

УДК 538.913

¹Н ЯМР УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОДРЕШЕТКИ ГОСТЕЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В УЛЬТРАТОНКИХ КАНАЛАХ СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)] \cdot n(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$

© 2009 А.В. Сабылинский^{1,2}, С.П. Габуда^{2*}, С.Г. Козлова^{2,3}, Д.Н. Дыбцев^{2,3}, В. П. Федин^{2,3}¹Технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск³Новосибирский государственный университет

Статья поступила 23 июля 2008 г.

По данным ¹Н ЯМР изучена локализация и молекулярная подвижность лигандов решетки хозяина ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4]^{2+}$, $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]^0$) и гостевых молекул диметилформаида $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ в составе соединения включения $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)] \cdot n(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$. Показано, что при комнатной температуре имеет место упорядоченная ориентация наибольших осей гостевых молекул диметилформаида параллельно осям симметрии C_4 и разупорядоченность ориентации плоскостей симметрии этих молекул с сохранением тетрагональной сингонии соединения включения. При понижении температуры имеет место фазовый переход, связанный с упорядочением в подрешетке гостевых молекул.

Ключевые слова: металлорганический сорбент, диметилформамид, молекулярная подвижность, ¹Н ЯМР.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к определению способа вхождения молекул гостей в ультратонкие каналы пористых кристаллов и нанотруб обусловлен как фундаментальными проблемами супрамолекулярной химии, так и поисками более эффективных сорбентов водорода и разработками технологий топливных элементов [1, 2]. Обзор зарубежных исследований структуры и свойств наноструктурированных объектов приведен в монографии [3]. Методами спектроскопии ^{1,2}Н ЯМР исследованы свойства и молекулярная динамика гостевых частиц H_2 , D_2 , HD в каналах угольных нанотрубок [4], в твердотельной фазе фуллерена C_{60} [5] и в высокопористом металлорганическом сорбенте [2]. С помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения проводились исследования сорбции молекул воды угольными нанотрубками [6]. Следует отметить, что использование методов дифракции нейтронов и рентгеновского излучения для анализа спиновых состояний и пространственного распределения плотности вероятности протонов и дейтериев в подсистеме гостей в соединениях включения сопряжено со значительными трудностями, обусловленными явлениями разупорядочения, а во многих случаях и несоответствия гостевой и хозяйской подсистем. Данное обстоятельство обуславливает интерес к использованию недифракционных методов твердотельного ЯМР и ЯКР для исследования особенностей динамики строительных блоков решетки хозяина в новых высокопористых металлорганических сорбентах [7, 8], в том числе в аморфном поли(этилентерефталате) [9] и поли(бутилентерефталате) [10]. Перспективность этих методов подтверждают также результаты анализа способов вхождения сложных молекул в структуру соединений включения, локализации и разупорядоченности гостевых молекул воды в каналах цеолитовых структур [11],

* E-mail: gabuda@che.nsk.su

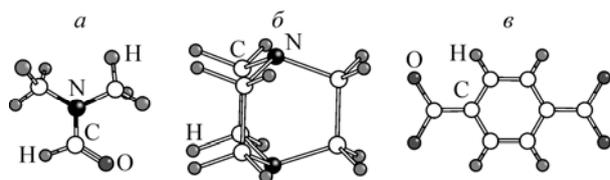


Рис. 1. Строение гостевых молекул ДМФА (а), лигандов $C_6H_{12}N_2$ (б) и $[C_8H_4O_4]^{2-}$ (в)

молекул C_2Cl_6 в каналах тиомочевины [12], молекул ацетона в межслоевом пространстве фторграфита [13] и в каналах пиларированного терефталата цинка $Zn_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_{12}N_2)$ (ПТФЦ) [14], относящегося к семейству новых широкопористых металлоорганических сорбентов.

Структура ПТФЦ, свободного от гостевых молекул, характеризуется тетрагональной сингонией, пр. гр. $P4/mmm$ (№ 123), параметры решетки: $a = 10,929(2)$, $c = 9,608(1)$ Å, $Z = 1$ (при $T = 223$ К) [15]. Каркас сорбента образован двумерными квазитетрагональными слоями $[Zn_2(C_8H_4O_4)_2]_{\infty}$, "сшитыми" между собой через атомы Zn с помощью пилярных молекул 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана $C_6H_{12}N_2$ (рис. 1). В итоге образуется ажурная пористая структура, пронизанная вдоль четверных осей c каналами сечением $\sim 7,5 \times 7,5$ Å. Соседние каналы соединены между собой более узкими переходными "окнами" сечением $\sim 4 \times 4$ Å в направлении осей a и b . Полученное в [15] соединение включения ПТФЦ с диметилформамидом $[Zn_2(C_8H_4O_4)_2] \times (C_6H_{12}N_2) \cdot 4[(H_3C)_2NCHO] \cdot 1/2H_2O$ характеризуется тетрагональной сингонией, пр. гр. $I4/mcm$ (№ 140), параметры решетки: $a = 15,063(2)$, $c = 19,247(5)$ Å, $Z = 4$ (при $T = 243$ К) [15]. Гостевые молекулы диметилформамида (ДМФА) (см. рис. 1) были локализованы вблизи переходных окон, а молекулы воды — в центре больших полостей на осях симметрии C_4 [15]. Низкотемпературное исследование ПТФЦ [1] подтвердило полученные в [15] результаты как в отношении структуры, так и его сорбционных свойств по отношению к водороду, азоту, воде, бензолу, циклогексану, диметилэфиру, n -гексану, метанолу, этанолу и др. гостям. Было обнаружено, что замена подсистемы гостя существенно влияет на симметрию кристаллической решетки хозяина, однако динамика гостевых молекул и характер взаимодействия гость—хозяин в исходном соединении включения ПТФЦ—ДМФА (или $[Zn_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_{12}N_2)] \cdot n[(H_3C)_2NCHO]$) ранее не были исследованы.

В данной работе проводится анализ спиновых состояний и пространственного распределения плотности вероятности нахождения протонов (протонной структуры) и динамики гостевых молекул в структуре соединения включения ПТФЦ с ДМФА с помощью спектроскопии 1H ЯМР.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез образцов с разной степенью насыщения осуществляли по методике, аналогичной уже описанной в работе [15]. Стехиометрические количества нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2 экв.), терефталевой кислоты $C_8H_6O_4$ (2 экв.) и диазабициклооктана $C_6H_{12}N_2$ (1 экв.) нагревали при 90 °С в растворе ДМФА в течение двух дней. Белый мелкокристаллический осадок фильтровали и разделяли на две половины. Первую часть высушивали на фильтре током воздуха в течение 30 мин. Вторую часть промывали диэтиловым эфиром и высушивали при 70 °С в течение часа. Порошковые рентгенограммы обоих образцов показали наличие фаз, идентичных $[Zn_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_{12}N_2)] \cdot 4[(H_3C)_2NCHO] \cdot 1/2H_2O$ [15]. Точный состав гостевых ДМФА определяли по потере массы методом ТГА, который установил формулы $[Zn_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_{12}N_2)] \cdot 4,4(H_3C)_2NCHO$ для первого и $[Zn_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_{12}N_2)] \cdot 3,6(H_3C)_2NCHO$ для второго образца.

Исследование способа вхождения атомов водорода и молекулярной подвижности в подсистемах решетки хозяина (каркаса сорбента) и гостей проводили с помощью методики спектроскопии 1H ЯМР гетерофазных систем [16], позволяющей регистрировать спектральные особенности, амплитуды которых могут различаются на 2—3 порядка. Применялся спектрометр ЯМР с ларморовской частотой $\nu_L = 23,0$ МГц, стационарное магнитное поле $B_0 = 0,54$ Т. Были получены симметричные относительно ν_L многокомпонентные спектры 1H ЯМР, представленные на рис. 2 и 3. Анализ их тонкой структуры позволяет выделить четыре дублета

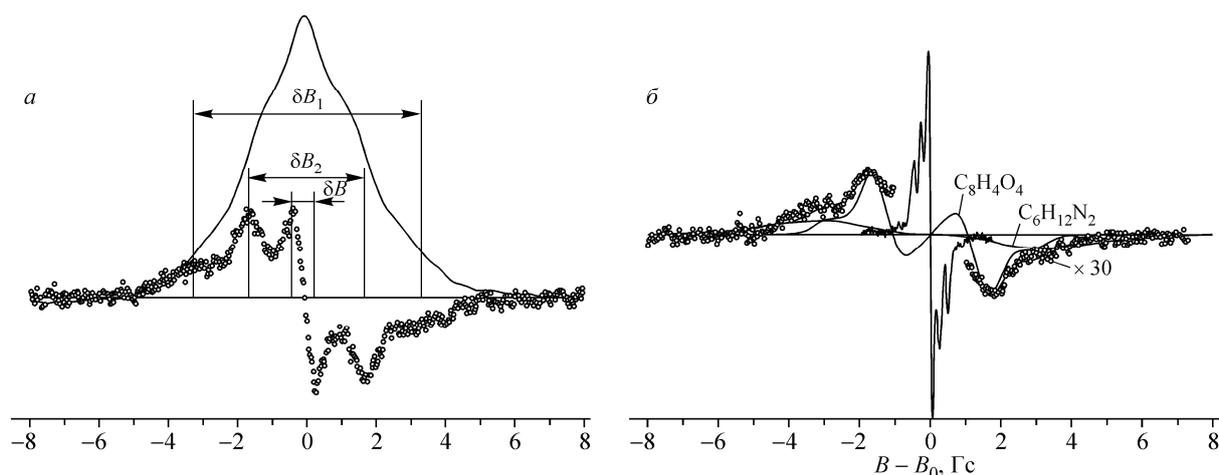


Рис. 2. Спектр 1H ЯМР пустого каркаса поликристаллического сорбента ПТФЦ $Zn_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_{12}N_2)$, $T = 295$ К (а).

Сплошная кривая — спектр поглощения, \circ — его первая производная; δB_1 и δB_2 — расстояния между максимумами крутизны компонент спектра, δB — полуширина центральной линии.

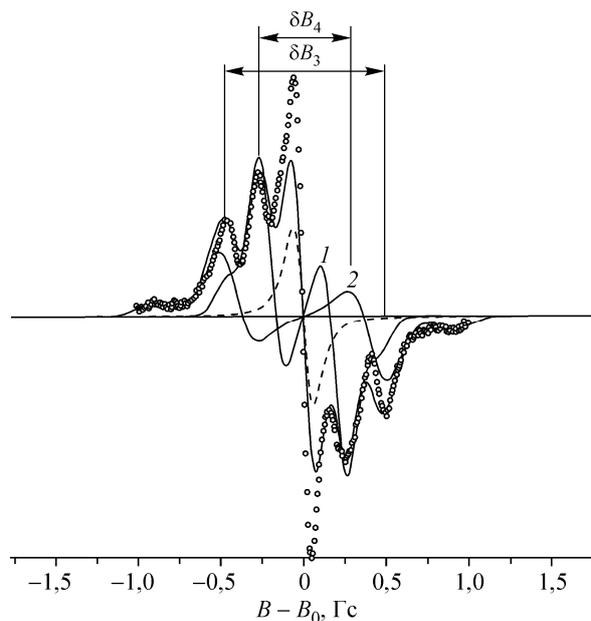
Спектр 1H ЯМР соединения включения $[Zn_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_{12}N_2)] \cdot 3,6(H_3C)_2NCHO$, $T = 295$ К (б). Кружки (\circ) — эксперимент; тонкие линии — составляющие спектра, полученные в результате модельных расчетов для двух протонсодержащих группировок каркаса ($C_6H_{12}N_2$ и $C_8H_4O_4^{2-}$). Для центральной части спектра (сплошная кривая) амплитуда записи уменьшена в 30 раз по отношению к амплитуде спутников

с параметрами: $\delta B_1 \sim 6$, $\delta B_2 \sim 3$, $\delta B_3 \sim 0,90$ и $\delta B_4 \sim 0,45$ Гс. Возникновение дублетной структуры в спектрах 1H ЯМР, как известно, обусловлено магнитными диполь-дипольными взаимодействиями в твердом (или квазитвердом) теле [17].

Внешний дублет с δB_1 может быть отнесен к диполь-дипольным взаимодействиям протонных спинов в составе тесных двухспиновых группировок CH_2 в реориентирующихся молекулах диазабициклооктана $C_6H_{12}N_2$ (см. рис. 1). Основанием для данного отнесения может быть близость полученных параметров дублета к ширине и форме спектров 1H ЯМР ротационной фазы поликристаллического диазабициклооктана $C_6H_{12}N_2$, изученного ранее в работах [18, 19] методами ЯМР и ЯКР на ядрах 1H и ^{14}N . Существенное различие состоит в том, что потенциальный барьер реориентации пилярных молекул $C_6H_{12}N_2$ в составе широкопористого сорбента ПТФЦ равен $U_0 = 9,55 \pm 0,15$ кДж/моль, тогда как для реориентации тех же молекул в молекулярном кристалле $C_6H_{12}N_2$ значение U_0 равно 29 кДж/моль [18, 19]. Причиной данного различия может быть практическое отсутствие ван-дер-ваальсовых контактов и стерических

Рис. 3. Экспериментальные точки (\circ) — центральная часть спектра 1H ЯМР (первая производная) соединения $Zn_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_{12}N_2) \cdot 3,6(H_3C)_2NCHO$ при 295 К.

Тонкими линиями выделены составляющие (1 и 2) спектра шестиспиновой системы $[(H_3C)_2N]$, полученные в результате модельных расчетов для одноосной реориентации молекул ДМФ, пунктир — расчетный спектр Лоренцевой формы для диффундирующих группировок СНО. Жирная кривая — суммарный расчетный спектр молекул ДМФ в каналах сорбента



затруднений для реориентации пилларных молекул-лигандов, далеко отстоящих друг от друга в структуре сорбента ПТФЦ на расстояниях $D = a/\sqrt{2} = 10,6 \text{ \AA}$. Более узкий дублет с δB_2 может быть отнесен к диполь-дипольному взаимодействию протонных спинов в парных протонных группировках СН—СН в составе лигандов $[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$ (см. рис. 1), изучавшихся ранее в работе [7]. Еще более узкие дублеты с δB_3 и δB_4 описанного многокомпонентного спектра относятся к спектру ^1H ЯМР гостевых молекул. Соотношение интенсивностей (площадей под кривыми поглощения) боковых компонент (δB_1 и δB_2) и центральной полосы (δB_3 и δB_4) составляет примерно $\sim 2:3$, что согласуется с отношением числа атомов водорода матрицы и гостевых молекул (20:25,2 для первого образца, и 20:30,8 для второго).

Центральная полоса полученного спектра характеризуется хорошо выраженной тонкой структурой в форме двух перекрывающихся пейковских дублетов (см. рис. 3), также типичных для двухспиновых систем [17]. Особенности тонкой структуры более четко выражены для первого образца, для которого при нормальных условиях наблюдаются два интенсивных дублета с указанными выше расщеплениями δB_3 и δB_4 , и центральная линия полушириной $\delta B \approx 0,2 \text{ Гс}$. Отношение интенсивности центрального пика к площади компонент δB_3 и δB_4 для первого образца составляет 1:3, что в 2 раза превышает расчетное значение (1:6) для соотношения числа атомов водорода в группировках NCHO и $(\text{CH}_3)_2$ в составе молекул ДМФА. Найденное различие и малая величина уширения центральной линии могут указывать на присутствие протонсодержащей примеси с $\sim 14\%$ (или 1/7) от общего числа атомов водорода в образце.

Малая общая ширина спектральной полосы ЯМР гостевых молекул указывает на развитую трансляционную и ориентационную диффузию молекул ДМФА в каналах структуры. Данное заключение подтверждается тем фактом, что при понижении температуры до 250 К ширина спектральной полосы ЯМР гостевых молекул увеличивается, а разрешенность тонкой структуры исчезает. Аналогичное уменьшение степени разрешенности тонкой структуры спектра обнаружено для второго образца (с 4,4 молекулами ДМФА на формулу). Это указывает на торможение подвижности молекул ДМФА; величина потенциального барьера диффузии молекул ДМФА, по нашей оценке, составляет $U = 35 \text{ кДж/моль}$. Вероятно, что этот барьер обусловлен влиянием ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул ДМФА с матрицей хозяина и с другими молекулами в подсистеме гостей.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура каркаса и подвижность водородсодержащих группировок. Численный анализ функции формы $f(B)$ (см. рис. 2) спектров ^1H ЯМР проводили в рамках классической модели [20], в которой форма спектральных полос в твердотельных системах в общем случае разлагается на две неравные составляющие. Из них доминирующими являются вклады от магнитных диполь-дипольных взаимодействий в тесных спиновых группировках, определяющих общую структуру спектра. Меньшие по величине вклады от "межмолекулярного" взаимодействия тесных спиновых группировок приводят к уширению компонент тонкой структуры и учитываются с помощью вводимых параметров. Кроме того, численные значения параметров тонкой структуры и уширяющих параметров прямо связаны с характером молекулярного движения (ориентационной и трансляционной диффузии) протонов и протонсодержащих группировок. В соответствии со сказанным при моделировании экспериментальных спектров ^1H ЯМР (см. рис. 2) исходили из того, что матрица сорбента ПТФЦ содержит два типа тесных двухспиновых группировок $^1\text{H}-^1\text{H}$. Наиболее тесными являются 6 CH_2 -групп в лигандах $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ (точечная симметрия D_{3h}) с расстоянием $D(\text{H}-\text{H}) = 1,77 \text{ \AA}$. Кроме того, в 1,4-бензолдикарбоксиланионах $[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$ (см. рис. 1) можно также выделить по две парные группировки протонов СН-групп в составе бензольных колец с расстоянием $D(\text{H}-\text{H}) = 2,49 \text{ \AA}$.

Зависимость интенсивности поглощения радиочастотного излучения от напряженности внешнего магнитного поля $f(B)$, или функцию формы спектра ЯМР, в рамках данной модели представляют сверткой [17, 20] двух функций $g(B_0 - B)$ и $S(B - B_0)$ с варьируемыми параметрами α и β :

$$f(B) = \int g(B_0 - B)S(B - B_0)dB. \quad (1)$$

Функция $g(B_0 - B)$ описывает анизотропию диполь-дипольного взаимодействия:

$$g(B_0 - B) = [1 - (B_0 - B)/\alpha]^{-1/2} \quad (-2\alpha < B < -\alpha), \quad (2)$$

$$g(B_0 - B) = [1 - (B_0 - B)/\alpha]^{-1/2} + [1 + (B_0 - B)/\alpha]^{-1/2} \quad (-\alpha < B < \alpha), \quad (3)$$

$$g(B_0 - B) = [1 + (B_0 - B)/\alpha]^{-1/2} \quad (\alpha < B < 2\alpha), \quad (4)$$

где α — параметр внутримолекулярного взаимодействия, равный $\alpha = 3/2 \mu R^{-3}$. Здесь $\mu = 1,41 \cdot 10^{-23}$ эрг/Гс — магнитный момент протона и R — расстояние Н—Н в тесных двухспиновых группировках $^1H-^1H$. Другая функция, $S(B - B_0)$, описывает межмолекулярное взаимодействие спинов. В большинстве случаев ее форму аппроксимируют Гауссовым распределением [17, 20]:

$$S(B - B_0) = \exp[-(B - B_0)^2/2\beta^2] / \beta\sqrt{2} \pi, \quad (5)$$

где β — параметр межмолекулярного взаимодействия. В рамках наилучшей "подгонки" расчетной функции (1) к экспериментальной функции формы спектра $f(B)$ методом наименьших квадратов были получены параметры α и β , характеризующие внутримолекулярные ($^1H-^1H$) и межмолекулярные спин-спиновые взаимодействия [$(^1H-^1H) \dots (^1H-^1H)$]. При этом полагали, что наблюдаемая функция формы спектра $f(B)$ соответствует суперпозиции двух спектров $f_1(B)$ и $f_2(B)$ с отношением площадей 3:2, равным отношению числа атомов водорода в группировках $[C_6H_{12}N_2]^0$ и $[C_8H_4O_4]^{2-}$. На рис. 2 представлены рассчитанные кривые, а рассчитанные параметры α , β приведены в таблице.

Для группировок CH_2 в составе лигандов $C_6H_{12}N_2$ найденное экспериментальное значение параметра $\alpha_{\text{эсп}}$ в 2 раза меньше по отношению к расчетному значению $\alpha_{\text{расч}} = 3,75$ Гс для жесткой структуры, включающей группировки CH_2 (с расстояниями $D(H-H) = 1,77 \text{ \AA}$ [18]). Можно отметить, что полученное для низкотемпературной фазы молекулярного кристалла $C_6H_{12}N_2$ значение среднеквадратичной ширины согласуется с данным значением $\alpha_{\text{расч}}$ [18]. Как отмечено выше, для молекулярного кристалла $C_6H_{12}N_2$ также наблюдали двукратное уменьшение ширины спектра ЯМР (и величины α), что было связано с влиянием ориентационной диффузии молекул $C_6H_{12}N_2$ вокруг их осей симметрии C_3 (при температурах выше 190 К [18]). В этом случае имеет место усреднение спин-спинового взаимодействия $^1H-^1H$, причем усредненное значение параметра $\langle \alpha \rangle$ определяется величиной угла δ между осью вращения и направлением протон-протонного вектора $^1H-^1H$:

$$\langle \alpha \rangle = 1/2\alpha(3\cos^2\delta - 1). \quad (6)$$

Поскольку в структуре $C_6H_{12}N_2$ тесные пары $^1H-^1H$ расположены в плоскостях, перпендикулярных оси C_3 , значение $\delta = 90^\circ$ и усредненное значение параметра внутримолекулярного взаимодействия равно $1/2\alpha$ в согласии с данными таблицы.

Аналогичная (6) формула описывает усреднение параметров β , относящихся к вкладам в уширение за счет более далеких спинов 1H . Можно заметить, что в структуре $C_6H_{12}N_2$ основной вклад в величину β вносят межмолекулярные взаимодействия $^1H-^1H$ для протонов соседних CH_2 -групп этиленовых радикалов $-CH_2-CH_2-$, располагающихся параллельно оси C_3 (см. рис. 1). В данном случае величина $\delta = 0$ и, согласно (6), реориентация $C_6H_{12}N_2$ вокруг осей C_3 не может приводить к усреднению основной составляющей межмолекулярного взаимодей-

Параметры внутримолекулярных (α) и межмолекулярных (β) магнитных диполь-дипольных взаимодействий для системы ПТЦФ $Zn_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_{12}N_2)$

Параметр	CH_2 в лигандах $C_6H_{12}N_2$		$CH-CH$	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
α , Гс	3,75	2,1±0,3	1,36	1,4±0,3
β , Гс	2,34	1,1±0,1	1,1	0,3±0,05

ствия. В действительности величина β уменьшена по сравнению с ожидаемой (примерно на 30 %), что может свидетельствовать о нарушении параллельности между осями симметрии C_4 и векторами $^1\text{H}-^1\text{H}$, соединяющими спины ^1H соседних CH_2 -групп этиленовых радикалов $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Такое нарушение может быть связано с отклонениями осей C_3 молекул $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ относительно кристаллографических осей C_4 на угол до 20° . Другой механизм усреднения β может быть связан с внутримолекулярными движениями, искажающими точечную симметрию C_3 молекул $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ за счет вращательных движений двух половинок $[\text{N}(\text{CH}_2)_3]$ относительно друг друга, при которых векторы $^1\text{H}-^1\text{H}$ также отклоняются от направления оси кристалла на угол $\sim \pm 20^\circ$ [18].

Для группировок $\text{HC}-\text{CH}$ было найдено экспериментальное значение $D(\text{H}_C-\text{H}_C) = 2,49 \text{ \AA}$, что согласуется с данными для межпротонных расстояний в бензольном кольце. Необычным результатом исследования являются данные об экспериментальном значении параметра β для группировок $\text{HC}-\text{CH}$, которое оказалось в 3,6 раза меньше расчетного. Подобный эффект объясняется динамическим усреднением параметра β за счет реориентации дифенильных группировок $[\text{C}_6\text{H}_4]$ вокруг их осей симметрии C_2 в лигандах $[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$, описанной также в работе [7]. Подобные переориентации не влияют на направление связей $\text{CH}-\text{CH}$, поэтому параметр α , характеризующий внутримолекулярное взаимодействие, остается неизменным. Таким образом, оказывается, что оба органических компонента высокопористого каркаса — лиганды $[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$ и $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ — участвуют в быстрой ориентационной диффузии. В данных условиях можно полагать, что структурная устойчивость биядерных кластерных комплексов $[\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{C})_4]$ является одним из основных факторов, стабилизирующих жесткую структуру каркаса изучаемого высокопористого металлоорганического сорбента.

Молекулярная динамика и локализация гостевых молекул ДМФ в каналах. Численный анализ функции формы $f(B)$ центральной части спектра ^1H ЯМР (см. рис. 3) проводили в рамках модели 6-спиновой системы [13] протонных спинов в составе головных $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}]$ -группировок молекул ДМФ, а одиночный протонный спин атома водорода в составе CH_2 -группировок рассматривали в качестве "изолированного" по отношению к магнитным диполь-дипольным взаимодействиям. Существенным для моделирования тонкой структуры спектра ^1H ЯМР гостевых молекул в данном соединении включения является тот факт, что наблюдаемый четырехкомпонентный спектр $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}]$ -группировок является вырожденным, т.е. в нем представлены только линии, связанные с взаимодействием CH_3-CH_3 , но отсутствуют линии, относящиеся к взаимодействиям протонных спинов в самих CH_3 -группах.

Подобный факт может быть результатом комбинации двух вращений: (а) реориентации тесных трехспиновых группировок $^1\text{H}-^1\text{H}-^1\text{H}$ в составе CH_3 -групп вокруг их собственных осей симметрии C_3 ; (б) вращения группировок $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}]$ как целого вокруг их собственных осей симметрии C_2 . Поскольку валентный угол $\angle(\text{H}_3\text{C})-\text{N}-(\text{CH}_3)$ равен $\sim 120^\circ$, величина угла между осями C_3 и C_2 оказывается близкой к значению магического угла $54^\circ 44'$. Таким образом, комбинация двух подобных вращений может полностью усреднять диполь-дипольные взаимодействия спинов в CH_3 -группах, что является условием вырождения спектра ^1H ЯМР группировок $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}]$ молекул ДМФА в рассматриваемом соединении включения.

Предполагаемый механизм вращения может быть реализован в рассматриваемом соединении включения при условии локализации молекул ДМФА вблизи осей симметрии C_4 структурных каналов. При данном условии локальная симметрия расположения молекул ДМФА допускает их реориентацию вокруг осей C_4 . Если ориентация осей симметрии C_2 группировок $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}]$ близка к ориентации осей симметрии C_4 кристалла, то тем самым выполняются условия усреднения диполь-дипольных взаимодействий спинов в CH_3 -группах и вырождения спектра ^1H ЯМР группировок $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}]$.

Для дальнейшего уточнения способа вхождения молекул ДМФА в структуру ПТФЦ при нормальных условиях были рассчитаны формы центральных компонент спектра. В соответствии с приведенным выше рассмотрением предполагалось, что диполь-дипольные взаимодействия спинов в CH_3 -группах усредняются до нулевого значения, спектр ^1H ЯМР группировок $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}]$ оказывается вырожденным, а его тонкая структура определяется только межмолеку-

лярными спиновыми взаимодействиями двух вращающихся метильных групп CH_3-CH_3 . Для каждой из них возможны два типа спиновых состояний протонов CH_3 -групп: состояние ($\uparrow\uparrow\downarrow$) с полным спином $I = 1/2$ и состояние ($\uparrow\uparrow\uparrow$) с полным спином $I = 3/2$. С учетом вращательного движения (ориентационной диффузии) молекул ДМФА вокруг кристаллографических осей C_4 итоговый спектр должен быть представлен суперпозицией двух дублетов, форма которых описывается выражениями (1)–(5), но с двумя различными параметрами $\langle\alpha_1\rangle$ и $\langle\alpha_2\rangle$, относящимися к двум возможным спиновым состояниям протонов CH_3 -групп. По аналогии с выражением (6), эти параметры равны

$$\langle\alpha_1\rangle = 3/2\mu R^{-3}(3\cos^2\delta' - 1) \text{ для состояния с полным спином } I = 1/2, \quad (6a)$$

$$\langle\alpha_2\rangle = 3\mu R^{-3}(3\cos^2\delta - 1) \text{ для состояния с полным спином } I = 3/2. \quad (6б)$$

Здесь под R подразумевается расстояние $R(CH_3-CH_3)$ между центрами реориентирующихся трехспиновых группировок $\{^1H^1H^1H\}$; δ' — угол между осью C_4 и направлением связи CH_3-CH_3 . Если оси симметрии C_2 группировок $[(H_3C)_2N]$ параллельны осям симметрии C_4 кристалла, значение угла $\delta' = 90^\circ$. С использованием значения $R(CH_3-CH_3) = 3,13 \text{ \AA}$, найденное для молекул ДМФА, были получены параметры $\alpha_1(\text{расч}) = 0,34$ и $\alpha_2(\text{расч}) = 0,68$ Гс. Экспериментальные значения этих параметров, полученные из наилучшего совпадения расчетного и экспериментальных спектров (см. рис. 3) оказались равными: $\alpha_1(\text{эксп}) = 0,22$ и $\alpha_2(\text{эксп}) = 0,44$ Гс. Различие расчетных и наблюдаемых значений можно объяснить в рамках модели, в которой величина угла между осью C_4 и направлением связи CH_3-CH_3 составляет $\delta' = \sim 70^\circ$. При этом биссектрисы треугольных группировок $[(H_3C)_2N]$ отклоняются от направления осей симметрии C_4 кристалла на угол $\varphi = 90^\circ - \delta' = 20^\circ$, что может быть обусловлено некоторой несимметричностью строения молекул ДМФА (см. рис. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности тонкой структуры спектров 1H ЯМР соединения включения ПТФЦ с ДМФА (при 290 К) свидетельствуют об осесимметричном распределении плотности вероятности распределения протонов группировок $[(H_3C)_2N]$, причем ориентация биссектрис этих группировок близка к направлению осей симметрии C_4 структурных каналов данной системы. Полученный результат на первый взгляд противоречит рентгеноструктурным данным [15], согласно которым при 243 К гостевые молекулы ДМФА локализованы вблизи переходных окон между соседними каналами, ориентационно упорядочены, и для них удалось определить координаты всех атомов. Такое различие может быть связано с тем, что данные 1H ЯМР относятся к комнатной температуре. Как было отмечено, уже при умеренном понижении температуры (до 270–260 К) наблюдается уширение сигналов 1H ЯМР от подсистемы гостей, сопровождаемое потерей разрешенности дублетной структуры. На этом основании можно предполагать, что наблюдаемое "замораживание" молекулярной динамики может приводить к структурному превращению, аналогичному фазовым переходам в соединениях включения ПТФЦ—ацетон и ПТФЦ—дейтероацетон [14].

Как было показано [14], подобный фазовый переход обусловлен заселением возбужденных состояний гостевых молекул, динамика которых определяется условиями квантового ограничения, характерными для потенциального ящика. Исходя из значения энергии возбуждения $\Delta E \sim h^2/ma^2$, где h — постоянная Планка, m — масса молекулы и a — амплитуда прыжков молекулы в возбужденном состоянии, можно заметить, что минимальное значение ΔE достигается для тех возбужденных состояний, для которых величина a достигает максимального значения. Очевидно, что для канальной структуры ПТФЦ подобное условие выполняется при аксиальной укладке молекул ДМФА, когда их продольные диаметры ориентированы вдоль осей симметрии C_4 , а трансляционные прыжки между адсорбционными центрами осуществляются параллельно наименьшим диаметрам. Данные выводы, вытекающие из анализа основных закономерностей молекулярной динамики в условиях квантового ограничения, находятся в полном согласии с результатами анализа спектров 1H ЯМР молекул ДМФА в соединении включения с ПТФЦ.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что органические лиганды в составе высокопористого металлоорганического сорбента $[Zn_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_{12}N_2)] \cdot n(H_3C)_2NCHO$ реориентируются, а жесткая структура каркаса сорбента стабилизируется за счет структурной устойчивости биядерных кластерных комплексов $[Zn_2(O_2C)_4]$. Корреляционные частоты реориентации органических лигандов составляют $\nu_{кор} \geq 50$ кГц при температурах выше 140 К.

2. Показано, что при нормальных условиях имеет место быстрая диффузионная и реориентационная подвижность гостевых молекул диметилформамида в соединении включения ПТФЦ—ДМФА. При понижении температуры и при повышении содержания гостевых частиц в соединении включения наблюдается процесс торможения подвижности гостевых частиц.

3. Изучена одноосная реориентация молекул диметилформамида в соединении включения ПТФЦ—ДМФА и показано, что продольные оси молекул ДМФА приблизительно параллельны осям C_4 , ориентации плоскостей симметрии молекул ДМФА разупорядочены по позициям структуры тетрагональной сингонии.

Авторы благодарят А.Р. Семенова за проведение измерений потенциальных барьеров реориентации пилларных молекул в ПТФЦ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 08-03-00826 и 07-03-00436).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee J.Y., Olson D.H., Pan L. et al. // Adv. Funct. Mater. – 2007. – **17**. – P. 1255 – 1262.
2. Liu J., Lee J.Y., Pan L. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2008. – **112**. – P. 2911 – 2917.
3. Structural and electronic properties of molecular nanostructures / Ed. H. Kuzmany. – Amer. Inst. Phys. Conf. Proc. Melville, NY. – 2002. – V. 633.
4. Dillon A.C. // Nature. – 1997. – **386**. – P. 377 – 379.
5. FitzGerald S.A., Yildirim T., Santodonato L.J. et al. // Phys. Rev. B. – 1999. – **60**. – P. 6439 – 6451.
6. Ohba T., Kanoh H., Kaneko K. // NanoLetters. – 2005. – **5**, N 2. – P. 227 – 230.
7. Horike S., Matsuda R., Tanaka D. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – **45**. – P. 7226 – 7230.
8. Gould S.L., Tranchemontagne D., Yaghi O.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2008. – **130**. – P. 3246 – 3247.
9. Kawaguchi T., Mamada A., Hosokawa Y. et al. // Polymer. – 1998. – **39**. – P. 2725 – 2732.
10. Chollli A.L., Dumais J.J., Engel A.K. et al. // Macromolecules. – 1984. – **17**. – P. 2399 – 2404.
11. Gabuda S.P., Kozlova S.G. // J. Incl. Phenom. – 1995. – **22**(1). – P. 1 – 13.
12. Кригер Ю.Г., Козлова С.Г., Габуда С.П. и др. // ФТТ. – 1985. – **27**. – С. 3121 – 3123.
13. Панич А.М., Сабылинский А.В., Габуда С.П. и др. // Журн. структур. химии. – 1989. – **30**, № 1. – С. 66 – 72.
14. Gabuda S.P., Kozlova S.G., Dybtsev D.N. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2008. – **112**. – P. 5074 – 5077.
15. Dybtsev D.N., Chun H., Kim K. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – **43**. – P. 5033 – 5036.
16. Габуда С.П., Мороз Н.К., Козлова С.Г. и др. // Бюл. Изобретений. – 1997. – **23**(II). – С. 368. (Патент РФ № 2087904).
17. Абрагам А. Ядерный магнетизм. – М.: Мир, 1965.
18. Smith G.W. // J. Chem. Phys. – 1965. – **43**. – P. 4325 – 4336.
19. Zussman A., Alexander S. // Ibid. – **48**. – P. 3534 – 3539.
20. Хабберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. – М.: Мир, 1980.