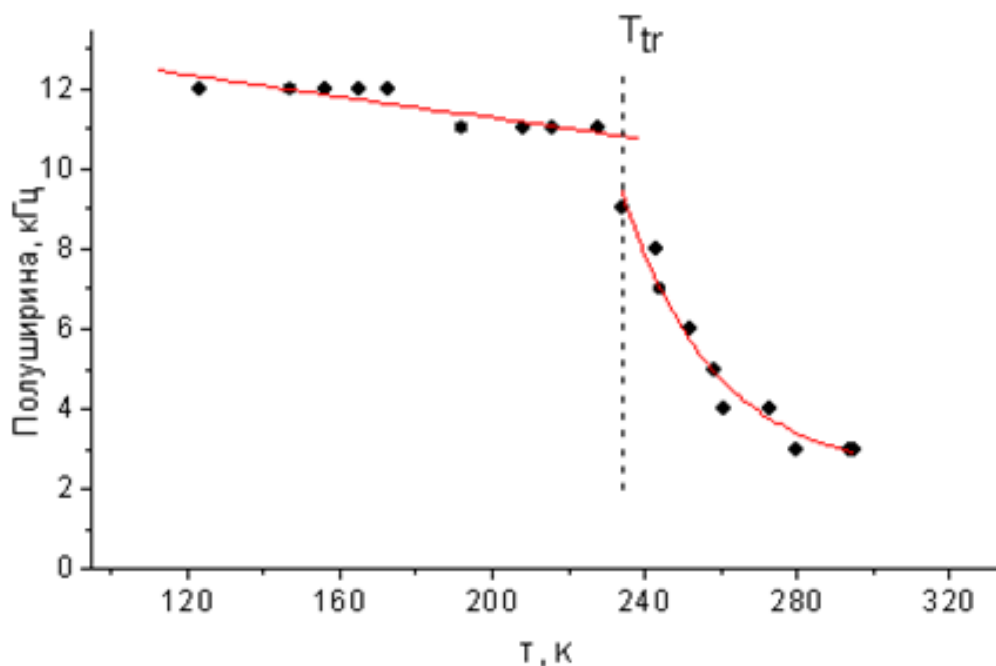


Рис. 56. Температурная зависимость полуширины выделенной линии ЯМР ^1H молекул ДМФ-Н7 в каркасе.

Эта величина должна рассматриваться как верхний предел энергии активации обмена лигандом, поскольку молекулярная подвижность включает миграции между различными структурными положениями в полостях каркаса, а также обмен между координированными и гостевыми молекулами. Частота обменного процесса лиганд-гость превышает 10^4 Гц при температуре выше 250К.

ЯМР ²H

Еще более убедительное доказательство в пользу быстрого обмена между координированными и гостевыми молекулами ДМФ видно из анализа спектров ЯМР ²H.

В области низких температур спектр ЯМР ²H рассматривается как сумма двух дублетных линий с интегральным отношением интенсивностей 6: 1, принадлежащих шести дейтеронам двух реориентирующихся вокруг оси 3-го порядка метильных групп и одному неподвижному дейтерону формильной группы. Эти линии сильно отличаются по величине квадрупольного расщепления (Рис. 57). Из расчетов константы квадрупольной связи при 220К были оценены как 46 и 138 кГц для метильных и формильных дейтронов соответственно. Полученное значение хорошо согласуется известными прежде константами для ДМФ молекулы.

В высокотемпературной области видно резкое изменение формы линии спектра. При анизотропном движении плоских (или динамически плоских) молекул ДМФ-D7 усредненные по времени квадрупольные тензоры двух метильных групп могут стать неэквивалентными, и тогда ожидаемый спектр будет состоять из трех дублетных линий с отношением интенсивностей 3:3:1. В случае обмена между гостем и скоординированными молекулами эти линии должны быть общими для обоих типов молекул. Принимая это в учет, можно описать высокотемпературные спектры как сумму трех компонентов, соответствующих разным квадрупольным тензорам, усредненных за счет быстрого движения молекулы. Модельный спектр, таким образом, должен содержать девять параметров: для каждой дублетной необходимо ввести константу квадрупольной связи – eQ , параметр асимметрии- η и лоренцево уширение спектральных линий – β , которое связано с флуктуациями квадрупольной взаимодействия вследствие прыжков молекулы. Однако, число параметров подгонки может быть уменьшено до 5, допуская, что лоренцево уширение будет одина-

ковым для всех компонентов, и что поскольку главная ось квадрупольного тензора формильного дейтерона практически параллельна главной оси тензора транс CD_3 -группы, то, следовательно при движении молекулы преобразуются они одинаково. Кроме того, отношение констант квадрупольного взаимодействия должно быть для них равным соотношению их в низкотемпературной области. Как видно из Рис 57, модель спектра с данными упрощениями позволяет получить удовлетворительное соответствие экспериментальным данным. Из моделирования спектров (Рис. 59) было получено: $eQ = 35,8$ кГц, $\eta = 0,79$ для формильных дейтронов; $eQ = 11,9$ кГц, $\eta = 0,79$ и $eQ = 6,4$ кГц, $\eta = 0,65$ для метильных дейтронов в транс- и цис-положении к формиловому дейтрону соответственно. Температурное поведение ширины спектра в высокотемпературной фазе (Рис. 58) аналогично наблюдаемому для спектров ЯМР 1H и дает ту же энергию активации молекулярного движения.

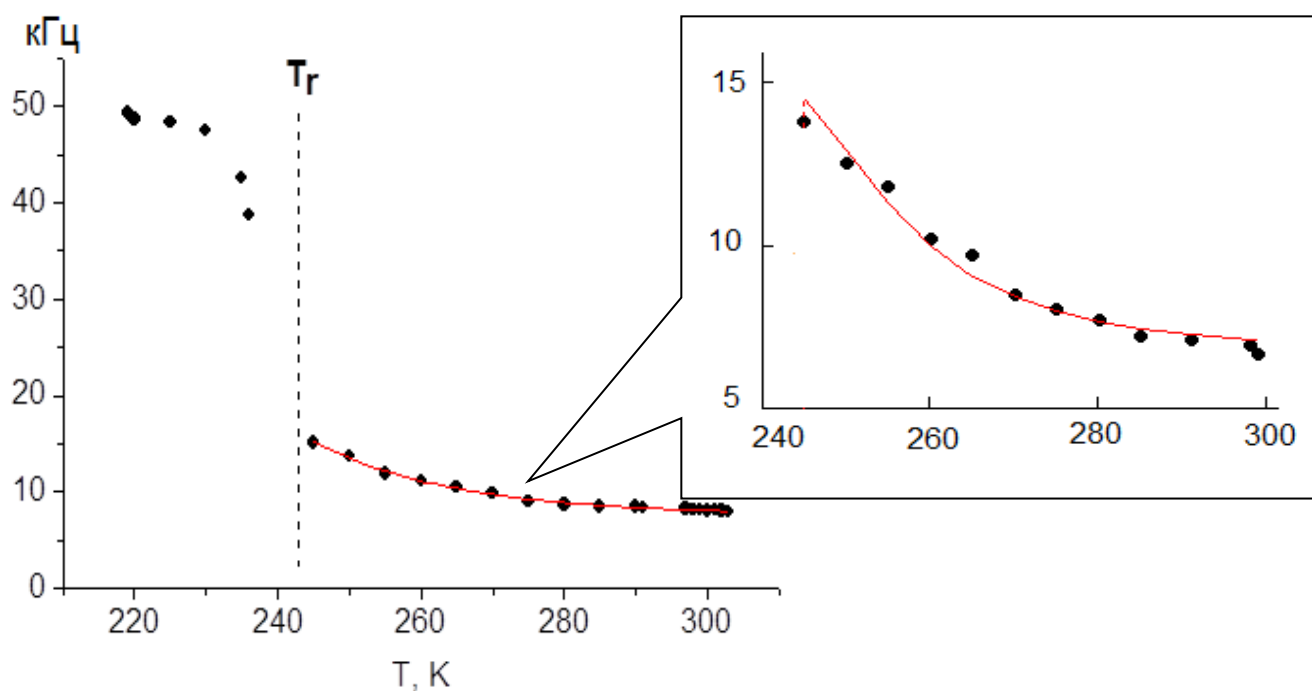


Рис. 57. Температурная зависимость полуширины линии ЯМР 2H каркаса с дейтерированными молекулами ДМФ.

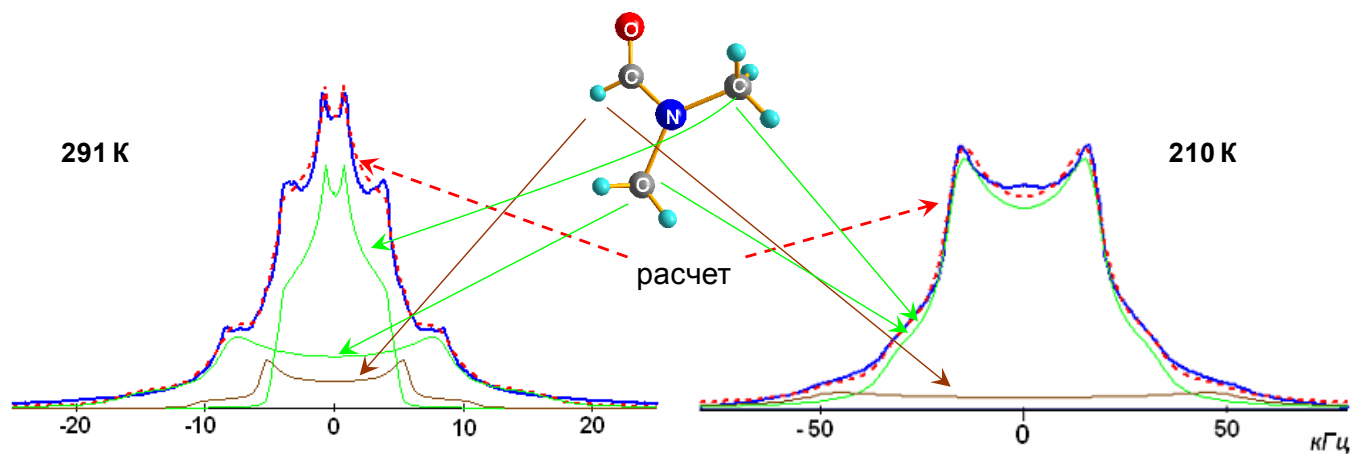


Рис. 58. ЯМР 2H каркаса $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot DMF$ с дейтерированными молекулами ДМФ.

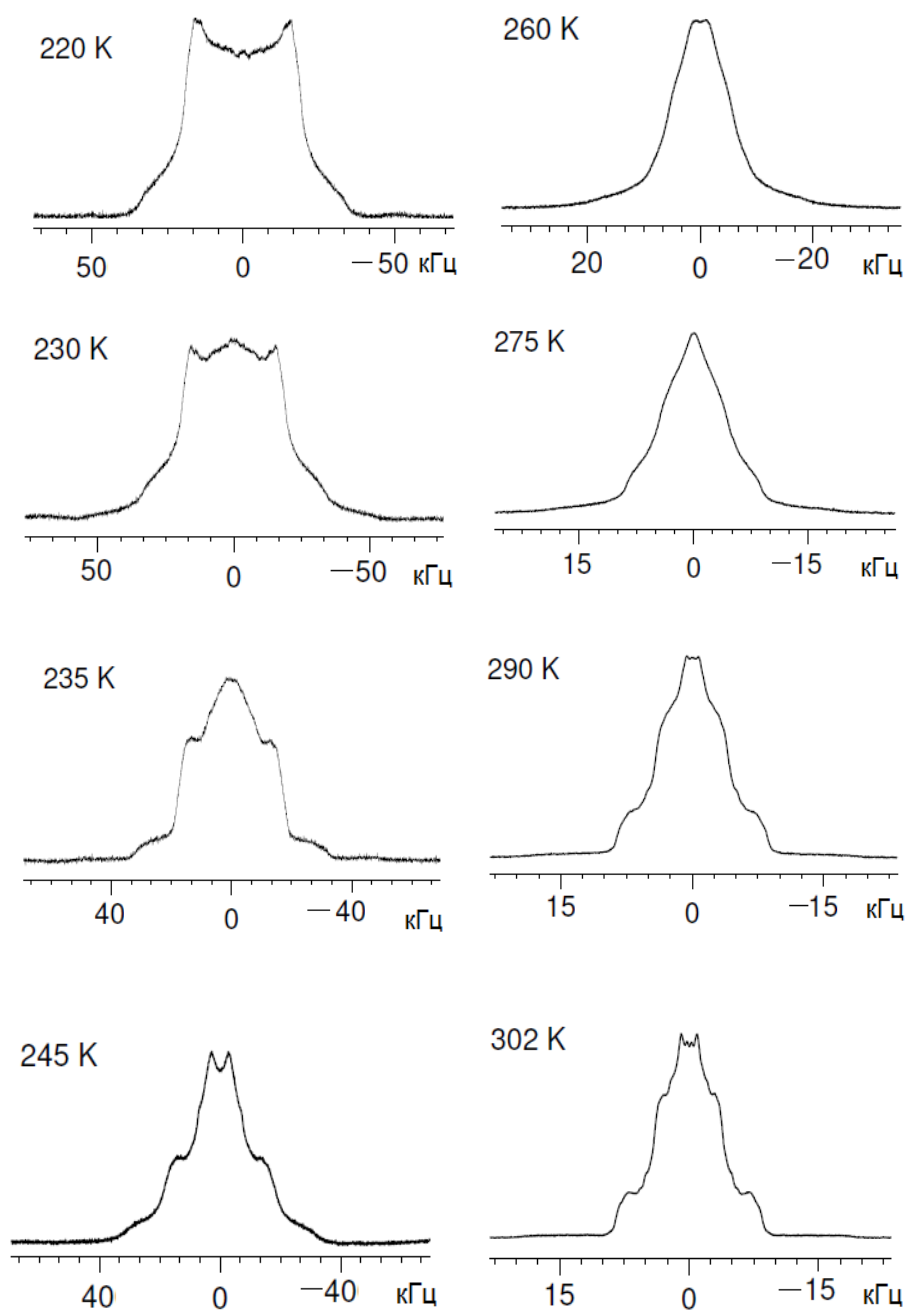


Рис. 59. Примеры спектров ЯМР ^2H для $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})]\cdot\text{DMF}$.

В заключении параграфа можно сделать вывод, что обмен между каркасной и гостевой системами протекает с сравнительно низким активационным барьером, т.е. довольно быстро, с частотой $\sim 10^4$ Гц. Результаты проведенного исследования опубликованы в зарубежном журнале [107].

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

Перспективы использования гомохиральных металл-органических каркасов связаны с разделением гостевых молекул-энантиомеров, что должно быть обусловлено ожидаемым различием их подвижности в полостях каркаса. Однако, в имеющихся литературных источниках [69-79] динамике энантиомеров в полостях гомохиральных металл-органических каркасов на настоящий момент уделено мало внимания. Данная работа имеет целью восполнить в некоторой степени этот пробел.

ЯМР MAS ^{13}C

Наличие хиральных центров в самом каркасе, позволяет предполагать различное взаимодействие каркаса с энантиомерными гостевыми молекулами. В таком случае, в ЯМР MAS-спектрах каркас выполнял бы роль хиральной среды, позволяющей наблюдать разницу между линиями, принадлежащими энантиомерам. Именно с этой целью была предпринята попытка зарегистрировать ожидаемую разницу между *R*- и *S*- изомерами 1-фенилэтанола в полостях каркаса $[\text{Zn}_2(\text{S-lac})(\text{bdc})(\text{dmf})]$, имеющего хиральный центр на α -углерода *S*-лактат-линкера. Спектры ЯМР MAS ^{13}C были получены 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 рацемической смеси *R/S* $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ в соотношении 50/50 (Рис. 60). Линии спектра были сопоставлены с химическими группами молекул в растворах в соответствии с базой данных ЯМР спектральной базы данных для органических соединений (SDBS). Двойной сигнал от углерода карбоксильной группы *bdc*-линкера МОК можно видеть на спектрах для каркаса с *R* либо *S*- изомером 1-фенилэтанола на 172 м.д. Расщепление составляет 0,95 м.д. для *R*- $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ и 0,40 м.д. для *S*- $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

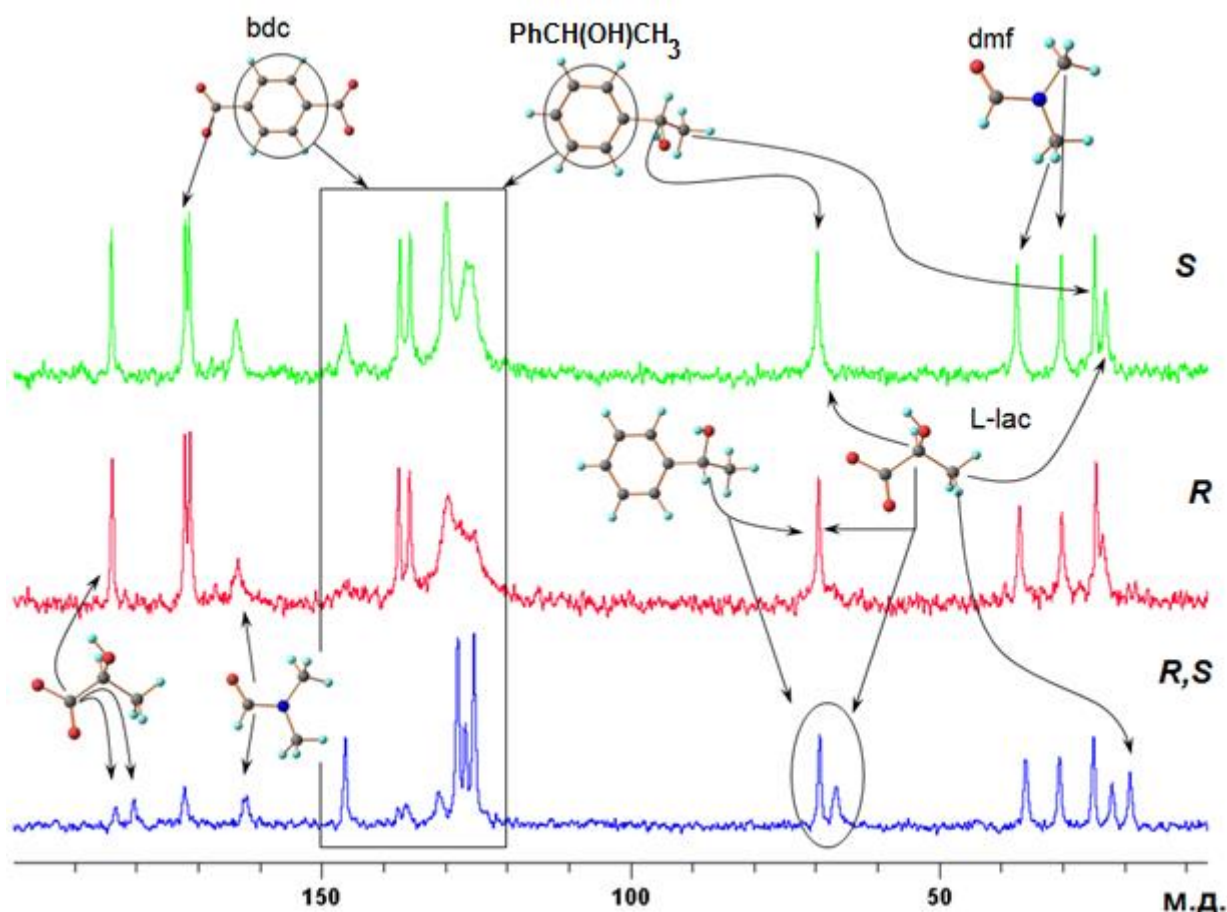


Рис. 60. Спектры ЯМР MAS ^{13}C $[\text{Zn}_2(\text{S-lac})(\text{bdc})(\text{dmf})]$ с энантиомерными гостевыми молекулами $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

Стрелками указано соотнесение линий спектра.

Наблюдаемое расщепление линии карбоксильного углерода каркаса для $[\text{Zn}_2(\text{S-lac})(\text{bdc})(\text{dmf})] \cdot R\text{-PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ согласуется с короткими расстояниями, известными из структурных данных [71], между гидроксигруппой фенилэтанола и кислородами bdc (3,26 и 3,35Å). Расщепление той же линии для $[\text{Zn}_2(\text{S-lac})(\text{bdc})(\text{dmf})] \cdot S\text{-PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ оказалось неожиданным, поскольку ближайшее расстояние между молекулой $S\text{-PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ и строительными блоками каркаса оказывается расстояние между гидроксигруппой гостевой молекулы и метильной группой ДМФ-лиганда (3,33Å). Заметная разница в спектральных линиях наблюдается в области 20-30 м.д. (Рис. 61). Как видно из правой части рисунка, наибольшему преобразованию подвергается разница между линиями CH_3 -групп линкера S-lac и линий CH_3 -группы гостевой молекулы: 1,8 м.д. для каркаса с $R\text{-PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ и 1,68 м.д для $S\text{-PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Различие химического сдвига сигнала от транс-метильной группы координированного

лиганда ДМФ между каркасом с *R* и *S*-PhCH(OH)CH₃ составляет всего 0,21 м.д. Таким образом, данные ЯМР ¹³С не указывают на очевидное преимущество избирательного взаимодействия одного гостя относительно другого, поскольку химические сдвиги незначительно отличаются для локализации *R*-PhCH(OH)CH₃ и *S*-PhCH(OH)CH₃ в порах [Zn₂(bdc)(*S*-lac)(dmf)].

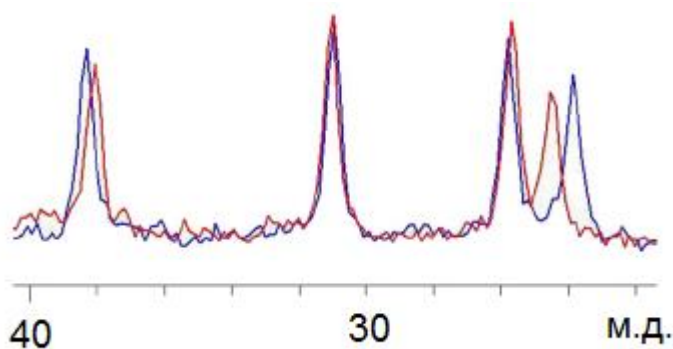


Рис. 61. Метильная область ЯМР MAS ¹³С. Каркас с *S*-PhCH(OH)CH₃ (синий), каркас с *R*-фенилэтанолом (красный).

ЯМР ¹Н широких линий

Динамика гостевых молекул была получена из наблюдения спектров ЯМР ¹Н широких линий для [Zn₂(bdc)(*S*-lac)(dmf)] · (*R,S*)PhCH(OH)CH₃. Форма спектра (Рис. 62, верхняя часть) не зависит от типа энантиомера и имеет как широкую (полуширина ~ 20 кГц), так и узкую (полуширина <1 кГц) компоненты. Широкая составляющая соответствует полному ЯМР-сигналу от всех протонов внутри каркаса, тогда как узкая компонента (с интенсивностью <4%) может относиться к молекулам на поверхности кристаллов каркаса. Для проверки этой гипотезы были записаны спектры ЯМР MAS ¹Н (Рис. 62, нижняя часть). Наблюдаемый эффект является проявлением процесса стереоспецифического связывания молекул фенилэтанола на поверхности кристалла сорбента.

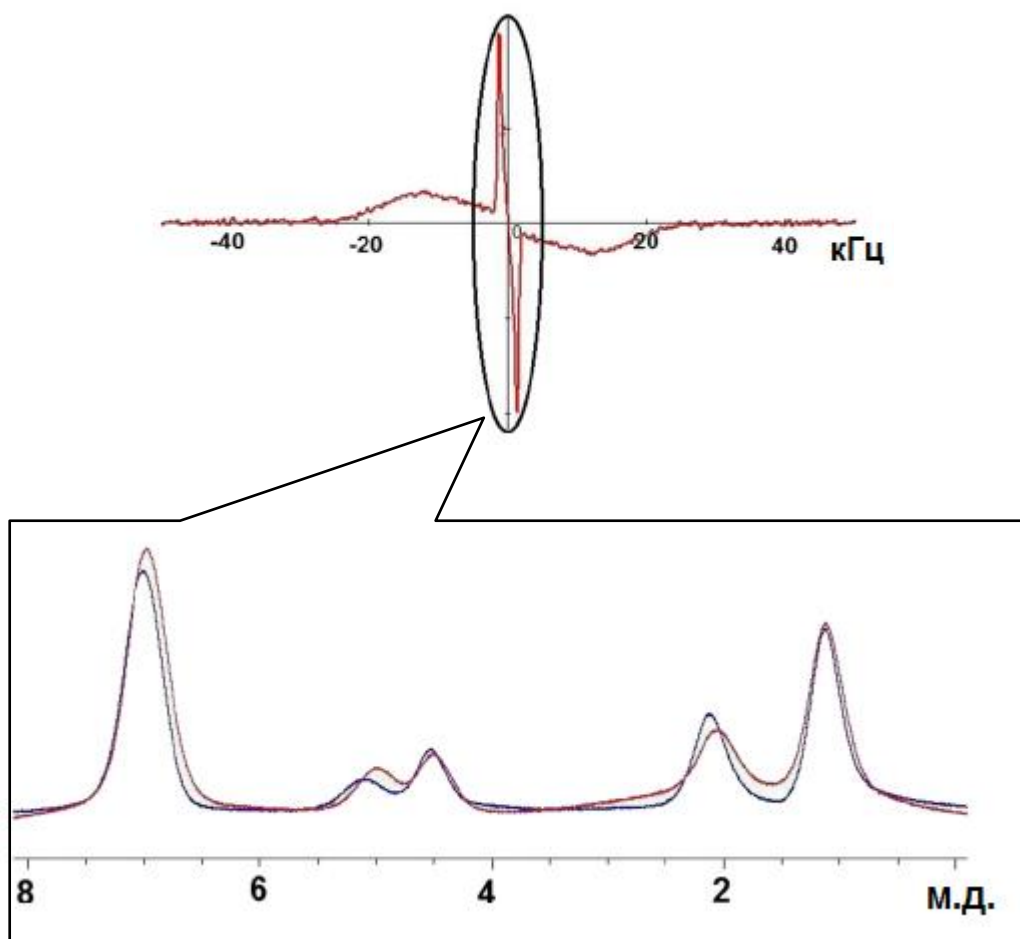


Рис. 62. ЯМР ^1H $[\text{Zn}_2(\text{S-lac})(\text{bdc})(\text{dmf})]\cdot\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Спектр широких линий с *R* или *S*- $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (вверху). ЯМР MAS ^1H -спектр (внизу), соответствующий узкой компоненте спектра широких линий. *R* (красный), *S* (синий).

Были сняты спектры ЯМР ^1H широких линий для изучения активационной подвижности энантиомеров $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ в порах $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})]$. Температурная зависимость полуширины линии гостевых молекул (Рис. 63) показывает, что молекула *S*- $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ проявляет более слабую подвижность по сравнению с *R*- $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Активационный барьер для *S*- $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ составил $56,4 \pm 0,2$ кДж/моль, что на $3,5$ кДж/моль выше, чем для *R*- $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ – $53,0 \pm 0,2$ кДж/моль.

Таким образом, по данным ЯМР широких линий видно, что для активационной подвижности гостевых энантиомерных молекул в порах гомохирального каркаса взаимодействие $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})]$ с молекулами *S*- $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ более предпочтительно, чем с молекулами *R*- $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

Более сильное взаимодействие *S*-изомера с каркасом связано со стерически более удобной средой для гостевых молекул.

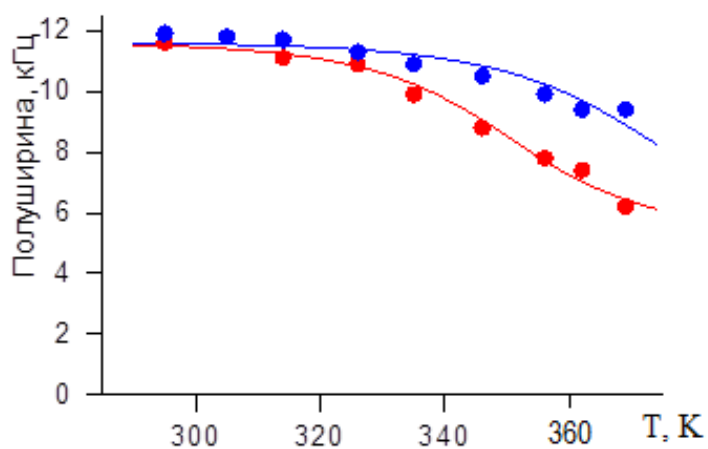


Рис. 63. Температурная зависимость полуширины линии ЯМР ¹H широких линий для энантиомеров (*R* и *S*) PhCH(OH)CH₃ в порках [Zn₂(bdc)(*S*-lac)(dmf)].

Подводя итог, можно сделать вывод, что при помощи метода ЯМР возможно не только различать энантиомеры в МОК, но и разницу в их подвижности в твердом теле, проявляющим себя как хиральная среда. Описанные выше результаты изложены в двух публикация [108,109].

3.4. Реориентация линкера DABCO

3.4.1. Реориентирующийся этиленовый фрагмент – аналитически решаемая 4-х спиновая система

Молекула триэтилендиамина $C_6H_{12}N_2$ (dabco, teda), широко используется в качестве пилларного линкера при конструировании металл-органических каркасов. Наиболее известными примерами являются МОК $[Zn_2(bdc)_2dabco]$ и $[Cu_2(bdc)_2dabco]$, в которых молекулы dabco, имеющие ось симметрии третьего порядка, располагаются на осях C_4 каркаса. Несоответствие молекулярной и кристаллической симметрий может приводить к формированию ротационно-кристаллического либо стеклообразного состояний, в которых существует множество разделенных небольшими барьерами положений, образуемых поворотами молекулы вокруг оси N–N. Такая локализация линкера предопределяет относительную легкость реориентации линкера относительно оси симметрии. Следует подчеркнуть, что реориентационная подвижность dabco в различных кристаллах надежно определена методами ЯМР 1H и ^{14}N . В частности, было установлено, что в кристаллах чистого dabco активационная энергия реориентации молекул составляет 34 кДж/моль [110]. Сравнительно низкие активационные барьеры были обнаружены также в диперхлорате $[C_6H_{12}N_2H_2](ClO_4)_2$ и перхлорате $[C_6H_{12}N_2H]ClO_4$, где молекулы объединены в линейные димеры или цепочки водородными связями N–H \cdots N [111]. Дополнительно к реориентационной подвижности молекула dabco может скручиваться вокруг оси N–N при торсионных колебаниях и менять свою симметрию с D_{3h} на D_3 . Согласно [110], активационный барьер этого процесса очень низок и составляет около 0,6 кДж/моль, при этом угол кручения вокруг оси N–N при переходе в искаженную конформацию не превышает 10° .

Для подтверждения предположения о реориентационной подвижности линкеров dabco в упомянутых выше МОК в широком температурном интервале были зарегистрированы спектры ЯМР 1H и в кластерном приближении проведено их

численное моделирование [111]. В молекуле dabco 12 протонов, между которыми есть диполь-дипольные взаимодействия, при этом для фиксированных молекул доминирующим взаимодействием является дипольное взаимодействие близко расположенных протонов одного этиленового фрагмента. При быстрой смене ориентаций константы парных дипольных взаимодействий зависят от угла θ между p - p вектором, соединяющим взаимодействующие ядра, и осью симметрии молекулы и могут быть представлены в виде:

$$a_{ij} = \frac{g^2 \beta^2}{2r_{ij}^3} (3\cos^2 \theta - 1)$$

Соответственно, эффективные дипольные взаимодействия в верхнем и нижнем протонных кольцах (Рис. 64) уменьшаются в два раза ($3\cos^2 \theta - 1 = -1$), в то время как взаимодействия типа H1–H4, H2–H3 остаются неизменными.

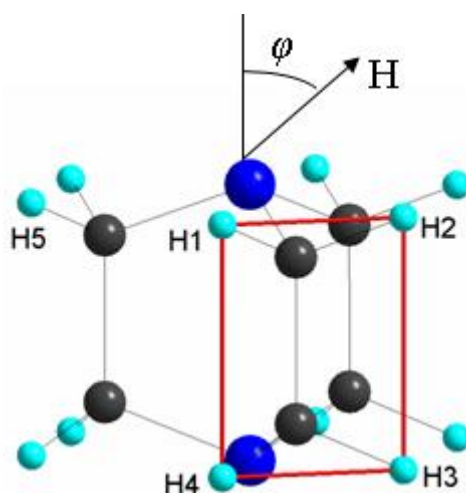


Рис. 64. Молекула dabco во внешнем магнитном поле H .

4-х спиновая система диполь-дипольно связанных протонов выделена красной рамкой.

Характерные константы для фиксированных и реориентирующихся молекул представлены в Табл. 4.

Параметры молекулы dabco и диполь-дипольные константы.

| Расстояние между i -м и j -м протонами, Å | Фиксированная молекула | Вращающаяся молекула | a^*_{12} - взаимодействие протона одного этилененового фрагмента с ближайшим протоном соседнего фрагмента; значения r взяты из квантово-химических расчетов для свободной молекулы. |
|---|------------------------|----------------------|--|
| $r_{12}=1,776$ | $a_{12}=16,08$ | $a_{12}=-8,04$ | |
| $r_{13}=2,372$ | $a_{13}=6,75$ | $a_{13}=6,75$ | |
| $r_{14}=2,963$ | $a_{14}=3,46$ | $a_{14}=1,6$ | |
| $r^*_{12}=2,396$ | $a^*_{12}=6,55$ | $a^*_{12}=-3,27$ | |

Тогда гамильтониан рассматриваемой 4-х спиновой системы примет вид:

$$\hat{H}_D \propto (3 \cdot \cos^2 \varphi - 1) \sum_{i,j} ((-1)^{i+j} - 1) a_{ij} [I_i^z I_j^z - \frac{1}{4} (I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+)]$$

На основе базисных функций были построены собственные функции гамильтониана и найдены собственные значения.

Таким образом, спектр будет состоять из шести линий, описываемых δ -функцией и имеющих следующие частоты и интенсивности:

| | |
|---|-----|
| $\pm 3/2(a_1 + a_2) \cdot (3\cos^2\psi - 1)$ | 3/8 |
| $\pm 3/2(a_1 - a_2) \cdot (3\cos^2\psi - 1)$ | 1/4 |
| $\pm 3/2\sqrt{(a_1^2 - 2/3 a_1 a_2 + a_2^2)} \cdot (3\cos^2\psi - 1)$ | 3/8 |

Это значит, что спектр будет состоять из трех пейковских дублетов.

Для описания реальной системы заменим δ -функции полос поглощения на гауссианы и построим функцию для любой ориентации поля относительно оси вращения, получая итоговую форму кривой спектра:

$$F(f) \sim \sum_i I_i \int_0^1 \exp \left[-\frac{(f - a_i \times (3u^2 - 1)^2)}{2 \times \beta^2} \right] du$$

где $u = \cos \varphi$, I_i - интенсивность линии поглощения.

Полученное решение было сравнено с экспериментальными спектрами порошка dabco, снятыми и промоделированными в области температур 220-290К, где по данным предыдущих исследований наблюдается быстрая ориентационная подвижность молекул. Как видно из Рис. 65, форма экспериментальных спектров может быть хорошо описана в рамках рассмотренного 4-х спинового кластерного приближения. Полученные из моделирования спектров расстояния $r(\text{H1-H2}) = 1,78\text{\AA}$ и $r(\text{H1-H3}) = 2,34\text{\AA}$ близки к значениям, приведенным в Табл. 4

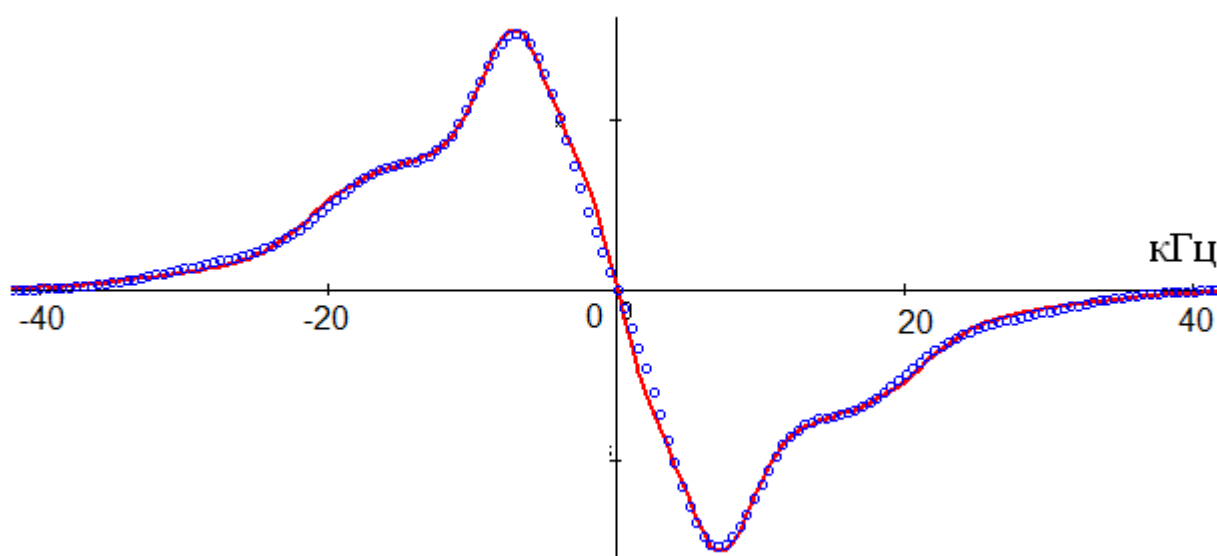


Рис. 65. Сравнение экспериментального (красная линия) и теоретического (синие круги) спектров порошка dabco.

3.4.2. Подвижность DABCO в $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]$

Молекулярный ротор dabco в составе каркаса $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]$ ранее неоднократно рассматривался другими авторами [112-114], однако в упомянутых работах подход к описанию спектра молекулярного ротора dabco несколько отличается от вышеизложенного для порошка чистого dabco. С использованием описанного подхода было проведено исследование молекулярной подвижности линкеров в металл-органическом каркасе $[Zn_2(bdc)_2dabco]$ (Рис. 66).

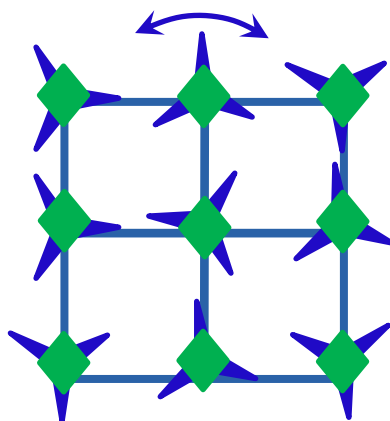


Рис. 66. Схематичное изображение ориентационного разупорядочения в каркасе $[Zn_2(bdc)_2dabco]$.

Форма компонента спектра, принадлежащего линкеру bdc, определяется, главным образом, дипольным взаимодействием соседних фенильных протонов, которое не зависит от возможного флиппинга фенильного кольца. При моделировании спектра она описывалась в 2-х спиновом приближении. Было обнаружено, что при охлаждении от комнатных температур вплоть до 80К форма спектров ЯМР остается практически неизменной (Рис. 67) и соответствует реориентирующимся линкерам dabco. Параметры уширения β для спектральных компонент dabco и bdc близки и составляли около 3 кГц, на основании чего было сделано заключение о том, что флип bdc в изученном температурном интервале не наблюдается.

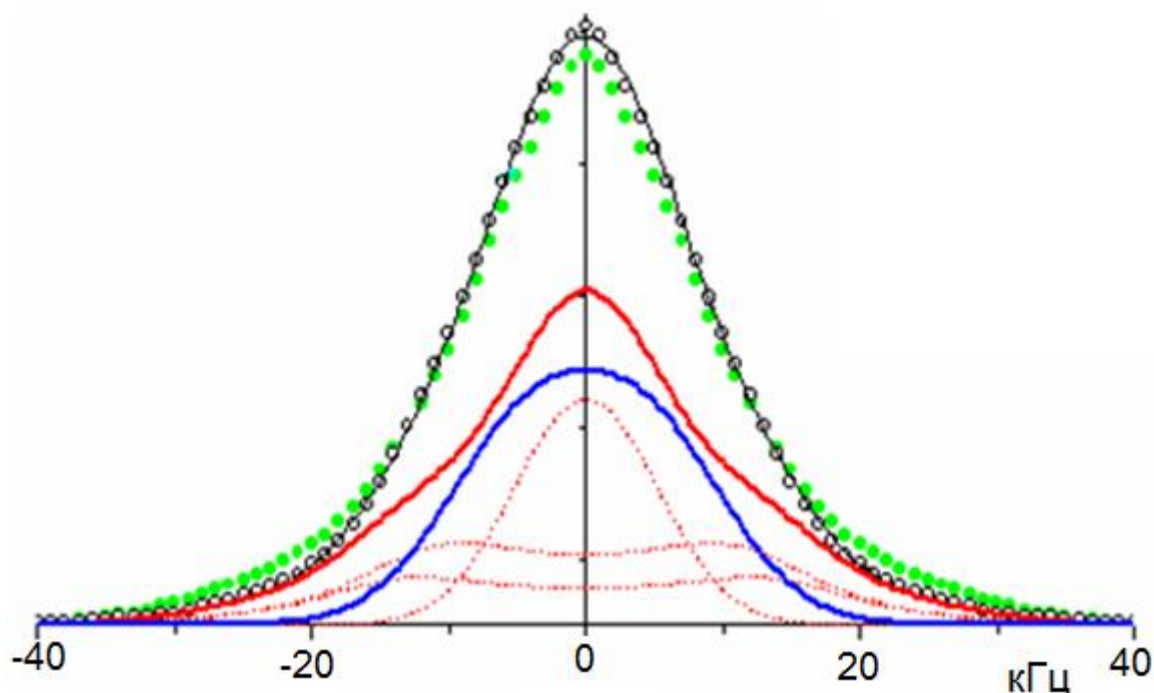


Рис. 67. Восстановленные абсорбционные спектры ЯМР ^1H широких линий каркаса при различных температурах и теоретические линии компонентов: МОК при 290К ($\circ\circ$), МОК при 82К ($\bullet\bullet$), теоретическая линия спектра (черная кривая), теоретическая линия, принадлежащая bdc-линкеру (синяя кривая), теоретическая линия, принадлежащая линкеру davso (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 davso в рассматриваемом каркасе не превышает 12 кДж/моль, и частота реориентационных скачков линкера даже при 80К превышает $5 \cdot 10^4$ Гц.

Таким образом, использованный подход вполне хорошо описывает спектры молекулярного ротора davso в составе металл-органического каркаса в широком диапазоне температур. Полученные результаты были опубликованы в рецензируемом журнале [115].

3.5. Особенности связывания атомов палладия (II) с мостиковыми анионами кислорода μ -O,O-, и γ -Сацетил-ацетонат-анионами в координационном полимере $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{NO}_3)]_n$

В качестве одного из приложений метода ЯМР MAS ^{13}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.

ЯМР MAS ^{13}C для линий $[\text{Pd}(\text{асас})_2]$, где асас – ацетилацетонат-анион, значительно отличается от спектра $[\text{Pd}_2(\text{асас})_3(\text{NO}_3)]$ (Рис. 68). Однако неэквивалентность двух $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$ фрагментов в структуре комплекса $[\text{Pd}_2(\text{асас})_3(\text{NO}_3)]$ проявляется как расщепление линий в CH_3 - и CO -регионах: 25,4, 27,1 и 186,4, 188,0 м.д., соответственно. В этом комплексе все три ацетилацетонатных лиганда не эквиваленты, что усложняет спектр. Существенные различия спектра проявляется в линии на 54 м.д. и двух линий в слабом поле в CO -области при 207,1 и 198 м.д. Было предположено, что эти линии принадлежат атомам углерода CH - и CO -мостикового асас-лиганда, то есть один из ацетилацетонатных лигандов в комплексе $[\text{Pd}_2(\text{асас})_3(\text{NO}_3)]$ имеет γ -C углерод, координированный к иону металла с положение резонансной линии на 54 м.д.

Зная это, можно проанализировать спектр ЯМР MAS ^{13}C для творожистого осадка $[\text{Pd}(\text{асас})\text{NO}_3]_n$. Как видно из Рис. 69 его спектр имеет более простую форму по сравнению с спектром $[\text{Pd}_2(\text{асас})_3\text{NO}_3]$ и состоит из четырех резонансных линий при 27,3 (CH_3 -), 59,7 (γ -CH), 200,6 (CO -) и 206,4 (CO -) м.д. Из выше изложенного, следует, что все ацетилацетонатные лиганды играют роль только мостиковых лигандов, имеющих и γ -C- и μ -O,O-мостиковые атомы ацетилацетонатных линкеров. Это позволяет предположить линейное строение координационного полимера $[\text{Pd}(\text{асас})\text{NO}_3]_n$ (Рис. 68).

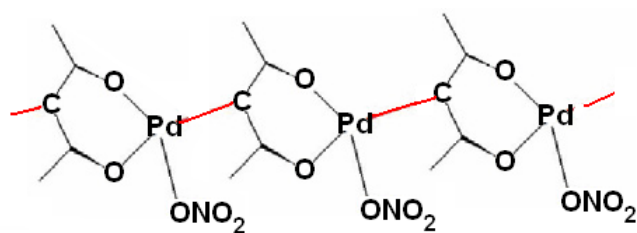


Рис. 68. Строение линейного металло-органического полимера $[\text{Pd}(\text{acac})]_n$

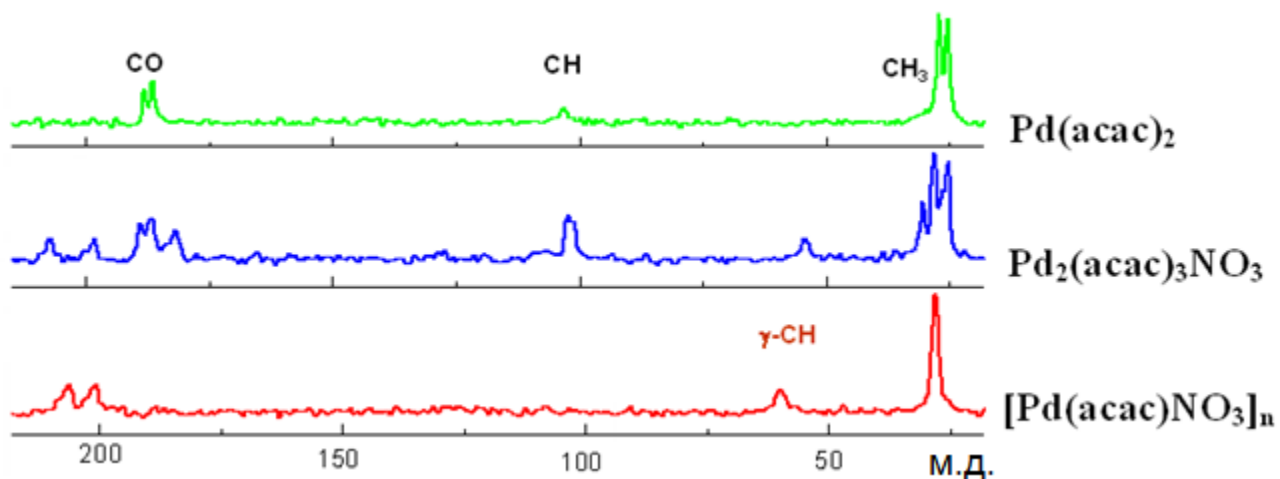


Рис. 69. Спектры ЯМР MAS ^{13}C мономера, растворимой соли и координационного полимера.

Таким образом, с использованием твердотельной спектроскопии ЯМР MAS ^{13}C впервые было показано, что в полимере $[\text{Pd}(\mu\text{-}O,O\text{-},\gamma\text{-}C\text{-acac})(\text{NO}_3)]$ атомы металла (Pd^{II}) связаны мостиковыми ацетилацетонат-анионами. Полученные данные приведены в публикации [116].

Заключение

В настоящей работе на примере гостевых молекул воды и сильной кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ полостях каркаса MIL-101 предложен подход к анализу спектров подобных систем. Это позволило выявить сложный механизм протонной проводимости, обусловленный перемещением протонов внутри кластеров гостевых молекул воды по механизму Гроттгуса, тогда как перемещение протонов между кластерами осуществляется диффузионной подвижностью молекул воды, перепрыгивающих из кластера в кластер. Данные о подобном сложном механизме ионной проводимости необходимы для поиска и разработки новых типов протонных проводников.

В работе также был рассмотрен обмен молекулами ДМФ в соединении $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(S\text{-lac})(\text{dmf})]\cdot\text{DMF}$. Полученные данные о быстром обмене терминальных лигандов и гостевых молекул будут полезны для проведения пост-синтетической модификации металл-органических каркасов.

Результатом исследования подвижность энантиомеров гостевой молекулы фенилэтанола-1 в том же каркасе было выявление различия их активационных барьеров молекулярной диффузии. Данные о поведении энантиомеров в гомохиральных каркасах очень важны для энантиоселективного катализа, сорбции и разделения хиральных изомеров. Полученные результаты дают возможность дальнейшего продолжения исследований с новыми вариантами как гостевых молекул, так и гомохиральных каркасов.

Реориентационная подвижность линкеров *dabco* в каркасе $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$ была исследована с применением нового подхода, основанного на рассмотрении протонной прямоугольной четырех-спиновой системы этиленового фрагмента, вращающегося вокруг оси N-N. Данный подход в ЯМР ^1H широких линий может быть применен в аналогичных случаях реориентационной подвижности молекул.

Наконец, установление химического связывания в полимерном строении $[\text{Pd}(\text{acac})\text{NO}_3]_n$ с использованием только ЯМР MAS ^{13}C представляет собой хо-

роший пример применения твердотельной ЯМР- спектроскопии к изучению вещества.

Стоит сказать о дальнейших перспективах исследований. Работу планируется продолжить по трем независимым направлениям, связанным с процессами молекулярной подвижности в металл-органических каркасах.

Прежде всего, это дальнейший поиск как хиральных молекул, динамика которых могла бы быть исследована методом ЯМР в полостях МОК, так и новых гомохиральных каркасов. В частности, интерес представляет поведение рацемических смесей различных пропорций и обменные процессы, протекающие между “левыми” и “правыми” гостевыми молекулами, и видимые ЯМР-методом.

Другое направление связано с молекулярными роторами: гостевыми, линкерными, линкерами-ротоксанами. К примеру, интересно наблюдать динамику реориентации роторов, функционализированных H^+ -донорными и акцепторными группами, что обеспечивало бы протонную проводимость каркаса. Изменяя гостевой состав и контролируя, таким образом, рН внутривещной среды, можно будет контролировать динамику роторов. То же может быть осуществимо и для контроля переключаемости ротоксановых колец, занимающих ту или иную позицию на линкере. Наконец, представляет значительный интерес тема, затронутая в работах о хиральных роторах [112-114].

Мало затронутая в литературе тема обменных процессов в полостях МОК, может дать поле для исследований. Металл-органические каркасы с первых дней появления рассматривались как нанореакторы и катализаторы, поэтому необходимы данные о влиянии окружения (поры каркаса) на протекание реакций между гостевыми молекулами. ЯМР-методом можно было бы наблюдать обменные процессы в полостях каркаса и сравнить их с теми же процессами, протекающими в растворе.

Выводы

1. Предложена модель для анализа спектров ЯМР ^1H 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 H_2O .
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 ^1H 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}C показано, что в металл-органическом полимере $[\text{Pd}(\text{acac})]_n$ атомы металла (Pd^{II}) связываются с мостиковыми ионами кислорода $\mu\text{-O}$, O - и $\gamma\text{-C}$ -ацетилацетонат-анионами.

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю, д.ф.-м.н. Морозу Николаю Клавдиевичу за неоценимую помощь в проделанной диссертационной работе; заведующей лабораторией №526 д.ф.-м.н. Козловой Светлане Геннадьевне – за обсуждение работы и предоставленные данные квантово-химических расчетов объектов исследования; к.ф.-м.н. Пищуру Денису Петровичу – за калориметрическое исследование образцов; д.х.н. Дыбцеву Данилу Николаевичу, к.х.н. Коваленко Константину Александровичу и к.х.н. Храненко Светлане Петровне – за предоставление образцов и их характеристику.

Список 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, p. 571.
2. Metal-Organic Frameworks: Design and Application, Edited by Leonard R. MacGillivray // John Wiley & Sons, Inc., 2010, p. 363.
3. Functional Metal-Organic Framework: Gas Storage, Separation and Catalysis. Edited by Martin Shrode // Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, p. 264.
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. Morozan A., Jaouen F. Metal-Organic Frameworks for electrochemical applications // Energy & environmental science. – 2012. – V. 5. – N. 11. – P. 9269-9290.
6. Li S. L., Xu Q. Metal-Organic Frameworks as platforms for clean energy //Energy & Environmental Science. – 2013. – V. 6. – N. 6. – P. 1656-1683.
7. Horike S., Shimomura S., Kitagawa S. Soft porous crystals // Nature Chemistry. – 2009. – V. 1. – N. 9. – P. 695-704.
8. Springuel-Huet M.-A., Nossov A., Adem Z. Guenneau F., Volkringer C., Loiseau T., Férey G. and Gédéon A. ^{129}Xe NMR study of the framework flexibility of the porous hybrid MIL-53 (Al) // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – V. 132. – N. 33. – P. 11599-11607.
9. Габуда С.П., Лундин А.Г. Внутренняя подвижность в твердом теле. // Новосибирск: Наука, 1986, с. 174.
10. Габуда С.П., Ржавин А.Ф. Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках. // Новосибирск: Наука, 1978, с. 159.

11. Devi R. N., Edgar M., Gonzalez J., Slawin A. M. Z., Tunstall D. P., Grewal P., Cox P. A. and Wright P. A. Structural Studies and Computer Simulation of the Inclusion of Aromatic Hydrocarbons in a Zinc 2,6-Naphthalene Dicarboxylate Framework Compound. // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2004. – V. 108– P. 535-543.
12. Horike, S., Matsuda, R., Kitaura, R., Kitagawa, S., Iijima, T., Endo, K., Kubota, Y. and Takata, M. Motion of methanol adsorbed in porous coordination polymer with paramagnetic metal ions. // *Chemical Communications.*–2004.– P. 2152-2153.
13. Uemura T., Horike S., Kitagawa K., Mizuno M., Endo K., Bracco S., Comotti A., Sozzani P., Nagaoka M. and Kitagawa S. Conformation and Molecular Dynamics of Single Polystyrene Chain Confined in Coordination Nanospace // *Journal of the American Chemical Society.* – 2008. – V. 130. – P. 6781-6788.
14. Ratcliffe C. I., Soldatov D. V., Ripmeester J. A. Dynamics and disposition of benzene guest molecules in the micropore channels of a flexible Metal-Organic Framework studied by ^2H NMR and X-ray crystallography // *Microporous and mesoporous materials.* – 2004. – V 73. – N. 1. – P. 71-79.
15. Amirjalayer S., Tafipolsky M., Schmid R. Molecular Dynamics Simulation of Benzene Diffusion in MOF-5: Importance of Lattice Dynamics // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2007. – V. 46. – N. 3. – P. 463-466.
16. 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, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$ // *Microporous and mesoporous materials.* – 2005. – V.84. – N.1.– P.97-104.
17. Hertel S., Wehring M., Amirjalayer S., Gratz J., Lincke M., Krautscheid H., Schmid R. and Stallmach F. NMR studies of benzene mobility in Metal-Organic Framework MOF-5 // *The European Physical Journal Applied Physics.* – 2011. – V. 55. – N. 02. – P. 20702.

18. Rosenbach N. Jr., Jobic H., Ghoufi A., Salles F., Maurin G., Bourrelly S., Llewellyn P. L., Devic T., Serre C., Férey G. Quasi-Elastic Neutron Scattering and Molecular Dynamics Study of Methane Diffusion in Metal Organic Frameworks MIL-47 (V) and MIL-53 (Cr) // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – V. 47. – N. 35. – P. 6611-6615.
19. Kolokolov D. I., Jobic H., Stepanov A. G., Ollivier J., Rives S., Maurin G., Devic T., Serre C. and Férey G. Experimental and Simulation Evidence of a Corkscrew Motion for Benzene in the Metal-Organic Framework MIL-47 // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – N. 28. – P. 15093-15098.
20. Rives S., Jobic H., Kolokolov D. I., Gabrienko A. A., Stepanov A. G., Ke Y., Frick B., Devic T., Férey G., and Maurin G. Diffusion of xylene isomers in the MIL-47 (V) MOF material: a synergic combination of computational and experimental tools // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – N. 12. – P. 6293-6302.
21. Jobic H., Rosenbach N. Jr., Ghoufi A., Kolokolov D.I., Yot P. G., Devic T., Serre C., Férey G., Maurin G. Unusual Chain-Length Dependence of the Diffusion of n-Alkanes in the Metal-Organic Framework MIL-47 (V): The Blowgun Effect // *Chemistry-A European Journal*. – 2010. – V. 16. – N. 34. – P. 10337-10341.
22. Amirjalayer S., Schmid R. Mechanism of benzene diffusion in MOF-5: A molecular dynamics investigation // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2009. – V. 125. – N. 1. – P. 90-96.
23. Stallmach F., Gröger S., Künzel V., Kärger J., Yaghi O. M., Hesse M., & Müller. NMR Studies on the Diffusion of Hydrocarbons on the Metal-Organic Framework Material MOF-5 // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – V. 45. – N. 13. – P 2123-2126
24. Kim S., Dawson K. W., Gelfand B. S., Taylor J. M., & Shimizu G. K Enhancing proton conduction in a Metal-Organic Framework by isomorphous ligand

- replacement // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V.135. – N. 3. – P.963-966.
25. Taylor J. M., Mah R. K., Moudrakovski I. L., Ratcliffe C. I., Vaidhyanathan R., & Shimizu G. K. Facile Proton Conduction via Ordered Water Molecules in a Phosphonate Metal-Organic Framework // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – V.132. – N. 40. – P.14055-14057.
26. Xiaoqiang L., Feng Zh., Wei F., Xiaoqin Z., Chengji Zh., Hui N., Cong L., Fuxing S. and Guangshan Zh. From Metal-Organic Framework (MOF) to MOF- polymer composite membrane: enhancement of low-humidity proton conductivity // *Chemical Science*. – 2013. – V. 4. – N. 3. – P. 983-992.
27. Pardo E., Train C., Gontard G., Boubekour K., Fabelo O., Lui H., Dkhil B., Lloret F., Nakagawa K., Tokoro H., Ohkoshi Sh., and Verdaguer M. High Proton Conduction in a Chiral Ferromagnetic Metal-Organic Quartz-like Framework // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – N. 39. – P. 15328-15331.
28. Sen S., Nair N. N., Yamada T., Kitagawa H., & Bharadwaj P. K. High proton conductivity by a Metal-Organic Framework incorporating Zn₈O clusters with aligned imidazolium groups decorating the channels // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134. – N. 47. – P. 19432-19437.
29. Colodrero R. M. P., Olivera-Pastor P., Losilla E. R., Hernández-Alonso D., Aranda M. A. G., Leon-Reina L., Rius J., Demadis K. D., Moreau B., Villemin D., Palomino M., Rey F., and Cabeza A. High Proton Conductivity in a Flexible, Cross-Linked, Ultramicroporous Magnesium Tetrakisphosphate Hybrid Framework // *Inorganic chemistry*. – 2012. – V. 51. – N. 14. – P. 7689-7698.
30. Ponomareva V. G., Kovalenko K. A., Chupakhin A. P., Dybtsev D. N., Shutova E. S., & Fedin V. P. Imparting high proton conductivity to a Metal-Organic

- Framework material by controlled acid impregnation // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – V. 134. – N. 38. – P. 15640-15643.
31. Horike S., Umeyama D., Kitagawa S. Ion conductivity and transport by porous coordination polymers and Metal-Organic Frameworks // Accounts of chemical research. – 2013. – V. 46. – N. 11. – P. 2376-2384.
32. Okawa H., Sadakiyo M., Yamada T., Maesato M., Ohba M., & Kitagawa H. Proton-Conductive Magnetic Metal-Organic Frameworks, $\{NR_3(CH_2COOH)\}[Ma^{II}Mb^{III}(ox)_3]$: Effect of Carboxyl Residue upon Proton Conduction // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – V. 135. – N. 6. – P. 2256-2262.
33. Sadakiyo, M., Yamada, T., Honda, K., Matsui, H., & Kitagawa, H. Control of Crystalline Proton-Conducting Pathways by Water-Induced Transformations of Hydrogen-Bonding Networks in a Metal-Organic Framework // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – V. 136. – N. 21. – P. 7701-7707.
34. Sadakiyo M., Yamada T., Kitagawa H. Proton Conductivity Control by Ion Substitution in a Highly Proton-Conductive Metal-Organic Framework // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – V. 136. – N. 38. – P. 13166-13169.
35. Okawa H., Sadakiyo M., Otsubo K., Yoneda K., Yamada T., Ohba M., & Kitagawa H. Proton Conduction Study on Water Confined in Channel or Layer Networks of $La^{III}M^{III}(ox)_3 \cdot 10H_2O$ (M= Cr, Co, Ru, La) // Inorganic chemistry. – 2015. – V. 54. – N. 17. – P. 8529-8535.
36. Sadakiyo M., Kasai H., Kato K., Takata M., & Yamauchi M. Design and Synthesis of Hydroxide Ion-Conductive Metal-Organic Frameworks Based on Salt Inclusion // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – V. 136. – N. 5. – P. 1702-1705.

37. Yamada T., Sadakiyo M., Shigematsu A., & Kitagawa H. Proton-conductive metal-organic frameworks // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2015. – V. 89. – N. 1. – P. 1-10.
38. Taylor J. M., Komatsu T., Dekura Sh., Otsubo K., Takata M., Kitagawa H. The Role of a Three Dimensionally Ordered Defect Sublattice on the Acidity of a Sulfonated Metal-Organic Framework // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V.37. – N. 35. – P.11498-11506.
39. Taylor J. M., Dekura S., Ikeda R., & Kitagawa H. Defect Control To Enhance Proton Conductivity in a Metal-Organic Framework // *Chemistry of Materials*. – 2015. – V. 27. – N. 7. – P. 2286-2289.
40. Aguirre-Díaz L. M., Gándara F., Iglesias M., Snejko N., Gutiérrez-Puebla E., & Monge M. Á. Tunable Catalytic Activity of Solid Solution Metal–Organic Frameworks in One-Pot Multicomponent Reactions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V.137. – N. 19. – P.6132-6135.
41. Tang Q., Liu Y., Liu Sh., He D., Miao J., Wang X., Yang G., Shi Zh., Zheng Zh. High Proton Conduction at above 100° C Mediated by Hydrogen Bonding in a Lanthanide Metal-Organic Framework // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – V.136. – N. 35. – P.12444-12449.
42. Xuelian S., Zizhu Y., Yingxiang Y., Heng Z., Gang X., Ling W., Xiuling M., Qian-Huo Ch., Lihua W., Zhangjing Zh., and Shengchang X. 40-fold enhanced intrinsic proton conductivity in coordination polymers with the same proton-conducting pathway by tuning metal cation nodes // *Inorganic chemistry*. – 2016. – V. 55. – N. 2. – P. 983-986.
43. Gil-Hernández B., Savvin S., Makhloufi G., Núñez, P., Janiak C., & Sanchiz J. Proton Conduction and Long-Range Ferrimagnetic Ordering in Two Isostructural Copper (II) Mesoxalate Metal-Organic Frameworks // *Inorganic chemistry*. – 2015. – V.54. – N. 4. – P.1597-1605.

44. Sanda S., Biswas S., Konar S. Study of Proton Conductivity of a 2D Flexible MOF and a 1D Coordination Polymer at Higher Temperature // *Inorganic chemistry*. – 2015. – V. 54. – N. 4. – P. 1218-1222.
45. Dong X. Y., Hu, X. P., Yao H. C., Zang S. Q., Hou H. W., & Mak T. C. Alkaline Earth Metal (Mg, Sr, Ba)–Organic Frameworks Based on 2, 2', 6, 6'-tetracarboxybiphenyl for Proton Conduction // *Inorganic chemistry*. – 2014. – V. 53. – N. 22. – P. 12050-12057.
46. Clemente-León M., Coronado E., Lopez-Jorda M., Waerenborgh J. C., Descplanches C., Wang H., Létard J.-F., Hauser A., and Tissot A. Stimuli responsive hybrid magnets: tuning the photoinduced spin-crossover in Fe(III) complexes inserted into layered magnets // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135. – N. 23. – P. 8655-8667.
47. Fabelo O., Cañadillas-Delgado L., Pasán J., Diaz-Gallifa P., Ruiz-Pérez C., Lloret F., Julve M., Orench I. P., Campo J., and Rodríguez-Carvajal J. Neutron Diffraction Studies of the Molecular Compound $[\text{Co}_2(\text{bta})]_n$ ($\text{H}_4\text{bta} = 1,2,4,5\text{-benzenetetracarboxylic acid}$): In the Quest of Canted Ferromagnetism // *Inorganic chemistry*. – 2013. – V. 52. – N. 21. – P. 12818-12827.
48. Wang Y., Tao Zh., Yin X., Shu J., Chen L., Sheng D., Chai Zh., Albrecht-Schmitt T. E. and Wang Sh. Unravelling the Proton Conduction Mechanism from Room Temperature to 553 K in a 3D Inorganic Coordination Framework // *Inorganic chemistry*. – 2015. – V. 54. – N. 20. – P. 10023-10029.
49. Terranova Z. L., Agee M. M., Paesani F. Water Structure and Dynamics in Homochiral $[\text{Zn}(\text{l-L})(\text{X})]$ Metal-Organic Frameworks // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – N. 32. – P. 18239-18247.
50. Nune S. K., Thallapally P. K., McGrail B. P., Annapureddy H. V. R., Dang L. X., Mei D., Karri N., Alvine K. J., Olszta M. J., Arey B. W., and Dohnalkova A. Adsorption Kinetics in Nanoscale Porous Coordination

- Polymers // ACS applied materials & interfaces. – 2015. – V. 7. – N. 39. – P. 21712-21716.
51. Sadakiyo M., Yamada T., Kitagawa H. Rational Designs for Highly Proton-Conductive Metal-Organic Frameworks // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – V. 131. – N. 29. – P. 9906-9907.
52. Xu G., Otsubo K., Yamada T., Sakaida S. & Kitagawa H. Superprotonic Conductivity in a Highly Oriented Crystalline Metal-Organic Framework Nanofilm // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – V. 135. – N. 20. – P. 7438-7441.
53. Shigematsu A., Yamada T., Kitagawa H. Wide control of proton conductivity in porous coordination polymers // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – V. 133. – N. 7. – P. 2034-2036.
54. Mallick A., Kundu T., Banerjee R. Correlation between coordinated water content and proton conductivity in Ca-BTC-based Metal-Organic Frameworks // Chemical Communications. – 2012. – V. 48. – N. 70. – P. 8829-8831.
55. Taylor J. M., Dawson K. W., Shimizu G. K. H. A water-stable Metal-Organic Framework with highly acidic pores for proton-conducting applications // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – V. 135. – N. 4. – P. 1193-1196.
56. Bureekaew S., Horike S., Higuchi M., Mizuno M., Kawamura T., Tanaka D., Yanai N. & Kitagawa S. One-dimensional imidazole aggregate in aluminium porous coordination polymers with high proton conductivity // Nature materials. – 2009. – V. 8. – N. 10. – P. 831-836.
57. Yoon M., Suh K., Natarajan S., & Kim K. Proton conduction in Metal-Organic Frameworks and related modularly built porous solids // Angewandte Chemie International Edition. – 2013. – V. 52. – N. 10. – P. 2688-2700.
58. Ohkoshi S. I., Nakagawa K., Tomono K., Imoto K., Tsunobuchi Y. & Tokoro H. High proton conductivity in prussian blue analogues and the interference

- effect by magnetic ordering // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – V. 132. – N. 19. – P. 6620-6621.
59. Umeyama D., Horike S., Inukai M., Itakura T. & Kitagawa S. Inherent proton conduction in a 2D coordination framework // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134. – N. 30. – P. 12780-12785.
60. Panda T., Kundu T., Banerjee R. Self-assembled one dimensional functionalized Metal-Organic Nanotubes (MONTs) for proton conduction // *Chemical Communications*. – 2012. – V. 48. – N. 44. – P. 5464-5466.
61. Sahoo S. C., Kundu T., Banerjee R. Helical water chain mediated proton conductivity in homochiral Metal-Organic Frameworks with unprecedented zeolitic unh-topology // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – N. 44. – P. 17950-17958.
62. Kitagawa H., Nagao Y., Fujishima M., Ikeda R. & Kanda S. Highly proton-conductive copper coordination polymer, $[H_2dtoaCu]$ (H_2dtoa = dithiooxamide anion) // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2003. – V. 6. – N. 4. – P. 346-348.
63. Imoto K., Nakagawa K., Miyahara H. & Ohkoshi S. I. Super-Ionic Conductive Magnet Based on a Cyano-Bridged Mn-Nb Bimetal Assembly // *Crystal Growth & Design*. – 2013. – V. 13. – N. 11. – P. 4673-4677.
64. Chen W. X., Xu H. R., Zhuang G. L., Long L. S., Huang R. B. & Zheng L. S. Temperature-dependent conductivity of $Emim^+$ ($Emim^+$ = 1-ethyl-3-methylimidazolium) confined in channels of a Metal-Organic Framework // *Chemical Communications*. – 2011. – V. 47. – N. 43 – P. 11933-11935.
65. Ameloot R., Aubrey M., Wiers B. M., Gómora-Figueroa A. P., Patel S. N., Balsara N. P. and Long J. R. Ionic Conductivity in the Metal-Organic Framework UiO-66 by Dehydration and Insertion of Lithium tert-Butoxide // *Chemistry—A European Journal*. – 2013. – V. 19. – N. 18. – P. 5533-5536.

66. Caskey S. R., Wong-Foy A. G., Matzger A. J. Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130. – N. 33. – P. 10870-10871.
67. Deria P., Mondloch J. E., Karagiari O., Bury W., Hupp J. T. & Farha O. K. Beyond post-synthesis modification: evolution of metal-organic frameworks via building block replacement // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – V. 43. – N. 16. – P. 5896-5912
68. Gross A. F., Sherman E., Mahoney S. L., & Vajo J. J. Reversible ligand exchange in a Metal-Organic Framework (MOF): Toward MOF-based dynamic combinatorial chemical systems // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – V. 117. – N. 18. – P. 3771-3776.
69. Ma L., Abney C., Lin W. Enantioselective catalysis with homochiral Metal-Organic Frameworks // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – N. 38. – N. 5. – P. 1248-1256.
70. Seo J. S., Whang D., Lee H., & Im Jun, S. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis // *Nature*. – 2000. – V. 404. – N. 6781. – P. 982-986.
71. Liu Y., Xuan W., Cui Y. Engineering Homochiral Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Asymmetric Catalysis and Enantioselective Separation // *Advanced Materials*. – 2010. – V. 22. – N. 37. – P. 4112-4135.
72. Dybtsev D. N., Yutkin M. P., Samsonenko D. G., Fedin V. P., Nuzhdin A. L., Bezrukov A. A., Bryliakov K. P., Talsi E. P., Belosludov R. V., Mizuseki H., Kawazoe Y., Subbotin O. S., Belosludov V. R. Modular, Homochiral, Porous Coordination Polymers: Rational Design, Enantioselective Guest Exchange Sorption and Ab Initio Calculations of Host-Guest Interactions // *Chemistry—A European Journal*. – 2010. – V. 16. – N. 34. – P. 10348-10356.

73. Suh K., Yutkin M. P., Dybtsev D. N., Fedin V. P., & Kim, K. Enantioselective sorption of alcohols in a homochiral Metal-Organic Framework // *Chemical Communications*. – 2012. – V. 48. – N. 4. – P. 513-515.
74. Bao X., Broadbelt L. J., Snurr R. Q. Elucidation of consistent enantioselectivity for a homologous series of chiral compounds in homochiral Metal-Organic Frameworks // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – V. 12. – N. 24. – P. 6466-6473.
75. Peng Y., Gong T., Zhang K., Lin X., Liu Y., Jiang J., & Cui Y. Engineering chiral porous Metal-Organic Frameworks for enantioselective adsorption and separation // *Nature communications*. – 2014. – V. 5.–P. 4406.
76. Zhang J., Chen S., Wu T., Feng P., & Bu X. Homochiral crystallization of microporous framework materials from achiral precursors by chiral catalysis // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130. – N. 39. – P. 12882-12883.
77. Zhang H. X., Wang F., Tan Y. X., Kang Y., & Zhang J. Homochiral porous Metal-Organic Frameworks containing only achiral building blocks for enantioselective separation // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – N. 32. – P. 16288-16292.
78. Li Z. J., Yao J., Tao Q., Jiang L., & Lu T. B. Enantioselective recognition and separation of racemic 1-phenylethanol by a pair of 2D chiral coordination polymers // *Inorganic chemistry*. – 2013. – V. 52. – N. 20. – P. 11694-11696.
79. Yoon M., Srirambalaji R., Kim K. Homochiral Metal-Organic Frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis // *Chemical reviews*. – 2011. – V. 112. – N. 2. – P. 1196-1231.
80. Kolokolov D. I., Jobic H., Stepanov A. G., Guillerm V., Devic T., Serre C. & Férey G. Dynamics of Benzene Rings in MIL-53 (Cr) and MIL-47 (V) Frameworks Studied by ^2H NMR Spectroscopy // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – V. 49. – N. 28. – P. 4791-4794.

81. Kolokolov D. I., Stepanov A. G., Guillerm V., Serre C., Frick B. & Jobic H. Probing the dynamics of the porous Zr terephthalate Uio-66 framework using ^2H NMR and neutron scattering // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – N. 22. – P. 12131-12136.
82. 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 // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – T. 118. – N. 29. – P. 15978-15984.
83. Comotti A., Bracco S., Ben T., Qiu S. & Sozzani P. Molecular rotors in porous organic frameworks // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – V. 53. – N. 4. – P. 1043-1047.
84. Lemouchi C., Iliopoulos K., Zorina L., Simonov S., Wzietek P., Cauchy T., Rodríguez-Forteza A., Canadell E., Kaleta J., Michl J., Gindre D., Chrysos M. and Batail P. Crystalline arrays of pairs of molecular rotors: correlated motion, rotational barriers, and space-inversion symmetry breaking due to conformational mutations // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135. – N. 25. – P. 9366-9376.
85. Inukai M., Fukushima T., Hijikata Y., Ogiwara N., Horike S. & Kitagawa S.. Control of molecular rotor rotational frequencies in porous coordination polymers using a solid-solution approach // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V. 137. – N. 38. – P. 12183-12186.
86. Kaleta J., Dron P. I., Zhao K., Shen Y., Cisarova I., Rogers C. T. & Michl J. Arrays of molecular rotors with triptycene stoppers: surface inclusion in hexagonal tris (o-phenylenedioxy) cyclotriphosphazene // *The Journal of organic chemistry*. – 2015. – V. 80. – N. 12. – P. 6173-6192.
87. Lemouchi C., Yamamoto H. M., Kato R., Simonov S., Zorina L., Rodríguez-Forteza A., Canadell E., Wzietek P., Iliopoulos K., Gindre D., Chrysos M. and Batail P. Reversible control of crystalline rotors by squeezing their hydro-

- gen bond cloud across a halogen bond-mediated phase transition // *Crystal Growth & Design*. – 2014. – V. 14. – N. 7. – P. 3375-3383.
88. Comotti A., Bracco S., Sozzani P. Molecular Rotors Built in Porous Materials // *Accounts of Chemical Research*. – 2016. – V. 49. – N. 9. – P. 1701-1710.
89. Morris, W., Taylor, R. E., Dybowski, C., Yaghi, O. M., & Garcia-Garibay, M. A. Framework mobility in the Metal-Organic Framework crystal IRMOF-3: Evidence for aromatic ring and amine rotation // *Journal of Molecular Structure*. – 2011. – V. 1004. – N. 1. – P. 94-101.
90. Winston E. B., Lowell P. J., Vacek J., Chocholousova J., Michl J. and Price J. C. Dipolar molecular rotors in the Metal-Organic Framework crystal IRMOF-2. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – V.10.– P.5188-5191.
91. Horike S., Matsuda R., Tanaka D., Matsubara S., Mizuno M., Endo K. and Kitagawa S. Dynamic Motion of Building Blocks in Porous Coordination Polymers. // *Angewandte Chemie*. –2006. – V. 118.– P. 7384-7388.
92. Moreau F., Kolokolov D. I. Stepanov A. S., Timothy L. E., Dailly A., Lewis W., Blake A. J., Nowell H., Lennox M. J., Besley E., Yang S. and Schröder M Tailoring porosity and rotational dynamics in a series of octacarboxylate metal-organic frameworks // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2017. – V. 114. – N. 12. – P. 3056-3061.
93. Zhu K., O'Keefe C. A., Vukotic V. N., Schurko R. W. & Loeb S. J. A molecular shuttle that operates inside a Metal-Organic Framework // *Nature chemistry*. – 2015. – V. 7. – N. 6. – P. 514-519.
94. Zhu K., Vukotic V. N., O'Keefe C. A., Schurko R. W. & Loeb S. J. Metal-Organic Frameworks with mechanically interlocked pillars: controlling ring dynamics in the solid-state via a reversible phase change // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – V. 136. – N. 20. – P. 7403-7409.

95. Vukotic V. N., Harris K. J., Zhu K., Schurko R. W. & Loeb, S. J. Metal-Organic Frameworks with dynamic interlocked components // *Nature chemistry*. – 2012. – V. 4. – N. 6. – P. 456-460.
96. Farahani N., Zhu K., O'Keefe C. A., Schurko R. W. & Loeb S. J. Thermally Driven Dynamics of a Rotaxane Wheel about an Imidazolium Axle inside a Metal-Organic Framework // *ChemPlusChem*. – 2016. – V. 81. – N. 8. – P. 836-841.
97. Vukotic V. N., Loeb S. J. One-, Two-and Three-Periodic Metal-Organic Rotaxane Frameworks (MORFs): Linking Cationic Transition-Metal Nodes with an Anionic Rotaxane Ligand // *Chemistry—A European Journal*. – 2010. – V. 16. – N. 46. – P. 13630-13637.
98. Li Q., Sue Ch.-H., Basu S., Shveyd A. K., Zhang W., Barin G., Fang L., Sarjeant A. A., Stoddart J. F., Yaghi O. M. A catenated strut in a catenated Metal-Organic Framework // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – V. 49. – N. 38. – P. 6751-6755.
99. Vukotic V. N., Loeb S. J. Coordination polymers containing rotaxane linkers // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – V. 41. – N. 18. – P. 5896-5906.
100. Vukotic V. N., O'Keefe C. A., Zhu K., Harris K. J., To C., Schurko R. W. & Loeb S. J. Mechanically interlocked linkers inside Metal-Organic Frameworks: effect of ring size on rotational dynamics // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V. 137. – N. 30. – P. 9643-9651.
101. Yang J., Ma J. F., Batten S. R. Polyrotaxane Metal-Organic Frameworks (PMOFs) // *Chemical Communications*. – 2012. – V. 48. – N. 64. – P. 7899-7912.
102. Kroon D. J. Line Shape of Proton Magnetic Resonance in Paramagnetic Solids. // *Philips Research Reports*. – 1960. – V. 15. – P. 501-583.

103. Murin J., Olcak D., Oravckova J., Rakos M., Jelsovská K. Proton NMR of Isomorphous paramagnetic and diamagnetic monohydrates $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. // Czechoslovak Journal of Physics B.– 1981. – V. 31. – P. 313-323.
104. Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F., Dutour J., Surble S., Margiolaki I. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. // Science. – 2005.–V. 309. – P. 2040-2042.
105. Serre C., Millange F., Thouvenot C., Nogues M., Marsolier G., Louër D. & Férey G. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium (III)-Based Solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x\text{H}_2\text{O}_y$ // Journal of the American Chemical Society.– 2002.– V.124.– N 45.– P. 13519-13526.
106. Dybtsev D. N., Ponomareva V. G., Aliev S. B., Chupakhin A. P., Gallaymov M. R., Moroz N. K., Kolesov B. A., Kovalenko K. A., Shutova E. S., , and 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. – N. 7. – P. 5161-5167.
107. Gallyamov M. R., Dybtsev D. N., Pischur D. P., Kozlova S. G., Moroz N. K. & Fedin V. P. Fast Interchange of Coordinated and Guest Dimethylformamide Molecules in the Zinc (II) Lactate Terephthalate Metal-Organic Framework //The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119. – N. 44. – P. 24769-24773.
108. 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 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(S\text{-lac})(\text{dmf})]$ // Magnetic Resonance in Chemistry. – 2015. – V. 53. – N. 8. – P. 578-581.

109. Kozlova S. G., Pishchur D. P., Gallyamov M. R. Thermal effects in guest-host systems: $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(S\text{-lac})(\text{dmf})] \cdot \text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_3$: A DSC and NMR study // *Chirality*. – 2017. – V. 29. – №. 3-4. – P. 130-133
110. Smith G. W. PMR Magnetic Resonance Studies of Solid Triethylenediamine-Molecular Structure and motions. // *Journal of Chemical Physics*. – 1965. – V.43. – P. 4325-4336.
111. Oga O. J., Galewski Z., Grech E., Malarski Z. Molecular dynamics in solid 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane perchlorate and hemiperchlorate // *Molecular Physics*. – 1985. – V. 56. – N. 3 – P. 673-681..
112. Kozlova S. G., Ryzhikov M. R., Kompankov N. B. & Zavakhina M. S. Influence of Magnetic Field on the Mobility of Aromatic Chiral Molecules // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2016. – V. 120. – N. 30. – P. 7517-7521.
113. Gabuda S. P., Kozlova S. G. Abnormal difference between the mobilities of left-and right-twisted conformations of $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ roto-symmetrical molecules at very low temperatures // *The Journal of chemical physics*. – 2015. – V. 142. – N. 23. – P. 234302.
114. Gabuda S. P., Kozlova S. G., Samsonenko D. G., Dybtsev D. N. & Fedin V. P. Quantum Rotations and Chiral Polarization of Qubit Prototype Molecules in a Highly Porous Metal-Organic Framework: ^1H NMR T_1 Study // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – N. 42. – P. 20460-20465.
115. Gallyamov M. R., Moroz N. K., Kozlova S. G. NMR Line Shape for a Rectangular Configuration of Nuclei // *Applied Magnetic Resonance*. – 2011. – V. 41. – N. 2-4. – P. 477-482
116. Khramenko S. P., Bykova E. A., Gromilov S. A., Gallyamov M. R., Kozlova S. G., Moroz N. K. & Korenev S. V. Novel mixed-ligand palladium complexes $[\text{Pd}_2(\text{acac})_3\text{NO}_3]$ and $[\text{Pd}(\text{acac})\text{NO}_3]_n$ involving O, O-and γ -C-bonded acetylacetonate linkers // *Polyhedron*. – 2012. – V. 31. – N. 1. – P. 272-277.