

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ "МЕЖДУНАРОДНЫЙ ТОМОГРАФИЧЕСКИЙ ЦЕНТР"  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ПОЛЮХОВ Даниил Максимович

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ГОСТЕВЫХ МОЛЕКУЛ В МОКП  
МЕТОДАМИ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ**

02.00.04 Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Федин Матвей Владимирович

Новосибирск – 2021

# Оглавление

|                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение .....                                                                                                                    | 4  |
| Глава 1 Литературный обзор .....                                                                                                  | 12 |
| 1.1. Металл-органические координационные полимеры .....                                                                           | 12 |
| 1.1.1. Строение, структурное многообразие и применение МОКП .....                                                                 | 12 |
| 1.1.2. Общая информация о физико-химических свойствах МОКП .....                                                                  | 14 |
| 1.1.3. Физо- и хемосорбция в МОКП .....                                                                                           | 14 |
| 1.1.4. Химически модифицированные МОКП .....                                                                                      | 15 |
| 1.1.5. Структурно-гибкие МОКП .....                                                                                               | 17 |
| 1.1.6. Цеолитные-имидазолатные каркасы (ZIF) .....                                                                                | 19 |
| 1.2. Основы метода стационарной ЭПР спектроскопии .....                                                                           | 22 |
| 1.2.1. Принцип детектирования ЭПР сигнала .....                                                                                   | 22 |
| 1.2.2. Спектры ЭПР иона $\text{Cu}^{2+}$ , кластера $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$ и азот-<br>центрированных радикалов ..... | 23 |
| 1.3. Основы импульсной ЭПР спектроскопии .....                                                                                    | 26 |
| 1.3.1. Эхо-детектированный сигнал .....                                                                                           | 26 |
| 1.3.2. ESEEM и HYSCORE .....                                                                                                      | 27 |
| 1.4. Исследования МОКП методами стационарной и импульсной ЭПР<br>спектроскопии .....                                              | 30 |
| Глава 2 Экспериментальная часть .....                                                                                             | 33 |
| 2.1. Экспериментальные детали ЭПР спектроскопии .....                                                                             | 33 |
| 2.2. Методика приготовления образцов для ЭПР исследований .....                                                                   | 33 |
| 2.3. Методика проведения <i>in situ</i> сорбционных ЭПР исследований .....                                                        | 34 |
| 2.4. Синтез порошков и монокристаллов МОКП ZIF-67 и ZIF-8 с<br>инкапсулированным радикальным зондом .....                         | 35 |
| 2.5. Методика исследования диффузии гостевых молекул в МОКП<br>методом ЭПР инкапсулированного спинового зонда .....               | 37 |

|                                                                                                                             |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.6. Методика определения селективности разделения компонентов смеси .....                                                  | 38        |
| Глава 3 Исследования магнитных явлений и сорбции NO в МОКП PCN-306 .....                                                    | <b>40</b> |
| 3.1. Введение .....                                                                                                         | 40        |
| 3.2. Результаты и обсуждение .....                                                                                          | 41        |
| 3.3. Заключение к главе 3 .....                                                                                             | 58        |
| Глава 4 Исследование структурных перестроек, физосорбции и хемосорбции в МОКП DUT-49(Cu) методами ЭПР спектроскопии.....    | <b>61</b> |
| 4.1. Введение .....                                                                                                         | 61        |
| 4.2. Результаты и обсуждения .....                                                                                          | 62        |
| 4.3. Заключение к главе 4 .....                                                                                             | 75        |
| Глава 5 Применение стационарной ЭПР спектроскопии для исследования диффузии ароматических углеводородов в МОКП ZIF-67 ..... | <b>77</b> |
| 5.1. Введение .....                                                                                                         | 77        |
| 5.2. Результаты и обсуждение .....                                                                                          | 78        |
| 5.2.1. Исследование диффузии в ZIF-67 методом ЭПР спектроскопии .                                                           | 78        |
| 5.2.2. Исследование селективности разделения смеси ксилолов .....                                                           | 84        |
| 5.2.3. Исследование структуры каркаса и её температурной зависимости .....                                                  | 86        |
| 5.3. Заключение к главе 5 .....                                                                                             | 88        |
| Заключение .....                                                                                                            | <b>89</b> |
| Основные результаты и выводы.....                                                                                           | <b>91</b> |
| Благодарности .....                                                                                                         | <b>94</b> |
| Список литературы .....                                                                                                     | <b>95</b> |

# Введение

## Актуальность темы исследования

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой широкий класс пористых соединений, которые образуются путем координации ионов металлов или кластеров органическими линкерами с образованием одно-, двух- или трехмерных структур [1].

За прошедшие 25 лет с момента своего открытия область МОКП была отмечена значительным интересом научного сообщества, что обусловило стремительное развитие данного направления. Благодаря широкому многообразию органических линкеров и металлических кластеров, МОКП имеют высокую степень функциональной настройки [2]. Это делает МОКП перспективными объектами с постоянно расширяющимся потенциалом приложений в различных областях химической промышленности, таких как хранение газов и разделение смесей трудноразделимых компонентов [3–5], фильтрация токсичных веществ [6], катализ [7,8], химическая технология и детектирование [9], замедленное или контролируемое высвобождение лекарств [10]. Кроме того, МОКП со специальными свойствами, такими как магнетизм [11], люминесценция [12,13], окислительно-восстановительная активность [14–16], переключаемое поведение [9,17], и протонная проводимость [18–20] привлекают все больший интерес сегодня.

Широкое многообразие МОКП, а именно спектр существующих кластеров и органических линкеров, приводит к существованию различных открытых металлических сайтов, пригодных для координации, и различных топологий МОКП, которые обуславливают наличие специфичных функциональных особенностей, в том числе структурная гибкость каркаса и селективность сорбции тех или иных гостевых молекул.

Одними из наиболее перспективных приложений МОКП являются сорбция токсичных газов ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ) [6] и выделение целевого продукта из смеси



трудноразделимых компонентов [21–23]. Однако для направленной разработки материалов для данных приложений критически важным является глубокое понимание взаимодействий каркаса с гостями на молекулярном уровне, которое на данный момент полностью не достигнуто. В связи с этим, исследование сорбции гостевых молекул в ряд МОКП с различными металлическими кластерами является основным направлением работы соискателя.

МОКП достаточно широко изучались самыми разнообразными методами. Так, ранее применялись как структурные методы, например для определения фазовых превращений, так и спектроскопические методы (ИК-спектроскопия, комбинационное рассеяние и др.) для исследования хемосорбции, фазовых превращений и структурной гибкости каркасов. Магнитно-резонансные методы менее широко представлены в литературе, однако существует заметный круг работ по исследованию МОКП методами спектроскопии Ядерного Магнитного Резонанса (ЯМР) и Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР).

### **Степень разработанности исследования**

Данная работа направлена на исследование магнитно-концентрированных МОКП методами ЭПР спектроскопии и развитие подходов ЭПР в приложении к исследованию сорбции различных гостевых веществ в МОКП. Несмотря на то, что метод ЭПР является достаточно распространённым методом исследования парамагнитных соединений, а МОКП известны с 1990-х годов и сейчас набирают популярность среди научного сообщества, количество публикаций, посвященных исследованию МОКП методами ЭПР спектроскопии, крайне мало и составляет менее 1% от всего количества работ по МОКП. Еще меньше работ посвящено изучению процессов сорбции гостевых молекул методами *in situ* ЭПР.

В литературе можно встретить применение ЭПР спектроскопии для характеристики структуры и окружения парамагнитных ионов металлов по сверхтонкому взаимодействию (СТВ), в том числе с использованием методов импульсного ЭПР (ESEEM, HYSCORE, ENDOR). Подобные исследования требуют наличия магнитно-разбавленной системы, что в свою очередь вынуждает

использовать в качестве объекта только диамагнитные системы (в том числе антиферромагнитно-связанные для исследования при низких температурах), допированные парамагнитными ионами или радикалами. При этом исследование магнитно-концентрированных МОКП методами ЭПР спектроскопии встречается достаточно редко.

### **Цель исследования**

1. Разработка и применение подходов к изучению функциональных свойств магнитно-концентрированных МОКП методами стационарной и импульсной ЭПР спектроскопии.
2. Выявление магнитно-структурных особенностей в радикал-допированном каркасе Cu-PCN-306R и взаимодействия радикального линкера с NO в процессе сорбции методами стационарной и импульсной ЭПР спектроскопии.
3. Разработка подходов для *in situ* изучения сорбции гостевых молекул в магнитно-концентрированный МОКП DUT-49(Cu) методами стационарной ЭПР спектроскопии.
4. Выявление закономерностей и перспективности разделения смеси C8 ароматических углеводородов с использованием МОКП ZIF-67(Co<sup>2+</sup>).

### **Задачи исследования**

1. Изучение магнитно-структурных особенностей в радикал-допированном МОКП PCN-306R методами ЭПР спектроскопии.
2. Изучение взаимодействия радикала и димеров меди(II) в МОКП PCN-306R с молекулами NO.
3. Изучение фазовых переходов в МОКП DUT-49(Cu), вызванных сорбцией гостевых молекул.
4. Изучение чувствительности ЭПР сигнала димеров меди(II) в МОКП DUT-49(Cu) к фазовому переходу каркаса при физо- и хемосорбции гостевых молекул.

5. Изучение природы селективности ZIF-67( $\text{Co}^{2+}$ ) при сорбции C8 ароматических углеводородов.
6. Изучение диффузии C8-ароматических углеводородов в магнитно-концентрированный МОКП ZIF-67( $\text{Co}^{2+}$ ) методом ЭПР спектроскопии спиновых зондов.

### **Научная новизна**

В данной работе с помощью методов ЭПР впервые обнаружены магнитно-структурные перестройки в радикал-допированом МОКП PCN-306R.

Для МОКП, содержащих димеры меди(II), впервые продемонстрирована возможность регистрации фазовых переходов методом *in situ* стационарной ЭПР спектроскопии в процессе сорбции. Продемонстрирована возможность определения типа сорбции гостевых молекул (физосорбции или хемосорбции) с помощью спектральных и кинетических измерений в рамках данного подхода.

Впервые исследована диффузия C8 ароматических углеводородов в поры МОКП ZIF-67 и показано, что она существенно быстрее по сравнению с ZIF-8.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Разработаны и апробированы подходы к изучению магнитно-концентрированных МОКП методами ЭПР спектроскопии, в том числе с использованием спиновых зондов. Эти подходы позволили исследовать МОКП, которые ранее были недоступны для комплексного изучения методами ЭПР спектроскопии.

Изучение МОКП PCN-306R показало возможность направленного генерирования дефектов со специфичными магнитными свойствами путем замещения исходного линкера на изоструктурный парамагнитный аналог, что является одним из перспективных направлений модификации МОКП. PCN-306R, допированный стабильным линкером на основе Блаттеровского радикала, проявил способность селективно сорбировать оксид азота(II) (NO), что является перспективным результатом в направлении сорбции токсичных газов. При этом показана стабильность металлических кластеров Cu(II)-Cu(II) к воздействию NO.

Продемонстрирована возможность регистрации фазового перехода на немодифицированном МОКП DUT-49(Cu) в процессе адсорбции гостевых молекул. Обнаруженная в ходе исследования обратимая хемосорбция диэтилового эфира в МОКП DUT-49(Cu), протекающая без разрушения каркаса, открывает новые пути стабилизации данного структурно-гибкого МОКП.

Применение ЭПР спиновых зондов к исследованию диффузии гостевых молекул в МОКП ZIF-67 показало высокую селективность выделения п-ксилола из смеси изомерных ксилолов и более высокую скорость разделения по сравнению с ZIF-8. Полученные данные свидетельствуют, что МОКП ZIF-67 имеет высокую перспективу промышленного применения.

### **Методология и методы исследования**

В качестве основного экспериментального метода в диссертации была использована ЭПР спектроскопия. Использовались подходы стационарной и импульсной ЭПР спектроскопии в X и Q диапазонах (9 и 34 ГГц соответственно). Для регистрации эхо-детектированного сигнала использовалась стандартная двухимпульсная последовательность Хана. Определение магнитных ядер в микроокружении парамагнитных дефектов в МОКП проводилось с использованием метода HYSCORE. Для определения структуры МОКП использовались порошковая рентгеновская дифракция и монокристаллическая рентгеновская дифракция. Для определения сорбционных свойств использовались адсорбция азота, бутана и диэтилового эфира. Для определения состава линкеров в МОКП была использована  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопия. Для определения состава и количества адсорбата в процессе сорбции в МОКП была использована газовая хроматография. Для измерения распределения частиц МОКП по размерам использовался метод динамического рассеяния света.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Метод направленной генерации локальных парамагнитных дефектов в структуре МОКП путем введения изоструктурного радикального линкера, продемонстрированный на примере МОКП PCN-306. Стабильность

димерных кластеров меди(II) в структуре PCN-306 при сорбции оксида азота(II) NO.

2. Подход *in situ* ЭПР к исследованию структурных перестроек, физико-химической сорбции гостевых молекул путем детектирования параметров тензора расщепления в нулевом поле димерных кластеров меди(II), продемонстрированный на примере МОКП DUT-49(Cu).
3. Модифицированный метод ЭПР исследования диффузии гостевых молекул внутрь МОКП для применения к магнитно-концентрированным каркасам. Диффузия изомеров ксилола в МОКП ZIF-67(Co) более чем в 2 раза быстрее по сравнению с ZIF-8(Zn), что связано с различием в геометрии окон между полостями каркаса.

### **Степень достоверности результатов исследования**

Достоверность результатов работы и выводов обеспечена комплексным подходом к экспериментальным исследованиям и их интерпретации с использованием современного экспериментального оборудования, экспериментальных и теоретических подходов. Значимость полученных в ходе работы результатов подтверждается их публикацией в международных рецензируемых журналах и представлением на российских и международных конференциях.

### **Апробация работы**

Материалы диссертации были представлены на следующих международных научных конференциях: EuroMOF2019 (Paris, France); The 13th Japanese-Russian Workshop on “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Awaji Island, Japan); Modern Development of Magnetic Resonance 2020” (Казань, Россия)

### **Личный вклад соискателя**

Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Автор принимал активное участие в разработке плана исследований, обсуждении результатов и написании публикаций по теме диссертационной работы.

## Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 2 научные статьи в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, а также 5 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

### Соответствие специальности 02.00.04–физическая химия

Диссертационная работа соответствует п.3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» паспорта специальностей ВАК.

### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения и пяти глав, результатов и выводов и списка используемой литературы, состоящего из 125 наименований. Работа изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка и 2 таблицы.

**Первая глава** посвящена литературному обзору, в котором вначале описывается текущее состояние исследований МОКП; далее описаны основы методов стационарного и импульсного ЭПР и приложения ЭПР спектроскопии для исследования окружения парамагнитных центров.

**Во второй главе** диссертации описаны экспериментальные детали ЭПР спектроскопии и симуляции спектров ЭПР, особенности пробоподготовки, устройство экспериментальной установки и методики синтеза МОКП.

**В третьей главе** представлены результаты исследования МОКП PCN-306, допированного органическим блаттеровским радикалом, изоструктурным исходному линкеру, методом стационарного и импульсного ЭПР. Показано, что допирование радикальным линкером приводит к направленной генерации парамагнитных дефектов и изменению магнитного мотива вещества. Также показана малообратимая хемосорбция оксида азота(II) вследствие его реакции с триазинильным радикалом.

**Четвертая глава** посвящена исследованию структурных перестроек «гибкого» каркаса DUT-49(Cu) методом *in situ* ЭПР спектроскопии. Показано, что ЭПР сигнал медных димеров  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  является чувствительным к фазовым

переходам, протекающим при взаимодействии МОКП с адсорбтивом. Так, продемонстрировано, что параметры диполь-дипольного взаимодействия (ращепления в нулевом поле, РНП) являются крайне чувствительными к изменению расстояния  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  и лигандного окружения в процессе фазового перехода или хемосорбции гостевых молекул, способных координироваться к аксиальному положению иона  $\text{Cu}^{2+}$  в димере.

**В пятой главе** диссертации описано исследование диффузии гостевых молекул в магнитно-концентрированный МОКП ZIF-67(Co). Показано, что регистрация спектров в режиме второй гармоники позволяет компенсировать потерю информативности спектра ЭПР спинового зонда, вызванную дипольными взаимодействиями с парамагнитными ионами  $\text{Co}^{2+}$  в структуре каркаса. Охарактеризованы изменения в геометрии окна МОКП при переходе от ZIF-8 к ZIF-67 и описано влияние данных изменений на параметры сорбции изомеров ксилола.

**В основных результатах и выводах** представлены основные результаты, полученные в данной диссертационной работе.

## Глава 1 Литературный обзор

### 1.1. Металл-органические координационные полимеры

#### 1.1.1. Структура, структурное многообразие и применение МОКП

Металл-органические координационные полимеры или металл-органические каркасы (МОКП или МОК) являются пористыми координационными соединениями ионов металлов и органических полидентатных лигандов (линкеров) [2]. Первые соединения этого класса были синтезированы 25 лет назад [24], и за прошедшее с того момента время данное направление получило значительное внимание исследователей и, как следствие, заметное развитие. Об этом свидетельствует создание lab-scale установок и полупромышленных образцов, использующих в своей основе МОКП [25–27].

Существование большого количества работ, посвященных МОКП, объясняется структурным и функциональным многообразием, которые обусловлены высокой вариабельностью органических линкеров и металлических узлов. Металлические узлы представляют собой одиночные ионы металла, димеры (англ.: paddlewheel / PW, «китайский фонарик»), тримеры или другие полиатомные кластеры. Органические линкеры координируются к металлическим узлам через карбоксильную, гидроксильную, аминогруппы и др. Так как такие органические лиганды являются полидентатными, они способны выступать в качестве мостиков между отдельными металлическими кластерами, образуя 1-, 2- или 3-мерные структуры (рисунок 1).



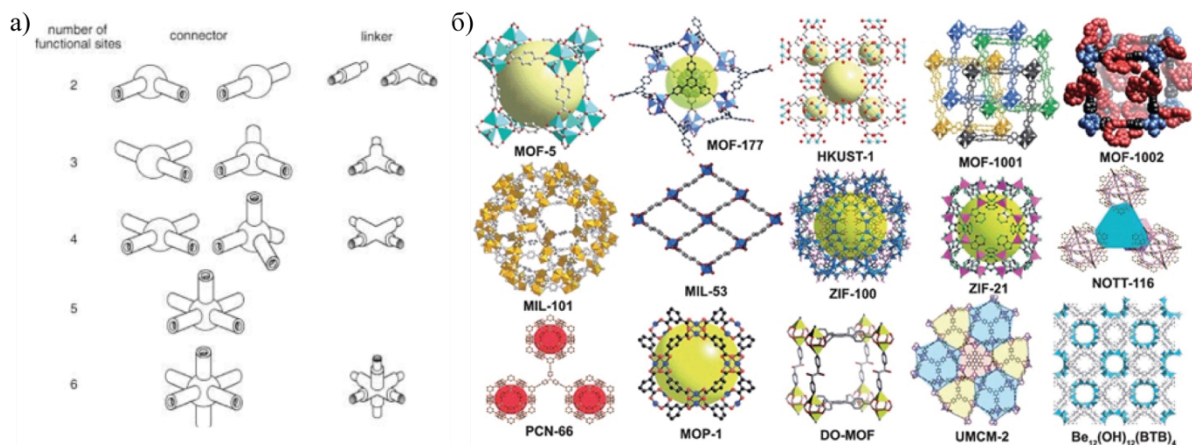


Рисунок 1. – а) Схематическое изображение различных линкеров и металлических узлов (заимствовано из [28]). б) Многообразие структур МОКП (заимствовано из [29]).

МОКП имеют большую удельную площадь поверхности по методу БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) вплоть до  $7140 \text{ м}^2/\text{г}$  [30], что в 10 раз превосходит аналогичный показатель наиболее распространённых на данный момент сорбентов – цеолитов (до  $675 \text{ м}^2/\text{г}$  для Na-Y) [31]. Помимо высокой площади поверхности существенно отличаются химические свойства МОКП от их ближайших аналогов: цеолитов, пористых углей и других сорбентов. За счет варибельности органических линкеров (рисунок 1а) и возможности их химической функционализации, а также за счет существования большого количества различных металлических узлов (рисунок 1б), часть которых имеют открытые координационные сайты, МОКП поддаются тонкой настройке специфических и функциональных свойств, таких как селективность сорбции по компоненту, каталитическая активность, Льюисовская кислотность/основность поверхности, размер пор и размер удельной поверхности, топология, количество структурных дефектов и др.[1]. Это обуславливает перспективы применения МОКП в хранении газов [32,33], разделении смесей компонентов [21,23,34], катализе [35–37], электро- и фотохимических реакциях [15,38], детектировании/сенсинге [39–41] и др [1].

### **1.1.2. Общая информация о физико-химических свойствах МОКП**

Ключевыми характеристиками МОКП являются стабильность и свойства самой пористой системы как сорбента или катализатора. В зависимости от целевого применения имеет значение стабильность каркаса к воздействию высокой температуры, окислителей и восстановителей, изменению рН среды и ее состава. Структурное многообразие МОКП обуславливает широкий спектр свойств МОКП. Так, можно отметить, что большинство МОКП термически стабильны до температур порядка 600 К, однако существуют и более стабильные к высоким температурам каркасы. Существуют каркасы устойчивые при низких значениях рН [42], что может быть актуально для некоторых промышленных применений, а также рН чувствительные МОКП, которые растворяются при низких значениях водородного показателя и могут применяться для адресной доставки лекарств [43]. Некоторые МОКП стабильны к окислителям, другие, наоборот, могут участвовать в окислительно-восстановительных превращениях, что также может быть использовано в селективной сорбции [6], катализе [7,8] и др.[36,43]

### **1.1.3. Физо- и хемосорбция в МОКП**

Физосорбционные свойства МОКП определяются площадью поверхности каркаса, размером каналов и развитостью поверхности. Однако, за счет возможности легкой функционализации МОКП и возможности создания открытых (координационно ненасыщенных) металлических сайтов, интересными становятся также процессы, связанные с хемосорбцией гостевых молекул. Как в случае физосорбции, так и в случае хемосорбции, благодаря вариабельности линкеров и металлических узлов представляется возможной тонкая настройка требуемых сорбционных свойств [44]. Так, например, благодаря подбору оптимальных

свойств МОКП были получены материалы для низко энергозатратной добычи воды из засушливого воздуха в условиях пустыни [26,27,45].

Одним из способов модификации хемосорбционных свойств МОКП является встройка функциональной группы в структуру линкера [46,47]. Таким образом можно управлять кислотностью/основностью поверхности, добавлять группы, активные к взаимодействию с гостевыми молекулами [48]. Большое количество органических заместителей доступно для модификации.

Другим видом сайтов, которые способны взаимодействовать с гостевыми молекулами, являются открытые (координационно ненасыщенные) металлические сайты. Одноатомные металлические узлы в МОКП обычно не имеют открытых координационных сайтов и достаточно легко заменяются на другие атомы с тем же координационным числом. Димеры М-М – также распространённый тип металлических узлов. Кластеры М-М в большинстве своем соединены линкерами в экваториальном положении, однако существуют МОКП, в которых димеры М-М соединены по экваториальным и аксиальным координационным положениям одновременно. Для экваториально соединенных кластеров М-М после синтеза аксиальное положение занято растворителем [49]. После активации МОКП аксиальное положение освобождается и доступно для координации гостевым молекулам. Такой и другие типы открытых металлических сайтов имеют перспективу использования в катализе, селективной сорбции токсичных веществ и в пост синтетической модификации [49–51].

#### **1.1.4. Химически модифицированные МОКП**

Химическая модификация МОКП имеет важное значение для расширения их функциональных свойств. Наиболее простым способом модификации МОКП является модификация линкера либо получение его изоструктурного аналога. Например, PCN-306 является МОКП, образованным кластерами Cu-Cu и тетракарбоксо-замещенным мета-терфинильным линкером. Мета-терфинил легко

поддается модификации по центральному ароматическому кольцу, благодаря чему существует большое количество вариаций данного МОКП [46,47] (рисунок 2). Подобные модификации изменяют специфичность взаимодействия с различными гостевыми молекулами, что является важным в приложениях хранения газов, разделении, катализа и ионной проводимости.

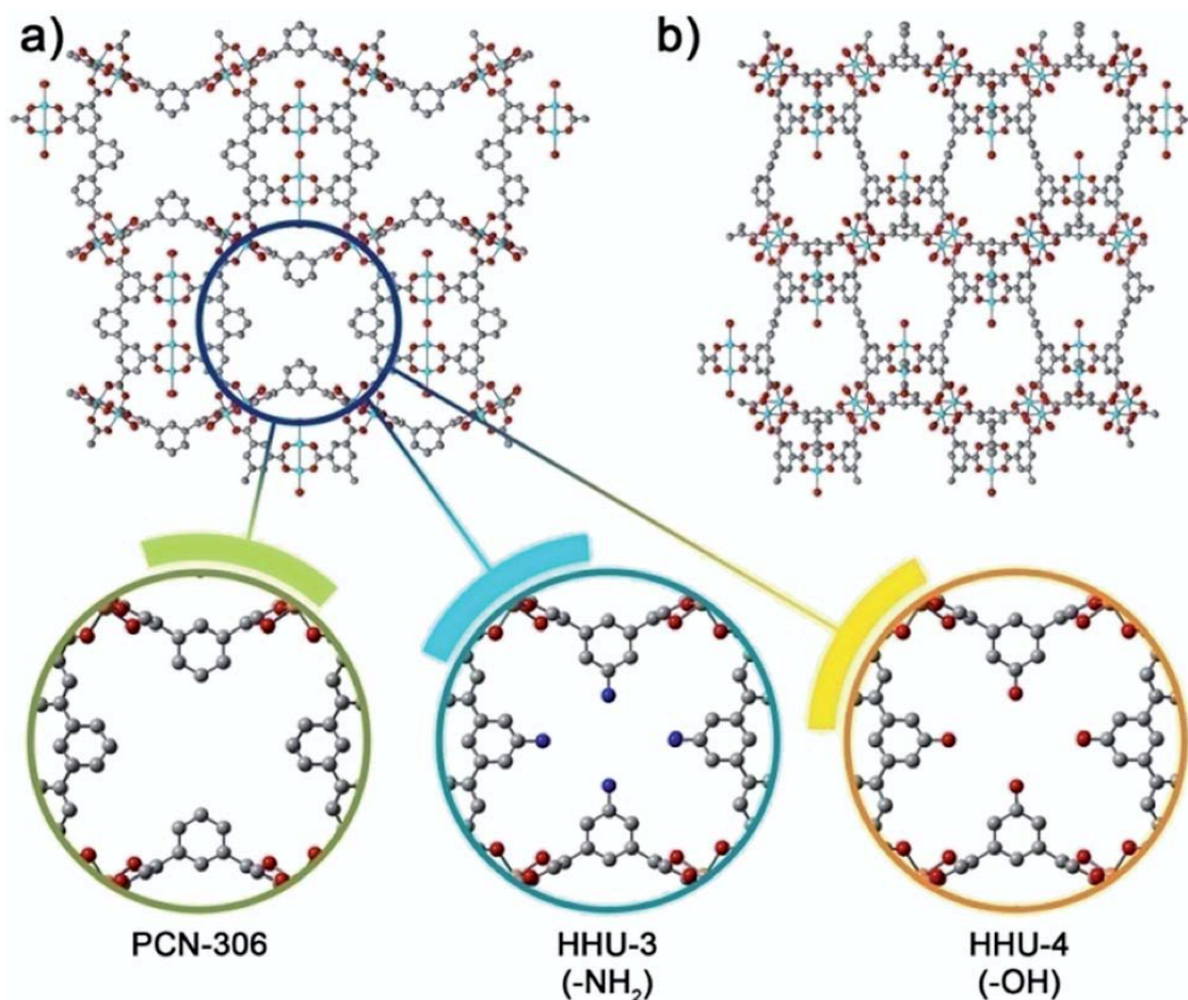


Рисунок 2. – Изображение структуры МОКП PCN-306 с различными линкерами, изоструктурными исходному (заимствовано из [46])

Как было сказано выше, открытые металлические сайты могут координировать гостевые молекулы. Такое явление может быть использовано как способ модификации каркаса. Так, на примере МОКП MOF-74, который имеет большое количество открытых металлических сайтов, было продемонстрировано, что с помощью координирования гостевых молекул к металлическим сайтам можно настраивать сорбционные свойства самого каркаса [51].

### 1.1.5. Структурно-гибкие МОКП

Переключение МОКП под воздействием внешних стимулов является одним из их наиболее интересных свойств [52–55]. Гибкие или «дышащие» МОКП претерпевают перестройки в процессе сорбции/десорбции гостевых молекул [56], или под воздействием внешних стимулов, таких как изменение температуры, излучение, давление и др. [28,54,57–59]. Это явление обусловлено тем, что профиль свободной энергии каждой из фаз зависит от давления адсорбтива, температуры и др. внешних воздействий [60,61]. Адсорбционные явления имеют важное значение в исследовании МОКП для перспектив их применения в областях хранения газов и разделения. Особое положение занимают гибкие МОКП, которые демонстрируют отклик на внешнее воздействие, в том числе гость-зависимое, и на которых могут реализовываться изотермические явления.

DUT-49(Cu) примечателен в сравнении с другими гибкими МОКП, так как именно на нем был впервые обнаружен эффект увеличения давления в системе в процессе адсорбции [62]. Адсорбция определённого количества гостя приводит изменению свободной энергии системы так, что текущая фаза (открытые поры) становится метастабильной. Последующая адсорбция приводит к спонтанному фазовому переходу в состояние с закрытыми порами, сопровождающемуся десорбцией до 10% адсорбата [63,64]. Этот эффект был назван Негативной Газовой Адсорбцией (НГА) из-за нетипичного и контр-интуитивного проявления на изотерме адсорбции [62]. Линкер МОКП DUT-49(Cu) имеет две устойчивые конформации, которые реализуется в структуре каркаса. Это обуславливает существование двух фаз DUT-49(Cu): «открытые поры» (open pore, op) и «закрытые поры» (contracted pore, cp). Примечательно, что возможен переход одной фазы МОКП в другую без разрушения каркаса. Подобного рода каркасы называются структурно-гибкими. Стабильность фаз зависит от внешних условий (температура, давление). Для DUT-49(Cu) известно, что положение фазовых переходов op-cp и

ср-ор определяется отношением  $p/p_0$  ( $p$  – текущее парциальное давление адсорбтива,  $p_0$  – давление насыщенных паров адсорбтива при данной температуре). В случае инертного адсорбтива первый фазовый переход (ор-ср) происходит при давлении порядка  $p/p_0 \approx 0.12-0.13$  (Рисунок 3). При дальнейшем увеличении давления до  $p/p_0 \approx 0.4$  происходит обратный переход (ср-ор, reopening). Характерное значение  $p/p_0$  для этих переходов слабо зависит от температуры и адсорбтива (случай хемосорбции ранее не был рассмотрен). В дальнейших исследованиях было обнаружено, что данный эффект чувствителен к размеру кристалла МОКП, что говорит о высококооперативном характере явления [65,66].

Различные рентгеновские, спектроскопические и адсорбционные методы были использованы для исследования фазовых переходов в гибких МОКП, включая порошковую и монокристалльную рентгеновскую дифракцию, ЯМР, рассеяние и оптические подходы [54,67]. Так, ЯМР на ядрах  $^{129}\text{Xe}$  был использован для детекции фазовых переходов в DUT-8(Ni) и в DUT-49(Cu) [68,69]. Подходы рентгеновской дифракции активно применяются для исследования внешне-стимулированных структурных переходов и гистерезисов в MIL-53 и других гибких МОКП [52,54].

На текущий момент ЭПР спектроскопия еще не стала рутинным инструментом для изучения МОКП. Однако ее применение в этой области быстро развивается [22,70,71]. Пустые МОКП с парамагнитными металлами или сорбированными радикалами активно изучаются в последнее десятилетие [72–75]. В частности, структурные превращения в гибких МОКП, таких как MIL-53 и некоторые другие, были представлены в работах [56,76–81]. Недавно было опубликовано несколько перспективных применений *in situ* ЭПР спектроскопии в МОКП [82–84], в том числе исследования Cu-допированного DUT-8(Ni) [77]. DUT-49(Cu) никогда ранее не исследовался с использованием ЭПР спектроскопии. Благодаря тому, что DUT-49(Cu) включает в себя парамагнитные ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , ЭПР спектроскопия имеет потенциал служить источником информации о происходящих структурных перестройках, в том числе сопровождающихся НГА. В действительности роль металлоцентров в гибкости МОКП DUT-49(Cu) была

рассмотрена только недавно [85] и исследована *in situ* только с помощью EXAFS спектроскопии [62].

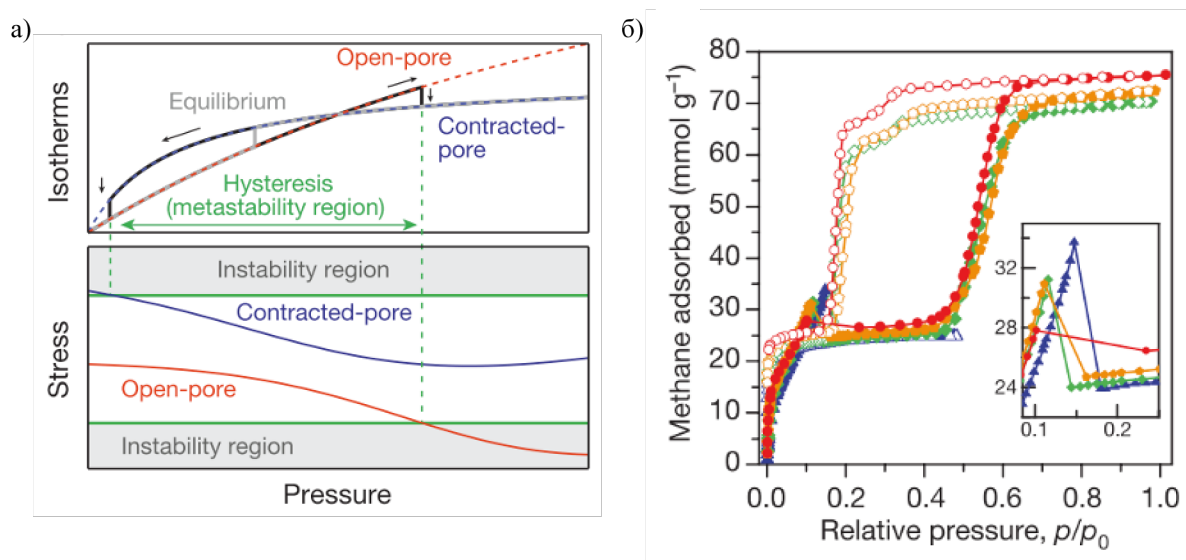


Рисунок 3. – а) Диаграмма стабильности фаз. б) Изотерма сорбции метана при температурах от 91 К до 121 К. (заимствованно из [62])

Изучение процесса НГА при сорбции инертных гостевых молекул было комплексно проведено с использованием широкого набора методов: ЯМР, адсорбционные подходы, ДСК, ТГА и др. [61,62,68,85].

### 1.1.6. Цеолитные-имидазолатные каркасы (ZIF)

Семейство цеолитоподобных имидазолатных каркасов (ZIF) является одним из наиболее изученных типов МОКП. Имидазол (HIm) или имидазолподобные органические лиганды способны терять протон с образованием Im<sup>-</sup> аниона. В результате реакции Im<sup>-</sup> и ионов Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> и других ионов металлов в степени окисления 2<sup>+</sup> и в характерном тетраэдрическом окружении образуются Co(Im)<sub>2</sub> и Zn(Im)<sub>2</sub>. Следует отметить, что угол M-Im-M в полученных МОКП близок к 145°, что схоже с углом Si-O-Si в цеолитах. МОКП семейства ZIF построены на тетраэдрических блоках, подобных цеолитным.



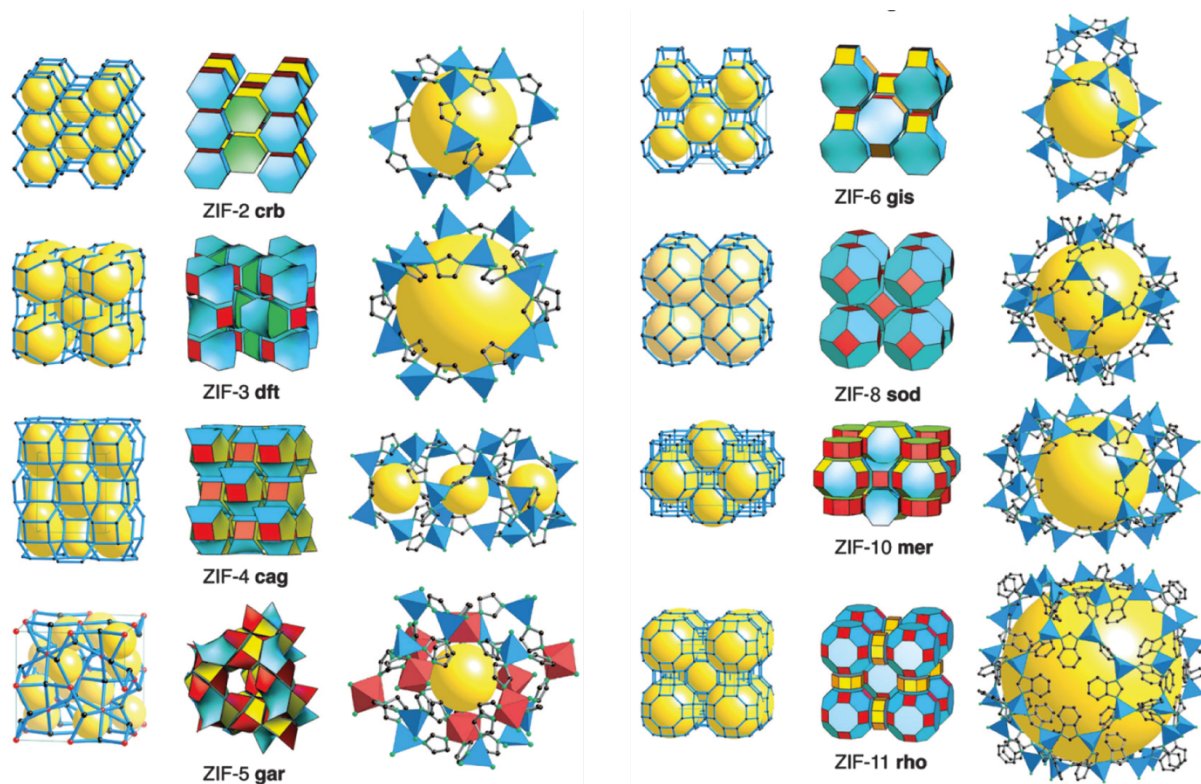


Рисунок 4. – В двух колонках представлены примеры МОКП семейства ZIF. В каждой колонке слева тонкими линиями показана структура МОКП, а желтыми областями показаны полости. Посередине показаны структурные блоки, из которых состоит каркас. В правой части каждой колонки представлены изображения самой большой полости данного каркаса. Заимствовано из [86].

Каркасы семейства ZIF имеют в составе относительно большие поры и малые окна, разделяющие полости и контролирующие диффузию гостевых молекул [22]. Такая топология каркасов обуславливает высокую сорбционную емкость в сочетании с высокой селективностью разделения по принципу молекулярных сит. МОКП ZIF были апробированы для различных задач разделения и хранения газов [87], адресной доставки лекарств [10], катализа [88] и др.

Наиболее изученным МОКП из данного семейства является ZIF-8. Он привлек большое внимание исследователей за счет проявления высокой термической стабильности, стабильности в достаточно широком диапазоне pH, кристалличности и высокой пористости [89]. В литературе можно отметить исследования ZIF-8, использующие как экспериментальные, так и теоретические подходы. Различные экспериментальные подходы были применены к изучению свойств данного каркаса. Наиболее часто встречаемыми являются сорбционные



подходы, среди которых breakthrough [23] и хроматографические эксперименты [90], измерение пористости и площади поверхности по модели БЭТ. Также большое количество спектроскопических подходов было применено к исследованию данного объекта: FTIR [91,92] и спектроскопия комбинационного рассеяния [67], ЯМР [93–95] и ЭПР [22,96] спектроскопии. Структурные методы, такие как рентгеноструктурный анализ (РСА) [97] и малоугловое нейтронное рассеяние [98,99] предоставили информацию о лабильности структуры при различных внешних воздействиях. Также существует целый ряд работ, использующих методы молекулярного моделирования [90,100] и расчетов теории функционала плотности (DFT) [101] для описания поведения гостевых молекул внутри каркаса и определения точной электронной структуры МОКП.

Насчитывается очень большое количество работ, посвященных исследованию МОКП ZIF-8. Так, например, была продемонстрирована перспективность МОКП ZIF-8 в задаче разделения смесей алканы/алкены, изомеры ксилола, водород/оксиды углерода и др. [22,23,102].

## 1.2. Основы метода стационарной ЭПР спектроскопии

### 1.2.1. Принцип детектирования ЭПР сигнала

Стационарная ЭПР спектроскопия является наиболее распространённым методом ЭПР. В данном методе происходит непрерывная подача сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения на резонансной частоте ( $\nu$ ) одновременно с постепенным изменением внешнего магнитного поля ( $B$ ). Это приводит к изменению положения энергетических уровней электрона, имеющих различную проекцию спина (эффект Зеемана). Резонансное поглощение СВЧ энергии ( $h\nu$ ,  $h$  – постоянная Планка) происходит в момент, когда энергия СВЧ фотона совпадает с разницей в энергии между двумя подуровнями электрона ( $g\beta B$ ,  $g$  –  $g$ -фактор электрона,  $\beta$  – магнетон Бора). С целью увеличения чувствительности метода ЭПР, при непосредственной регистрации сигнала применяется синхронное фазовое детектирование (СФД) с модуляцией внешнего магнитного поля на частоте 100 кГц. Применение СФД в режиме первой гармоники приводит к получению не непосредственно сигнала поглощения СВЧ излучения, а его первой производной (рисунок 5а,б). В случае тяжело-различимого спектра, например обменно-уширенного сигнала или при наложении двух разных сигналов, регистрация СФД в режиме 2-ой гармоники может приводить к значительному улучшению информативности сигнала (рисунок 5в).

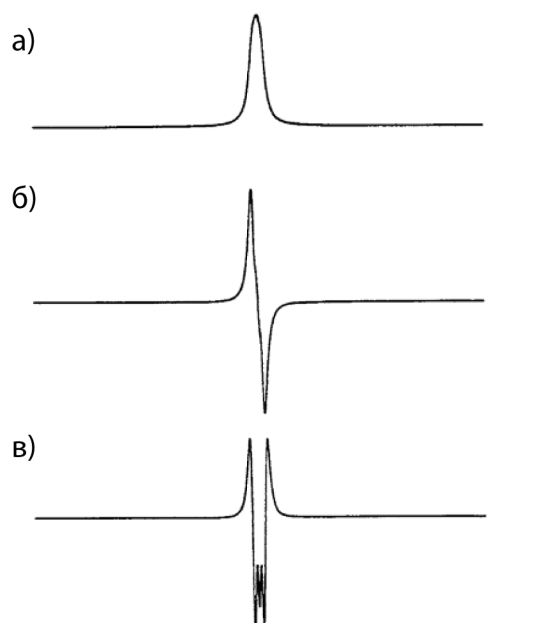


Рисунок 5. – Спектры ЭПР нулевой (а), первой (б) и второй гармоник (с) синглетной линии с малым СТВ. Заимствовано из [103].

### 1.2.2. Спектры ЭПР иона $\text{Cu}^{2+}$ , кластера $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ и азот-центрированных радикалов

#### Ион меди

Ион  $\text{Cu}^{2+}$  имеет электронный спин  $1/2$  и ядерный спин  $3/2$ . Для такой системы спин гамильтониан может быть представлен как:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{B} \hat{g} \mathbf{S} + S \hat{A} I_{Cu}$$

где  $S=1/2$  – спин электрона,  $\mathbf{B}$  – магнитное поле  $\hat{g}$  – g-тензор,  $\beta$  – магнетон Бора,  $I_{Cu}=3/2$  – ядерный спин меди и  $\hat{A}$  – тензор СТВ.

Из правила отбора  $\Delta m_S = \pm 1$  (проекция магнитного момента) и значений электронного и ядерного спина следует, что разрешены 4 перехода (рисунок 5). Однако,  $\hat{g}$  и  $\hat{A}$  тензоры являются анизотропными и часто аксиально-симметричным, что приводит к появлению характерного сигнала, который обусловлен вкладом перпендикулярных ( $\hat{g}_{\perp}$ ,  $\hat{A}_{\perp}$ ) и параллельных ( $\hat{g}_{\parallel}$ ,  $\hat{A}_{\parallel}$ ) компонент тензоров (рисунок 6). Данный спектр характерен для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в

октаэдрическом окружении, когда неспаренный электрон находится на  $d_{x^2-y^2}$  орбитали.

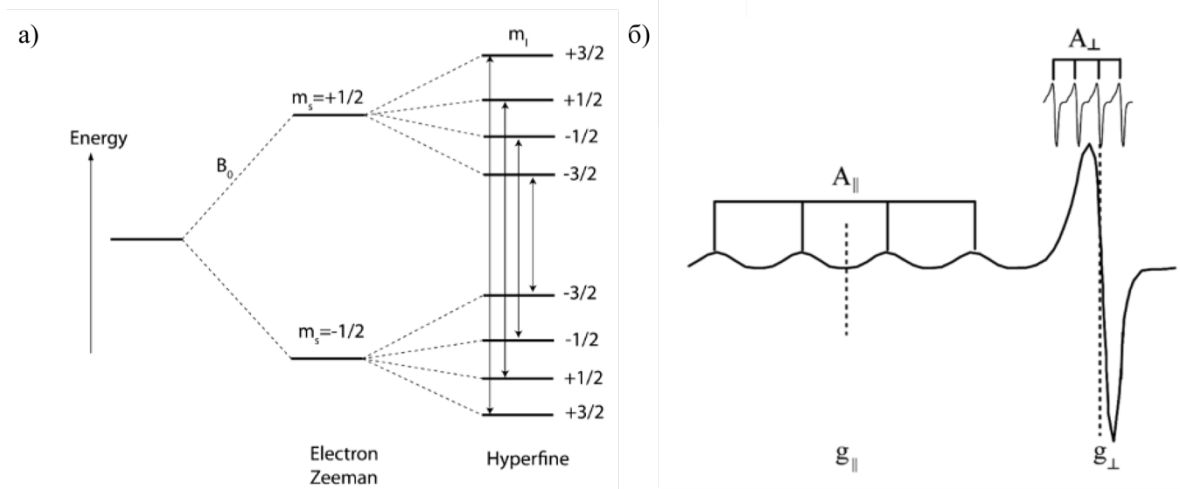


Рисунок 6. – а) Диаграмма энергетических уровней иона  $\text{Cu}^{2+}$  б) Характерный спектр иона меди в октаэдрическом окружении (заимствовано из [104]).

### Димер $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$

Ион меди в октаэдрическом/плоско-квадратном окружении имеет неспаренный электрон на  $d_{x^2-y^2}$  орбитали. В димерном кластере  $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$  неспаренные электроны ионов меди находятся достаточно близко друг к другу и взаимодействуют антиферромагнитно. Результатом антиферромагнитного взаимодействия двух ионов меди является образование двух дискретных электронных уровней: синглетного (основное состояние, диамагнитное, один уровень) и триплетного (возбужденное состояние, парамагнитное, три уровня со спином  $S=1$ ). Населенность данных состояний зависит от температуры по Больцмановскому распределению. Таким образом, при охлаждении системы до определённой температуры ( $\sim 50\text{-}100$  К для типичного значения обменного взаимодействия  $|J| \sim 100\text{-}200$   $\text{cm}^{-1}$ , зависит от величины  $J$  между парамагнитными ионами в димере) ЭПР сигнал димеров полностью исчезает. Это позволяет исследовать различные парамагнитные дефекты и в магнитно-концентрированных образцах.

Спин гамильтониан такой системы можно представить как:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{B} \hat{g} \mathbf{S} + D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2) + S \hat{A} (I_1 + I_2),$$

где  $S=1$  – спин димера,  $\mathbf{B}$  – магнитное поле,  $\hat{g}$  – g-тензор,  $\beta$  – магнетон Бора,  $D$  и  $E$  – параметры расщепления в нулевом поле (РНП),  $I_i=3/2$  – ядерный спин меди и  $\hat{A}$  – тензор СТВ. Когда  $D \gg E$ ,  $B$ ,  $\hat{A}$ , расщепление между основными спектральными линиями (например  $\sim 100$  и  $\sim 470$  мТл) близко к  $D$  (Рисунок 7).

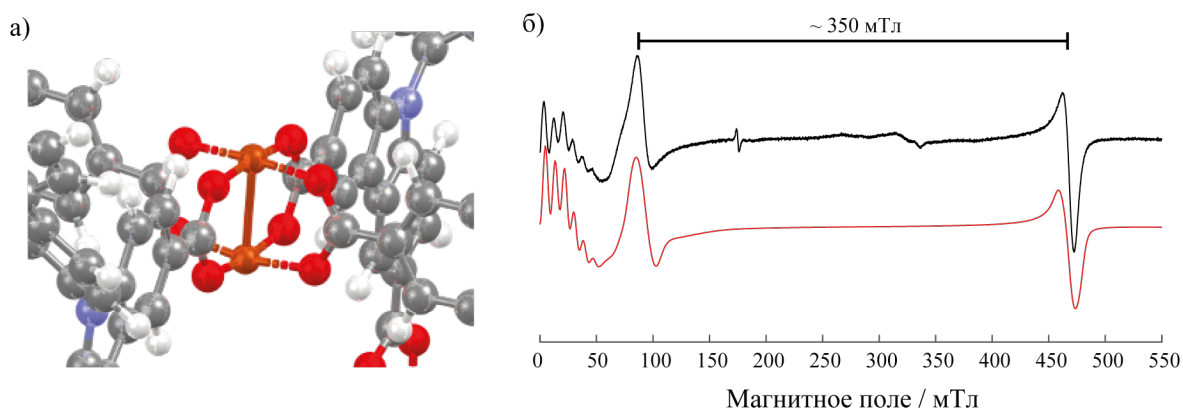


Рисунок 7. – а) Изображение кластера Cu-Cu. б) Спектры ЭПР кластера Cu-Cu при 298 К.

### **N-центрированные (нитроксильный и триазинильный) радикалы**

Наличие спиновой плотности на атоме азота в нитроксильном радикале приводит к появлению сверхтонкого взаимодействия спина электрона с магнитным ядром азота ( $^{14}\text{N}$ ,  $I_N = 1$ ), вследствие чего спин гамильтониан можно представить в виде:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{B} \hat{g} \mathbf{S} + S \hat{A} I_N,$$

где  $S=1/2$  – спин электрона,  $\mathbf{B}$  – магнитное поле  $\hat{g}$  – g-тензор,  $\beta$  – магнетон Бора,  $I_N=1$  – ядерный спин азота и  $\hat{A}$  – тензор СТВ.

$\hat{A}$  – тензор может сводиться к изотропному виду в случае быстрого вращения молекулы  $\hat{A} = (A_x + A_y + A_z)/3$ . В данном случае ориентация молекулы относительно магнитного поля не имеет значения, так как время регистрации, которое определяется частотой СВЧ излучения, больше, чем характерное время вращения молекулы. Это приводит к усреднению анизотропных констант и наблюдению изотропного СТВ (Рисунок 8а,б спектры сверху). Обычно анизотропный тензор СТВ для нитроксильного радикала имеет значения порядка

[0.5 0.5 3.5] мТл. В случае триазинильного радикала, так как его спектр был записан для радикала в неподвижном состоянии (застеклованная матрица), можно наблюдать несколько слабо разрешенных линий, вызванных тремя константами СТВ на трех ядрах  $^{14}\text{N}$  (Рисунок 8б).

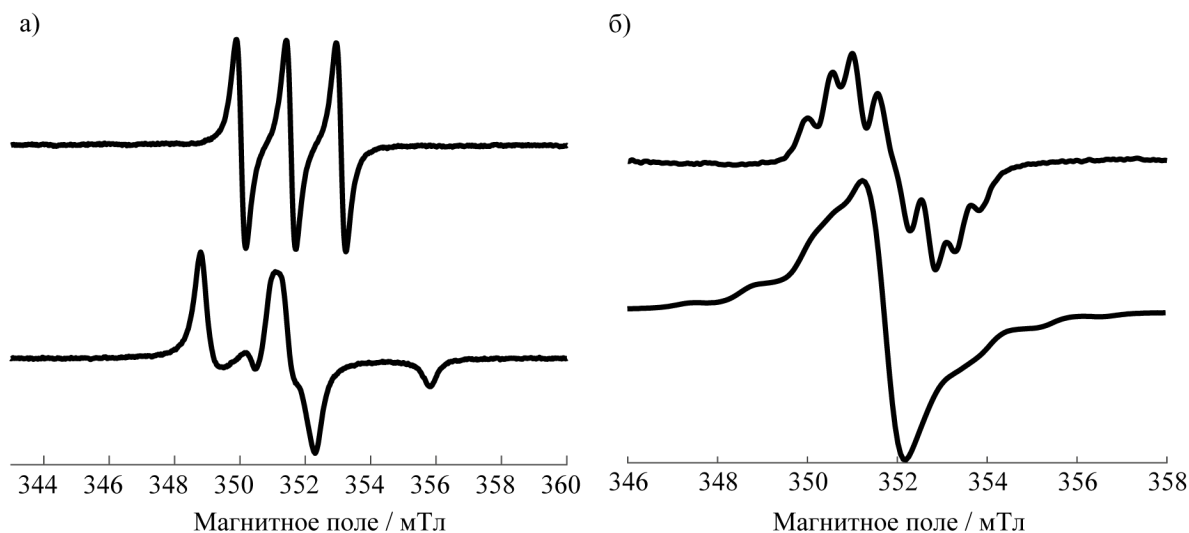


Рисунок 8. – Пример ЭПР сигнала нитроксильного (а) и триазинильного радикалов (б).

### 1.3. Основы импульсной ЭПР спектроскопии

#### 1.3.1. Эхо-детектированный сигнал

Методика импульсного ЭПР подразумевает применение импульсов СВЧ для воздействия на образец. Импульсный ЭПР включает в себя множество подходов, которые, в том числе, комбинируют СВЧ импульсы с дополнительными радиочастотными импульсами. Большинство подобных подходов базируются на детектировании электронного спинового эха (ЭСЭ). Последовательность СВЧ импульсов, обозначаемая « $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{эхо}$ », называется Хановской и позволяет наблюдать сигнал эха. Таким образом обычно обозначаются ЭПР последовательности, где  $\pi/2$  и  $\pi$  – импульсы, поворачивающие вектор намагниченности на  $90^\circ$  и  $180^\circ$  соответственно, а  $\tau$  – задержка между импульсами

(рисунок 9а). Изменение длин импульсов и задержки позволяют исследовать динамические и релаксационные свойства спиновой системы.

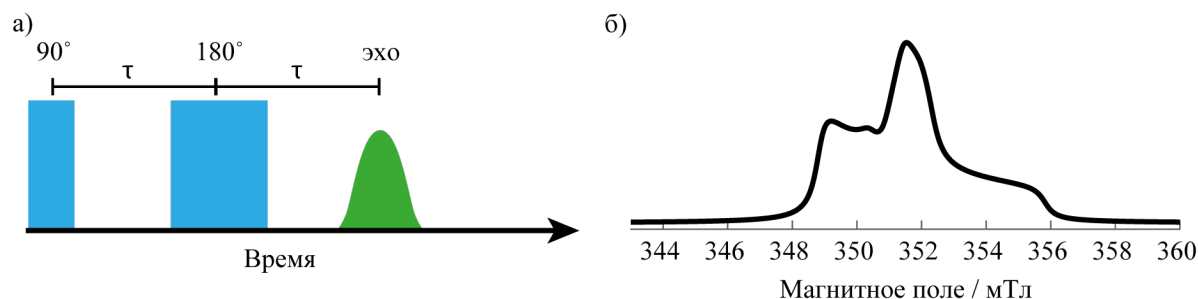


Рисунок 9. – (а) Схема последовательности двух-импульсного ЭСЭ (Хановская последовательность) и (б) получаемый спектр.

Для измерения спектра эхо-детектированного ЭПР (ЭД ЭПР) с помощью Хановской последовательности фиксируют задержку времени между импульсами и варьируют значение внешнего магнитного поля  $B$  (рисунок 9б).

### 1.3.2. ESEEM и HYSCORE

Эксперименты ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation) представляют Фурье-спектроскопию, где отслеживается модуляция интенсивности эха как функция задержки между микроволновыми импульсами. Эта модуляция возникает из-за связи между исследуемым электроном и магнитными ядрами системы.

В двух наиболее распространённых подходах ESEEM используются последовательности из двух или из трех импульсов. В основе трехимпульсного ESEEM лежит так называемое стимулированное эхо (Рисунок 10). Задержка между вторым и третьим импульсом  $T$  варьируется, и наблюдается спад интегральной интенсивности сигнала эхо, модулированный с частотами, зависящими от ядерных зеемановских и дипольных взаимодействий. При этом глубина модуляции отражает близость данных ядер к исследуемому электрону. Получаемая зависимость интеграла эхо от задержки между импульсами подвергается Фурье-преобразованию, и результирующий спектр представляет собой набор линий,

положение которых зависит от ядерного зеемановского взаимодействия и дипольного взаимодействия между электроном и ядром (ядрами) (Рисунок 10в).

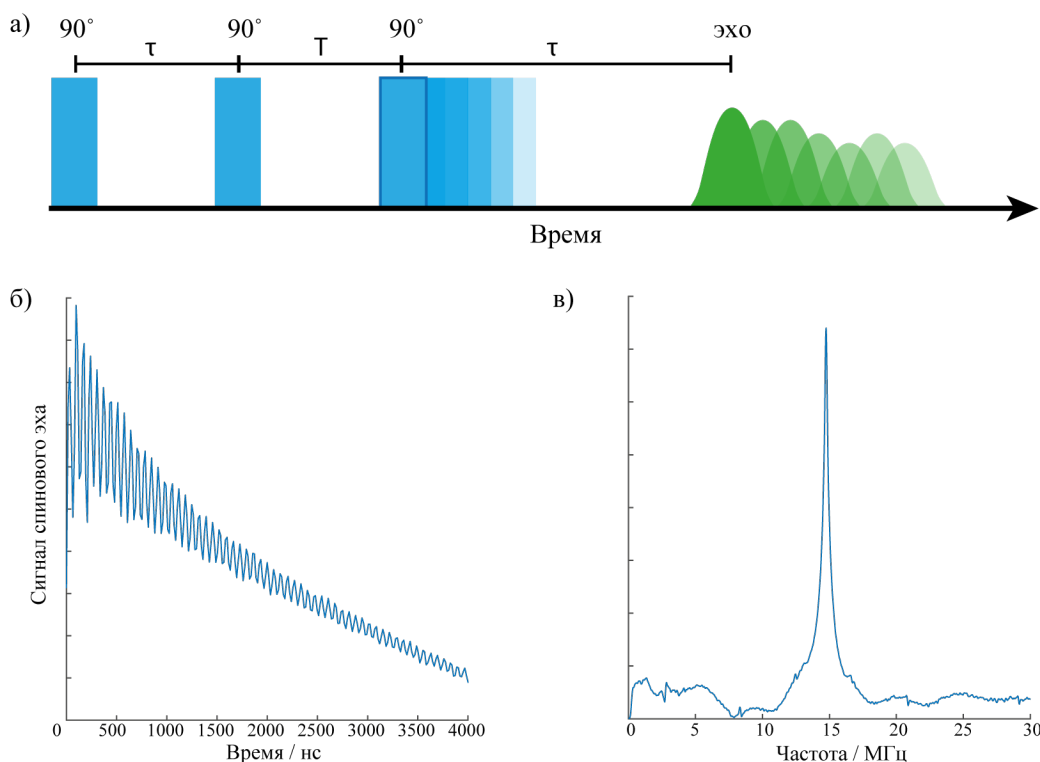


Рисунок 10. – Последовательность трехимпульсного ESEEM (а). Пример трехимпульсного ESEEM до (б) и после Фурье-преобразования (в).

HYSCORE (**H**yperfine **S**ublevel **C**orrelation **S**pectroscopy) по своей сути является двумерным ESEEM. Анализ спектра ESEEM в частотной области зачастую является нетривиальной задачей. Для упрощения анализа и увеличения информативности ESEEM был разработан метод HYSCORE. Для этого используется 4-импульсная последовательность (Рисунок 11) В основе данной последовательности, также как и для ESEEM, лежит стимулированное эхо. Однако между вторым и третьим  $90^\circ$ -ми импульсами включается  $180^\circ$  импульс. На рисунке 12 показаны времена  $t_1$  и  $t_2$ , по которым идет сканирование, и по которым впоследствии будет производиться Фурье-преобразование.



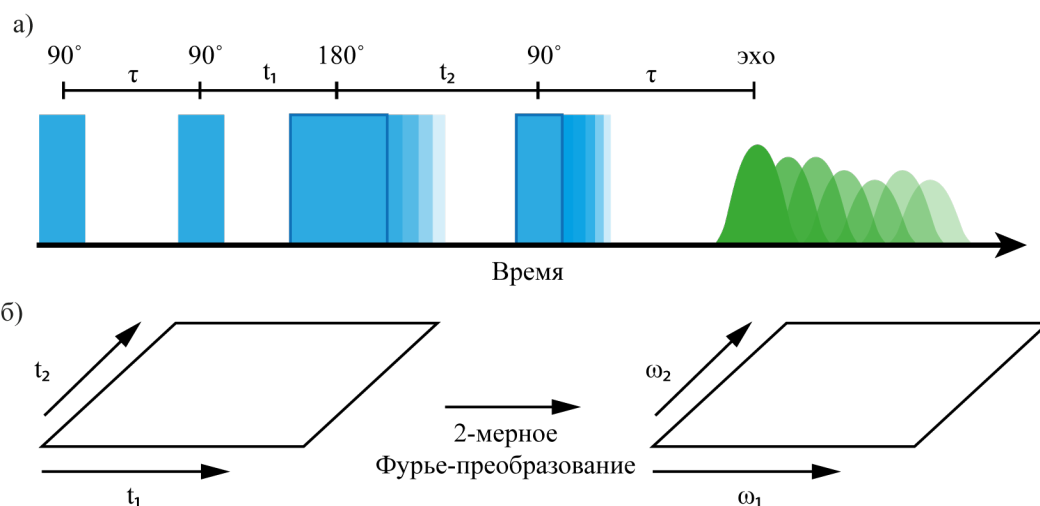


Рисунок 11. – Схематическое изображение импульсной последовательности HYSCORE и принципа математической обработки экспериментальных данных.

Первые два импульса в последовательности HYSCORE создают когерентность состояний в парах уровней, соответствующих двум проекциям электронного спина  $1/2$  и  $-1/2$ , в каждой из которых реализуются две проекции ядерного спина. Такая когерентность эволюционирует, и к началу третьего импульса пропорциональна  $e^{-2\pi i\nu_\alpha t_1}$  и  $e^{-2\pi i\nu_\beta t_1}$ . Третий  $180^\circ$  импульс приводит к переходам между парами этих уровней. При этом частоты эволюции когерентности меняются с  $\nu_\alpha$  на  $\pm\nu_\beta$ , и с  $\nu_\beta$  на  $\pm\nu_\alpha$ . После третьего импульса к моменту начала четвертого импульса когерентности становятся пропорциональны  $e^{-2\pi i\nu_\alpha t_1} e^{\pm 2\pi i\nu_\beta t_2}$  и  $e^{-2\pi i\nu_\alpha t_1} e^{\pm 2\pi i\nu_\alpha t_2}$ . Двумерное Фурье-преобразование полученных выражений приводит к появлению пиков в частотной плоскости (рисунок 12). Сигналы в правом квадранте спектра HYSCORE, находящиеся на диагонали, соответствуют переходам, не сопровождающихся изменением частоты (незакрашенный круг). Сигналы в правом (положительном) квадранте и не находящиеся на диагонали соответствуют переходам с положительным изменением частоты (незакрашенные квадраты). Сигналы в левом квадранте соответствуют переходам с уменьшением частоты (чёрный квадрат). Таким образом, двумерные спектры HYSCORE позволяют повысить разрешение и точно соотнести пики с ядрами, СТВ с которых их сгенерировало.

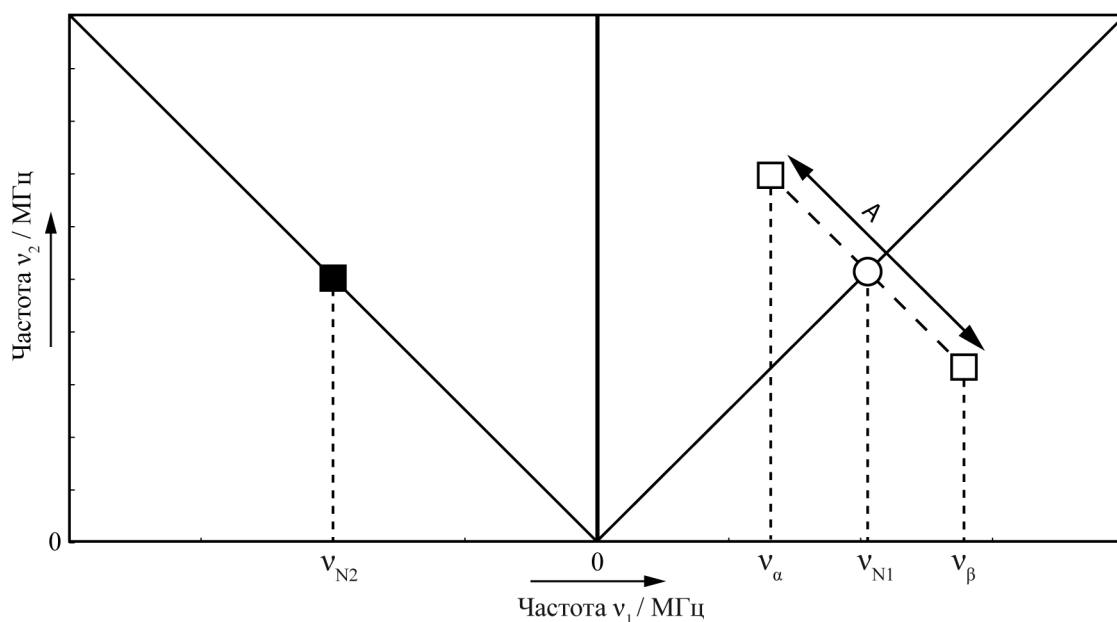


Рисунок 12. – Схематичной изображение получаемого спектра HYSORE с примерами различных групп сигналов.

#### 1.4. Исследования МОКП методами стационарной и импульсной ЭПР спектроскопии

МОКП могут быть как диамагнитными (ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и др.), так и парамагнитными (ионы  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и др.). ЭПР исследования МОКП можно разделить на два типа. Первые посвящены исследованию МОКП молекулами-зондами. Спиновые зонды адсорбируются на поверхность МОКП [96] или внутрь каркаса [22] и используются в качестве источника информации об окружении и поверхности [22,71,105]. Второй тип исследований использует содержащиеся в МОКП парамагнитные центры для исследования их окружения [77]. В обоих случаях работа с магнитно-концентрированными МОКП осложнена дипольным уширением линий или обменным сужением. Также наблюдается ускорение релаксации, что часто приводит к потере информативности сигнала и к потере сигнала эха.

Для решения проблем исследования каркасов методами ЭПР спектроскопии в случае спинового зонда используют полностью диамагнитный каркас, а исследование магнитно-концентрированного МОКП значительно затруднено. Так,

например, магнитно-концентрированный каркас, в котором реализуются достаточно сильные антиферромагнитные взаимодействия, можно исследовать в условиях низких температур (ниже энергии обменного взаимодействия в единицах температуры). При таких температурах значительное количество парамагнитных центров переходит в диамагнитное состояние, а дефекты каркаса остаются и доступны для изучения методами стационарного и импульсного ЭПР. Другим подходом исследования магнитно-концентрированных каркасов является допирование соединения изоструктурными диамагнитными ионами металла, которые не могут участвовать в антиферромагнитном связывании; таким образом обеспечивается наличие исходных парамагнитных центров каркаса даже при низкой температуре [106]. Однако такой подход работает только при низких температурах.

Другим подходом является использование магнитно-разбавленных образцов, когда большая часть парамагнитных ионов (до 99.5%) заменяется на диамагнитные аналоги. Получившиеся материалы могут быть исследованы как стационарной, так и импульсной ЭПР спектроскопией в широком диапазоне температур. Однако такой материал может иметь отличные от оригинального каркаса свойства, что было показано традиционными подходами [107,108].

Группой под руководством проф. Андреаса Пёппла (Andreas Röppl) был опубликован ряд работ с применением ЭПР, посвященных исследованию магнитных свойств МОКП, сорбции гостевых молекул в парамагнитные МОКП и регистрации подвижности каркаса под воздействием давления адсорбтива. Наиболее изученным объектом в данном случае стал каркас  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (HKUST-1), на котором был использован целый ряд ЭПР методик. Так, данный каркас был изучен методом стационарной ЭПР спектроскопии в широком диапазоне температур [72], а также был приготовлен образец Zn-допированного  $[\text{Cu}_{2.97}\text{Zn}_{0.03}(\text{BTC})_2]$  [106]. Такой подход, например, позволил исследовать адсорбцию  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$  и  $\text{D}_2$  на открытый медный металлический сайт, который находится в аксиальном положении узла типа «китайский фонарик» (Paddle-

Wheel), с применением продвинутых методов ЭПР спектроскопии, таких как HYSCORE и ENDOR.

## Глава 2 Экспериментальная часть

### 2.1. Экспериментальные детали ЭПР спектроскопии

ЭПР измерения были проведены с использованием спектрометра стационарного и импульсного ЭПР в диапазонах X и Q (9 и 34 ГГц соответственно) Bruker Elexys E580, оборудованного температурной приставкой Oxford Instruments для работы в диапазоне температур от 4 до 300 К. Для ряда экспериментов также использовался стационарный ЭПР спектрометр X-диапазона Bruker EMX, оборудованный температурной приставкой Oxford Instruments для работы в диапазоне температур от 4 до 300 К и оснащенный самодельной сорбционной установкой (схема и устройство установки приведены ниже).

#### Моделирование данных ЭПР

Для моделирования экспериментальных данных ЭПР применялся программный пакет-расширение EasySpin в среде Matlab [109]. Теоретическое моделирование позволяет определить спектроскопические параметры спиновой системы, что является необходимой информацией для комплексного анализа экспериментальных данных.

### 2.2. Методика приготовления образцов для ЭПР исследований

#### Приготовление образцов для стационарной и импульсной ЭПР спектроскопии

Одной из особенностей приготовления образцов МОКП для ЭПР исследований является необходимость удалить атмосферный кислород из образца, чтобы исключить дипольное уширение линий ЭПР. В отличие от поликристаллических образцов и растворов, МОКП обладают существенно

большей емкостью к молекулам кислорода на единицу объема. В связи с этим, образец МОКП помещался в кварцевую ампулу 3.8 мм (внешний диаметр) и активировался на турбомолекулярном насосе в условиях прогрева в динамическом вакууме ( $120^{\circ}\text{C}$  и  $10^{-3}$  мбар). В таком состоянии ампула с образцом отпаивалась, тем самым обеспечивалась возможность хранения образца и проведения на нем ЭПР экспериментов.

### **Приготовление образцов для *in situ* исследования сорбции методом стационарной ЭПР спектроскопии**

Методика приготовления образцов для кинетических измерений была описана в работе [22]. Активированный по стандартной методике ( $120^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-3}$  мбар) образец МОКП (~10 мг) с инкапсулированным внутри ТЕМРО помещался на дно кварцевой ампулы. Происходила запись ЭПР спектра радикала, соответствующего начальному состоянию (образец на воздухе). Далее порошок заливался на 1-2 см растворителем, диффузия которого исследовалась с помощью ЭПР.

### **2.3. Методика проведения *in situ* сорбционных ЭПР исследований**

Для проведения *in situ* ЭПР исследования сорбции газов была разработана, собрана и апробирована специализированная установка (рисунок 13). Данная установка позволяет осуществлять *in situ* эксперименты по сорбции различных газов в диапазоне температур от 80 до 300 К и при давлениях от  $10^{-3}$  мбар до 1500 мбар.

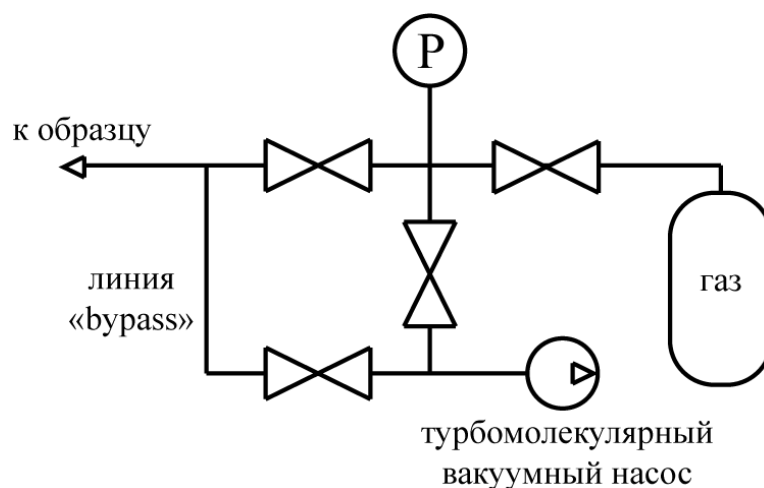


Рисунок 13. – Схема установки для *in situ* исследования сорбции газов методом ЭПР спектроскопии. Буквой «Р» обозначен манометр.

#### 2.4. Синтез порошков и монокристаллов МОКП ZIF-67 и ZIF-8 с инкапсулированным радикальным зондом

В работах нашей лаборатории ранее был описан синтез МОКП ZIF-8 с инкапсулированным радикалом TEMPO ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил) [22]. TEMPO имеет размер, превышающий апертуру окна каркаса ZIF-8. Таким образом при добавлении TEMPO в реакционную смесь в процессе синтеза МОКП происходит захват молекул радикала внутрь каркаса, и после сборки каркаса TEMPO не может покинуть занятую полость. Такой подход позволяет использовать TEMPO как спиновый зонд для исследования диффузии гостевых молекул внутрь кристалла МОКП ZIF-8.

Аналогичный подход был использован в данной работе для синтеза МОКП ZIF-67 с инкапсулированным радикальным зондом (TEMPO@ZIF-67), а также для синтеза образцов сравнения TEMPO@ZIF-8.

### **Использованные реактивы и оборудование:**

*Реактивы:* TEMPO (Sigma-aldrich), 2-метилимидазол (2MIm),  $\text{Co}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , N,N-диметилформаид (ДМФА). Все использованные в работе реактивы имеют квалификацию: химически чистые.

*Оборудование:* Магнитная мешалка с подогревом, автоклав из PTFE, центрифуга, турбомолекулярный насос.

### **Методика синтеза TEMPO@ZIF-67 и TEMPO@ZIF-8:**

Для синтеза TEMPO@ZIF-67 была модифицирована методика синтеза TEMPO@ZIF-8 [22]. 386 мг  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  были растворены в 2.66 мл воды. 7.6 г 2MIm и 0.8 г TEMPO были растворены в 26.6 мл воды. Полученные растворы были смешаны, и итоговый раствор перемешивался на магнитной мешалке в течение 7 дней. Затем осадок отделялся на центрифуге при ускорении 3000g в течение 60 минут. Наконец, полученный осадок декантировался и пять раз промывался этиловым спиртом.

Синтез образцов сравнения TEMPO@ZIF-8 был проведен по стандартной процедуре, разработанной в [22].

### **Методика синтеза монокристаллов:**

Для монокристалльного рентгеноструктурного исследования были синтезированы монокристаллы каркасов ZIF-67 и ZIF-8. Для синтеза использовался сольвотермальный подход в ДМФА. 2 ммоль  $\text{Co}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (для ZIF-67) или  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (для ZIF-8) были растворены в 20 мл ДМФА. 2ммоль 2MIm были растворены в 30 мл ДМФА. Полученные растворы смешивались, и итоговый раствор выдерживался в автоклаве при 120°C в течение 72 часов. Полученные монокристаллы 5 раз промывались метанолом и имели размер порядка 30-50 мкм.



## 2.5. Методика исследования диффузии гостевых молекул в МОКП методом ЭПР инкапсулированного спинового зонда

Изучение диффузии гостевых молекул в нашей работе основывается на чувствительности радикального зонда к присутствию кислорода внутри пор МОКП [22]. Так, спектр TEMPO@ZIF-8 в присутствии кислорода воздуха является заметно уширенным по сравнению с вакуумированным образцом (рисунок 14). Если на воздухе к образцу TEMPO@ZIF-8 добавить растворитель (толуол и др.), то проникающий внутрь МОКП растворитель будет вытеснять кислород из пор, что в свою очередь приведет к сужению сигнала ЭПР.

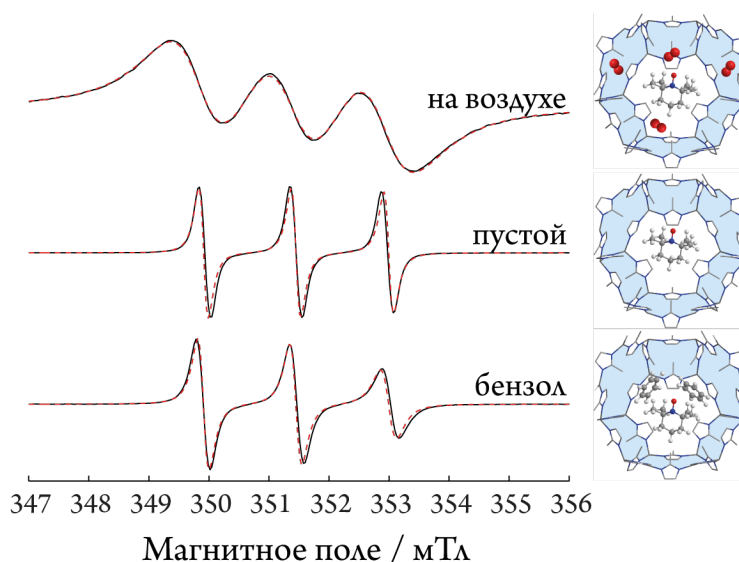


Рисунок 14. – TEMPO в присутствии кислорода воздуха, вакуумированный и с растворителем (сверху вниз). Красной пунктирной линией показаны симулированные спектры, черной – экспериментальные. Заимствовано из [22]

Процесс диффузии гостевых молекул происходит не мгновенно. Это позволяет, записывая спектры ЭПР в течение всего времени от начала диффузии до ее окончания, получить набор спектров, где любой промежуточный спектр является суперпозицией начального и конечного состояний [22]. При этом вклад конечного состояния в промежуточный спектр характеризует глубину протекания процесса в момент записи спектра (Рисунок 15).

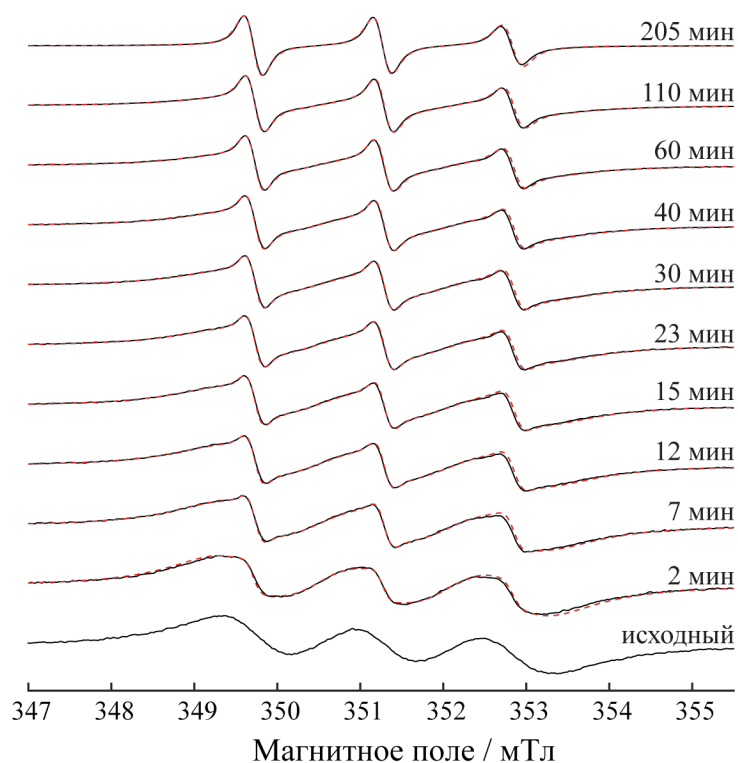


Рисунок 15. – Временная зависимость формы линии ЭПР сигнала метки после добавления п-ксилола к образцу TEMPO@ZIF-8. Красной пунктирной линией показаны спектры, симулированные как суперпозиция начального и конечного состояний. Заимствовано из [22].

## 2.6. Методика определения селективности разделения компонентов смеси

Определение селективности разделения компонентов модельной кватернарной смеси C8 ароматических углеводородов (изомеры ксилола и этилбензол), которая соответствует смеси, образующейся в процессе выделения данной фракции из нефти и ее последующего каталитического риформинга, проводилось на порошковых образцах МОКП с применением адсорбционного подхода. Исследуемый образец и смесь углеводородов нагревались до заданной температуры. Затем смесь углеводородов выливалась в емкость с МОКП. В таком состоянии образец выдерживался в течении 12 часов. Затем МОКП отделялся от жидких углеводородов на бумажном фильтре и промывался дихлорметаном. Порошок МОКП переносился в ампулу и заливался дихлорметаном. Образец в

ампуле автоклавировался при температуре 120°C в течение 24 часов. За это время адсорбированные в полостях МОКП углеводороды замещаются дихлорметаном в его избытке. Далее раствор углеводородов в дихлорметане либо циклогексане, находящийся над порошком образца МОКП, подвергался анализу на хроматографе. Используемая на хроматографе (ХРОМОС ГХ-1000) колонка StabilWax-MS (длина 30 м, внутренний диаметр 250 мкм, толщина пленки 0.25 мкм) позволяет эффективно разделять пики углеводородов (рисунок 16).

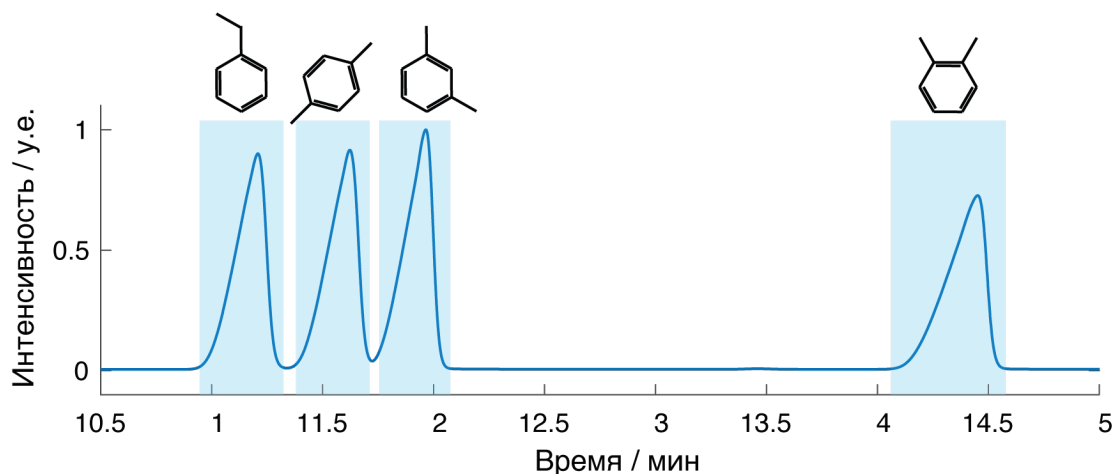


Рисунок 16. – Пример калибровочной хроматограммы (смесь п-ксилол, м-ксилол, о-ксилол, этилбензол; 1:1:1:1)

Запись калибровочной хроматограммы смеси известного состава позволяет определить времена выхода и нормировать чувствительность детектора к каждому компоненту смеси.

### 3.1. Введение

Многие парамагнитные МОКП имеют в своей структуре кластеры, связанные сильным обменным взаимодействием, например  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  (HKUST-1), DUT-8 (Cu), и др. Обменные взаимодействия часто уменьшают информативность ЭПР подходов к исследованию данных структур. Кластеры  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  в МОКП PCN-306 демонстрируют сильное антиферромагнитное взаимодействие между двумя ионами меди. Обменные цепи, соединяющие отдельные димерные кластеры, имеют канальную топологию (обмен по 2 направлениям), из-за чего эффективность обменного сужения несколько меньше в сравнении с HKUST-1, где обмен осуществляется по всем линкерам (обмен по 4 направлениям).

Одним из способов модификации МОКП является направленное генерирование дефектов. Количество дефектов необходимо строго контролировать, чтобы, с одной стороны, обеспечить необходимую степень функционализации МОКП, и с другой - сохранить структурную прочность каркаса и пористость системы. Генерирование дефектов в обменных цепях позволяет также изменить параметры межкластерных обменных взаимодействий.

Как было показано в литературном обзоре, сорбция токсичных газов в МОКП является перспективным направлением для применения технологий, основанных на МОКП. Модификация известных МОКП функционализированными органическими линкерами, изоструктурными оригинальному, обеспечивает целевую селективность по выбранному компоненту [46,47]. Существование большого числа стабильных на воздухе органических радикалов позволяет направленно синтезировать радикал, изоструктурный линкеру в выбранном МОКП. Одной из групп стабильных органических радикалов являются

Блаттеровские радикалы (замещенный триазинильный радикал). Такие радикалы могут реагировать с оксидом азота(II) с образованием нитрозо-триазинила, и в ряде случаев такие реакции являются фото- или температурно-обратимыми.

Таким образом, данная глава посвящена исследованию магнитно-структурных особенностей в радикал-допированном МОКП PCN-306R методами импульсной ЭПР спектроскопии, а также исследованию локального микроокружения кластеров  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$ . Кроме того, ниже представлены результаты применения стационарной ЭПР спектроскопии для исследования сорбции оксида азота(II) (NO) в МОКП PCN-306R.

### 3.2. Результаты и обсуждение

Серия МОКП  $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$  (PCN-306R;  $x = 0 - 0.4$ ) с различным содержанием радикального линкера была синтезирована коллегами (E. Gjuzi, F. Hoffmann, M. Fröba) в Университете Гамбурга и охарактеризована с использованием методов порошковой рентгеновской дифракции и сорбции азота. Включение радикального линкера контролировалось посредством ЯМР спектроскопии и элементного анализа.

Важным результатом является то, что кристалличность МОКП падает с увеличением доли радикального линкера (рисунок 17б). Так, при содержании радикала в МОКП более 40% можно зарегистрировать только аморфную фазу. С этим результатом сходятся данные, полученные из изотерм сорбции. Следует отметить, что при содержании радикального линкера на уровне 20% площадь поверхности по БЭТ уже заметно снижается (рисунок 17с).

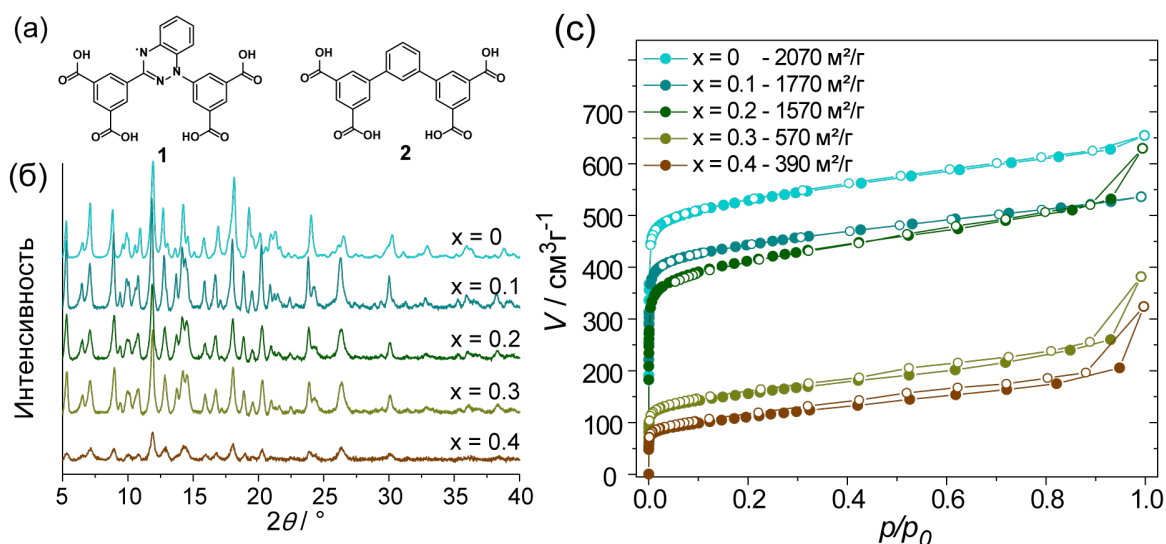


Рисунок 17. – а) Структура радикального линкера (H<sub>4</sub>BDPBTTR (1), слева) и оригинального (H<sub>4</sub>TPTA (2), справа). б) Дебаеграммы для МОКП x = 0-0.4. в) изотермы сорбции азота при 77 К, измеренные для МОКП x = 0-0.4.

В связи с тем, что для данного образца невозможно синтезировать монокристалл, к тому же в ряде случаев концентрация дефектов крайне мала, мы применили высокочувствительный метод ЭПР для исследования микроокружения дефектов и радикала, а также магнитных явлений на образовавшихся дефектах.

### Парамагнитные сайты и магнитные явления

В МОКП PCN-306R существует два типа парамагнитных центров: медные димеры (кластеры Cu-Cu) и радикальный линкер. Кроме того, могут присутствовать и различные центры мономерной меди Cu<sup>2+</sup>. Это могут быть разного типа дефекты: дефект на кластере Cu-Cu с образованием одноатомного узла, образовавшийся смешанно-валентный кластер Cu<sup>2+</sup>-Cu<sup>1+</sup> либо комплекс меди с окисленной формой радикала. При этом содержание таких дефектов не позволяет изучить их структуру классическими подходами.

На рисунке 18 показаны спектры стационарного ЭПР PCN-306R x = 0.1 (x – расчётное содержание радикального линкера 10%) при различных температурах и различных мощностях подаваемого СВЧ излучения.

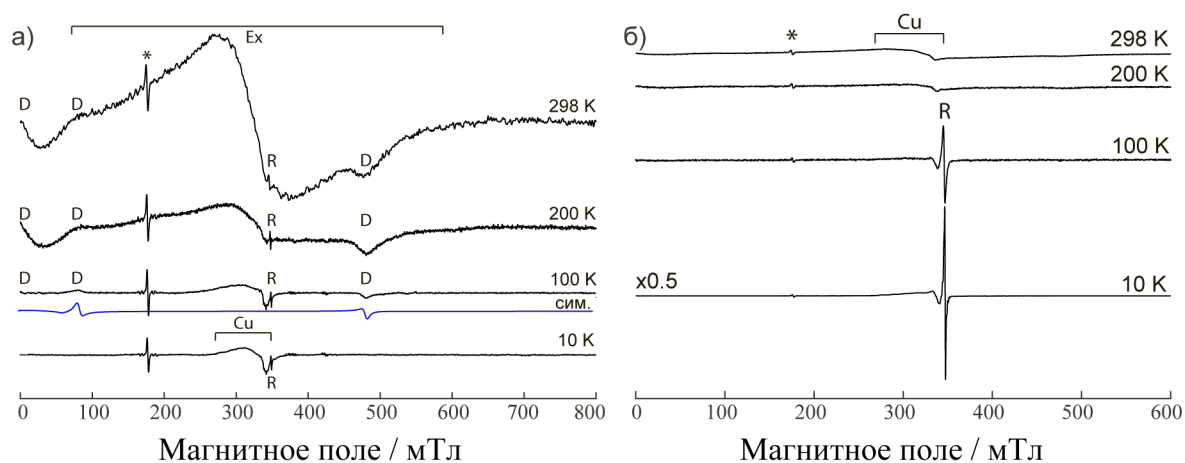


Рисунок 18. – Спектры стационарного ЭПР X-диапазона МОКП PCN-306R  $x=0.1$  в зависимости от температуры. Сигнал мономерной меди(II) отмечен – «Cu», радикала – «R», димера Cu-Cu – «D», обменно-суженной линии – «Ex». Сигнал сравнения помечен звездочкой. а) Спектры, записанные при высокой микроволновой мощности ( $I_1$ ). б) Спектры, записанные при низкой микроволновой мощности ( $I_2=I_1/1000$ ). Все спектры нормированы на сигнал сравнения. Спектр, записанный при 10 К, масштабирован с коэффициентом 0.5.

Различные парамагнитные центры в МОКП имеет существенно отличающиеся времена релаксации. Чтобы пронаблюдать быстро релаксирующие кластеры  $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$  была приложена высокая мощность СВЧ излучения, что приводит к подавлению сигналов медленно-релаксирующих центров из-за СВЧ насыщения. Напротив, при низкой мощности видны сигналы и быстро-, и медленно-релаксирующих парамагнитных центров. Таким образом, на рисунке приведены ЭПР спектры, записанные при двух мощностях СВЧ излучения, отличающихся в 1000 раз (30 дБ). В обоих случаях в зависимости от температуры мы наблюдаем сигнал кластеров Cu-Cu (D), радикала (R), сигнал мономерного иона  $\text{Cu}^{2+}$  (Cu), и обменно-суженную линию (Ex). Хорошо известно, что кластеры Cu-Cu имеют сильное антиферромагнитное взаимодействие (синглет-триплетное расщепление  $\sim 220 \text{ см}^{-1}$ ). В связи с этим, при температурах ниже 80 К все кластеры Cu-Cu переходят в диамагнитное состояние с полным спином  $S=0$  и становятся невидимыми для ЭПР [81,110]. С увеличением температуры возбужденное триплетное состояние ( $S=1$ ) заселяется и возрастает характерный сигнал кластеров Cu-Cu, наиболее хорошо видимый при температурах 100 – 200 К. Моделирование

сигнала димера дает характерные для кластера Cu-Cu параметры расщепления в нулевом поле  $D = 328$  мТл ( $0.306 \text{ см}^{-1}$ ),  $E \approx 0$  [110,111]

При дальнейшем заселении триплетного состояния вероятность найти соседние кластеры Cu-Cu в парамагнитном состоянии возрастает. Взаимодействия между соседними димерами в состояниях  $S=1$  ведут к объединению индивидуальных линий в одну (явление называется «обменным сужением» [112]). Спектр при 298 К полностью состоит из широкой обменно-суженной линии поверх сглаженных сигналов димеров. Это означает, что обменное взаимодействие между соседними кластерами достаточно велико. Примечательно, что изменения в спектре от температуры, показанные на рисунке 19, характерны для всех образцов, включая  $R = 0$  (оригинальный МОКП PCN-306). Это подтверждает, что обменное сужение происходит из-за обмена между соседними кластерами (подкрашено желтым на рисунке 19), а не из-за взаимодействия радикал – кластер.

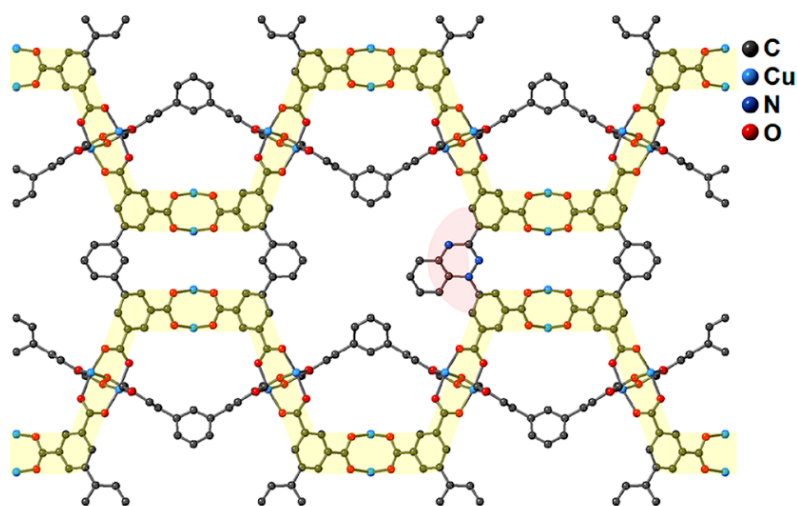


Рисунок 19. – Схематическое изображение встройки радикального линкера в МОКП PCN-306. Желтыми полосами показаны цепи магнитного обмена кластеров Cu-Cu, посредством передачи спиновой плотности в мета-положение ароматического кольца линкера. Красной полосой отмечен путь обмена через радикал.

При 10 К все кластеры Cu-Cu находятся в основном состоянии  $S = 0$ , и мы наблюдаем только сигналы дефектов мономерной меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и органического радикала (рисунок 20). Однако с увеличением температуры сигнал радикала ( $g \sim 2$ ) уменьшается и полностью исчезает к  $T \approx 200$  К (рисунок 20). Это однозначно говорит о том, что радикал становится включен в обменную сеть с соседними



кластерами Cu-Cu, относящимися к одной или нескольким параллельным магнитным цепям.

Сигнал мономерной меди  $\text{Cu}^{2+}$  наблюдается при температурах ниже 80 К для образцов с любым содержанием радикала. Анализ температурной зависимости спектров стационарного ЭПР позволяет вычислить отношение содержания мономерной меди к медным кластерам (рисунок 20) путем вычисления интегральной интенсивности соответствующих линий ЭПР. Так, полученное значение составляет около 1, 3, и 20% для содержания радикала  $x = 0, 0.1, 0.2$  соответственно. Увеличение вклада сигнала мономерной меди при увеличении  $x$  также показано на рисунке ниже.

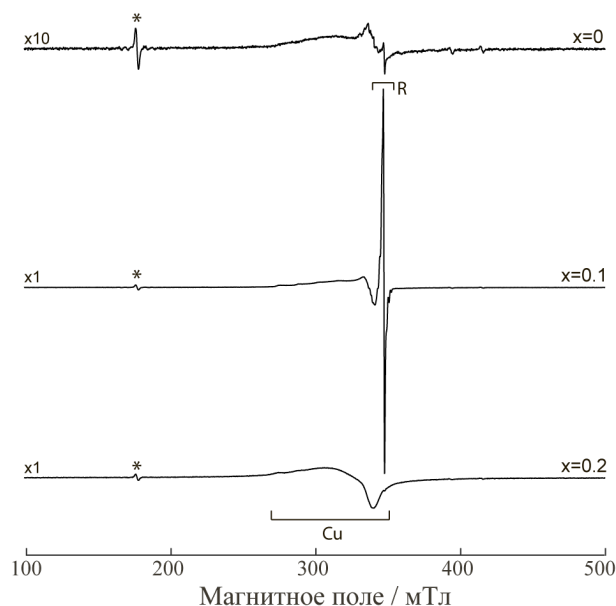


Рисунок 20. – Спектры стационарного ЭПР X-диапазона МОКП PCN-306R  $x = 0; 0.1; 0.2$ , записанные при 10 К.

Содержание радикала в радикал-допированном МОКП было определено по методике, схожей с использованной для определения содержания мономерной меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Рассчитанные концентрации радикала для  $x = 0.1$  составляют ~2% от количества всех линкеров в МОКП (вместо ожидаемых 10%). Эти данные хорошо сходятся со значением, вычисленным по ЯМР спектроскопии МОКП, растворенного в 1М растворе DCl в  $\text{D}_2\text{O}$  (рисунок 21). Это, вероятно, говорит о том, что встройка радикального линкера происходит не полностью, но при этом основная часть радикала сохраняется.

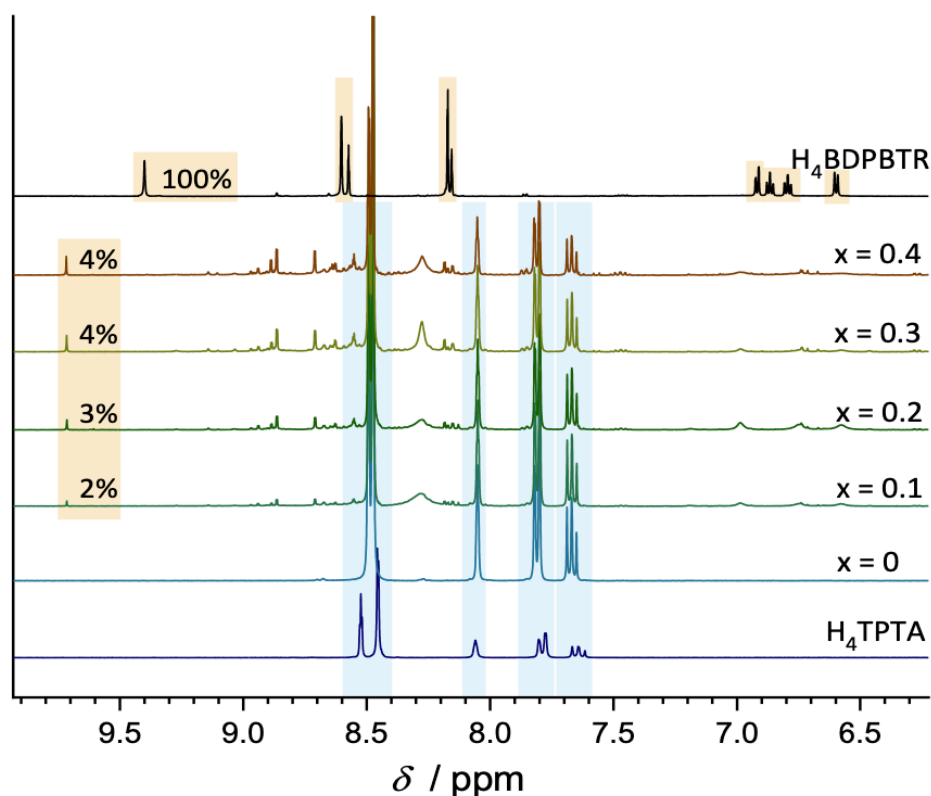


Рисунок 21. –  $^1\text{H}$ -ЯМР спектры растворенных МОКП PCN-306R (3 мкл DCI в 700 мкл  $\text{D}_2\text{O}$ )

С увеличением содержания радикального линкера увеличивается содержание мономерной меди, что может говорить о создании радикальным линкером напряжений/дефектов, которые сопровождаются образованием мономерной меди. Абсолютные значения концентраций мономерной меди(II) и количество радикального линкера согласуются только качественно (10% линкера – 3% меди, 20% линкера – 20% меди). Возможным источником данных расхождений может быть образование комплексов меди с радикальным линкером, которые могут быть, в том числе, диамагнитными.

С целью исследования координационного окружения мономерной меди мы использовали метод импульсного ЭПР HYSCORE (Hyperfine Sublevel Correlation Spectroscopy) [113], который позволяет регистрировать и коррелировать слабые сверхтонкие взаимодействия (СТВ) между электронным спином меди  $\text{Cu}^{2+}$  и соседними магнитными ядрами. На рисунке 22 показан спектр HYSCORE, полученный на сигнале мономерной меди МОКП с  $x = 0$  и  $0.1$  в двух магнитных полях  $B = 285$  мТл ( $g_{\parallel}$  ориентация) и  $B = 338$  мТл ( $g_{\perp}$  область). Во-первых, наблюдается сигнал от СТВ с окружающими протонами близко к их ларморовской

частоте  $\nu(^1\text{H}) \sim 14$  МГц. Эти пики протонов существенно отличаются для двух ориентаций: расщепление, наблюдаемое на  $g_{\parallel}$  компоненте (Рисунок 22а, широкие пики («хребты») через диагональ), существенно больше в сравнении с  $g_{\perp}$  ориентацией (рисунок 22б). Это подразумевает присутствие ближних протонов в аксиальном координационном положении, а в экваториальном положении протоны несколько удалены.

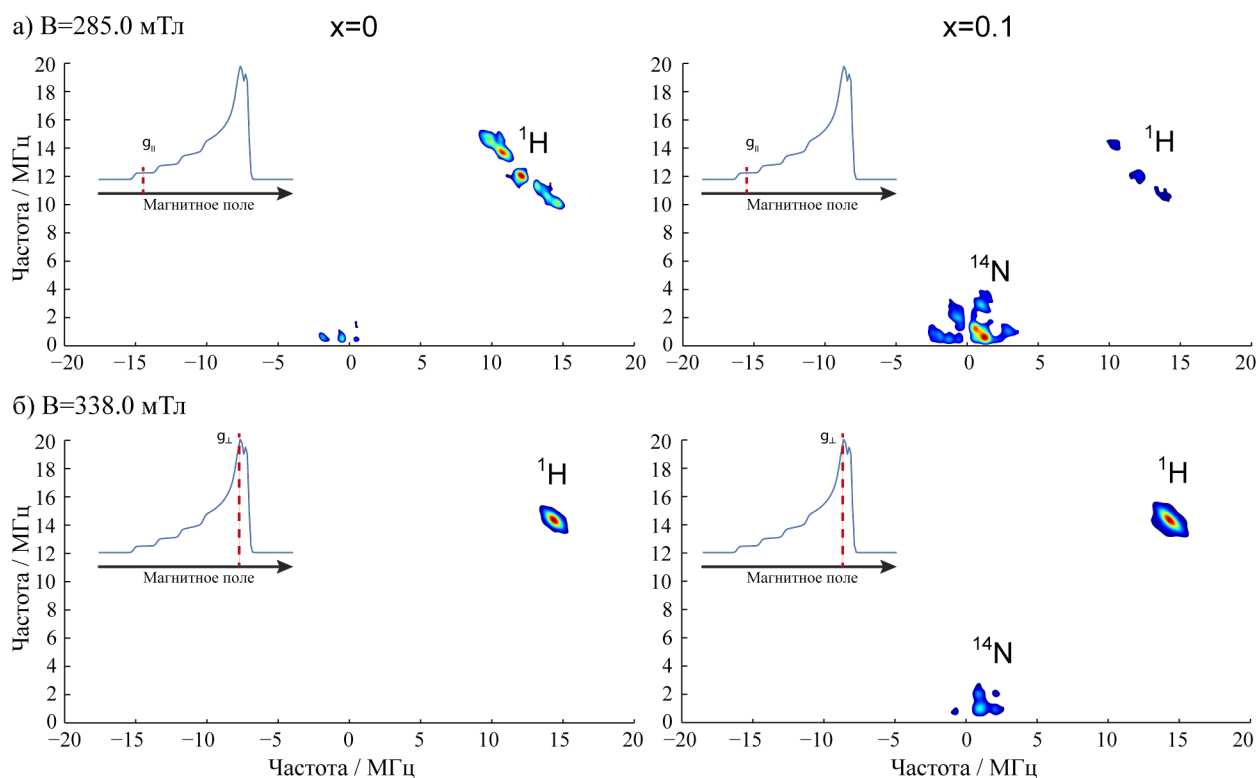


Рисунок 22. – HYSCORE спектры в X-диапазоне для МОКП с  $x=0$  (слева) и  $x=0.1$  (справа), зарегистрированные в двух положениях по полю 285 мТл (а,в) и 338 мТл (б,г). Области спектра, соответствующие сигналам протонов и азотов, помечены  $^1\text{H}$  и  $^{14}\text{N}$  соответственно. В левом верхнем углу каждого HYSCORE спектра показано положение магнитного поля на эхo-детектированном спектре дефектов  $\text{Cu}^{2+}$ .

На рисунке 23 представлена симуляция спектров HYSCORE для МОКП с  $x=0.1$  в двух полях. В ходе симуляции спектров HYSCORE были использованы следующие параметры: для ядер  $^1\text{H}$  изотропная константа СТВ  $A = 0.2$  МГц, анизотропная константа СТВ  $T = 1.7$  МГц; для ядер  $^{14}\text{N}$   $A = 0.5$  МГц,  $T = 0.1$  МГц. При этом квадрупольное расщепление на ядре  $^{14}\text{N}$  мало. Сигнал азота в HYSCORE сложен для точной симуляции; тем не менее, можно сделать однозначный вывод о присутствии рядом со спином меди удаленных (т.е. не непосредственно

координированных) ядер азота. Параметры для  $^{14}\text{N}$  HYSCORE являются достоверными. В дополнение к «хребтам» анизотропного СТВ, в экспериментальном спектре наблюдается типичный пик на диагонали из-за взаимодействия с удаленными протонами, которые не учитывались в расчете.

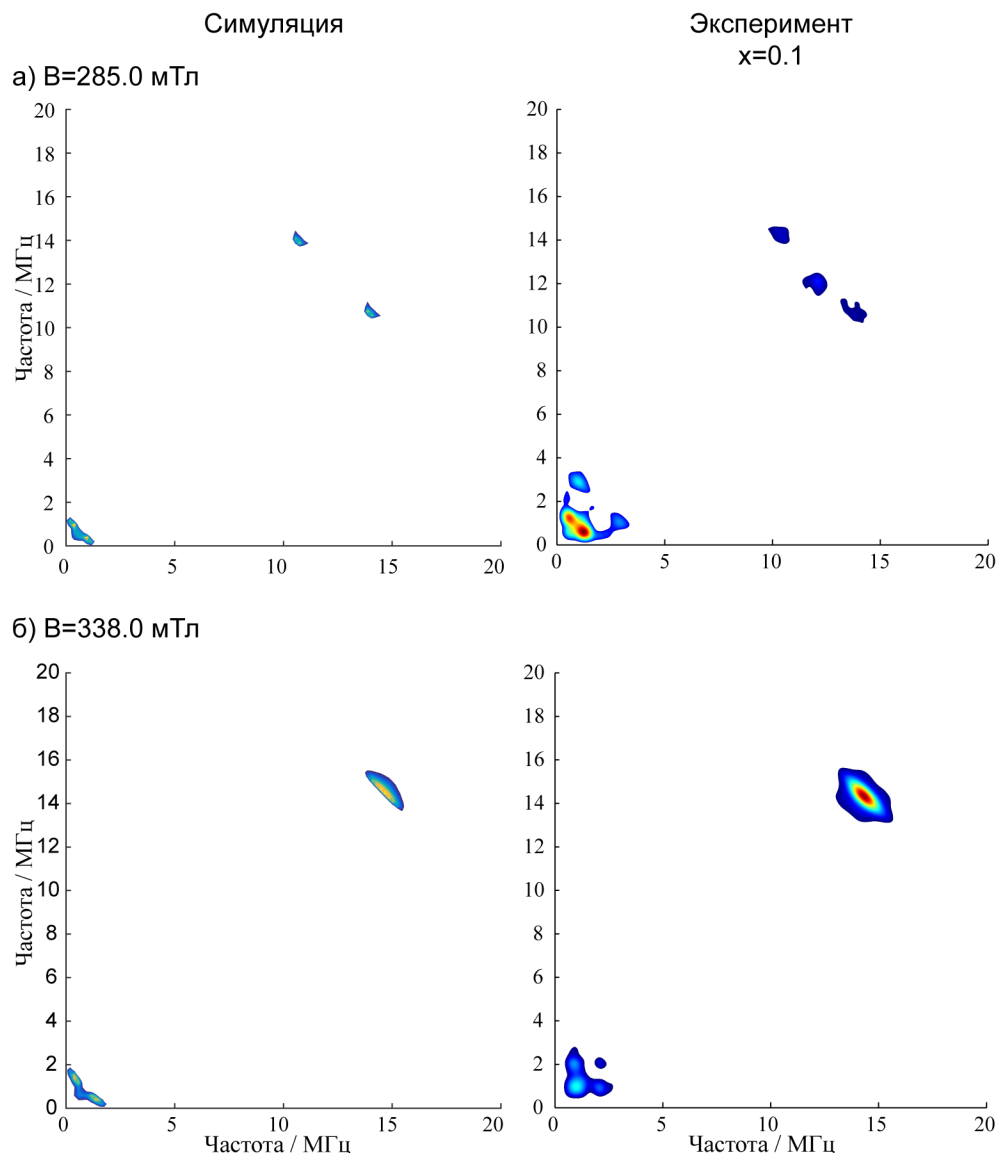


Рисунок 23. – Симуляция спектра  $^{14}\text{N}$  HYSCORE МОКП с  $x=0.1$  при 285 мТл (а) и 338 мТл (б). Параметры симуляций приведены в тексте ниже.

Симуляция спектров HYSCORE в  $g_{\parallel}$  ориентации (рисунок 23) показывает, что параметр тензора дипольного СТВ с ядрами  $^{14}\text{N}$   $T \approx 1.7$  МГц, который соответствует электрон-ядерному расстоянию  $\sim 3.6$  Å. Таким образом, полученные данные говорят о том, что наиболее вероятным источником сигнала мономерной меди является смешанно-валентный кластер  $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{1+}$  с занятым молекулой

растворителя (N,N-диметилформаид, ДМФА) аксиальным положением, чей альдегидный протон удален на 3.6–4 Å от иона Cu<sup>2+</sup>. Для удаления ДМФА, координированного к аксиальным положениям кластеров Cu-Cu, был разработан другой протокол активации, включающий большее количество стадий промывки в дихлорметане (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Присутствие координированного ДМФА и его удаление с помощью модифицированного протокола было также подтверждено с помощью CHN-анализа (Таблица 1). Также октаэдрическое координационное окружение было подтверждено по эхо-детектированному ЭПР спектру.

Более важным является то, что в случае  $x = 0.1$  МОКП наблюдается сильное усиление сигнала с  $\nu \sim 1$  МГц в сравнении с  $x = 0$  МОКП. Эти два сигнала наблюдаются в обоих полях и соответствуют ларморовской частоте прецессии ядер азота (<sup>14</sup>N) вблизи мономерной меди. Принимая во внимание актуальные содержания радикала и мономерной меди (2% и 3% соответственно), статистически невозможно обнаружить подавляющее большинство радикалов, соседствующих с мономерной медью. Это однозначно говорит о том, что генерация мономерной меди связана с допированием МОКП радикальным линкером. Таким образом, данные HYSCORE подтвердили, что увеличение количества мономерной меди в образцах происходит за счет включения в каркас радикального линкера. Другими словами, радикальный линкер возмущает локальную структуру МОКП с образованием дефектов мономерной меди.

Таблица 1 CHN-анализ МОКП PCN-306R

| x          | Расчетное значение |      |      |       |       | Экспериментальное |      |      |       |       |
|------------|--------------------|------|------|-------|-------|-------------------|------|------|-------|-------|
|            | C                  | H    | N    | O     | Cu    | C                 | H    | N    | O     | Cu    |
| <b>0</b>   | 46.73              | 2.5  | 0.00 | 28.29 | 22.48 | 44.03             | 3.24 | 0.51 | 30.01 | 19.37 |
| <b>0.1</b> | 46.52              | 2.48 | 0.68 | 28.04 | 22.28 | 44.07             | 3.25 | 1.19 | 31.52 | 19.29 |
| <b>0.2</b> | 46.30              | 2.46 | 1.36 | 27.80 | 22.09 | 42.92             | 3.10 | 1.76 | 30.06 | 18.51 |
| <b>0.3</b> | 46.09              | 2.43 | 2.03 | 27.55 | 21.89 | 42.77             | 3.32 | 2.39 | 25.83 | 17.39 |
| <b>0.4</b> | 45.88              | 2.41 | 2.71 | 27.31 | 21.70 | 25.72             | 4.65 | 8.37 | 26.04 | 12.42 |

Спектры стационарного ЭПР при разных температурах для PCN-306R ( $x = 0.2$ ) проливают свет на образование мономерно-медных дефектов и роль радикального линкера в их образовании (рисунок 24). Примечательно, что на спектрах для этого образца при любых температурах нет ни характерного сигнала димеров, ни широкой обменно-суженной линии обменно-связанных цепочек кластеров Cu-Cu. Это говорит о том, что уже для  $x = 0.2$  существенно падает количество кластеров Cu-Cu. В подтверждение нарушения исходной структуры PCN-306, обнаружено, что материал становится более аморфным при увеличении содержания радикального линкера, что видно по данным порошковой рентгеновской дифракции (рисунок 17).

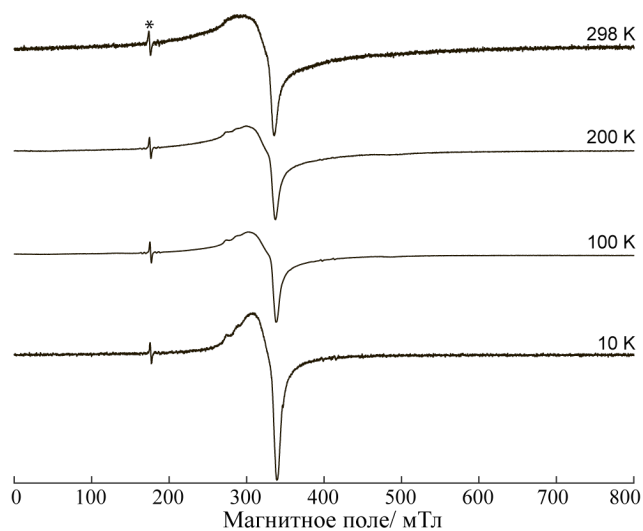


Рисунок 24. – Спектры стационарного ЭПР X-диапазона МОКП PCN-306R  $x = 0.2$ , записанные при температурах 10, 100, 200, 298 К.

В заключение, ЭПР исследование показало, что радикальный линкер включается в структуру МОКП PCN-306 отличным образом от стандартного линкера, генерируя при встройке структурные дефекты  $\text{Cu}^{2+}$ . Это наблюдение коррелирует с данными, полученными с помощью порошковой рентгеновской дифракции. В качестве одного из вероятных дефектов мономерной меди  $\text{Cu}^{2+}$  могут выступать смешанно валентные кластеры  $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{1+}$ . Ниже изложено предположение, как именно происходит генерация дефектов типа «висящий линкер» (dangling linker), который координирован к кластерам Cu-Cu только с

одной стороны и свободно свисает с другой стороны. Нами также предложен вероятный путь образования смешанно-валентных кластеров  $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{1+}$ .

### Температурно-индуцированные структурные перестройки

Импульсная ЭПР спектроскопия, описанная в предыдущем разделе, проводилась при температуре около 10 К. При таких температурах затрудняется применение стационарной ЭПР спектроскопии мономерных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и радикалов из-за сильного замедления продольной релаксации и, как следствие, СВЧ насыщения, но становится легко применить импульсную ЭПР спектроскопию. Удивительно, что в дополнение к результатам, изложенным выше, был обнаружен кинетический эффект, протекающий в PCN-306R: интенсивность спектра эхо-детектированного ЭПР (ЭД ЭПР) возрастает на шкале нескольких часов после помещения образца в криостат при 10 К (рисунок 25).

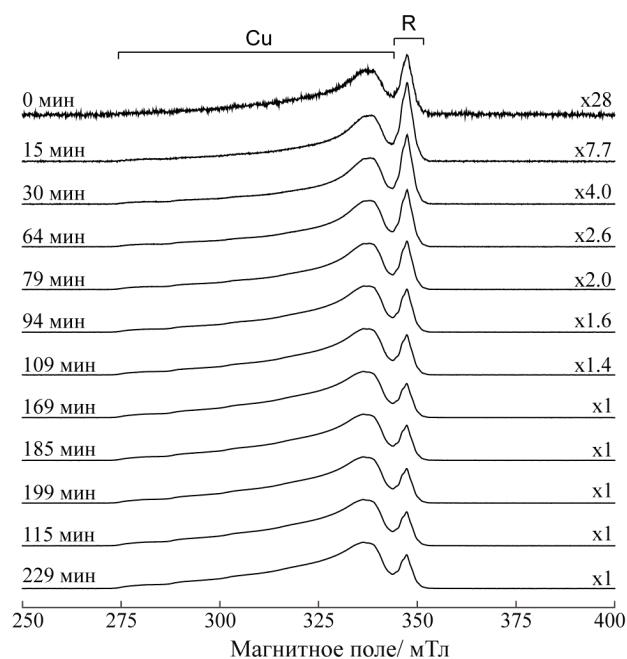


Рисунок 25. – Эхо детектированные ЭПР спектры X-диапазона для PCN-306R  $x = 0.1$ , резко охлажденного от комнатной температуры до 10 К, в зависимости от времени после помещения в криостат. С момента погружения образца в предварительно охлажденный датчик ЭПР спектрометра происходит рост сигнала эхо в течение нескольких часов. Справа отмечены коэффициенты масштабирования спектров. Часть спектра, помеченного «Cu» – относится к мономерной меди(II), R – относится к сигналу радикала.

Термостатирование образца обычно происходит в течение нескольких минут, и максимум через 15-20 минут образец полностью находится в термическом равновесии с криостатом. Это было специально дополнительно подтверждено с помощью образцов сравнения: во всех случаях термостатирование происходило менее, чем за 20 минут. Другим возможным объяснением могла быть низкая температурная проводимость образца вследствие его пористости. Для того, чтобы проверить эту гипотезу, в качестве образца сравнения был выбран подобный МОКП с кластерами М-М: Cu-допированный  $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})]$ , подготовленный для ЭПР измерений по такому же протоколу. Теплопроводность образца сравнения не должна заметно отличаться от теплопроводности исследуемого образца. Рисунок 26 показывает, что после ~30 минут термостатирования не наблюдается дальнейшего роста сигнала ЭД ЭПР.

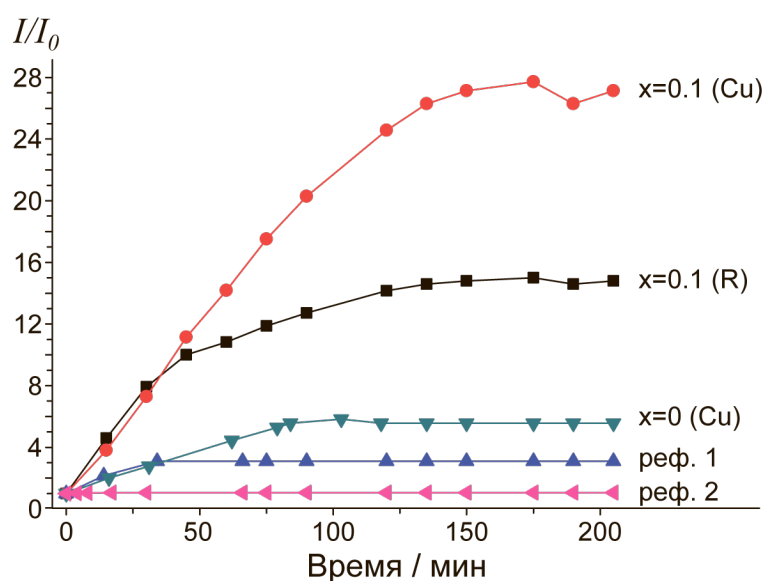


Рисунок 26. – Зависимость интенсивности сигналов эхо-детектированного ЭПР от времени с начала термостатирования при 10 К. Интенсивности сигналов мономерной меди и радикала для  $x=0.1$ ; мономерной меди для  $x=0$ ; и два образца сравнения Cu-допированный  $\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})$  - пустой (реф. 1) и заполненный  $\text{CO}_2$  (реф. 2). Ось абсцисс показывает интенсивность сигнала ЭД ЭПР, нормированную на первый спектр в серии (получен сразу после помещения образца в криостат)

В случае МОКП PCN-306R с  $x = 0.1$ , показанном на рисунке 26, был обнаружен значительный рост ЭД ЭПР сигналов мономерной меди  $\text{Cu}^{2+}$  и радикала



во времени при 10 К. В итоге, сигнал вырос приблизительно в 30 раз за 4 часа (рисунки 24 и 25). Очень схожее поведение было замечено для PCN-306R с  $x = 0.05$ . Для PCN-306 с  $x = 0$  обнаружен значительно более слабый рост ( $\sim 6$  раз) ЭД сигнала, окончившийся в заметно более короткое время ( $\sim 75$  минут). Для PCN-306R с  $x = 0.2$  не было обнаружено роста ЭД сигнала, что, возможно, вызвано большой концентрацией парамагнитных дефектов и низкой кристалличностью структуры. Таким образом, мы показали, что кинетический эффект слабо выражен для  $x = 0$  (оригинальный МОКП PCN-306R), заметно проявляется для  $x = 0.05 - 0.1$ , и исчезает для  $x = 0.2$  и выше. Этот факт находится в согласии с предшествующими выводами о генерации дефектов посредством допирования МОКП PCN-306 радикальным линкером, с сохранением кристалличности при малых  $x = 0.05 - 0.1$  и полной ее потерей при  $x > 0.4$ . Медленная кинетика должна быть связана с некоторыми структурными перестройками (см. ниже). Существует множество МОКП, претерпевающих структурные перестройки под воздействием температуры или гостевых молекул [62,76]. Было сделано предположение, что внедрение малого количества дефектов с включением радикала в МОКП на уровне  $x = 0.05-0.1$  делает микроструктуру более чувствительной и склонной к реорганизациям. Локальная структура дефектных сайтов более подвижна и имеет большую свободу для конформационных перестроек без существенного возмущения кристаллической решетки. Медленная скорость процесса может быть обусловлена существованием двух устойчивых состояний для радикального линкера: высокотемпературной и низкотемпературной конформаций. При резком охлаждении высокотемпературное состояние может быть захвачено, а переход в низкотемпературное состояние будет ограничен энергетическим барьером и текущим Больцмановским распределением по энергиям. Например, в системах со спин-кроссовером встречается подобный эффект, известный как «температурно-индуцированный захват возбужденного спинового состояния» (Temperature-Induced Excited Spin State Trapping, TIESST) [114,115]. Поэтому разумно полагать, что природа наблюдаемого явления в МОКП PCN-306R может быть схожей.

Для большинства материалов теплоемкость существенно падает с температурой. Это означает, что при том же температурном градиенте скорость охлаждения материала при понижении его температуры возрастает. Принимая это во внимание, было проведено сравнение кинетических эффектов для PCN-306R  $x = 0.1$  в двух случаях: а) образец 4 часа выдерживался при комнатной температуре, затем помещался в криостат ЭПР спектрометра, охлажденный до 10 К; б) образец 4 часа термостатировался в жидком азоте (77 К), а затем помещался в криостат ЭПР спектрометра, охлажденный до 10 К. Кинетические зависимости ЭД спектра для обоих случаев представлены на рисунке 27. Было обнаружено, что отличия между случаями (а) и (б) принципиально незначительны и ограничены некоторыми изменениями в форме кинетических кривых на коротких временах. Это означает, что захват структурного возбужденного состояния происходит при температурах ниже 77 К. Это также подтверждает, что наблюдаемый кинетический эффект происходит не из-за медленной термостабилизации образца, так как разумно предположить, что охлаждение с 293 К до 10 К займет значительно большее время, чем охлаждение с 77 К до 10 К.

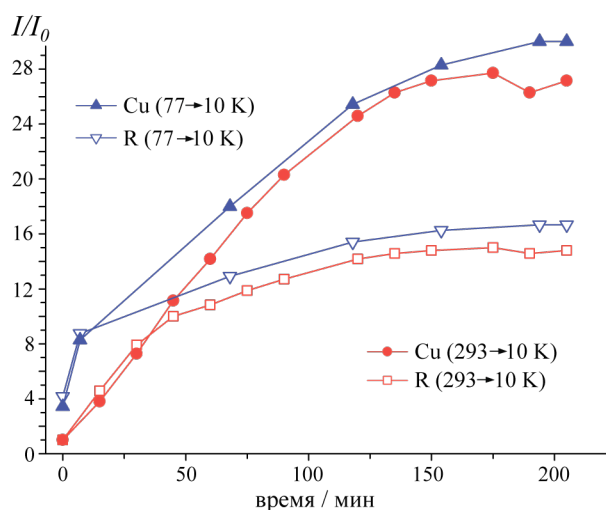


Рисунок 27. — Зависимость интенсивности сигналов эхо-детектированного ЭПР от времени с начала термостатирования при 10 К после предварительного термостатирования при 293 либо при 77 К.

Также были исследованы скорости спин-решеточной электронной релаксации мономерной меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и радикальных центров в зависимости от

времени выдерживания образца в 10 К. Если бы скорости релаксации  $\text{Cu}^{2+}$  центров и радикалов изменялись во времени по-разному, то это могло бы повлиять на их относительную интенсивность в ЭД спектре и быть еще одним объяснением наблюдаемых кинетических явлений. Однако не было обнаружено заметных изменений в продольной релаксации ( $T_1$ ) от времени выдерживания, что доказывает, что эволюция ЭД сигнала на рисунке 27 обусловлена исключительно изменением количества  $\text{Cu}^{2+}$  и радикалов. Таким образом, данные на рисунках 25 и 26 ясно показывают, что количество спинов, видимых в ЭД ЭПР, увеличивается во времени, что также подтверждается количественно стационарным ЭПР.

Примечательно, что полный рост сигнала дефектов  $\text{Cu}^{2+}$  в два раза превышает рост сигнала радикалов для обоих образцов с  $x = 0.1$  и  $0.05$ . Это означает, что кинетический процесс приводит к образованию двух ЭПР-видимых мономерных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на один ЭПР-видимый радикал. Это может происходить, если метастабильная высокотемпературная конфигурация (HT) включена в обменно-связанные (нековалентно) спиновые триады, где сигналы близко расположенных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и радикала значительно уширены и потому ЭПР-невидимы. В низкотемпературной конфигурации (LT) эти же парамагнитные центры более удалены друг от друга, и в результате этого становится возможным наблюдение ЭПР сигнала всех трех центров.

Хотя невозможно доказательно установить структуры обеих конформаций, разумно предложить следующую структурную модель процесса. Радикальный линкер имеет слабо отличающуюся геометрию от оригинального ТРТА линкера, однако он слегка больше по размеру. В связи с этим, радикальный линкер, вероятно, эффективно координируется к кластерам Cu-Cu с одной стороны, в то время как с другого края координация к кластеру Cu-Cu затруднена, что приводит к образованию дефекта типа «висящий линкер» (dangling linker) в структуре МОКП (рисунок 28). В этом случае два соседних кластера Cu-Cu имеют открытые координационные сайты и становятся доступны для координации или протекания реакций. В условиях синтеза (автоклавирование при  $120^\circ\text{C}$ ) ДМФА частично разлагается до формальдегида, который способен восстанавливать  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^{1+}$ , с

образованием формиата, который способен занять вакантное место на кластере  $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{1+}$ .

Недавно опубликованная работа Фу и соавторов показала, что проведенные ими расчеты на основе Теории Функционала Плотности (Density Functional Theory, DFT) по дефектному МОКП UiO-66, имеющему в составе полиатомные кластеры Zr, демонстрируют возможность стабилизации дефектов типа «пропущенный линкер» (missing linker) за счет бидентатной координации ацетата [116]. В нашем случае формируется «висящий» радикальный линкер и два смешанно-валентных кластера  $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{1+}$  (Рисунок 28). С целью объяснить кинетический феномен, необходимо предположить, что «висящий» радикальный линкер имеет две ориентации с двумя наружными бензильными кольцами, располагающимися ближе или дальше от смешанно-валентных кластеров (высокотемпературная и низкотемпературная форма соответственно). Две ориентации (два потенциальным минимума на рисунке 28) могут происходить от двух конформаций радикального линкера (сложенная и скрученная). С другой стороны, они могут образовываться в результате термического сжатия/расширения кристаллической решетки МОКП. Следует отметить, что схожее объяснение может быть применено для объяснения менее выраженного кинетического эффекта на МОКП PCN-306 с  $x = 0$  (рисунок 27), который отличается только тем, что радикальный центр не включен во взаимодействие. В заключение необходимо отметить, что способность образца к проявлению кинетического эффекта зависит от его возраста. Свежеприготовленный образец демонстрирует сильный кинетический эффект; после хранения в перчаточном боксе с инертной (сухой Ar) атмосферой в течение 3-6 месяцев кинетический эффект проявляется с существенно меньшей амплитудой, а через ~1 год с момента синтеза полностью исчезает.

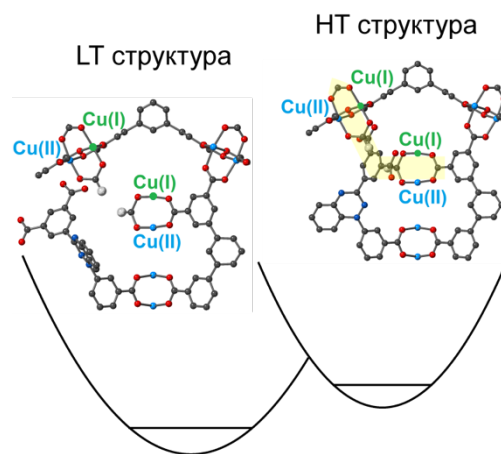


Рисунок 28. – Схематическое изображение двух потенциальных минимумов, соответствующих двум конформациям радикального линкера, которые относятся к высокотемпературной (HT) и низкотемпературной (LT) конформациям.

### Сорбция оксида азота(II) (NO)

МОКП PCN-306R имеет два типа центров, которые потенциально могут реагировать с молекулой NO. С одной стороны, комплексы Cu-Cu могут координировать NO в аксиальное положение; с другой стороны, Блаттеровский триазинильный радикал может взаимодействовать с молекулой NO с образованием нитрозотриазина. В связи с этим была проведена апробация сорбции NO в PCN-306R (рисунок 29). Для этого образец в ампуле экспонировался в атмосфере NO при давлении около 100 мбар. Регистрация спектров ЭПР проходила в трех точках: до сорбции, в атмосфере NO, и после вакуумирования образца. Таким образом, была исследована реакционная способность данных центров во взаимодействии с NO при комнатной температуре. Было обнаружено, что радикальный линкер реагирует с оксидом азота(II) с образованием диамагнитного соединения, предположительно нитрозотриазина. Было также найдено, что данный процесс является необратимым при температурах до 100°C и при воздействии излучения с длиной волны ~360 нм. С другой стороны, кластеры Cu-Cu показали свою стабильность в среде NO. Характерный спектр ЭПР кластера Cu-Cu практически не изменялся после сорбции NO. Одновременно с этим цвет МОКП не менялся, что также свидетельствует о стабильности кластеров Cu-Cu.

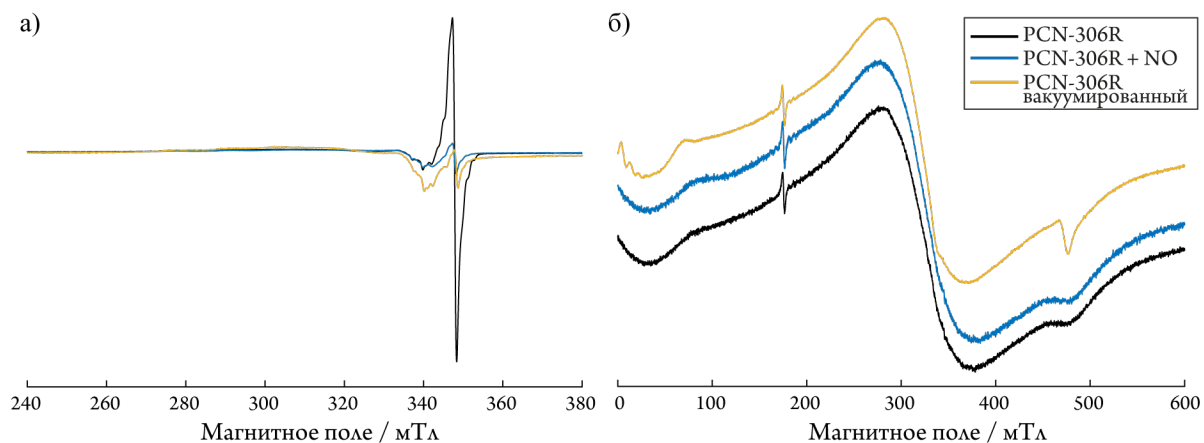


Рисунок 29. – Спектры стационарного ЭПР в X-диапазоне для образца PCN-306R: начальный (показан черным), с адсорбированным NO (показан синим) и после его десорбции (показан желтым). Спектры записаны при 80 К (а) и 298 К (б).

Из полученных данных можно сделать вывод, что медные димеры и мономерная медь(II) не вступают в реакцию с NO. Как минимум, в ходе реакции не происходит окислительно-восстановительных превращений на  $\text{Cu}^{2+}$  и не появляются дефекты типа «мономерная медь» в регистрируемых количествах. Однако обнаружены некоторые изменения в обменном взаимодействии между кластерами Cu-Cu. Этот эффект наблюдается в виде некоторого уменьшения интенсивности обменно-суженной линии и сужения характерного ЭПР спектра кластеров Cu-Cu после откачки NO. Последнее коррелирует с уменьшением вклада радикального линкера в межкластерный спиновый обмен, обсуждаемый выше.

### 3.3. Заключение к главе 3

В этой главе представлена характеристика радикал-допированных МОКП серии  $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$  ( $x = 0; 0.1; 0.2$ ) методами ЭПР спектроскопии, и проведено сравнение с результатами порошковой рентгеновской дифракции и физсорбции азота. При увеличении  $x$  наблюдается существенное уменьшение кристалличности, и при  $x \approx 0.4$  материал становится полностью аморфным.

Физосорбционные измерения коррелируют с этим результатом и показывают уменьшение пористости уже при  $x \approx 0.2$ . В согласии с этим, стационарная и импульсная ЭПР спектроскопии демонстрируют, что радикальный линкер  $\text{H}_4\text{BDPBTR}$  реагирует с медными ионами отличным образом от оригинального линкера  $\text{H}_4\text{TRTA}$ . В частности, количество мономерной меди(II) увеличивается при добавлении радикального линкера в серии  $x=0, 0.1$  и  $0.2$ , подразумевая увеличение наноразмерных дефектов в структуре. В то же время,  $\text{HYSCORE}$  спектры показывают присутствие ядер  $^{14}\text{N}$  в окружении мономерной меди(II), которые могут соответствовать ядрам радикального линкера  $\text{H}_4\text{BDPBTR}$  либо растворителя (ДМФА). Таким образом, допирование радикальным линкером, близким по структуре к оригинальному  $\text{H}_4\text{TRTA}$ , приводит к генерации точечных дефектов в каркасе, и на малых концентрациях (5-10%) начальная структура, кристалличность и пористость каркаса сохраняются.

Примечательно, что для  $x = 0.05-0.1$ , дефекты в МОКП демонстрируют малые структурные перестройки в процессе шоковой заморозки при температурах жидкого гелия. Высокотемпературное структурное состояние может быть кинетически захвачено, и далее в течение нескольких часов происходит релаксация в (основное) низкотемпературное структурное состояние. При таких структурных перестройках, которые обратимы при циклировании температуры, магнитные взаимодействия и свойства МОКП изменяются.

Заметное количество работ, опубликованных в последнее время, посвящено роли наноразмерных дефектов в МОКП. Подобные дефекты, либо присущие, либо специально сгенерированные, могут значительно улучшить свойства материалов для таких применений как разделение и хранение газов, катализ и др. [22-46]. В данной главе показано, что включение радикального линкера, структурно схожего с оригинальным, является многообещающим подходом к направленной генерации дефектов и привнесению новых магнитно-структурных свойств в МОКП.

Модифицированный МОКП PCN-306R был апробирован в качестве сорбента  $\text{NO}$ . Димеры  $\text{Cu-Cu}$  показали себя стабильными в атмосфере  $\text{NO}$ . Блаттеровский триазинильный радикал, включенный в структуру МОКП, реагирует с оксидом

азота, что может быть использовано, например, для различных приложений сенсинга.



## Глава 4 Исследование структурных перестроек, физсорбции и хемосорбции в МОКП DUT-49(Cu) методами ЭПР спектроскопии

### 4.1. Введение

МОКП семейства DUT демонстрируют структурную гибкость и имеют открытые к координации металлические сайты. Для МОКП DUT-49(Cu) при изменении давления адсорбтива наблюдаются фазовые переходы между состояниями «открытые поры» (open pore, *op*) и «закрытые поры» (contracted pore, *cp*). Кроме того, на этом МОКП был впервые обнаружен эффект негативной газовой адсорбции (НГА) [62], где в процессе сорбции газа при давлении  $\sim p/p_0 = 0.12$  ( $p_0$  – давление насыщенных паров адсорбтива) происходит фазовый переход *op*–*cp*, сопровождающийся десорбцией порядка 15-20% адсорбата. Данный процесс был назван НГА, так как десорбция происходит в процессе увеличения давления адсорбтива в системе.

На момент начала данной работы DUT-49(Cu) считался нестабильным к хемосорбции. Наблюдалось, что хемосорбция приводит к разрушению каркаса, как в случае с сорбцией воды. В связи с этим на данный момент исследовалась только сорбция относительно инертных гостей в МОКП, таких как азот, аргон, ксенон, метан и н-бутан [62,69]. Однако для других МОКП с открытыми координационными сайтами известно, что возможна обратимая хемосорбция различных гостевых молекул, таких как ДМФ, вода и др. Этот факт обуславливает интерес к исследованию хемосорбции гостей в аксиальное положение кластера Cu-Cu и влияния хемосорбции на параметры перехода.

Данная глава посвящена разработке подхода для *in situ* исследования сорбции гостевых молекул методами ЭПР спектроскопии в МОКП с кластерами Cu-Cu на примере каркаса DUT-49(Cu), регистрации фазового перехода *op*-*cp* и обратно, и исследованию хемосорбции гостевых молекул на открытые

металлические сайты каркаса, а также влияния природы гостевых молекул на фазовый переход *ор-ср*.

## 4.2. Результаты и обсуждения

В данной работе ЭПР спектроскопия была применена для исследования структурных перестроек в DUT-49(Cu), вызванных адсорбцией различных гостевых молекул. Во-первых, было разработана и апробирована методология *in situ* ЭПР спектроскопии *ор-ср* переходов, индуцированных физосорбцией *n*-бутана. Далее, разработанная методология была применена для исследования хемосорбции диэтилового эфира (Et<sub>2</sub>O), который, в отличие от *n*-бутана, способен координироваться к координационно ненасыщенным ионам Cu<sup>2+</sup> в кластере Cu-Cu. Насколько нам известно, наше исследование является первым примером использования агентов такой природы для индуцирования переходов в DUT-49(Cu). Как будет показано ниже, в обоих случаях *in situ* ЭПР спектроскопия предоставляет возможность для мониторинга структурных перестроек и исследования взаимодействий гость-хозяин.

Синтез лиганда и МОКП DUT-49(Cu) был произведен в Дрезденском Университете Технологий (ДУТ) с использованием методики, представленной ранее [65]. Изотермы сорбции также были получены в ДУТ. Все ЭПР исследования было выполнены соискателем.

На первом этапе была апробирована принципиальная возможность регистрации фазовых переходов в DUT-49(Cu) методами стационарной ЭПР спектроскопии. Спектры ЭПР X/Q-диапазонов (рисунок 30) соответствуют классическим спектрам димера Cu-Cu с заметным расщеплением в нулевом поле (zero-field splitting, РНП). Спектр ЭПР может быть описан с использованием спин Гамильтониана:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{B} \hat{g} \mathbf{S} + D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2) + S \hat{A} (I_1 + I_2),$$

где  $S=1$  – спин димера,  $B$  – магнитное поле,  $\hat{g}$  – g-тензор,  $\beta$  – магнетон Бора,  $D$  и  $E$  – параметры РНП,  $I_i=3/2$  – ядерный спин меди и  $\hat{A}$  – тензор СТВ. Когда  $D \gg E$ ,  $B$ ,  $\hat{A}$ , расщепление между основными спектральными линиями (например  $\sim 100$  и  $\sim 470$  мТл, рисунок 30) близко к  $D$ .

Наблюдение характерного разрешенного ЭПР сигнала кластеров Cu-Cu (а не обменно-суженной линии) говорит о том, что кластеры являются магнитно-изолированными друг от друга. Другими словами, это означает, что обменное взаимодействие между ними пренебрежимо мало. Это согласуется с тем, что кластеры удалены на расстояние как минимум  $9.46 \text{ \AA}$  и соединены длинным органическим линкером, слабо передающим спиновую плотность. Однако существуют МОКП (например, PCN-306, описанный в предыдущей главе), в которых обменное взаимодействие соседних кластеров приводит к образованию обменно-суженной линии, что существенно ограничивает возможность их исследования методами ЭПР [75,111]. Поскольку этого не происходит в DUT-49(Cu), мы можем использовать параметры РНП как потенциальный источник информации о структурном состоянии каркаса (ор и ср состояния, рисунок 30а).

В кластерах Cu-Cu параметр  $D$  определяется вкладом двух компонент: диполь-дипольного взаимодействия ( $D_{dip}$ ) и анизотропного обменного взаимодействия ( $D_{ex}$ ), которые могут быть оценены как [111,112]:

$$D_{dip} = -\frac{2g_z^2 + (g_x^2 + g_y^2)/2}{2r_{Cu-Cu}^3} \beta^2; \quad D_{ex} \approx \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 J \quad (1)$$

где  $g_{x,y,z}$  – компоненты g-тензора,  $\Delta g$  – характерное отклонение значений  $g_{iso}$  ( $g = (g_x + g_y + g_z)/3$ ),  $r_{Cu-Cu}$  – расстояние между двумя ионами  $Cu^{2+}$  в кластере Cu-Cu, и  $J$  – изотропное обменное взаимодействие между двумя ионами  $Cu^{2+}$  ( $\sim 200 \text{ см}^{-1}$  для кластеров Cu-Cu) [110,117]. Оба параметра  $D_{dip}$  и  $D_{ex}$  могут меняться с изменением геометрии кластера Cu-Cu в процессе фазового перехода. Основываясь на результатах EXAFS ( $r_{Cu-Cu} \approx 2.471 \text{ \AA}$ ) и ЭПР данных ( $g_{x,y,z} = [2.045 \ 2.045 \ 2.285]$ , описание к рисунку 29), может быть рассчитан  $D_{dip} \approx 225$  мТл. Следовательно,  $D_{dip}$  составляет  $\sim 2/3$  из суммарного наблюдаемого  $D = 318$  мТл, полученного из симуляции, и вклады  $D_{dip}$  и  $D_{ex}$  сравнимы. Таким образом, довольно сложно

предсказать, как именно структурные перестройки повлияют на результирующее значение  $D$ ; для этого необходимо провести экспериментальные измерения.

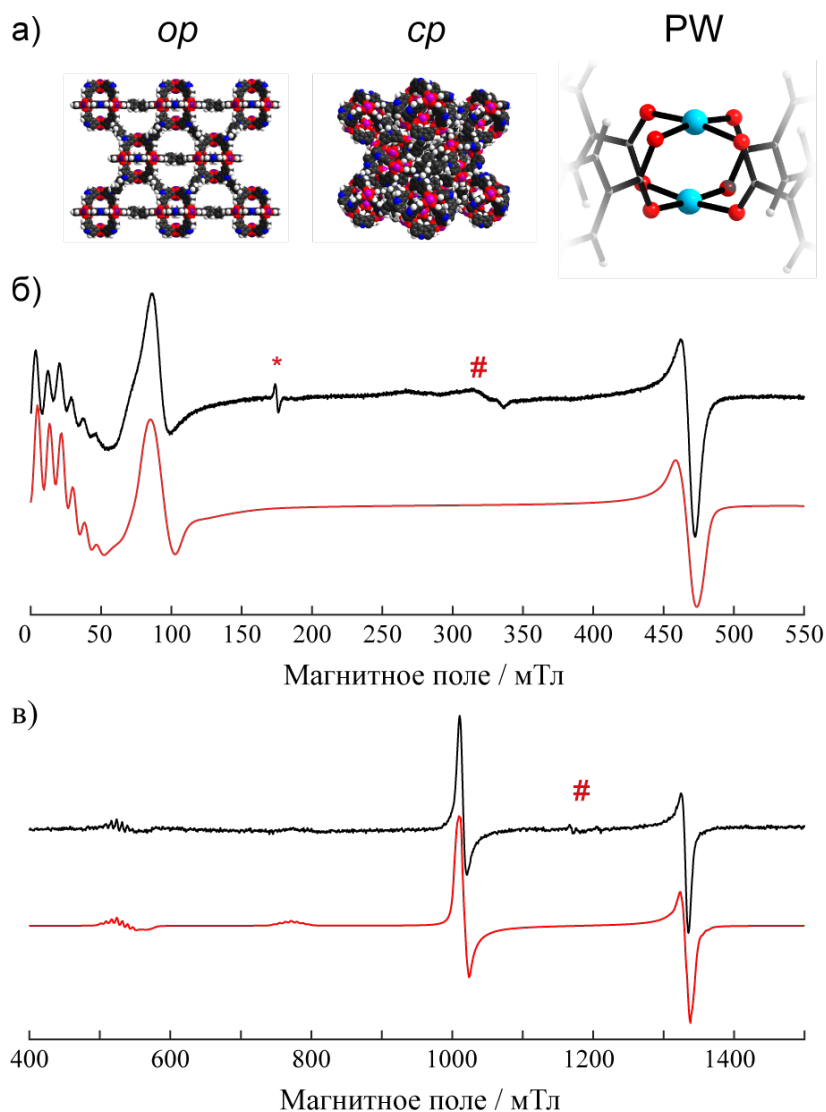


Рисунок 30. – (а) Структуры DUT-49(Cu) с открытыми и закрытыми порами (op/cp), структура кластера Cu-Cu (Cu: светло-голубой; O: красный; C: серый). (б) ЭПР спектр X-диапазона, (в) ЭПР спектр Q-диапазона активированного пустого DUT-49(Cu) (op состояние) при комнатной температуре. Красными линиями показаны симуляции, использующие значения РНП  $D = 318$  мТл,  $E = 0$ ,  $g = [2.045 \ 2.045 \ 2.285]$ , СТВ на ядре иона  $\text{Cu}^{2+}$   $[3.03 \ 3.03 \ 9.39]$  мТл. Звездочка (\*) показывает реперный сигнал базовой линии резонатора X-диапазона, знаком “#” обозначены несущественные примеси (<1%) мономерной меди(II).

## Физосорбция *n*-бутана

Адсорбция *n*-бутана при 298 К индуцирует *ор*-*ср* фазовый переход в DUT-49(Cu), который сопровождается выраженной НГА в диапазоне давлений  $p = 300 - 500$  мбар ( $p/p_0 \sim 0.15$ ) (рисунок 31) [62].

Нами был проведен первый *in situ* ЭПР эксперимент по сорбции *n*-бутана при комнатной температуре (рисунок 32). Рисунок 32 показывает, что постепенное увеличение давления при 298 К приводит к смещению спектральной линии в  $\sim 65$  мТл в низкие поля потому, что параметр расщепления в нулевом поле  $D$  увеличивается с  $D = 318$  мТл (0 мбар) до  $D = 320.6$  мТл (400-800 мбар) (симуляции приведены на рисунках 35 и 36). Основные изменения протекают при  $p/p_0 \sim 0.1 - 0.15$ , что находится в хорошем согласии с *ор*  $\rightarrow$  *ср* переходом, детектированном посредством изотерм сорбции (рисунок 31а). Следовательно, мы можем уверенно соотнести ЭПР спектры с  $D = 320.6$  мТл с *ср* фазой DUT-49(Cu).

Рисунок 32б показывает такой же эксперимент по сорбции *n*-бутана при 273 К. В этом случае диапазон значений  $p/p_0$  в два раза шире. Первым наблюдается *ор*  $\rightarrow$  *ср* переход, между  $p/p_0 = 0.1$  и  $0.2$ , что хорошо сходится с данными на рисунках 31б и 32а. При  $p/p_0 \sim 0.4-0.5$  наблюдается еще одно скачкообразное изменение в спектре ЭПР, соответствующее уменьшению параметра  $D$  до 315.5 мТл. Этот диапазон  $p/p_0$  согласуется с повторным открытием пор каркаса (reopening, re-*ор*).

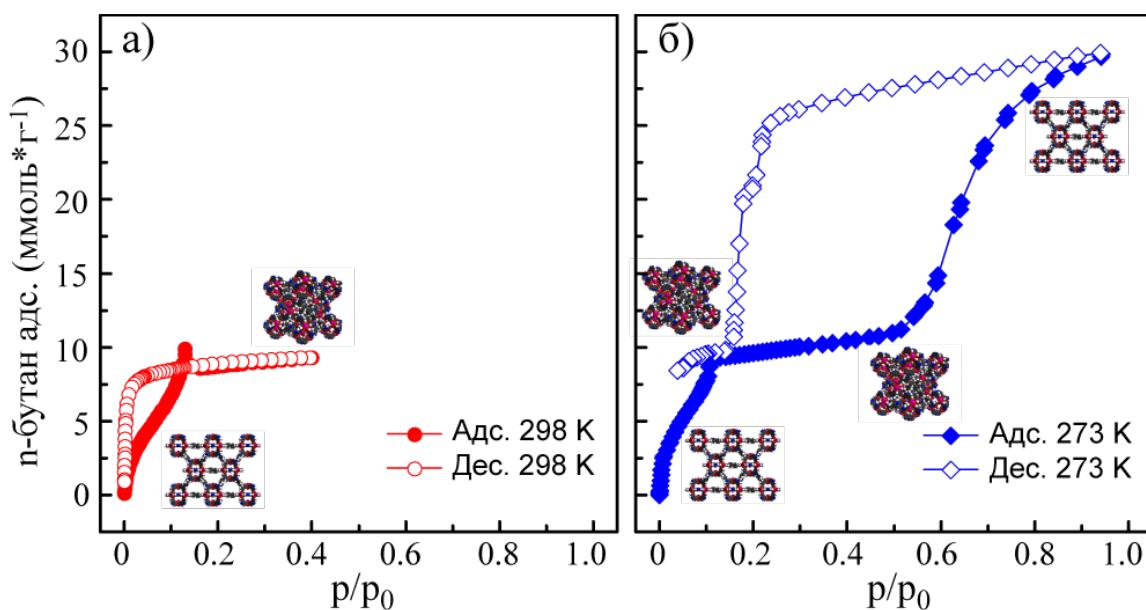


Рисунок 31. – Изотерма физсорбции *n*-бутана в МОКП DUT-49(Cu) при 298 К (а) и 273 К (б) (схематично показаны области существования фаз).

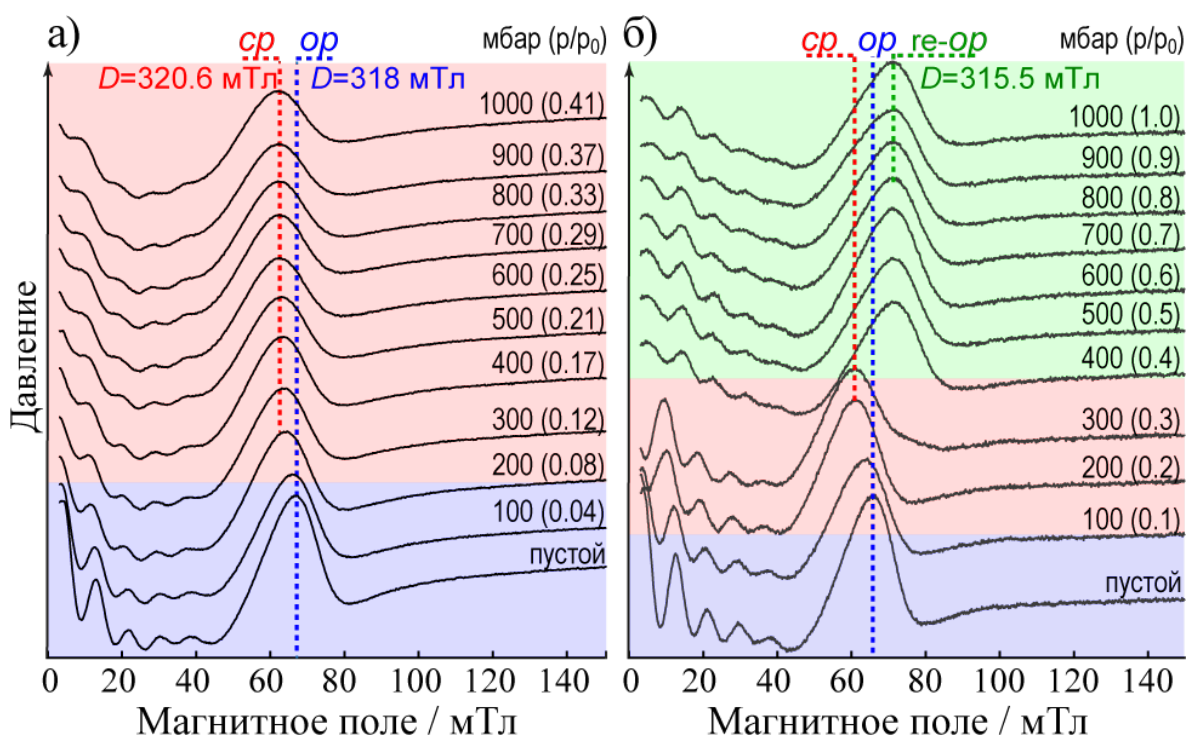


Рисунок 32. – Спектры стационарного ЭПР X-диапазона DUT-49(Cu) в зависимости от давления адсорбтива (*n*-бутана) при 298 К (а) и 273 К (б). Частота СВЧ  $\nu_{mw} \approx 9.39$  ГГц. Образец был активирован перед началом измерений (12 часов под динамическим вакуумом  $10^{-3}$  мбар и при 423 К). Цветные пунктирные линии показывают положения ключевой спектральной линии. Закрашенные области соответствуют начальной фазе (*op*, сиреневый), закрытые поры (*cp*, красный) и открывшиеся поры (*re-op*, зеленый). Значения *D*, соответствующие каждой фазе, определены по симуляциям спектров и приведены в таблице 2.

Экспериментальная точность определения  $p/p_0$  равна 0.01-0.015 в этом температурном диапазоне, поэтому согласие с изотермами сорбции является удовлетворительным. Низкотемпературная компонента спектра на  $\sim 65$  мТл наиболее чувствительна к *op*→*cp*→*re-op* переходам. Изменения в структуре кластера Cu-Cu при *op*→*cp* переходе малы, и расстояние Cu-Cu увеличивается лишь на  $\sim 0.012$  Å ( $\sim 0.5\%$  по результатам EXAFS [62]). Согласно с уравнением 1, такие изменения должны уменьшить  $D_{dip}$  на  $\sim 4$  мТл, в то время как наблюдаемое значение *D* имеет обратную тенденцию. Это означает, что увеличение *D*

происходит за счет значительного увеличения компоненты  $D_{ex}$  (интерпретация значений  $D$ , раздел ниже).

Сдвиг сигнала не является резким на шкале давлений, что может быть связано с широким распределением частиц по размерам, как отмечалось в литературе [65]. Интересно, что согласно данным рентгеноструктурного анализа, геометрия кластера Cu-Cu схожа для начального состояния *or* и для конечного *ge-or*. Однако ЭПР спектры (и значения параметра  $D$ ) немного отличаются. Имеется хорошее соответствие между  $p/p_0$  значениями и известными *or*→*cp*→*ge-or* переходами; следовательно, ЭПР спектры чувствительны не только к фазовым переходам, но и к тонкой разнице в геометрии между состояниями *or* и *ge-or*, которые реализуются при разных давлениях *n*-бутана (как будет сказано ниже, подобное поведение было обнаружено и для Et<sub>2</sub>O в качестве адсорбтива).

Таким образом, это исследование сорбции *n*-бутана показало, что ЭПР спектроскопия применима для *in situ* детектирования *or*→*cp*→*ge-or* переходов и структурных возмущений в DUT-49(Cu).

### **Хемосорбция диэтилового эфира (Et<sub>2</sub>O)**

Молекулы *n*-бутана адсорбируются в МОКП DUT-49(Cu), но они неспособны координироваться к кластерам Cu-Cu. Однако DUT-49(Cu) имеет открытые сайты в аксиальном положении кластеров Cu-Cu, доступные для координации гостевых молекул [118]. В ходе работы была исследована возможность обратимой хемосорбции гостя на примере диэтилового эфира методом *in situ* ЭПР. Кроме того, было проведено (коллегами из ДУТ) исследование хемосорбции диэтилового эфира посредством измерения изотерм сорбции (рисунок 33а).

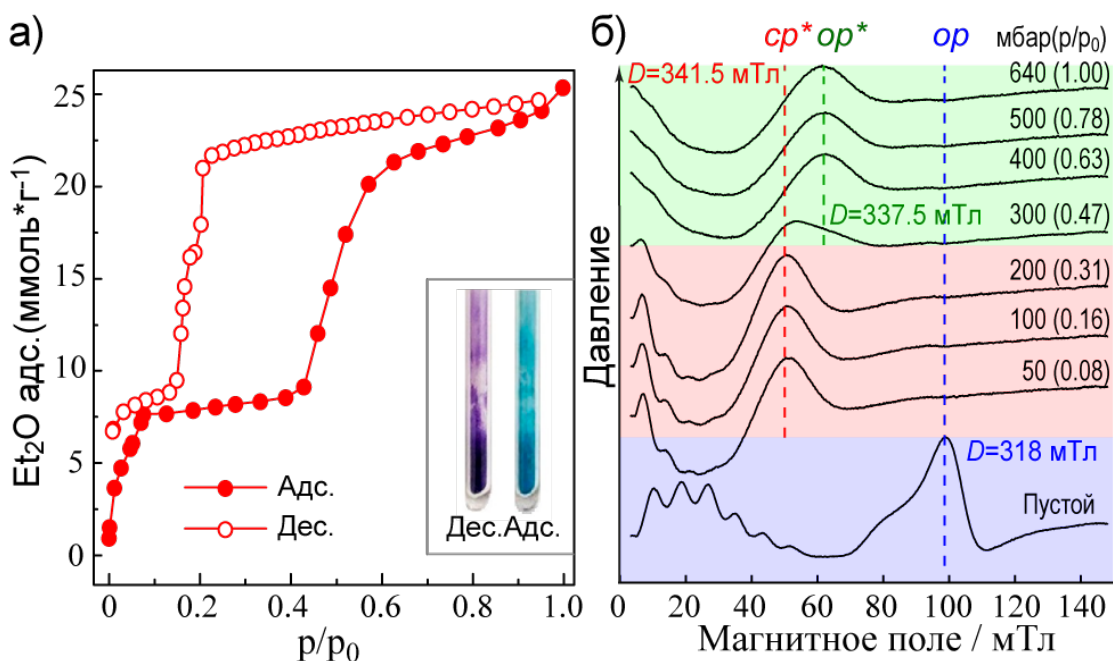


Рисунок 33. – (а) Изотерма сорбции  $\text{Et}_2\text{O}$  в DUT-49(Cu) при 298 К. (б) Стационарные ЭПР спектры X-диапазона в зависимости от давления при *in situ*  $\text{Et}_2\text{O}$  сорбции (298 К). Эксперимент начинался с активированного образца, затем давление  $\text{Et}_2\text{O}$  ступенчато увеличивалось до 640 мбар.  $\nu_{\text{mw}} \approx 9.87$  ГГц. Цветные пунктирные линии показывают положения ключевой спектральной линии. Закрашенные области соответствуют начальной фазе (*ор*, сиреневый), закрытые поры (*ср\**, красный) и открывшиеся поры (*ге-ор\**, зеленый). Значения  $D$ , соответствующие каждой фазе, определены по симуляциям спектров и приведены в таблице 2. Вставка в (а) показывает изменения цвета порошка DUT-49(Cu) в ЭПР ампуле до и после сорбции  $\text{Et}_2\text{O}$  (после десорбции цвет возвращается к активированному состоянию).

Картина изотермы сорбции в этом случае схожа с сорбцией *n*-бутана при 273 К, только фазовый переход *ор* → *ср* протекает при  $p = 54$  мбар и не сопровождается НГА. Структура повторно раскрывается при  $p = 270 - 450$  мбар и достигает плато. Десорбция диэтилового эфира характеризуется фазовым переходом *ор* → *ср* при  $p = 100 - 150$  мбар.

Сигнал ЭПР изменяется сильнее в зависимости от давления при сорбции диэтилового эфира по сравнению с сорбцией *n*-бутана. Следует отметить, что положения пиков нельзя напрямую сравнивать для разных серий экспериментов (*n*-бутан, диэтиловый эфир), поскольку из-за использования криосистемы в случае сорбции *n*-бутана резонансная частота СВЧ ( $\nu_{\text{mw}}$ ) заметно сдвигается. Однако найденное из симуляции спектра ЭПР значение  $D$  коррелирует с геометрией



кластера Cu-Cu и не зависит от экспериментальных параметров. Например, для активированного образца в состоянии *op* значение  $D = 318$  мТл является одинаковым для любого из экспериментов.

Начиная с *op* состояния (рисунок 34б), первый переход в новое состояние наблюдается при давлении 50 мбар ( $p/p_0 = 0.8$ ) и демонстрирует сдвиг левой компоненты спектра с  $\sim 100$  до  $\sim 50$  мТл (соответствует состоянию «закрытые поры» и отмечено  $cp^*$ , рисунок 34б) и увеличение параметра РНП  $D$  с 318 мТл до 341.5 мТл. Здесь использовано обозначение  $cp^*$  с тем, чтобы отличить это состояние от  $cp$ -состояния, получаемого при физосорбции *n*-бутана, т.к. два схожих состояния имеют существенно различающиеся значения  $D$ . Ниже изложено обоснование того, что состояния, отмеченные (\*), относятся к МОКП DUT-49(Cu) с координированными молекулами Et<sub>2</sub>O в аксиальные положения кластеров Cu-Cu. При дальнейшем увеличении давления до 400 мбар, DUT-49(Cu) претерпевает фазовый переход в состояние  $op^*$  с  $D = 337.5$  мТл. Значения  $D$  для обоих состояний  $cp^*$  и  $op^*$  существенно отличаются от соответствующих состояний при сорбции *n*-бутана. Более того,  $g_z$  компонента  $g$ -тензора заметно увеличивается при сорбции Et<sub>2</sub>O ( $g_z = 2.295$  в *op* состоянии и 2.340 в  $cp^*/op^*$  состоянии), в то время как в случае сорбции *n*-бутана соответствующие изменения  $g$ -тензора незначительны. Четырехкоординированный ион Cu<sup>2+</sup> в кластере Cu-Cu имеет возмущенную плоско-квадратную геометрию, для которой значения  $g_z$  обычно меньше, чем для 5-ти и 6-ти координированных Cu<sup>2+</sup> [119,120]. Следовательно, увеличение значения компоненты  $g_z$  в процессе адсорбции Et<sub>2</sub>O подтверждает предположение о координации гостевой молекулы к кластеру Cu-Cu. Более того, в соответствии с уравнением 1, такое увеличение  $g_z$  ведет к увеличению обоих вкладов  $D_{dip}$  и  $D_{ex}$ . Это находится в точном согласии с более выраженным увеличением  $D$  в процессе хемосорбции Et<sub>2</sub>O в сравнении с физосорбцией *n*-бутана.

Кроме того, адсорбция Et<sub>2</sub>O в DUT-49(Cu) сопровождается значительным изменением цвета (от насыщенно-фиолетового до светло-бирюзового, рисунок 33а) по сравнению с сорбцией *n*-бутана. Таким образом, принимая во внимание все вышеизложенные аргументы, было подтверждено, что молекула Et<sub>2</sub>O занимает

свободный координационный сайт в аксиальном положении кластера Cu-Cu и вызывает изменения геометрии кластера и его электронной структуры.

Как следует из рисунка 33, DUT-49(Cu) с координированным Et<sub>2</sub>O претерпевает фазовый переход  $op^* \rightarrow cp^*$  при меньшем относительном давлении  $p/p_0$  ( $p < 50$  мбар,  $p/p_0 < 0.08$ ), чем при аналогичном переходе для некоординируемого адсорбтива ( $p \sim 300$  мбар,  $p/p_0 \sim 0.12-0.15$ ) [62]. Предположительно, хемосорбция приводит к более эффективному заполнению пор [63], и, следовательно, переход  $op^* \rightarrow cp^*$  происходит при меньшем значении  $p/p_0$ .

Примечательно, что обнаруженная хемосорбция Et<sub>2</sub>O является обратимым процессом по данным ЭПР спектроскопии (рисунок 34 и 35). Et<sub>2</sub>O успешно удаляется в процессе активации в динамическом вакууме при комнатной температуре ( $1 \cdot 10^{-3}$  мбар, 298 К) без разложения МОКП (спектр возвращается к активированному состоянию). Полная десорбция Et<sub>2</sub>O из DUT-49(Cu) требует вакуумирования в течение 3 дней (рисунок 34), в то время как десорбция *n*-бутана происходит моментально в условиях динамического вакуума (рисунок 34). Это также подтверждает, что происходит именно хемосорбция диэтилового эфира наряду с его физосорбцией, в то время как для *n*-бутана наблюдается только физосорбция. Также следует отметить, что ранее для МОКП DUT-49(Cu) не наблюдалось процессов обратимой, неразрушающей каркас, хемосорбции.

В дополнительную поддержку сделанных выводов, было проведено время-разрешенное ЭПР исследование процессов сорбции/десорбции Et<sub>2</sub>O при двух давлениях:  $\sim 20-25$  мбар и 200 мбар ( $p/p_0 \approx 0.03$  и 0.3; фазы  $op^*$  и  $cp^*$ , соответственно). При давлении  $p/p_0 \approx 0.03$  (рисунок 34а) происходит только сорбция/десорбция Et<sub>2</sub>O без фазового перехода  $op^* \rightarrow cp^*$ . При этом,  $D$  изменяется с 318 мТл до 331.5 мТл, что несколько меньше, чем при переходе  $op^* \rightarrow cp^*$  (318  $\rightarrow$  341.5 мТл). Следовательно, при данном давлении мы наблюдаем только процесс хемосорбции и физосорбции диэтилового эфира ( $op \rightarrow op^*$ ) без фазового перехода. Через 80 минут с начала эксперимента было начато вакуумирование

образца, которое привело к постепенному возвращению спектра к начальному активированному состоянию (*ор*).

В случае более высокого давления  $\text{Et}_2\text{O}$  (200 мбар, рисунок 34б), в процессе сорбции наблюдается постепенная трансформация *ор*-состояния в суперпозицию двух других состояний. Одно из них имеет  $D = 331.5$  мТл, как показано на рисунке 34а, и относится к состоянию *ор\**. Другой сигнал соответствует  $D = 341.5$  мТл и относится к состоянию *ср\** (рисунок 34б)

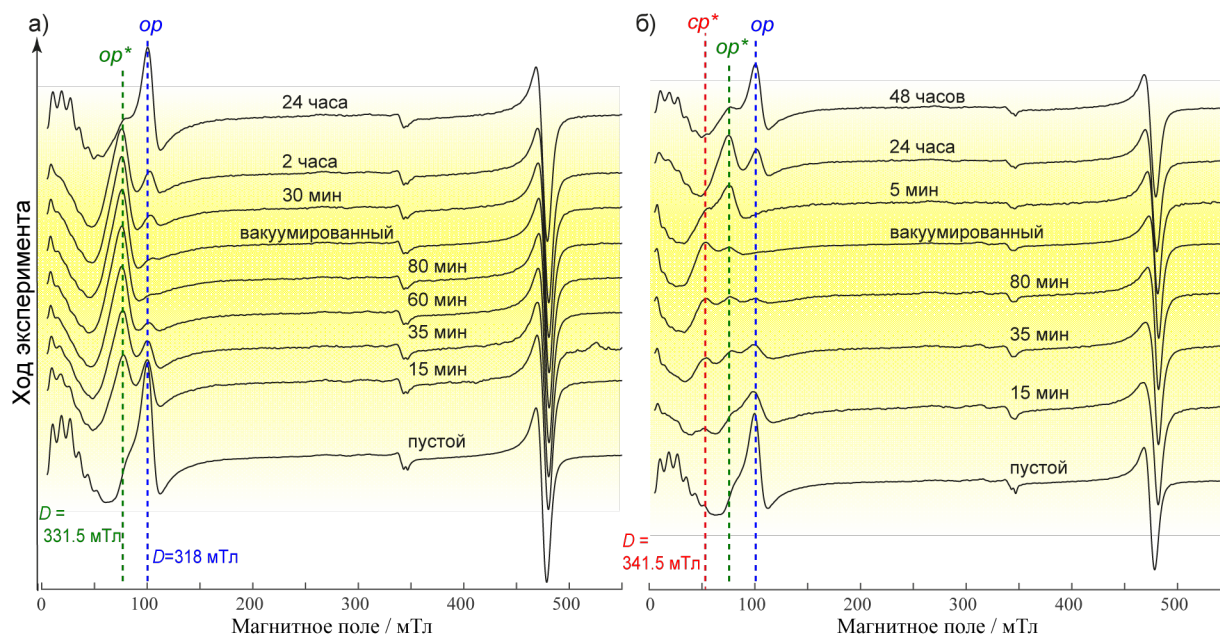


Рисунок 34. – Спектры стационарного ЭПР в X-диапазоне от времени в процессе сорбции  $\text{Et}_2\text{O}$  при 298 К. Эксперимент был начат с активированного DUT-49(Cu), и затем были приложены давления: 25 мбар ( $p/p_0 = 0.03$ ) и 200 мбар ( $p/p_0 = 0.3$ ); рисунки (а) и (б) соответственно. Через 80 минут образец был вакуумирован и далее выдерживался под динамическим вакуумом ( $\sim 10^{-3}$  мбар).  $\nu_{mw} \approx 9.87$  ГГц. Интенсивность желтого заполнения фона символизирует количество адсорбированного  $\text{Et}_2\text{O}$ .

Примечательно, что сразу после начала вакуумирования (в течение 5 минут) происходит переход каркаса из состояния *ср\** в состояние *ор\**, подтверждая, что это действительно фазовый переход (рисунок 34б). Затем медленно, на шкале десятков часов, также, как и на рисунке 34а, происходит переход МОКП DUT-49(Cu) из состояния *ор\** в *ор*, подтверждая, что этот процесс является десорбцией хемосорбированного  $\text{Et}_2\text{O}$ . Таким образом, хорошо различаются кинетики процессов фазового перехода и десорбции.

По аналогии с экспериментом по сорбции *n*-бутана, было обнаружено, что спектры несколько отличаются (значение  $D$ ) для состояний *ор*\* при низком давлении ( $p = 20$  мбар;  $p/p_0 = 0.03$ ; рисунок 34а,  $D = 331.5$  мТл) и *ге-ор*\* при высоком давлении ( $p = 300 - 640$  мбар;  $p/p_0 = 0.63 - 1$ , рисунок 34,  $D = 337.5$  мТл). Относительная величина разницы не очень высока и составляет  $\Delta D/D < 2\%$ , и, вероятно, обязана существованием небольшим возмущениям структуры и распределению электронной плотности за счет присутствия молекул газа при высоком давлении.

### Интерпретация полученных значений параметра $D$

На рисунках 35 и 36 приведены экспериментальные спектры и их симуляции для всех состояний каркаса DUT-49(Cu): *ор* (активированный и с адсорбатом), *ср*, *ор*\*, *ср*\*. Из симуляций спектров были получены  $g$ -тензор, СТВ ( $A_{zz}$ ), и параметр РНП ( $D$ ). Полученные данные приведены в таблице 2.

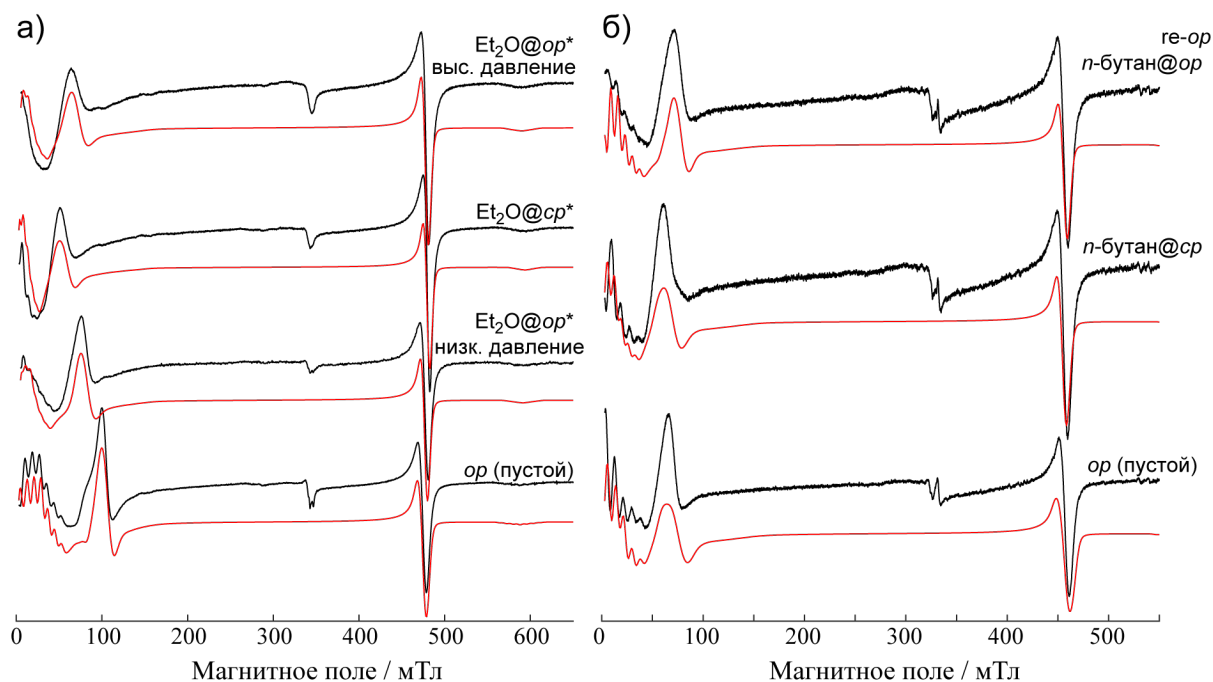


Рисунок 35. – ЭПР спектры DUT-49(Cu) в X-диапазоне с частотами: 9.9 ГГц (а) и 9.4 ГГц (б). Красные линии показывают симуляции спектров.

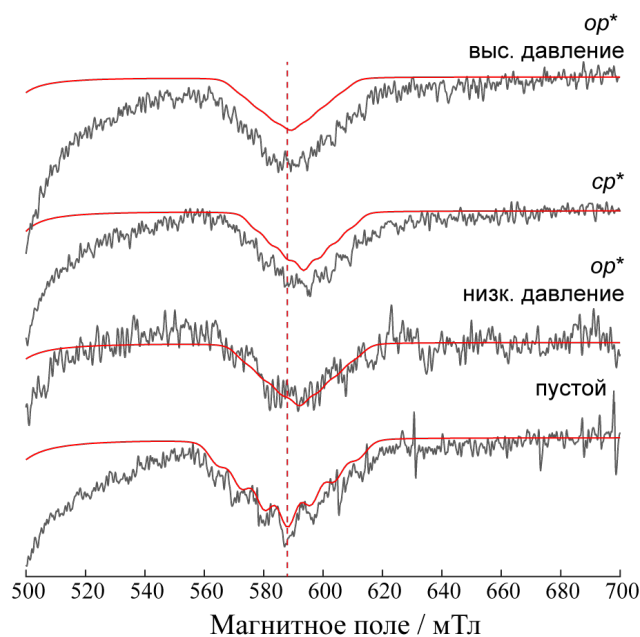


Рисунок 36. – Высокопольная компонента ЭПР спектров DUT-49(Cu) в X-диапазоне с частотой 9.9 ГГц для образцов (снизу вверх): активированный, *ор\** при давлении  $\text{Et}_2\text{O}$  ~25 мбар, *ср\**, *ор\** при давлении  $\text{Et}_2\text{O}$  ~660 мбар.

Таблица 2. Параметры симуляций экспериментальных спектров всех состояний МОКП DUT-49(Cu)

| Состояние                                       | g-фактор            | $A_{zz}$ / МГц   | $D$ / мТл           | $D_{\text{dip}}$ , расчётное / мТл |
|-------------------------------------------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------------------------|
| ор (активированный)                             | [2.042 2.042 2.295] | 250-265          | 318.0 ( $\pm 0.3$ ) | 149.5                              |
| ср ( <i>n</i> -бутан)                           | [2.060 2.060 2.295] | 210 ( $\pm 15$ ) | 320.6 ( $\pm 0.3$ ) | 149.0                              |
| ор ( <i>n</i> -бутан, = ге-ор)                  | [2.050 2.050 2.295] | 240 ( $\pm 15$ ) | 315.5 ( $\pm 0.3$ ) | 147.7                              |
| ор* ( $\text{Et}_2\text{O}$ , низкое давление)  | [2.052 2.052 2.310] | 190 ( $\pm 15$ ) | 331.3 ( $\pm 0.3$ ) | -                                  |
| ср* ( $\text{Et}_2\text{O}$ )                   | [2.060 2.062 2.340] | 160 ( $\pm 15$ ) | 341.5 ( $\pm 0.3$ ) | -                                  |
| ор* ( $\text{Et}_2\text{O}$ , высокое давление) | [2.062 2.062 2.340] | 190 ( $\pm 15$ ) | 337.5 ( $\pm 0.3$ ) | -                                  |

Как говорилось ранее (уравнение 1), наблюдаемое значение  $D$  имеет два слагаемых. И, как отмечалось ранее, вклады  $D_{\text{dip}}$  и  $D_{\text{ex}}$  соизмеримы в случае DUT-49(Cu) (таблица 2). Когда геометрия кластеров Cu-Cu изменяется, эти два вклада могут демонстрировать противоположные тенденции. Например, переход *ор*→*ср* при сорбции *n*-бутана приводит к небольшому удлинению  $r_{\text{Cu-Cu}}$  и, следовательно, к уменьшению  $D_{\text{dip}}$ . Это противоположно наблюдаемому экспериментально увеличению  $D$  с 318 мТл до 320.6 мТл. Основываясь на значениях  $r_{\text{Cu-Cu}}$ , известных для *ор* и *ср* состояний (измеренных при сорбции метана [62]) и, с большой вероятностью, близких к соответствующим значениям при

сорбции *n*-бутана), можно заключить, что наблюдаемое увеличение параметра *D* обеспечено увеличением слагаемого  $D_{ex}$ .

Зависимость слагаемого  $D_{ex}$  от структуры кластера Cu-Cu не является очевидной и требует детального теоретического исследования и моделирования. Однако, так как это не являлось основной целью работы, анализ данного явления был ограничен качественными корреляциями, которые позволяют понять основные тенденции в изменении экспериментально наблюдаемого значения *D*.

Компоненты *g*-тензора входят в оба члена  $D_{dip}$  и  $D_{ex}$ , и экспериментально наблюдаемое увеличение  $g_z$  в процессе сорбции Et<sub>2</sub>O должно приводить к увеличению обоих слагаемых. Однако из-за того, что  $D_{ex}$  пропорционально квадрату  $\Delta g/g \sim (g_z - g_{x,y})/g_{iso}$ , следует полагать, что именно анизотропная компонента играет основную роль в наблюдаемых изменениях *D*. В связи с этим, была построена и проанализирована зависимость значений *D* от  $(\Delta g/g)^2$  (рисунок 37).

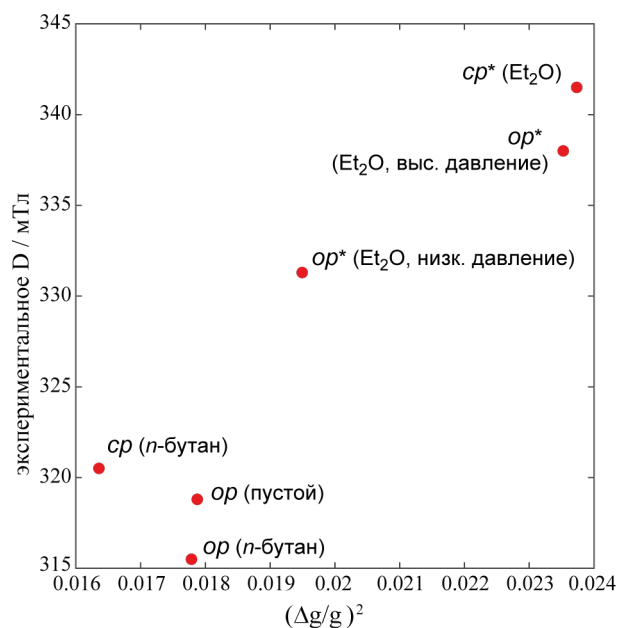


Рисунок 37. – Зависимость значения *D*, полученного экспериментально, от  $(\Delta g/g_{iso})^2$ .

Достаточно хорошая корреляция наблюдается для состояний *op* (активированный), *op\** (Et<sub>2</sub>O, низкое давление), *op\** (Et<sub>2</sub>O, высокое давление) и *cp\** (Et<sub>2</sub>O). Это означает, что когда наблюдаются заметные изменения в  $g_z$ , основным фактором, влияющим на изменение значений *D*, является анизотропное обменное

взаимодействие. Что касается сорбции н-бутана, то изменения  $g_z$  малы и, вероятно, наблюдается конкурирующее влияние обоих слагаемых  $D_{\text{dip}}$  и  $D_{\text{ex}}$ .

В целом, все наблюдаемые закономерности для  $D$  при адсорбции н-бутана и хемосорбции  $\text{Et}_2\text{O}$  разумно согласуются с теоретическими ожиданиями.

### 4.3. Заключение к главе 4

В данной главе продемонстрированы информативные возможности *in situ* ЭПР спектроскопии как инструмента для исследования физико-/хемосорбционно индуцированных фазовых переходов в высокопористом МОКП DUT-49(Cu). Разработанный подход базируется на изменения параметров расщепления в нулевом поле (РНП), характерных для кластеров Cu-Cu, в процессе структурных перестроек и/или сорбции/десорбции. Примечательно, что для таких исследований не требуются парамагнитное допирование либо введение молекул-зондов. Дополнительным преимуществом подхода является высокая чувствительность и возможность проведения измерений в широком диапазоне температур: от 100 К до комнатной температуры, и даже вплоть до 400 К. Последнее является важным моментом для релевантных измерений по сорбции гостевых молекул. В дополнение, кинетика медленного процесса адсорбции/десорбции, сопровождающегося или не сопровождающегося фазовыми переходами, легко регистрируется с помощью ЭПР. Этот подход может быть расширен для исследования структурных переходов в других гибких МОКП, содержащих кластеры  $\text{Cu}^{2+}$ , которые магнитно-разделены длинными органическими линкерами, а также хемосорбции в гибкие и жесткие МОКП. В заключение, ЭПР спектры X-диапазона на данный момент доступны в компактных настольных версиях и даже в виде чипов. Дальнейшее развитие техники ЭПР в направлении микрорезонаторов и устройств типа “lab-on-a-chip” способно реализовать возможности разработанного подхода в индустриально актуальных приложениях. Следует отметить, что положение наиболее чувствительной к структурным изменениям

линии ЭПР находится в диапазоне ~50-100 мТл, что является слабым магнитным полем и может быть достигнуто дешевыми малогабаритными постоянными магнитами. Поэтому, с учетом возможных применений DUT-49(Cu) и других МОКП на основе кластеров Cu-Cu в качестве сенсоров, метод ЭПР является одним из наиболее оптимальных опций по простоте практической реализации подхода. В общем и целом, настоящая работа открыла новые перспективы для применения *in situ* ЭПР спектроскопии в фундаментальных и прикладных исследованиях структурно-гибких МОКП и хемосорбции гостевых молекул.



## Глава 5 Применение стационарной ЭПР спектроскопии для исследования диффузии ароматических углеводородов в МОКП ZIF-67

### 5.1. Введение

Как было отмечено в литературном обзоре, одним из перспективных применений МОКП является разделение смесей близко кипящих и трудноразделимых компонентов, в частности, ксилолов. Задача по разделению данной смеси была отмечена как одно из семи химических разделений, способных изменить мир [121]. Это обусловлено тем, что целевой продукт выделения (паракилол) является основным реагентом в процессе синтеза полиэтилентерефталата (PET) – одного из самых широко распространённых полимеров.

Одним из преимуществ МОКП является возможность тонкой настройки свойств данных материалов посредством варьирования металлических кластеров или линкеров. Управление проницаемостью каркаса посредством регулирования температуры также является удобным, интересным и привлекательным для промышленного применения эффектом. В предшествующей работе нашей группы было показано высокоселективное разделение смеси изомеров ксилола на МОКП ZIF-8 [22]. Близким по структуре МОКП к ZIF-8 является его  $\text{Co}^{2+}$  аналог – ZIF-67, также представляющийся перспективным для разделения ксилолов. ZIF-67 является магнитно-концентрированным МОКП, и его исследование методами ЭПР спектроскопии спиновых зондов затруднено из-за наличия обменного и дипольного взаимодействий между радикалом и парамагнитными ионами в каркасе.

Данная глава посвящена расширению ранее разработанного подхода изучения диффузии гостевых молекул в МОКП [22]. Фокусом работы является исследование магнитно-концентрированных МОКП с использованием

инкапсулированного спинового зонда на примере ZIF-67. Кроме того, исследовано влияние замены  $Zn^{2+} \rightarrow Co^{2+}$  на геометрию окна каркаса ZIF-67 и параметры разделения смеси изомеров ксилола.

## 5.2. Результаты и обсуждение

### 5.2.1. Исследование диффузии в ZIF-67 методом ЭПР спектроскопии

Одним из перспективных аналогов ZIF-8 является изоструктурный  $Co$ -содержащий МОКП ZIF-67. Для исследования диффузии гостевых молекул внутрь магнитно-концентрированного каркаса ZIF-67( $Co$ ) был синтезирован образец с инкапсулированным внутри полостей каркаса спиновым зондом (TEMPO).  $Co^{2+}$  является парамагнитным ионом, а, следовательно, полученный МОКП является магнитно-концентрированным, что приводит к уширению спектральных линии ЭПР спинового зонда. Такое уширение сопровождается потерей информативности в случае вычисления вклада в наблюдаемое уширение от взаимодействия TEMPO с кислородом воздуха, находящегося в пустом каркасе. Чтобы скомпенсировать потерю информативности, был использован подход, несколько отличающийся от использованного нашей группой ранее для ZIF-8 [22]. Регистрация сигнала стационарного ЭПР осуществлялась в режиме второй (а не традиционно первой) гармоники. Полученные спектры показали себя более информативными в отношении положения линий и их ширины. Следовательно, вычисление вкладов начального и конечного спектров в текущий становится более точным. При этом можно беспрепятственно повысить отношение сигнал/шум путем увеличения прилагаемой мощности СВЧ излучения, поскольку, благодаря наличию дипольных и обменных взаимодействий между инкапсулированным радикалом и парамагнитными ионами  $Co^{2+}$  в структуре каркаса удается избежать насыщения. Таким образом, детектирование второй гармоники при высокой мощности СВЧ

позволяет эффективно использовать спиновый зонд для исследования диффузии в магнитно-концентрированной пористой системе, что является новой версией ранее использованного подхода.

Как было описано ранее, после заливки образца исследуемым растворителем-гостем спектр в каждый момент времени представляет собой суперпозицию спектров начального и конечного состояний, соответствующих пустому (заполненному воздухом) и полностью заполненному гостевыми молекулами каркасу (рисунок 38а). Вычисленный вклад в текущий спектр конечного состояния путем моделирования спектра отражает глубину протекания процесса диффузии (степень заполнения пор растворителем). Таким образом, детектирование и обработка время-разрешенных спектров позволяют изучать диффузию гостевых молекул внутрь каркаса. Рисунок 38б демонстрирует пример время-разрешенного двумерного спектра ЭПР, полученного при диффузии параксилола внутрь каркаса ZIF-67.

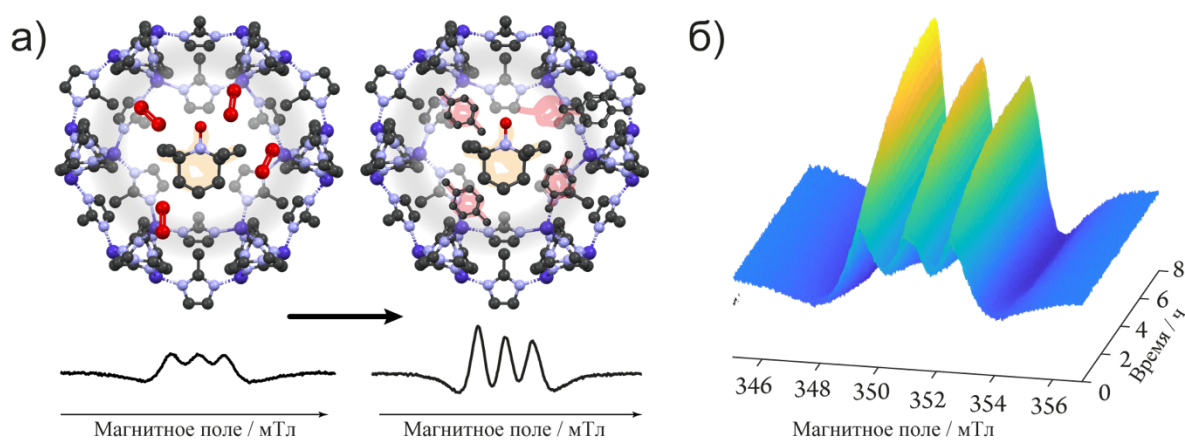


Рисунок 38. – Схематичное изображение каркаса ZIF-67 с нитроксильным радикалом внутри, заполненного кислородом воздуха (начальное состояние) или параксилолом (конечное состояние) и соответствующие данным состояниям спектры стационарного ЭПР, записанные в режиме второй гармоники (а). Пример получаемого время-разрешенного спектра ЭПР спинового зонда в процессе диффузии параксилола внутрь МОКП ZIF-67 (б).

Чтобы верифицировать модернизированный подход, использующий регистрацию в режиме второй гармоники, был проведен эксперимент по измерению диффузии параксилола внутрь каркаса ZIF-8 с детектированием

сигнала ЭПР второй и первой гармоники (рисунок 39). Оба способа детектирования дают крайне близкий результат.

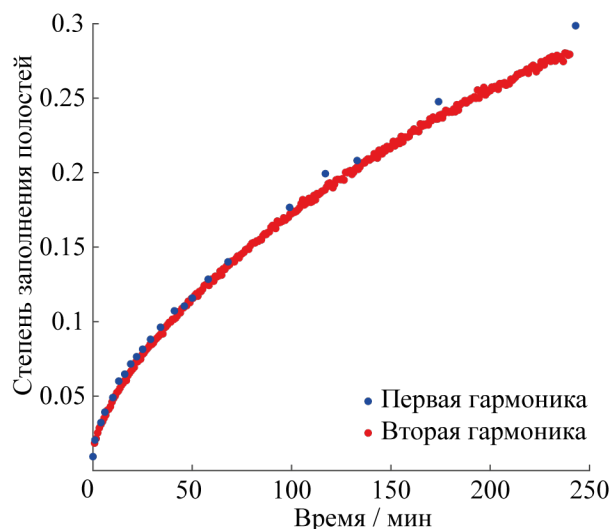


Рисунок 39. — Кинетики диффузии параксилола внутрь каркаса ZIF-8, полученные путем регистрации спектров ЭПР первой и второй гармоник.

На рисунке 40 приведены полученные кривые диффузии изомеров ксилолов в МОКП ZIF-67 и ZIF-8. Полученные кривые показывают, что скорость диффузии внутрь каркаса ZIF-67 для веществ в ряду п-ксилол > м-ксилол > о-ксилол уменьшается (рисунок 40а) с увеличением их кинетического диаметра (6.62 Å, 7.26 Å, 7.27 Å соответственно [122]). Такая же закономерность наблюдается для МОКП ZIF-8 ([22] и рисунок 40б).

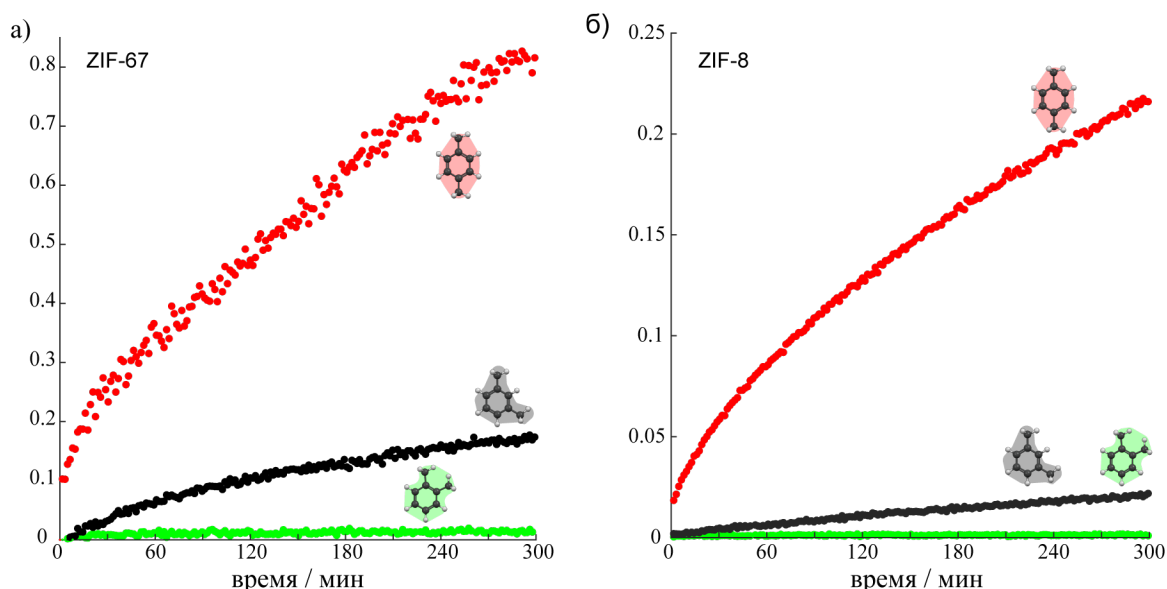


Рисунок 40. — Кривые диффузии ксилолов в МОКП ZIF-67 и ZIF-8, записанные при температуре 295 К.

Примечательно, что скорость заполнения пор ZIF-67 значительно выше, чем МОКП ZIF-8. Апробация моделирования формы получаемых кинетик диффузии классическими моделями диффузии в твердых телах [123] не дали удовлетворительного результата. В связи с этим для количественной оценки скорости диффузии была выбрана степень заполнения пор каркаса на 90-ой минуте эксперимента, когда заметная часть адсорбата уже находится внутри пор. Для проведения измерений был выбран параксилोल, так как для него наблюдается наибольшая скорость диффузии внутрь каркасов. Например, для ZIF-67 и ZIF-8 степень заполнения каркаса параксилолом на 90-ой минуте составила 40.4% и 10.7% соответственно. Такое различие соответствует увеличению скорости заполнения в 3.8 раз.

Следует отметить, что на наблюдаемую в данном подходе кинетику диффузии также должен влиять размер частиц. Поэтому для образцов полученных МОКП были измерены распределения частиц по размерам методом динамического рассеяния света на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS (рисунок 41). Полученные результаты показали, что для МОКП ZIF-67 основной пик распределения частиц по размерам имеет максимум на 800 нм (объемное содержание данной фракции 95%, разброс 300 нм, рисунок 41а), а для ZIF-8 основной пик находится на 1100 нм (объемное содержание данной фракции 83%, разброс 300 нм, рисунок 41б). Такое отличие между образцами является незначительным и не может обеспечить изменение скорости заполнения полостей ZIF-67 параксилолом в 3.8 раз.

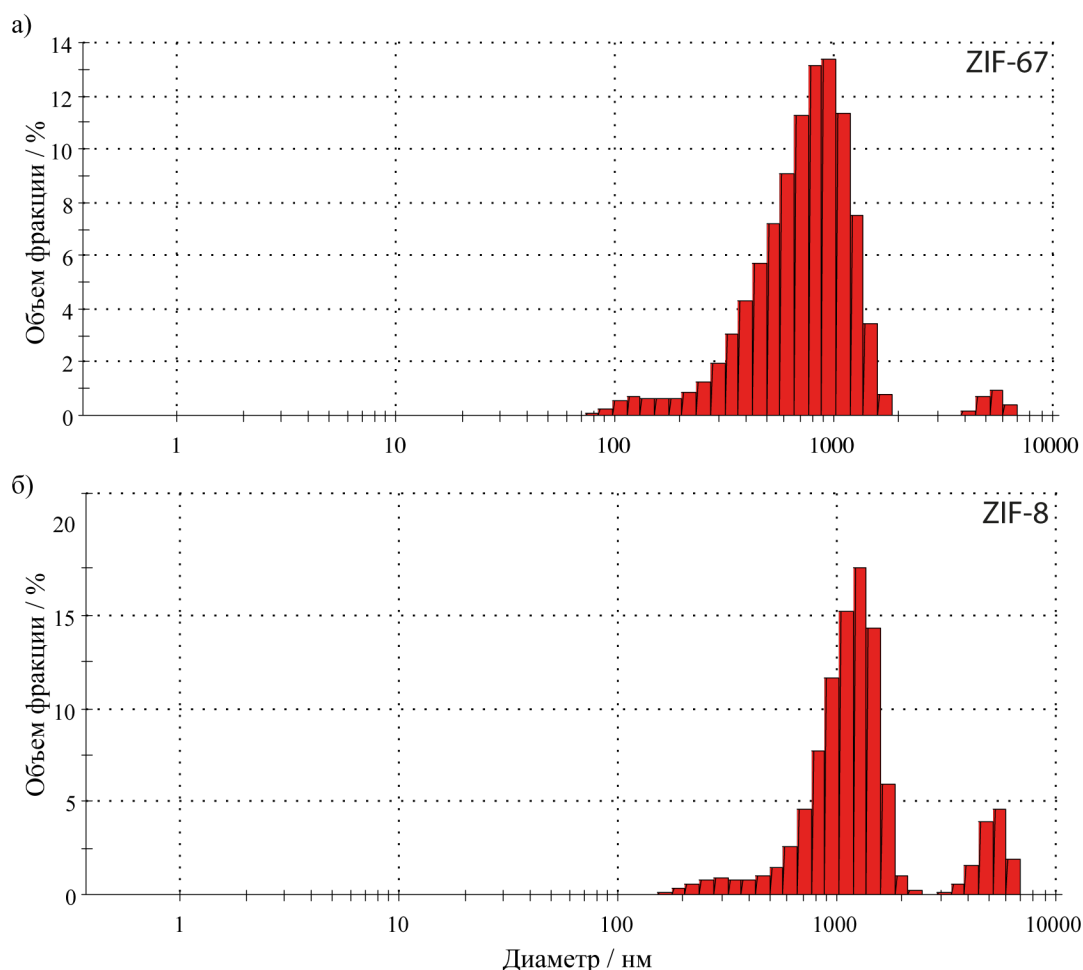


Рисунок 41. – Результат измерения размера частиц для МОКП ZIF-67 (а) и ZIF-8 (б).

Для дополнительного подтверждения увеличения скорости диффузии гостевых молекул внутрь каркаса, детектированной методом ЭПР спектроскопии, был проведен количественный анализ адсорбата (рисунок 42). Для этого образцы МОКП на 90-ой минуте с начала адсорбции извлекались из адсорбтива, промывались циклогесаном 5 раз для удаления адсорбтива с внешней поверхности МОКП, сушились на пористом фильтре в токе воздуха в течение 2 минут для удаления циклогесана с внешней поверхности, взвешивались и растворялись в серной кислоте, после чего адсорбат экстрагировался из водной фазы в циклогексан с внутренним стандартом (2.5 мкл ортоксиллола в 500 мкл циклогексана). Экстракт подвергался анализу на газовом хроматографе (рисунок 42). Полученные данные показывают увеличение степени заполнения полостей МОКП ZIF-67 параксилолом в 2.6 раза в сравнении с ZIF-8. В то же время ЭПР измерения показывают увеличение в 3.8 раза. Расхождение получаемых значений, которое составляет

около 30%, может быть обусловлено пробоподготовкой для проведения хроматографии: возможной частичной смывкой адсорбата в процессе очищения внешней поверхности МОКП, погрешностью взвешивания образцов после промывки и сушки на фильтре из-за возможности наличия малого количества циклогексана на внешней поверхности.

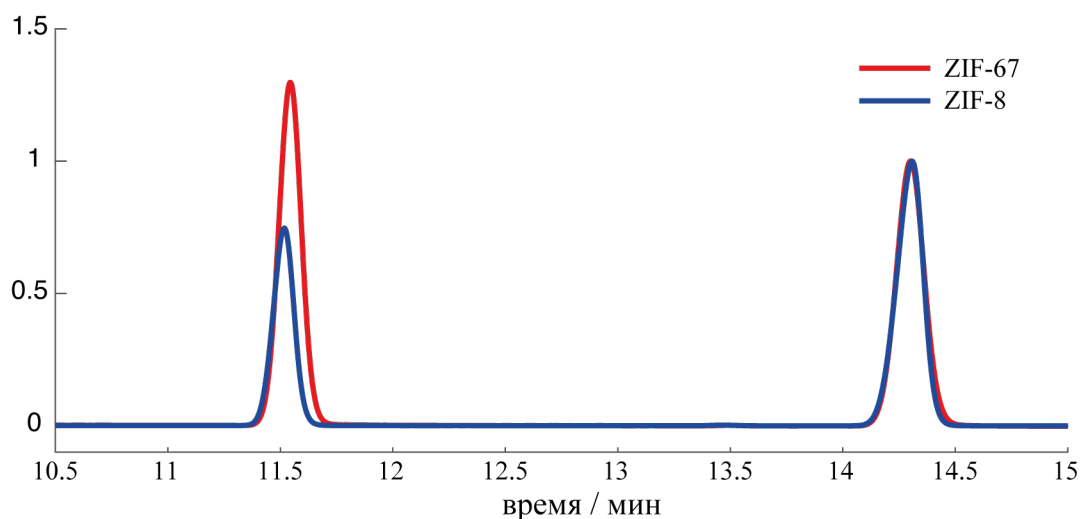


Рисунок 42. – Количественный анализ адсорбатов МОКП ZIF-67 и ZIF-8 спустя 90 минут с момента начала адсорбции параксилола из жидкой фазы при 295 К. Массы образцов МОКП ZIF-67 и ZIF-8 27 мг и 39 мг соответственно. Хроматограмма нормирована на внутренний стандарт (2.5 мкл ортоксилола), который помещался в раствор на этапе экстракции раствора МОКП в разбавленной серной кислоте в циклогексан (500 мкл).

В этом случае более релевантными данными можно считать результаты, полученные методом ЭПР спектроскопии, а результат измерения данной величины с использованием подхода к анализу адсорбтива методом газовой хроматографии является качественным подтверждением данных ЭПР. Таким образом, наблюдается увеличение скорости заполнения полостей параксилолом в ZIF-67 по сравнению с ZIF-8 более чем 3 раза.

Ускорение диффузии ксилолов в ZIF-67 делает его более перспективным для применения в решении промышленных задач, так как скорость диффузии гостевых молекул в случае МОКП является критическим фактором.

## 5.2.2. Исследование селективности разделения смеси ксилолов

В данном разделе проведено сравнительное исследование селективности разделения ксилолов на МОКП ZIF-67(Co) и ZIF-8(Zn). Как отмечалось в литературном обзоре, в процессе производства параксилола в результате каталитического риформинга образуется смесь ксилолов и этилбензол. В связи с этим при использовании адсорбционного подхода изучалась селективность разделения кватернарной смеси пара-, мета-, орто- ксилолов и этилбензола согласно методике, описанной в экспериментальной части. Состав адсорбата (гостевых молекул, находящихся внутри полостей МОКП) в порядке этилбензол : параксилол : метаксилол : ортоксилол представляет собой 28.0 : 67.6 : 3.6 : 0.7 об. % для ZIF-67 и 27.7 : 68.1 : 3.4 : 0.8 об. % для ZIF-8 (рисунок 43). Полученные данные в совокупности с известным составом адсорбтива позволяют вычислить селективность разделения [124], как:

$$S_{AB} = \frac{X_A y_B}{y_A X_B}$$

где  $S_{AB}$  – селективность сорбции компонента А к компоненту В,  $X_A$  – мольная доля компонента А в адсорбате,  $y_A$  – мольная доля компонента в адсорбтиве (аналогично для  $X_B, y_B$ ).



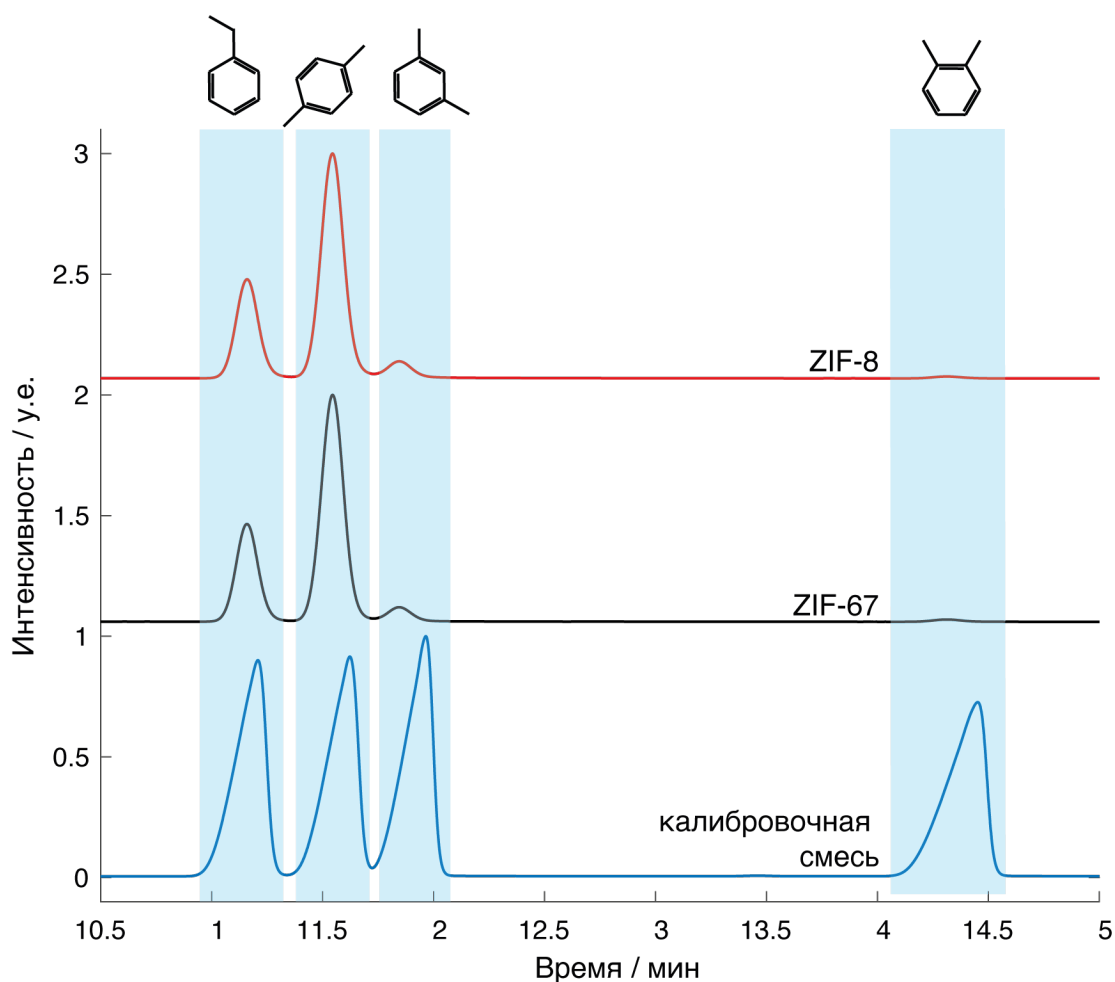


Рисунок 43. – Калибровочная хроматограмма (1:1:1:1 об. доли) и анализ адсорбата на МОКП ZIF-8 и ZIF-67 из смеси ксилолов и этилбензола. Пики на хроматограмме соответствуют: этилбензолу, пара-, мета- и ортоксилолу.

Селективности сорбции параксилола по отношению к этилбензолу, метаксилолу и ортоксилолу составляют 2.4, 18.6, 97.7 для ZIF-67 и 2.4, 19.8, 80.7 для ZIF-8 соответственно. Для сравнения можно отметить, что аналогичные значения для сорбции на цеолиты составляют от 1 до 5 [125], а для выделения на других МОКП лучшие значения селективности для пар параксиллол/этилбензол, параксиллол/метаксиллол, параксиллол/ортоксилол составляют 5 (на  $\text{Cu}(\text{CDC})$ ), 14.2 (на  $\text{Ag}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{phenazine})_3$ ) и 19.3 (на  $\text{Ag}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{phenazine})_3$ ) соответственно.

Таким образом, значения селективности, полученные в данной работе для ZIF-67 и ZIF-8, являются очень близкими. Это также означает, что увеличение скорости диффузии на ZIF-67 по сравнению с ZIF-8 происходит со всеми C8 ароматическими углеводородами. При этом, в сравнении с другими сорбентами

селективности выделения параксилола из тернарной смеси ксилолов и кватернарной смеси C8 ароматических углеводородов на МОКП ZIF-67 и ZIF-8 являются одними из лучших, что также обуславливает высокую индустриальную перспективность данных каркасов.

### **5.2.3. Исследование структуры каркаса и её температурной зависимости**

Помимо размера кристаллитов на диффузию влияет геометрия окна каркаса. Несмотря на то, что ZIF-67 и ZIF-8 являются изоструктурными, их параметры кристаллической решетки несколько отличаются. Чтобы более точно определить различия в геометрии окон каркасов ZIF-67 и ZIF-8 было проведено исследование монокристаллических образцов данных МОКП методом рентгеновской дифракции.

Исследование образцов на монокристалльном рентгеновском дифрактометре и расшифровка экспериментальных данных были выполнены д.ф.-м.н. Громиловым Сергеем Александровичем и к.ф.-м.н. Сухих Александром Сергеевичем (ИНХ СО РАН). Последующий анализ результатов выполнялся соискателем.

В результате исследования монокристаллических образцов МОКП ZIF-67 и ZIF-8 методами рентгеновской дифракции в интервале температур от 0°C до 100°C были определены координаты всех атомов и параметры кристаллической решетки в установленном диапазоне. Полученные данные позволили определить ключевые геометрические параметры окна каркаса. Так, следует отметить, что окно каркаса можно описать вписанной окружностью радиуса  $w_a$  и высотой  $h$  (см. рисунок 44). Поскольку значение  $w_a$  меньше, чем критический диаметр ксилолов, но, тем не менее, они эффективно диффундируют внутрь МОКП (как показано в предыдущих разделах), следует, что фактором, определяющим диффузию, является высота  $h$ . Также была изучена температурная зависимость параметров  $h$ ,  $w_a$  и угла между

плоскостью  $Zn_6$  и плоскостью имидазолатного кольца линкера ( $\alpha$ ). На основании полученных данных можно заключить, что  $h$  и  $wa$  имеют прямую зависимость от температуры, в то время как  $\alpha$  практически не изменяется в исследуемом температурном диапазоне.

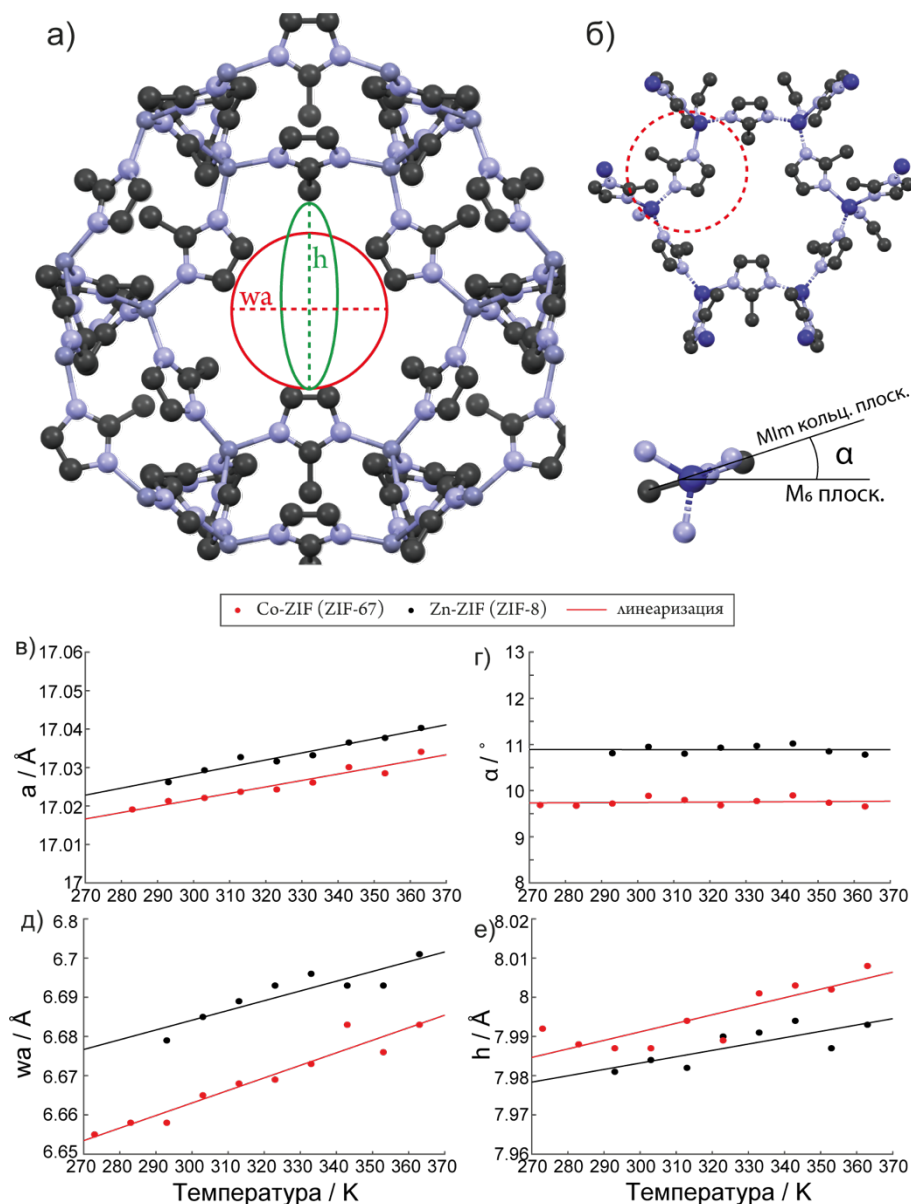


Рисунок 44. – Схематичное изображение геометрических параметров апертуры окна (а, б). Зависимость параметра кристаллографической решетки (в), апертуры окна (д), параметра  $h$  (е) и угла между плоскостями металлов кольца и имидазола (б, г) МОКП ZIF-67/ZIF-8 от температуры.

Таким образом, увеличение скорости диффузии гостевых молекул внутрь каркаса в МОКП ZIF-67 по сравнению с МОКП ZIF-8 согласуется с данными рентгеновской дифракции, которые показывают, что параметр  $h$  для ZIF-67 больше,

чем для ZIF-8. Однако, несмотря на изменения  $w_a$ , не происходит изменения селективности разделения кватернарной смеси C8 ароматических углеводородов.

Как отмечалось выше, медленная диффузия гостевых молекул в МОКП является существенным ограничением для применения МОКП в промышленности, а поиск путей увеличения является актуальной задачей химической технологии. Поэтому можно полагать, что ZIF-67 является перспективной альтернативой каркаса ZIF-8 в задаче разделения ксилолов и этилбензола.

### 5.3. Заключение к главе 5

В данной работе подход к исследованию диффузии гостевых молекул в МОКП методом ЭПР спектроскопии спинового зонда был модифицирован для изучения магнитно-концентрированных МОКП. Возможность исследования диффузии гостевых молекул внутрь МОКП с парамагнитными ионами в структуре каркасов с одной стороны, и многообразие спиновых зондов с различными размерами с другой, позволит применять используемый подход к большому количеству каркасов.

Применение модифицированного подхода и его дополнение традиционным хроматографическим подходом к исследованию адсорбата показало, что заполнение МОКП ZIF-67 C8 ароматическими углеводородами протекает более чем в 3 раза быстрее, чем в ZIF-8 при соизмеримом размере частиц. При этом не происходит ухудшения селективности разделения. Такая характеристика МОКП ZIF-67 выгодно отличает его для задачи промышленного применения в качестве адсорбента.

## Заключение

В данной диссертационной работе были развиты подходы ЭПР к исследованию магнитно-концентрированных МОКП. Так, было исследовано введение радикального линкера, изоструктурного оригинальному, в магнитно-концентрированный МОКП PCN-306. Установлено, что введение радикального линкера инициирует образование наноразмерных дефектов. Благодаря совмещению традиционных методов и ЭПР подходов, был определен тип этих дефектов и выдвинута гипотеза о природе их образования. Также в данной диссертационной работе продемонстрирована информативность стационарного *in situ* ЭПР при исследовании структурных перестроек в гибких магнитно-концентрированных МОКП на примере DUT-49(Cu). Разработанный подход основан на изменении параметров расщепления в нулевом поле (РНП), характерных для кластеров Cu-Cu, в процессе структурных перестроек и/или сорбции/десорбции гостевых молекул. Следует отметить, что для таких исследований не требуется парамагнитное допирование либо введение молекул-зондов. Еще одним преимуществом подхода является высокая чувствительность и возможность проведения измерений в широком диапазоне температур от 100 К до комнатной, и даже вплоть до 400 К. В данной диссертации описана модификация подхода к исследованию диффузии гостевых молекул в МОКП методом ЭПР, и развитый подход применен к магнитно-концентрированному каркасу ZIF-67(Co). Использование модифицированного подхода совместно с традиционными хроматографическими измерениями позволило заключить, что при соизмеримом размере частиц скорость заполнения МОКП ZIF-67(Co) адсорбатом происходит более чем в 3 раза быстрее по сравнению со структурным аналогом ZIF-8(Zn). Такая характеристика МОКП ZIF-67(Co) выгодно отличает его для промышленного применения.

**Перспективы дальнейшего развития темы исследования.** В рамках дальнейшего развития темы исследования целесообразно уделить особое внимание

применению развитых подходов ЭПР к широкому кругу МОКП и, при необходимости, провести дальнейшее усовершенствование данных подходов. В фокусе исследований могут быть глубокое понимание аспектов сорбции гостевых молекул и взаимодействия гость-хозяин в магнитно-концентрированных МОКП. Кроме того, использованные в работе подходы к исследованию структурных перестроек в МОКП могут быть расширены на другие структурно-гибкие каркасы. Наконец, модернизированный подход к исследованию диффузии гостевых молекул в магнитно-концентрированных каркасах может быть применен для решения ряда практически важных задач разделения с использованием МОКП.

## Основные результаты и выводы

- 1) Исследовано влияние радикального линкера, введенного в МОКП PCN-306 в различных концентрациях, на магнитные и структурные свойства каркаса. С помощью стационарных и импульсных методов ЭПР определен магнитный мотив данного МОКП и показано формирование точечных дефектов по типу «висящий» линкер. Обнаружены низкотемпературные структурные перестройки, связанные с изменением конформации «висящего» линкера. Показано, что допирование радикальным линкером является эффективным методом направленного создания локальных дефектов в структуре МОКП. Установлено, что димерные кластеры меди(II) в структуре PCN-306 устойчивы к сорбции оксида азота(II) NO, в то время как радикальные фрагменты взаимодействуют с NO уже при субатмосферном давлении.
- 2) Разработан подход ЭПР к исследованию структурных перестроек в магнитно-концентрированном гибком МОКП DUT-49(Cu). Данные перестройки индуцируются сорбцией гостевых молекул и детектируются методом *in situ* стационарного ЭПР по изменению параметров тензора расщепления в нулевом поле. Развитый подход имеет высокую чувствительность и применим в широком диапазоне температур ( $T > 100$  К), подходящем для изучения сорбции широкого круга газов и летучих веществ.
- 3) Исследованы процессы физо- и хемосорбции гостевых молекул в МОКП DUT-49(Cu) на примере н-бутана и диэтилового эфира. Показаны различные проявления физо- и хемосорбции в спектрах ЭПР и их временной зависимости, что позволяет надежно идентифицировать данные процессы, во многих случаях трудноразличимые другими методами.
- 4) Модифицирован метод ЭПР исследования диффузии гостевых молекул внутрь МОКП для применения к магнитно-концентрированным каркасам. Показано, что диффузия изомеров ксилола в МОКП ZIF-67(Co) более чем в 3 раза быстрее по сравнению с ZIF-8(Zn), что связано с различием в геометрии окон

между полостями каркаса. Данные ЭПР подтверждены хроматографическими исследованиями. Полученные результаты свидетельствуют о высокой перспективности использования МОКП ZIF-67(Co) для выделения параксилола из смеси C8 ароматических углеводородов.



Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Polyukhov D.M., Krause S., Bon V., Poryvaev A.S., Kaskel S., Fedin M. V. Structural Transitions of the Metal – Organic Framework DUT-49(Cu) upon Physi- and Chemisorption Studied by in Situ Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2020. — V. 49.
2. Poryvaev A.S., Polyukhov D.M., Gjuzi E., Hoffmann F., Fröba M., Fedin M. V. Radical-Doped Metal-Organic Framework: Route to Nanoscale Defects and Magnetostructural Functionalities // *Inorg. Chem.* — 2019. — V. 58, — № 13. — P. 8471–8479.
3. Gjuzi E., Poryvaev A.S., Polyukhov D.M., Hoffmann F., Fedin M.V., Fröba M., Nitroxide radicals entrapped by ZIF-8 cavity: catalysis and sensing // EPR studies of mixed-linker MOFs containing a paramagnetic linker “EuroMOF-2019”, Paris, France. – 2019. – P. 142
4. Fedin M.V., Poryvaev A.S., Polyukhov D.M., Gjuzi E., Hoffmann F., Fröba M., EPR Study of Radical-Doped Metal-Organic Framework // The 13th Japanese-Russian Workshop on “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices”, Awaji island, Japan. – 2019.
5. Fedin M.V., Poryvaev A.S., Polyukhov D.M., Gjuzi E., Hoffmann F., Fröba M., EPR of metal-organic frameworks: from defects elucidation to new functionalities // XI EFEP conference 2019, Bratislava, Slovakia. – 2019.
6. Fedin M.V., Poryvaev A.S., Polyukhov D.M., Ivanov M.Y., Spin-probe EPR of Nanoheterogeneous Media: MOFs and IIs // Rocky Mountain Conference, 42nd International EPR Symposium, Denver, Colorado, USA – 2019
7. Polyukhov D.M., Poryvaev A.S., Fedin M.V., EPR Measurements of Guests Diffusion in Magneto-Concentrated Porous Metal Organic Frameworks (MOFs) // Modern Development of Magnetic Resonance 2020, Kazan, Russia – 2020 – P. 182

## Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю профессору РАН, д.ф.-м.н. Федину Матвею Владимировичу за научное руководство, поощрение свободы творчества, за возможность реализации идей, помощь и всестороннюю поддержку.

Автор выражает признательность коллегам – сотрудникам лаборатории ЭПР спектроскопии МТЦ СО РАН: к.ф.-м.н. Иванову Михаилу Юрьевичу и аспиранту Порываеву Артему Сергеевичу за совместную работу, творчество, времяпровождение и дружбу; С.Л. Веберу, А. Р. Мельникову и И.О. Тимофееву за полезные дискуссии.

Автор также выражает благодарность коллегам соавторам: профессору Михаэлю Фроба (Michael Fröba), Франку Гофману (Frank Hoffmann), Еве Гузи (Eva Gjuzi) из университета Гамбурга (*University of Hamburg*); профессору Стефану Каскелю (Stefan Kaskel), Володимиру Бону (Volodymyr Bon), Саймону Краузе (Simon Krause) из университета Дрездена (*Technische Universität Dresden*); д.ф.-м.н. С.А. Громилову, к.ф.-м.н. Сухих Александру Сергеевичу из ИНХ СО РАН за совместную работу по научным проектам.

Автор благодарит всех сотрудников Международного томографического центра СО РАН за дружественную атмосферу.

Автор выражает благодарность школьному классному руководителю Турцевой Ирине Владимировне и школьному преподавателю химии Спиридоновой Елене Геннадьевне за воспитание любви к науке и познанию.

Особую благодарность Автор выражает маме Мжельской Людмиле Ивановне и отцу Полухову Максиму Викторовичу за достойное воспитание; жене Полуховой Юлии Андреевне за вдохновение и всестороннюю поддержку.

## Список литературы

1. Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks // *Science* — 2013. — V. 341, — № 6149. — P. 1230444.
2. Stock N., Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites // *Chem. Rev.* — 2012. — V. 112, — № 2. — P. 933–969.
3. Smith G.L., Eyley J.E., Han X., Zhang X., Li J., Jacques N.M., Godfrey H.G.W., Argent S.P., McCormick McPherson L.J., Teat S.J., Cheng Y., Frogley M.D., Cinque G., Day S.J., Tang C.C., Easun T.L., Rudić S., Ramirez-Cuesta A.J., Yang S., Schröder M. Reversible coordinative binding and separation of sulfur dioxide in a robust metal–organic framework with open copper sites // *Nat. Mater.* — 2019. — V. 18, — № 12. — P. 1358–1365.
4. Knebel A., Geppert B., Volgmann K., Kolokolov D.I., Stepanov A.G., Twiefel J., Heitjans P., Volkmer D., Caro J. Defibrillation of soft porous metal-organic frameworks with electric fields // *Science* — 2017. — V. 358, — № 6361. — P. 347–351.
5. Qazvini O.T., Babarao R., Shi Z.-L., Zhang Y.-B., Telfer S.G. A Robust Ethane-Trapping Metal–Organic Framework with a High Capacity for Ethylene Purification // *J. Am. Chem. Soc.* — 2019. — V. 141, — № 12. — P. 5014–5020.
6. Islamoglu T., Chen Z., Wasson M.C., Buru C.T., Kirlikovali K.O., Afrin U., Mian M.R., Farha O.K. Metal–Organic Frameworks against Toxic Chemicals // *Chem. Rev.* — 2020. — V. 120, — № 16. — P. 8130–8160.
7. Liao P.Q., Shen J.Q., Zhang J.P. Metal–organic frameworks for electrocatalysis // *Coord. Chem. Rev.* — 2018. — V. 373. — P. 22–48.
8. Jiao L., Wang Y., Jiang H.L., Xu Q. Metal–Organic Frameworks as Platforms for Catalytic Applications // *Adv. Mater.* — 2018. — V. 30, — № 37. — P. 1–23.
9. Allendorf M.D., Dong R., Feng X., Kaskel S., Matoga D., Stavila V. Electronic

- Devices Using Open Framework Materials // *Chem. Rev.* — 2020. — V. 120, — № 16. — P. 8581–8640.
10. Sun C.Y., Qin C., Wang X.L., Yang G.S., Shao K.Z., Lan Y.Q., Su Z.M., Huang P., Wang C.G., Wang E.B. Zeolitic imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle // *Dalt. Trans.* — 2012. — V. 41, — № 23. — P. 6906–6909.
  11. Perec M., Bagglo R., Sartoris R.P., Santana R.C., Peña O., Calvo R. Magnetism and structure in chains of copper dinuclear paddlewheel units // *Inorg. Chem.* — 2010. — V. 49, — № 2. — P. 695–703.
  12. Hao Z., Song X., Zhu M., Meng X., Zhao S., Su S., Yang W., Song S., Zhang H. One-dimensional channel-structured Eu-MOF for sensing small organic molecules and Cu<sup>2+</sup> ion // *J. Mater. Chem. A.* — 2013. — V. 1, — № 36. — P. 11043–11050.
  13. Cui Y., Zhang J., He H., Qian G. Photonic functional metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* — 2018. — V. 47, — № 15. — P. 5740–5785.
  14. Li J., Kuang Y., Meng Y., Tian X., Hung W.-H., Zhang X., Li A., Xu M., Zhou W., Ku C.-S., Chiang C.-Y., Zhu G., Guo J., Sun X., Dai H. Electroreduction of CO<sub>2</sub> to Formate on a Copper-Based Electrocatalyst at High Pressures with High Energy Conversion Efficiency // *J. Am. Chem. Soc.* — 2020. — V. 142, — № 16. — P. 7276–7282.
  15. Xiao J.-D., Jiang H.-L. Metal–Organic Frameworks for Photocatalysis and Photothermal Catalysis // *Acc. Chem. Res.* — 2019. — V. 52, — № 2. — P. 356–366.
  16. Steves J.E., Stahl S.S. Copper(I)/ABNO-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation: Alleviating Steric and Electronic Constraints of Cu/TEMPO Catalyst Systems Scheme 1. Selective Aerobic Oxidation of Primary Alcohols with a (bpy)Cu I /TEMPO/NMI Catalyst System Scheme 2. Simplified Catal // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — V. 135, — № 1. — P. 15742–15745.
  17. Park J., Kim H., Jung Y. Origin of selective guest-induced magnetism transition in Fe/MOF-74 // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2013. — V. 4, — № 15. — P. 2530–2534.
  18. Xu G., Otsubo K., Yamada T., Sakaida S., Kitagawa H. Superprotonic conductivity

- in a highly oriented crystalline metal-organic framework nanofilm // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — V. 135, — № 20. — P. 7438–7441.
19. Ye Y., Gong L., Xiang S., Zhang Z., Chen B. Metal–Organic Frameworks as a Versatile Platform for Proton Conductors // *Adv. Mater.* — 2020. — V. 32, — № 21. — P. 1–28.
  20. Hwang S., Lee E.J., Song D., Jeong N.C. High Proton Mobility with High Directionality in Isolated Channels of MOF-74: research-article // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2018. — V. 10, — № 41. — P. 35354–35660.
  21. Shekhah O., Chernikova V., Belmabkhout Y., Eddaoudi M. Metal–Organic Framework Membranes: From Fabrication to Gas Separation // *Crystals.* — 2018. — V. 8, — № 11. — P. 412.
  22. Polyukhov D.M., Poryvaev A.S., Gromilov S.A., Fedin M. V. Precise Measurement and Controlled Tuning of Effective Window Sizes in ZIF-8 Framework for Efficient Separation of Xylenes: rapid-communication // *Nano Lett.* — 2019. — V. 19. — P. 6506–6510.
  23. Peralta D., Chaplais G., Paillaud J.L., Simon-Masseron A., Barthelet K., Pirngruber G.D. The separation of xylene isomers by ZIF-8: A demonstration of the extraordinary flexibility of the ZIF-8 framework // *Microporous Mesoporous Mater.* — 2013. — V. 173. — P. 1–5.
  24. O. M. Yaghi G.L.& H.L. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework // *Nature.* — 1995. — V. 378, — № December. — P. 703–706.
  25. Connolly B.M., Madden D.G., Wheatley A.E.H., Fairen-Jimenez D. Shaping the Future of Fuel: Monolithic Metal–Organic Frameworks for High-Density Gas Storage // *J. Am. Chem. Soc.* — 2020. — V. 142, — № 19. — P. 8541–8549.
  26. Kalmutzki M.J., Diercks C.S., Yaghi O.M. Metal–Organic Frameworks for Water Harvesting from Air // *Adv. Mater.* — 2018. — V. 30, — № 37. — P. 1–26.
  27. Kim H., Rao S.R., Kapustin E.A., Zhao L., Yang S., Yaghi O.M., Wang E.N. Adsorption-based atmospheric water harvesting device for arid climates // *Nat. Commun.* — 2018. — V. 9, — № 1. — P. 1–8.

28. Alhamami M., Doan H., Cheng C.H. A review on breathing behaviors of metal-organic-frameworks (MOFs) for gas adsorption // *Materials (Basel)*. — 2014. — V. 7, — № 4. — P. 3198–3250.
29. Kampouraki Z.-C., Giannakoudakis D.A., Nair V., Hosseini-Bandegharai A., Colmenares J.C., Deliyanni E.A. Metal organic frameworks as desulfurization adsorbents of DBT and 4, 6-DMDBT from fuels // *Molecules*. — 2019. — V. 24, — № 24. — P. 4525.
30. Farha O.K., Eryazici I., Jeong N.C., Hauser B.G., Wilmer C.E., Sarjeant A.A., Snurr R.Q., Nguyen S.T., Yazaydin A.Ö., Hupp J.T. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? // *J. Am. Chem. Soc.* — 2012. — V. 134, — № 36. — P. 15016–15021.
31. Rasouli M., Yaghoobi N., Chitsazan S., Sayyar M.H. Effect of nanocrystalline zeolite Na-Y on meta-xylene separation // *Microporous Mesoporous Mater.* — 2012. — V. 152. — P. 141–147.
32. Yang S.J., Kim T., Im J.H., Kim Y.S., Lee K., Jung H., Park C.R. MOF-derived hierarchically porous carbon with exceptional porosity and hydrogen storage capacity // *Chem. Mater.* — 2012. — V. 24, — № 3. — P. 464–470.
33. Villajos J.A., Orcajo G., Martos C., Botas J.Á., Villacañas J., Calleja G. Co/Ni mixed-metal sited MOF-74 material as hydrogen adsorbent // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2015. — V. 40, — № 15. — P. 5346–5352.
34. Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C. Metal–Organic Frameworks for Separation // *Chem. Rev.* — 2012. — № 112. — P. 869–932.
35. Bernales V., Ortuño M.A., Truhlar D.G., Cramer C.J., Gagliardi L. Computational design of functionalized metal-organic framework nodes for catalysis // *ACS Cent. Sci.* — 2018. — V. 4, — № 1. — P. 5–19.
36. Chen Y.Z., Zhang R., Jiao L., Jiang H.L. Metal–organic framework-derived porous materials for catalysis // *Coord. Chem. Rev.* — 2018. — V. 362. — P. 1–23.
37. Yang D., Gates B.C. Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research // *ACS Catal.* — 2019. — V. 9, — № 3. — P. 1779–1798.

38. Ahrenholtz S.R., Epley C.C., Morris A.J. Solvothermal preparation of an electrocatalytic metalloporphyrin MOF thin film and its redox hopping charge-transfer mechanism // *J. Am. Chem. Soc.* — 2014. — V. 136, — № 6. — P. 2464–2472.
39. Masih D., Chernikova V., Shekhah O., Eddaoudi M., Mohammed O.F. Zeolite-like Metal-organic Framework (MOF) Encaged Pt(II)-porphyrin for Anion-selective Sensing // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2018. — № 10. — P. acsami.7b19282.
40. Karmakar A., Samanta P., Desai A. V., Ghosh S.K. Guest-Responsive Metal-Organic Frameworks as Scaffolds for Separation and Sensing Applications // *Acc. Chem. Res.* — 2017. — V. 50, — № 10. — P. 2457–2469.
41. Dolgoplova E.A., Rice A.M., Martin C.R., Shustova N.B. Photochemistry and photophysics of MOFs: Steps towards MOF-based sensing enhancements // *Chem. Soc. Rev.* — 2018. — V. 47, — № 13. — P. 4710–4728.
42. Zhang J., Bai H.J., Ren Q., Luo H. Bin, Ren X.M., Tian Z.F., Lu S. Extra Water- and Acid-Stable MOF-801 with High Proton Conductivity and Its Composite Membrane for Proton-Exchange Membrane: research-article // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2018. — V. 10, — № 34. — P. 28656–28663.
43. Wang R., Kapteijn F., Gascon J. Engineering Metal–Organic Frameworks for the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>: A Minireview // *Chem. – An Asian J.* — 2019. — V. 14, — № 20. — P. 3452–3461.
44. Cmarik G.E., Kim M., Cohen S.M., Walton K.S. Tuning the adsorption properties of uio-66 via ligand functionalization // *Langmuir.* — 2012. — V. 28, — № 44. — P. 15606–15613.
45. Xu J., Li T., Chao J., Wu S., Yan T., Li W., Cao B., Wang R. Efficient Solar-Driven Water Harvesting from Arid Air with Metal–Organic Frameworks Modified by Hygroscopic Salt // *Angew. Chemie - Int. Ed.* — 2020. — V. 59, — № 13. — P. 5202–5210.
46. Lu Z., Xing Y., Du L., He H., Zhang J., Hang C. Isostructural functionalization by –OH and –NH<sub>2</sub>: different contributions to CO<sub>2</sub> adsorption // *RSC Adv.* — 2017. — V. 7, — № 75. — P. 47219–47224.

47. Liu Y., Li J.R., Verdegaal W.M., Liu T.F., Zhou H.C. Isostructural metal-organic frameworks assembled from functionalized diisophthalate ligands through a ligand-truncation strategy // *Chem. - A Eur. J.* — 2013. — V. 19, — № 18. — P. 5637–5643.
48. Garibay S.J., Cohen S.M. Isoreticular synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 topology // *Chem. Commun.* — 2010. — V. 46, — № 41. — P. 7700–7702.
49. Kim H.K., Yun W.S., Kim M., Kim J.Y., Bae Y., Lee J. A Chemical Route to Activation of Open Metal Sites in the Copper-Based Metal–Organic Framework Materials HKUST-1 and Cu-MOF-2 - *Journal of the American Chemical Society (ACS Publications)*. — V. 222, — № v. — P. 1–8.
50. Britt D., Furukawa H., Wang B., Glover T.G., Yaghi O.M. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* — 2009. — V. 106, — № 49. — P. 20637–20640.
51. Wang N., Mundstock A., Liu Y., Huang A., Caro J. Amine-modified Mg-MOF-74/CPO-27-Mg membrane with enhanced H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation // *Chem. Eng. Sci.* — 2015. — V. 124. — P. 27–36.
52. Peng Y., Zhang Y., Huang H., Zhong C. Flexibility induced high-performance MOF-based adsorbent for nitroimidazole antibiotics capture // *Chem. Eng. J.* — 2018. — V. 333. — P. 678–685.
53. Zhang Y., Zhang X., Lyu J., Otake K.I., Wang X., Redfern L.R., Malliakas C.D., Li Z., Islamoglu T., Wang B., Farha O.K. A Flexible Metal-Organic Framework with 4-Connected Zr<sub>6</sub>Nodes // *J. Am. Chem. Soc.* — 2018. — V. 140, — № 36. — P. 11179–11183.
54. Schneemann A., Bon V., Schwedler I., Senkovska I., Kaskel S., Fischer R.A. Flexible metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* — 2014. — V. 43, — № 16. — P. 6062–6096.
55. Weng T., Schmidt J.R. Flexible and Transferable ab Initio Force Field for Zeolitic Imidazolate Frameworks: ZIF-FF // *J. Phys. Chem. A.* — 2019. — V. 123, — №



13. — P. 3000–3012.
56. Mendt M., Gutt F., Kavooosi N., Bon V., Senkovska I., Kaskel S., Pöpl A. EPR Insights into Switchable and Rigid Derivatives of the Metal–Organic Framework DUT-8(Ni) by NO Adsorption // *J. Phys. Chem. C.* — 2016. — V. 120, — № 26. — P. 14246–14259.
57. Fletcher A.J., Thomas K.M., Rosseinsky M.J. Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties // *J. Solid State Chem.* — 2005. — V. 178, — № 8 SPEC. ISS. — P. 2491–2510.
58. Yot P.G., Ma Q., Haines J., Yang Q., Ghoufi A., Devic T., Serre C., Dmitriev V., Férey G., Zhong C., Maurin G. Large breathing of the MOF MIL-47(VIV) under mechanical pressure: A joint experimental-modelling exploration // *Chem. Sci.* — 2012. — V. 3, — № 4. — P. 1100–1104.
59. Coudert F.X., Boutin A., Fuchs A.H., Neimark A. V. Adsorption deformation and structural transitions in metal-organic frameworks: From the unit cell to the crystal // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2013. — V. 4, — № 19. — P. 3198–3205.
60. Evans J.D., Bocquet L., Coudert F.X. Origins of Negative Gas Adsorption // *Chem.* — 2016. — V. 1, — № 6. — P. 873–886.
61. Evans J.D., Krause S., Kaskel S., Sweatman M.B., Sarkisov L. Exploring the thermodynamic criteria for responsive adsorption processes // *Chem. Sci.* — 2019. — V. 10, — № 19. — P. 5011–5017.
62. Krause S., Bon V., Senkovska I., Stoeck U., Wallacher D., Töbrens D.M., Zander S., Pillai R.S., Maurin G., Coudert F.X., Kaskel S. A pressure-amplifying framework material with negative gas adsorption transitions // *Nature.* — 2016. — V. 532, — № 7599. — P. 348–352.
63. Krause S., Evans J.D., Bon V., Senkovska I., Coudert F., Töbrens D.M., Wallacher D., Grimm N., Kaskel S. The role of temperature and adsorbate on negative gas adsorption transitions of the mesoporous metal–organic framework DUT-49 // *Faraday Discuss.* — 2021. — V. 225. — P. 168–183.
64. Krause S., Reuter F.S., Ehrling S., Bon V., Senkovska I., Kaskel S., Brunner E. Impact of Defects and Crystal Size on Negative Gas Adsorption in DUT-49

- Analyzed by In Situ  $^{129}\text{Xe}$  NMR Spectroscopy // *Chem. Mater.* — 2020. — V. 32, — № 11. — P. 4641–4650.
65. Töbrens D.M., Pillai R.S., Wallacher D., Senkovska I., Kaskel S., Bon V., Krause S., Maurin G. The effect of crystallite size on pressure amplification in switchable porous solids // *Nat. Commun.* — 2018. — V. 9. — P. 1573.
  66. Vanduyfhuys L., Rogge S.M.J., Wieme J., Vandenbrande S., Maurin G., Waroquier M., Van Speybroeck V. Thermodynamic insight into stimuli-responsive behaviour of soft porous crystals // *Nat. Commun.* — 2018. — V. 9, — № 1. — P. 1–9.
  67. Kumari G., Jayaramulu K., Maji T.K., Narayana C. Temperature Induced Structural Transformations and Gas Adsorption in the Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8: A Raman Study // *J. Phys. Chem. A.* — 2013. — V. 117, — № 43. — P. 11006–11012.
  68. Schaber J., Krause S., Paasch S., Senkovska I., Bon V., Töbrens D.M., Wallacher D., Kaskel S., Brunner E. In Situ Monitoring of Unique Switching Transitions in the Pressure-Amplifying Flexible Framework Material DUT-49 by High-Pressure  $^{129}\text{Xe}$  NMR Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* — 2017. — V. 121, — № 9. — P. 5195–5200.
  69. Kolbe F., Krause S., Bon V., Senkovska I., Kaskel S., Brunner E. High Pressure In Situ  $^{129}\text{Xe}$  NMR Spectroscopy: Insights into Switching Mechanisms of Flexible Metal-Organic Frameworks Isorecticular to DUT-49 // *Chem. Mater.* — 2019. — V. 31, — № 16. — P. 6193–6201.
  70. Mendt M., Šimėnas M., Pöppl A. Electron Paramagnetic Resonance // *Chem. Met. Fram. Synth. Charact. Appl.* — 2016. — V. 2. — P. 629–656.
  71. Poryvaev A.S., Polyukhov D.M., Fedin M. V. Mitigation of Pressure-Induced Amorphization in Metal–Organic Framework ZIF-8 upon EPR Control // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2020. — V. 12, — № 14. — P. 16655–16661.
  72. Böhlmann W., Pöppl A., Sabo M., Kaskel S. Characterization of the Metal–Organic Framework Compound  $\text{Cu}_3(\text{benzene-1,3,5-tricarboxylate})_2$  by Means of  $^{129}\text{Xe}$  Nuclear Magnetic and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* — 2006. — V. 110, — № 41. — P. 20177–20181.

73. Han X., Godfrey H.G.W.W., Briggs L., Davies A.J., Cheng Y., Daemen L.L., Sheveleva A.M., Tuna F., McInnes E.J.L.L., Sun J., Drathen C., George M.W., Ramirez-Cuesta A.J., Thomas K.M., Yang S., Schröder M. Reversible adsorption of nitrogen dioxide within a robust porous metal–organic framework // *Nat. Mater.* — 2018. — V. 17, — № 8. — P. 691–696.
74. Iglesias-Juez A., Castellanos S., Monte M., Agostini G., Osadchii D., Nasalevich M.A., Santaclara J.G., Olivos Suarez A.I., Veber S.L., Fedin M. V., Gascón J. Illuminating the nature and behavior of the active center: The key for photocatalytic H<sub>2</sub> production in Co@NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) // *J. Mater. Chem. A.* — 2018. — V. 6, — № 36. — P. 17318–17322.
75. Poryvaev A.S., Polyukhov D.M., Gjuzi E., Hoffmann F., Fröba M., Fedin M. V. Radical-Doped Metal-Organic Framework: Route to Nanoscale Defects and Magnetostructural Functionalities // *Inorg. Chem.* — 2019. — V. 58, — № 13. — P. 8471–8479.
76. Mendt M., Jee B., Stock N., Ahnfeldt T., Hartmann M., Himsl D., Pöppl A. Structural phase transitions and thermal hysteresis in the metal-organic framework compound MIL-53 as studied by electron spin resonance spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* — 2010. — V. 114, — № 45. — P. 19443–19451.
77. Mendt M., Ehrling S., Senkovska I., Kaskel S., Pöppl A. Synthesis and Characterization of Cu-Ni Mixed Metal Paddlewheels Occurring in the Metal-Organic Framework DUT-8(Ni 0.98 Cu 0.02 ) for Monitoring Open-Closed-Pore Phase Transitions by X-Band Continuous Wave Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy // *Inorg. Chem.* — 2019. — V. 58, — № 7. — P. 4561–4573.
78. Šimenas M., Ciupa A., Maczka M., Pöppl A., Banys J. EPR Study of Structural Phase Transition in Manganese-Doped [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][Zn(HCOO)<sub>3</sub>] Metal-Organic Framework // *J. Phys. Chem. C.* — 2015. — V. 119, — № 43. — P. 24522–24528.
79. Kultaeva A., Bon V., Weiss M.S., Pöppl A., Kaskel S. Elucidating the Formation and Transformation Mechanisms of the Switchable Metal-Organic Framework ELM-11 by Powder and Single-Crystal EPR Study // *Inorg. Chem.* — 2018. — V. 57, — № 19. — P. 11920–11929.

80. Sheveleva A.M., Kolokolov D.I., Gabrienko A.A., Stepanov A.G., Gromilov S.A., Shundrina I.K., Sagdeev R.Z., Fedin M. V., Bagryanskaya E.G. Structural dynamics in a “breathing” metal-organic framework studied by electron paramagnetic resonance of nitroxide spin probes // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2014. — V. 5, — № 1. — P. 20–24.
81. Poryvaev A.S., Sheveleva A.M., Kolokolov D.I., Stepanov A.G., Bagryanskaya E.G., Fedin M. V. Mobility and reactivity of 4-substituted TEMPO derivatives in metal-organic framework MIL-53(Al) // *J. Phys. Chem. C.* — 2016. — V. 120, — № 19. — P. 10698–10704.
82. Mendt M., Vervoorts P., Schneemann A., Fischer R.A., Pöpl A. Probing Local Structural Changes at Cu 2+ in a Flexible Mixed-Metal Metal-Organic Framework by in Situ Electron Paramagnetic Resonance during CO 2 Ad- and Desorption // *J. Phys. Chem. C.* — 2019. — V. 123, — № 5. — P. 2940–2952.
83. Nevjestic I., Depauw H., Leus K., Rampelberg G., Murray C.A., Detavernier C., Van Der Voort P., Callens F., Vrielinck H. In Situ Electron Paramagnetic Resonance and X-ray Diffraction Monitoring of Temperature-Induced Breathing and Related Structural Transformations in Activated V-Doped MIL-53(Al) // *J. Phys. Chem. C.* — 2016. — V. 120, — № 31. — P. 17400–17407.
84. Nevjestic I., Depauw H., Gast P., Tack P., Deduytsche D., Leus K., Van Landeghem M., Goovaerts E., Vincze L., Detavernier C., Van Der Voort P., Callens F., Vrielinck H. Sensing the framework state and guest molecules in MIL-53(Al) via the electron paramagnetic resonance spectrum of VIV dopant ions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2017. — V. 19, — № 36. — P. 24545–24554.
85. Garai B., Bon V., Krause S., Schwotzer F., Gerlach M., Senkovska I., Kaskel S. Tunable Flexibility and Porosity of the Metal–Organic Framework DUT-49 through Postsynthetic Metal Exchange // *Chem. Mater.* — 2020. — V. 32, — № 2. — P. 889–896.
86. Park K.S., Ni Z., Cote A.P., Choi J.Y., Huang R., Uribe-Romo F.J., Chae H.K., O’Keeffe M., Yaghi O.M. ZIFs - first synthesis // *Proc. Natl. Acad. Sci.* — 2006. — V. 103, — № 27. — P. 10186–10191.

87. Gücüyener C., Van Den Bergh J., Gascon J., Kapteijn F. Ethane/ethene separation turned on its head: Selective ethane adsorption on the metal-organic framework ZIF-7 through a gate-opening mechanism // *J. Am. Chem. Soc.* — 2010. — V. 132, — № 50. — P. 17704–17706.
88. Kuo C.H., Tang Y., Chou L.Y., Sneed B.T., Brodsky C.N., Zhao Z., Tsung C.K. Yolk-shell nanocrystal@ZIF-8 nanostructures for gas-phase heterogeneous catalysis with selectivity control // *J. Am. Chem. Soc.* — 2012. — V. 134, — № 35. — P. 14345–14348.
89. Cao S., Bennett T.D., Keen D.A., Goodwin A.L., Cheetham A.K. Amorphization of the prototypical zeolitic imidazolate framework ZIF-8 by ball-milling // *Chem. Commun.* — 2012. — V. 48, — № 63. — P. 7805–7807.
90. Fairen-Jimenez D., Moggach S.A., Wharmby M.T., Wright P.A., Parsons S., Düren T. Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations // *J. Am. Chem. Soc.* — 2011. — V. 133, — № 23. — P. 8900–8902.
91. Hu Y., Liu Z., Xu J., Huang Y., Song Y. Evidence of Pressure Enhanced CO<sub>2</sub> Storage in ZIF-8 Probed by FTIR Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — V. 135, — № 25. — P. 9287–9290.
92. Radhakrishnan D., Narayana C. Guest dependent Brillouin and Raman scattering studies of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) under external pressure // *J. Chem. Phys.* — 2016. — V. 144, — № 13. — P. 134704.
93. Morris W., Stevens C.J., Taylor R.E., Dybowski C., Yaghi O.M., Garcia-Garibay M.A. NMR and X-ray Study Revealing the Rigidity of Zeolitic Imidazolate Frameworks // *J. Phys. Chem. C.* — 2012. — V. 116, — № 24. — P. 13307–13312.
94. Springuel-Huet M.-A., Nossov A., Guenneau F., Gédéon A. Flexibility of ZIF-8 materials studied using <sup>129</sup>Xe NMR // *Chem. Commun.* — 2013. — V. 49, — № 67. — P. 7403.
95. Kolokolov D.I., Stepanov A.G., Jovic H. Mobility of the 2-Methylimidazolate Linkers in ZIF-8 Probed by <sup>2</sup>H NMR: Saloon Doors for the Guests // *J. Phys. Chem. C.* — 2015. — V. 119, — № 49. — P. 27512–27520.
96. Sheveleva A.M.M., Anikeenko A.V. V., Poryvaev A.S.S., Kuzmina D.L.L.,

- Shundrina I.K.K., Kolokolov D.I.I., Stepanov A.G.G., Fedin M.V. V. Probing Gas Adsorption in Metal-Organic Framework ZIF-8 by EPR of Embedded Nitroxides // *J. Phys. Chem. C.* — 2017. — V. 121, — № 36. — P. 19880–19886.
97. Lee T., Kim H., Cho W., Han D., Ridwan M., Yoon C.W., Lee J.S., Choi N., Ha K., Yip A.C.K., Choi J. Thermosensitive Structural Changes and Adsorption Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) // *J. Phys. Chem. C.* — 2015. — V. 119, — № 15. — P. 8226–8237.
98. Casco M.E., Cheng Y.Q., Daemen L.L., Fairen-Jimenez D., Ramos-Fernández E. V., Ramirez-Cuesta A.J., Silvestre-Albero J. Gate-opening effect in ZIF-8: the first experimental proof using inelastic neutron scattering // *Chem. Commun.* — 2016. — V. 52, — № 18. — P. 3639–3642.
99. Ryder M.R., Civalleri B., Bennett T., Henke S., Rudić S., Cinque G., Fernandez-Alonso F., Tan J.-C. Identifying the Role of Terahertz Vibrations in Metal-Organic Frameworks: From Gate-Opening Phenomenon to Shear-Driven Structural Destabilization // *Phys. Rev. Lett.* — 2014. — V. 113, — № 21. — P. 215502.
100. Han C., Verploegh R.J., Sholl D.S. Assessing the Impact of Point Defects on Molecular Diffusion in ZIF-8 Using Molecular Simulations // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2018. — V. 9, — № 14. — P. 4037–4044.
101. Mancuso J.L., Mroz A.M., Le K.N., Hendon C.H. Electronic Structure Modeling of Metal–Organic Frameworks // *Chem. Rev.* — 2020. — V. 120, — № 16. — P. 8641–8715.
102. Hobday C.L., Bennett T.D., Fairen-Jimenez D., Graham A.J., Morrison C.A., Allan D.R., Düren T., Moggach S.A. Tuning the Swing Effect by Chemical Functionalization of Zeolitic Imidazolate Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* — 2018. — V. 140, — № 1. — P. 382–387.
103. Hyde J.S., Pasenkiewicz-Gierula M., Lesmanowicz A., Antholine W.E. Pseudo Field Modulation in EPR Spectroscopy. — 1990. — V. 1. — P. 483–496.
104. Wagner E.P., Gronborg K.C., Ghosh S., Saxena S. An Undergraduate Experiment to Explore Cu(II) Coordination Environment in Multihistidine Compounds through Electron Spin Resonance Spectroscopy // *J. Chem. Educ.* — 2019. — V. 96, — №

8. — P. 1752–1759.
105. Selvakumar P.M., Sureshy E., Waghmodez S., Subramanian P.S. Synthesis, structure, EPR, and DFT calculation on dinuclear paddle wheel Cu(II) complexes with bis-chelate rings // *J. Coord. Chem.* — 2011. — V. 64, — № 20. — P. 3495–3509.
106. Jee B., Hartmann M., Pöpl A. H, D and HD adsorption upon the metal-organic framework [CuZn(btc)] studied by pulsed ENDOR and HYSCORE spectroscopy // *Mol. Phys.* — 2013. — V. 111, — № 18–19. — P. 2950–2966.
107. Jiao Y., Pei J., Chen D., Yan C., Hu Y., Zhang Q., Chen G. Mixed-metallic MOF based electrode materials for high performance hybrid supercapacitors // *J. Mater. Chem. A.* — 2017. — V. 5, — № 3. — P. 1094–1102.
108. Sun D., Sun F., Deng X., Li Z. Mixed-Metal Strategy on Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Functionalities Expansion: Co Substitution Induces Aerobic Oxidation of Cyclohexene over Inactive Ni-MOF-74 // *Inorg. Chem.* — 2015. — V. 54, — № 17. — P. 8639–8643.
109. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *J. Magn. Reson.* — 2006. — V. 178, — № 1. — P. 42–55.
110. Fomina I., Dobrokhotova Z., Aleksandrov G., Bogomyakov A., Fedin M., Dolganov A., Magdesieva T., Novotortsev V., Eremenko I. Influence of the nature of organic components in dinuclear copper (II) pivalates on the composition of thermal decomposition products // *Polyhedron.* — 2010. — V. 29, — № 7. — P. 1734–1746.
111. Pöpl A., Kunz S., Himsl D., Hartmann M. CW and pulsed ESR spectroscopy of cupric ions in the metal-organic framework compound Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. C.* — 2008. — V. 112, — № 7. — P. 2678–2684.
112. Bencini A., Gatteschi D. EPR of exchange coupled systems. — 2012.
113. Höfer P., Grupp A., Nebenführ H., Mehring M. Hyperfine sublevel correlation (hyscore) spectroscopy: a 2D ESR investigation of the squaric acid radical // *Chem. Phys. Lett.* — 1986. — V. 132, — № 3. — P. 279–282.

114. Murnaghan K.D., Carbonera C., Toupet L., Griffin M., Dîrtu M.M., Desplanches C., Garcia Y., Collet E., Létard J.F., Morgan G.G. Spin-state ordering on one sublattice of a mononuclear iron(III) spin crossover complex exhibiting LIESST and TIESST // *Chem. - A Eur. J.* — 2014. — V. 20, — № 19. — P. 5613–5618.
115. Gómez V., Sáenz De Pipaón C., Maldonado-Illescas P., Waerenborgh J.C., Martin E., Benet-Buchholz J., Galán-Mascarós J.R. Easy Excited-State Trapping and Record High TIESST in a Spin-Crossover Polyanionic FeII Trimer // *J. Am. Chem. Soc.* — 2015. — V. 137, — № 37. — P. 11924–11927.
116. Fu Y., Kang Z., Yin J., Cao W., Tu Y., Wang Q., Kong X. Duet of Acetate and Water at the Defects of Metal-Organic Frameworks // *Nano Lett.* — 2019. — V. 19, — № 3. — P. 1618–1624.
117. Pöppl A., Kunz S., Himsl D., Hartmann M. CW and Pulsed ESR Spectroscopy of Cupric Ions in the Metal–Organic Framework Compound Cu<sub>3</sub> (BTC) 2 // *J. Phys. Chem. C.* — 2008. — V. 112, — № 7. — P. 2678–2684.
118. Hijikata Y., Sakaki S. Interaction of various gas molecules with paddle-wheel-type open metal sites of porous coordination polymers: theoretical investigation // *Inorg. Chem.* — 2014. — V. 53, — № 5. — P. 2417–2426.
119. White L.K., Belford R.L. Quadrupole coupling constants of square-planar copper (II)-sulfur complexes from single-crystal electron paramagnetic resonance spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* — 1976. — V. 98, — № 15. — P. 4428–4438.
120. Ammeter J., Rist G., Günthard H.H. Influence of the Host Lattice upon EPR Coupling Parameters and d-d Transitions of Planar Copper (II) Complexes // *J. Chem. Phys.* — 1972. — V. 57, — № 9. — P. 3852–3866.
121. Sholl D.S., Lively R.P. Seven chemical separations to change the world // *Nature.* — 2016. — V. 532, — № 435. — P. 6–9.
122. Webster C.E., Drago R.S., Zerner M.C. Molecular dimensions for adsorptives // *J. Am. Chem. Soc.* — 1998. — V. 120, — № 22. — P. 5509–5516.
123. Khawam A., Flanagan D.R. Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals // *J. Phys. Chem. B.* — 2006. — V. 110, — № 35. — P. 17315–17328.
124. Principe I.A., Fletcher A.J. Adsorption selectivity of CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in



melamine–resorcinol–formaldehyde xerogels // Adsorption. — 2020. — V. 26, — № 5. — P. 723–735.

125. Yang Y., Bai P., Guo X. Separation of Xylene Isomers: A Review of Recent Advances in Materials // Ind. Eng. Chem. Res. — 2017. — V. 56, — № 50. — P. 14725–14753.