

## **Отчет о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ**

### **Аннотация**

В рамках данной работы определялись места адсорбции молекул изобутана, терт-бутилового спирта и пиридина в металл-органических каркасах MIL-100 (Al), MIL-53 (Al) методами квантовохимических расчетов. Полученные данные позволили валидировать модели движения гостевых молекул, определенные с помощью метода  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

### **Тема работы:**

Исследование молекулярной подвижности углеводородов в нанопористых средах.

### **Состав коллектива:**

Колоколов Даниил Игоревич, к.ф.-м.н. старший научный сотрудник, Институт катализа им. Борескова СО РАН.

Художитков Александр Эдуардович, м.н.с., Институт катализа им. Борескова СО РАН, аспирант физического факультета НГУ

### **Постановка задачи:**

Исследование молекулярной подвижности возможно с помощью методов моделирования молекулярной динамики и квантовохимических расчетов. В рамках данной работы ставилась задача по определению возможных центров адсорбции в металл-органических каркасах MIL-100 и MIL-101, определялась геометрия гостевых молекул на адсорбционных центрах, рассчитывались ЯМР параметры. Расчеты помогают интерпретировать экспериментальные данные и визуализировать молекулярную систему.

### **Современное состояние проблемы:**

Молекулярный транспорт определяет практически важные свойства материалов: электропроводность (ионная), проницаемость, адсорбционные свойства. Знание механизмов молекулярной различных молекул адсорбента в микропористых средах позволяет определять коэффициенты диффузии, характеризовать молекулярное взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом, а также между молекулами адсорбента. Это позволяет определять природу селективности разделения, структурных переходов в гибких материалах.

Существует несколько экспериментальных методов, позволяющих изучать молекулярную подвижность на микроскопическом масштабе и определять центры адсорбции: методы ЯМР и ЭПР, нейтронное рассеяние, ИК спектроскопия. Часто полученные экспериментальные данные можно интерпретировать по-разному, делая различные предположения о молекулярном устройстве системы. В таком случае на помощь могут прийти расчетные методы, которые позволяют отбраковывать некоторые предположения, а также предоставлять информацию о свойствах системы, недоступных из эксперимента. На данный момент методы квантовой химии позволяют достаточно точно предсказывать геометрию молекулярных комплексов, рассчитывать ИК спектры и ЯМР параметры ядер молекул.

### **Описание работы:**

С помощью вычислений методом стационарной теории функционала плотности (DFT) определялись адсорбционные центры пиридина и терт-бутилового спирта в координационно-ненасыщенном каркасе MIL-100 (Al), изобутана в MIL-53 (Al). Расчеты осуществлялись с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP, базисного набора атомных орбиталей 6-31G и полуэмпирического дисперсионного потенциала Grimme в программном пакете

ORCA. Из структурных данных, полученных методами рентгеновской дифракции, бралась начальная конфигурация металл-органического каркаса. Затем из периодической структуры вырезался кластер, оборванные связи восстанавливались добавлением терминальных атомов водорода. После оптимизации геометрии полученного кластера в систему вносилась гостевая молекула вблизи возможных центров адсорбции и проводилась оптимизация геометрии. Сравнивая энергии взаимодействия между гостевой молекулой и возможными адсорбционными центрами, было показано, что преимущественно гостевые молекулы должны локализоваться вблизи атома алюминия, у которого есть неподеленная электронная пара, а также ОН-групп (Рис.1).

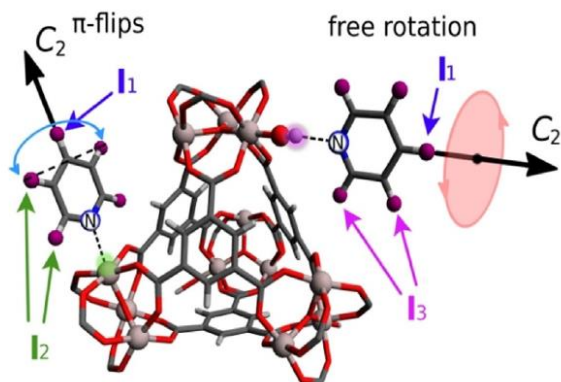


Рисунок 1. Возможные центры адсорбции пиридина в металл-органической каркасе MIL-100 (Al) и схематичное представление молекулярной подвижности пиридина на этих центрах.

Похожая работа была проделана для изобутана в MIL-53 (Al) (Рис. 2). Анализируя ближайшие контакты между гостевой молекулой и каркасом, было показано, что молекула изобутана может одновременно взаимодействовать с ОН-группой каркаса и с органическим линкером. Полученная геометрия изобутана в канале подтвердила модель движения, полученную из моделирования  $^2\text{H}$  ЯМР спектров.

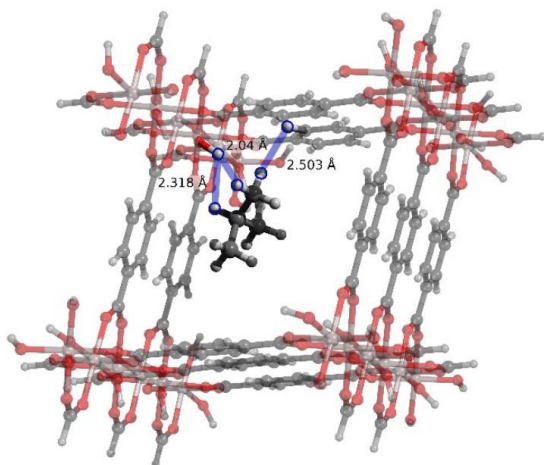


Рисунок 2. Конфигурация изобутана в канале MIL-53 (Al) соответствующая наименьшей энергии. Ближайшие расстояния между гостевой молекулой и каркасом показаны синими линиями.

#### Эффект от использования кластера:

Металл-органические кластеры являются сложными кристаллическими структурами. Размер кластера, вырезаемого из кристалла, должен быть достаточно велик (~300-600 атомов), чтобы воспроизводить влияние каркаса на гостевые молекулы. Для таких систем расчеты требуют

объемов оперативной памяти (~100 Гб) и мощностей недоступных на обычных персональных компьютерах. Использование вычислительных мощностей кластера НГУ позволяет своевременно получать дополнительные данные, позволяющие усилить работу и опубликовать ее в международных рецензируемых журналах.

**Перечень публикаций, содержащих результаты работы:**

Chem. Eur. J. 2019, 25, 10808 – 10812. DOI: 10.1002/chem.201901956. Импакт фактор: 4.857.

Phys. Chem. Chem. Phys., 2020,22, 18695-18702. DOI: 10.1039/D0CP03271A. Импакт фактор 3.43.