

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

На правах рукописи

ПОРЫВАЕВ Артем Сергеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОКП ZIF-8 МЕТОДОМ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНКАПСУЛИРОВАННОГО СПИНОВОГО
ЗОНДА**

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
Литературный обзор	12
1.1. Металл-органические координационные полимеры	12
1.1.1. Строение и свойства металл-органических координационных полимеров.....	12
1.1.2. Строение, свойства и применения металл-органического координационного полимера ZIF-8	15
1.1.3. Методы синтеза МОКП ZIF-8.....	19
1.1.4. Методы синтеза ZIF-8 с инкапсулированными молекулами гостя.....	22
1.1.5. Свойства пористой системы МОКП ZIF-8	26
1.2. Основы метода стационарного ЭПР	32
1.2.1. Способы реализации стационарного ЭПР	32
1.2.2. Стационарная ЭПР спектроскопия с применением нитроксильных радикалов.....	34
1.2.3. Стационарная ЭПР спектроскопия с применением β -фосфорилированных нитроксильных радикалов	38
1.2.4. Введение радикалов в структуру МОКП	40
1.2.5. Исследование МОКП методами стационарной ЭПР спектроскопии ...	43
Глава 2. Экспериментальная часть.....	48
2.1. Спиновые зонды	48
2.2. Методика синтеза TEMPO@ZIF-8 и S1@ZIF-8	50
2.3. Методика приготовления образцов	51
2.4. Стационарная ЭПР спектроскопия	54

Глава 3. Исследование проницаемости окон полости МОКП ZIF-8 методом инкапсулированного спинового зонда.....	55
3.1 Введение	55
3.2 Результаты и обсуждение	56
3.3 Заключение к главе 3.....	73
Глава 4. Исследование полярности полостей МОКП ZIF-8 методом инкапсулированного спинового зонда.....	75
4.1 Введение	75
4.2 Результаты и обсуждение	76
4.3 Заключение к главе 4.....	83
Глава 5. Исследование процессов аморфизации МОКП ZIF-8 под давлением с использованием метода инкапсулированного спинового зонда	85
5.1. Введение	85
5.2. Результаты и обсуждение	86
5.3. Заключение к главе 5.....	100
Заключение	102
Результаты и выводы	104
Благодарности.....	108
Список литературы	109

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Металл-органические каркасы (МОК), также известные как металл-органические координационные полимеры (МОКП) – перспективный класс пористых материалов, демонстрирующий большой потенциал для применения в промышленности. Благодаря уникальной совокупности таких характеристик как большая удельная площадь поверхности, химическая и термическая стабильность, значительное количество возможных топологий пористой системы и разнообразие функциональных групп для тонкой настройки поверхности, данные материалы перспективны для разделения сложных смесей [1], хранения газов [2], катализа [3,4], доставки лекарственных препаратов [5], удаления токсичных органических молекул [6,7], в качестве сенсоров [8,9] и т.д.

Одним из наиболее стабильных и перспективных МОКП, активно изучаемых и применяемых в настоящее время, является цеолитоподобный имидазолатный каркас ZIF-8. Структура данного каркаса представляет собой достаточно большие полости ($\sim 11.6 \text{ \AA}$), разделенные небольшими окнами (формальная апертура $\sim 3.6 \text{ \AA}$). Следует отметить, что данные окна являются гибкими и способны менять апертуру под воздействием различных внешних стимулов, что можно использовать для эффективного разделения близких по размеру молекул. Данный материал сочетает в себе простоту синтеза, уникальные сорбционные параметры и структурную гибкость каркаса, и, как следствие, находит применение для решения указанных выше задач [10–16].

В настоящий момент “узким горлом” для развития способов применения ZIF-8 является понимание свойств материала на нанометровом масштабе, а именно характеристик окон и полостей каркаса. Свойства данных элементов являются определяющими для скорости диффузии каждого из разделяемых веществ и емкости данного материала при адсорбции различных молекул. Более того, открытым вопросом остается поведение структурных элементов ZIF-8 в

широком диапазоне температур и давлений, которые подразумевает эксплуатация данного материала.

Таким образом, свойства структурных элементов МОКП и их зависимость от внешних стимулов являются определяющими для дальнейшего развития и применения металл-органических каркасов. Именно на исследовании свойств МОКП на нанометровом масштабе и их взаимосвязи с макроскопическими свойствами материала сосредоточена работа соискателя.

Основными подходами для исследования МОКП являются методы рентгеновской дифракции и сорбции [17,18]. К сожалению, данные методы в основном позволяют извлечь информацию о материале на макроуровне и сделать только примерные выводы о свойствах полостей каркаса и поведении молекул гостя в них. В связи с этим, в литературе отсутствует однозначный ответ на вопрос о размере окон полостей ZIF-8, а только лишь косвенные и разнородные данные [19–22]. В свете вышесказанного, можно отметить, что глубокое понимание физико-химических основ сорбционных и молекулярно просеивающих свойств МОКП ZIF-8 до сих пор не достигнуто. За прошедшую декаду значительное развитие получили методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР), спектроскопии инфракрасного диапазона (ИК-спектроскопия) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для исследования свойств МОКП [23–30]. Тем не менее, свойства окон и полостей ZIF-8, а также поведение молекул гостя в них, остаются малоизученными [31,32], тогда как постоянное увеличение числа новых приложений ZIF-8 требует развития новых и информативных спектроскопических методов.

Степень разработанности темы исследования

Данная диссертационная работа посвящена развитию методов спектроскопии Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР) с использованием спиновых зондов для исследования ZIF-8 на нанометровом масштабе и установлению взаимосвязи полученной информации с макроскопическими свойствами материала. Несмотря на то, что ZIF-8 исследуется более 10 лет, а метод ЭПР

спектроскопии спиновых зондов широко используется для исследования свойств объектов на нанометровом масштабе в течение нескольких десятилетий [33–36], можно обнаружить практически полное отсутствие работ, посвященных применению данного типа спектроскопии для изучения структуры и свойств ZIF-8. Метод стационарного ЭПР в основном применялся для исследования структурных перестроек, сорбции, катализа и фотоиндуцированных процессов в МОКП [28,37–39]. Основным способом введения спиновых зондов было либо допирование структуры МОКП [29,40–42], либо пост-синтетическая сорбция парамагнитных молекул [43–45]. Применение импульсной ЭПР спектроскопии для исследования структуры и свойств МОКП позволило извлечь информацию как о структуре микроокружения спинового зонда [46–48], так и о сорбции диамагнитных молекул, непосредственно взаимодействующих с парамагнитным сайтом [49,50].

С другой стороны, метод спиновых зондов на основе нитроксильных радикалов зарекомендовал себя в качестве информативного подхода для исследования различных параметров среды, таких как микровязкость [51], полярность [52,53], структурная жесткость [54] и наноструктурируемость [35].

Высокая чувствительность и информативность метода спиновых зондов, а также возможность введения их в структуру каркаса в количествах, не влияющих на свойства МОК, указывает на необходимость разработки методов встраивания и исследования структуры МОКП при воздействии внешних стимулов, а также характеристики структурирования молекул гостя в полостях каркаса.

Цели исследования

1. Разработка универсального подхода для исследования структуры окон и полостей ZIF-8 при воздействии внешних стимулов с использованием спиновых зондов и методов ЭПР спектроскопии.
2. Выявление взаимосвязи между данными, обнаруженными с использованием разработанной методологии, и макроскопическими свойствами ZIF-8 для повышения функциональности данного материала.

Задачи исследования

1. Изучение чувствительности инкапсулированного нитроксильного спинового зонда в исследованиях проницаемости окон и полостей ZIF-8 методами стационарной ЭПР спектроскопии.
2. Изучение методами ЭПР спинового зонда эффективной апертуры окон полостей МОКП ZIF-8 в широком диапазоне температур для разработки метода селективного разделения смеси ксилолов.
3. Изучение методом инкапсулированного спинового зонда процессов аморфизации МОКП ZIF-8 в присутствии различных молекул гостя при воздействии механического давления.
4. Изучение организации молекул растворителя в полостях ZIF-8 с помощью инкапсулированного β -фосфорилированного нитроксильного радикала методами стационарной ЭПР спектроскопии.

Научная новизна

В данной работе разработан способ получения МОКП ZIF-8 со спиновым зондом, захваченным полостью каркаса – т.е., инкапсулированным спиновым зондом. Впервые показана применимость метода спиновых зондов для исследования относительных скоростей диффузии различных органических молекул внутрь каркаса. Впервые была изучена температурная зависимость апертуры окон полостей ZIF-8 в широком диапазоне температур $T \sim 298-363\text{K}$. На основании полученных данных об эффективной апертуре окон полости был разработан новый метод эффективного разделения смеси изомеров ксилола. Развита подходы ЭПР инкапсулированного спинового зонда для исследования процессов аморфизации структуры ZIF-8 при воздействии внешнего механического давления, и впервые определены и исследованы пути стабилизации структуры ZIF-8 при введении молекул гостя различной природы. В результате, разработан эффективный способ стабилизации МОКП ZIF-8 при воздействии механического давления. Впервые было выполнено

инкапсулирование β -фосфорилированного нитроксильного радикала в полости ZIF-8 и экспериментально охарактеризована полярность полостей каркаса. Наконец, впервые изучена структурная организация молекул растворителя в полостях ZIF-8.

Теоретическая и практическая значимость

Комплексно изучена эффективная апертюра окон полостей ZIF-8 в широком диапазоне температур. На основании полученных данных разработан способ разделения индустриально значимой смеси изомеров ксилола. Изучен процесс аморфизации МОКП ZIF-8 при воздействии механического давления. Исследовано влияние молекул гостя с различными диффузионными параметрами на стабилизацию структуры ZIF-8 при воздействии внешнего давления. Обнаружены различные пути стабилизации МОКП ZIF-8 при воздействии механического давления, на основании чего предложен эффективный способ стабилизации структуры ZIF-8, актуальный для дальнейшего промышленного применения материала. Изучен процесс организации молекул растворителя в полостях МОКП ZIF-8.

Методология и методы исследования

Основным фундаментальным требованием применимости метода ЭПР является необходимость наличия в системе парамагнитных центров (молекул, ионов). Поскольку большинство МОКП являются диамагнитными, они не могут быть напрямую исследованы методами ЭПР спектроскопии, и для их исследования необходимо введение парамагнитных центров (допирование парамагнитными металлами) или отдельных молекул - спиновых зондов. Применение метода спиновых зондов имеет ряд преимуществ, таких как высокая чувствительность и информативность, но также есть и недостатки. В частности, введение большого количества спинового зонда может приводить к возникновению дефектов в металл-органическом каркасе [55]. Напротив, введение достаточно малых количеств парамагнитного зонда позволяет

исследовать каркас в невозмущенном виде [45]. Другим важным моментом является использование различных подходов для введения спинового зонда: (i) введение парамагнитных структурных элементов в процессе синтеза МОКП – парамагнитных ионов в узлах каркаса и парамагнитных органических линкеров; (ii) пост-синтетическая сорбция парамагнитных спиновых зондов; (iii) инкапсулирование спинового зонда в структуру МОКП в процессе синтеза. При введении структурных элементов в процессе синтеза (i) остается открытым вопрос - наблюдаемое поведение микроокружения спинового зонда характерно лишь для парамагнитного элемента каркаса или для всех элементов? Использование постсинтетической сорбции спинового зонда (ii) позволяет исследовать локальное окружение зонда и коллективные процессы, происходящие в МОКП, но имеет ряд сложностей при погружении каркаса в растворитель вследствие вымывания зонда. Применение же метода инкапсулированного зонда (iii) имеет ограничения с точки зрения топологии МОК, т.е. материал должен содержать большие полости и относительно маленькие окна (ZIF-8 и другие МОКП со схожей топологией). С другой стороны, применение данного метода позволяет изучить как локальное окружение спинового зонда, так и коллективные эффекты, происходящие в МОКП, в том числе и для процессов, протекающих в растворителях. Более того, применение данного метода для исследования пористых материалов позволяет разделить сорбцию на внешней и внутренней поверхности материала.

Таким образом, применение метода спиновых зондов для исследования МОКП является оправданным, а использование метода ЭПР в сочетании инкапсулированным спиновым зондом является наиболее оптимальным для исследования ZIF-8 в присутствии растворителя.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся:

1. Способ введения спинового зонда (нитроксильного радикала) в структуру металл-органического координационного полимера (МОКП) ZIF-8 путем инкапсулирования в полости в процессе самосборки.

2. Способ применения стационарной ЭПР спектроскопии к ZIF-8 с инкапсулированным радикалом, позволяющий изучать диффузию различных молекул непосредственно внутрь полостей ZIF-8.
3. Метод исследования свойств внутренней поверхности МОКП ZIF-8 с использованием β -фосфорилированных нитроксильных радикалов и стационарной ЭПР спектроскопии.
4. Способ количественного исследования процессов аморфизации МОКП ZIF-8 при воздействии механического давления методом ЭПР с использованием инкапсулированных спиновых зондов.
5. Эффект влияния молекул гостя на степень аморфизации МОКП ZIF-8 под давлением.

Степень достоверность результатов исследования

Достоверность представленных результатов определяется высоким экспериментальным и теоретическим уровнем, на котором выполнена работа, а также согласованностью экспериментальных данных, полученных различными методами. Основные результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных конференциях, что говорит об информативности и значимости полученных результатов мировым научным сообществом.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на следующих международных и российских научных конференциях: The III International Conference "Spin physics, spin chemistry and spin technology, SPCT-2018, (Новосибирск, 2018); The 9th International workshop on Organic Electronics, ORGEL-2019, (Новосибирск, 2019); V школа-конференция молодых ученых, ICFM-2019, (Новосибирск, 2019); 3rd International Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers, EuroMOF-2019, (Париж, Франция, 2019); The 13th Japanese-Russian Workshop, Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, (Авадзи, Япония, 2019).

Личный вклад соискателя

Синтез металл-органических каркасов, использованных в работе, подготовка всех использованных в работе образцов, а также их исследования методами ЭПР спектроскопии были выполнены автором. Автор принимал участие в постановке цели и разработке плана исследования, в анализе и интерпретации полученных экспериментальных данных. Обобщение экспериментальных данных и подготовка материалов к публикации проводилась совместно с руководителем и соавторами.

Публикации

Результаты работы опубликованы в 2 статьях в международных рецензируемых журналах, а также были представлены в 7 тезисах докладов международных и всероссийских научных конференций. Все статьи входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные ВАК РФ.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 2. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, результатов и выводов и списка цитируемой литературы, состоящего из 261 наименований. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков и 9 таблиц.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

1.1.1. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Металл-органические координационные полимеры (МОКП; также используется термин «металл-органические каркасы», МОК) представляют собой пористые координационные соединения, состоящие из ионов металлов или кластеров, соединенных между собой органическими лигандами (линкерами) [56]. МОКП привлекают значительный интерес научного сообщества в течение последних десятилетий [57]. Ключевой структурной особенностью МОКП является сочетание сверхвысокой пористости (до 90% свободного объема) и большие значения площади внутренней поверхности, превышающие 10 000 м²/г [2,58,59], что и определяет высокую функциональность МОКП в таких приложениях, как хранение газов и разделение смесей [60,61], высокочувствительная детекция различных молекул [62], протонная проводимость [63–65] и доставка лекарств [66]. Как правило, большинство МОКП являются микропористыми (< 2 нм), но, варьируя длину жестких органических линкеров, можно настраивать размеры пор от нескольких ангстрем до нескольких нанометров. Более того, помимо значительной пористости, МОКП обладают большими функциональными возможностями, формирующимися благодаря металлическим узлам (например, магнитные или каталитические свойства) или органическим линкерам (например, люминесцентные свойства или хиральность), или же как результат их сочетания [67–69].

Наиболее распространенными ионами металлов для синтеза МОКП являются: Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Zr⁴⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ и т.д. В качестве линкеров зачастую

выступают дикарбоновые или другие поликарбоновые кислоты, соединенные структурно жестким органическим фрагментом между карбоксильными группами. Также в качестве линкеров встречаются лиганды, в которых азот выступает донорным атомом. Наиболее распространенными линкерами являются производные имидазола или такие молекулы, как ДАБКО (дiazобидциклооктан), пирозин и т.д. Например, широко известный ZIF-8 содержит в металлических узлах ионы Zn^{2+} , соединенные анионами 2-метилимидазола. Таким образом, различные сочетания металлов и линкеров позволяют получать большое количество МОКП с различной топологией (Рисунок 1).

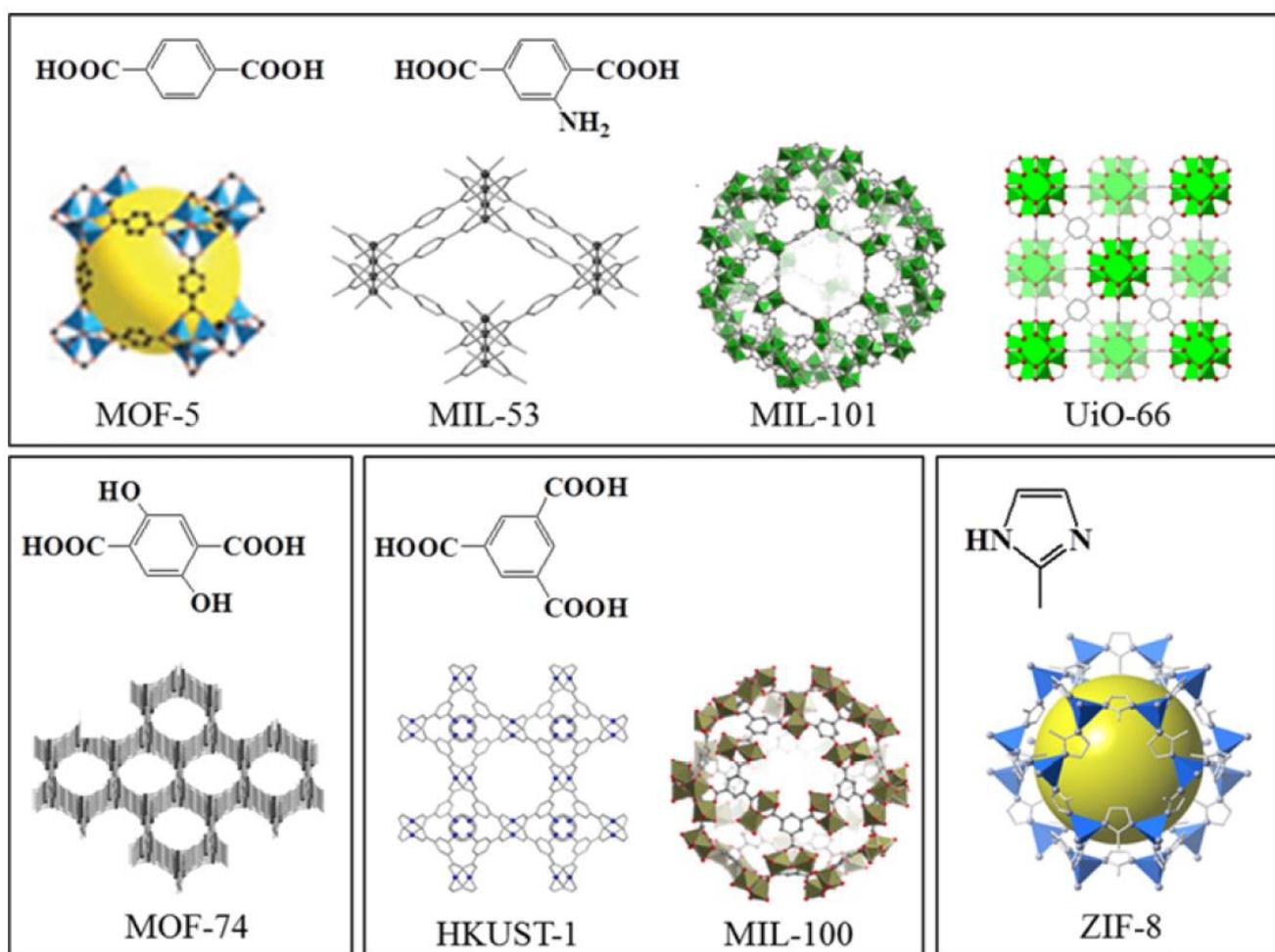


Рисунок 1. - Структуры наиболее распространенных МОКП с указанием линкеров, используемых для их синтеза (заимствовано из [70]).

Многие МОКП обладают высокой термической и химической стабильностью, что делает их пригодными для промышленного применения. Большинство МОКП термически стабильны вплоть до 820 К [71,72]. При этом

некоторые МОКП сохраняют функциональность при обработке концентрированной серной кислотой, растворенной в нитрометане, что позволяет их использовать для протонной проводимости [73,74]. С другой стороны, некоторые металл-органические каркасы растворяются уже при $\text{pH} \sim 5.5$, что позволяет применять их в качестве контейнера для таргетной доставки лекарственных препаратов [75].

Таким образом, МОКП обладают необходимым набором свойств для разработки перспективных сорбентов и катализаторов на их основе, с целью их дальнейшего применения в промышленности.

1.1.2. СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА ZIF-8

Цеолитоподобные имидазолатные каркасы (ZIF) представляют собой подкласс МОКП, привлекающих значительное внимание исследователей, поскольку они сочетают в себе полезные свойства как цеолитов, так и МОКП, а именно - микропористость, кристалличность, высокую площадь поверхности, значительную химическую и термическую стабильность [76].

В литературе существует множество примеров МОКП, относящихся к данному подклассу. Представители семейства ZIF содержат ион металла (обычно цинк или кобальт), к которому через азот координирован имидазолатный линкер. Поры МОКП семейства ZIF состоят из тетраэдрически координированных ионов цинка или кобальта, соединенных имидазолатными линкерами. Поскольку угол Zn^{2+} -имидазол- Zn^{2+} равен примерно 145° и совпадает с углом Si-O-Si в цеолитах, каркасы семейства ZIF демонстрирует цеолитоподобную топологию [77]. В частности, благодаря, схожей структуре, данное семейство МОКП получило название цеолитоподобных имидазолатных каркасов. Однако МОКП ZIF гораздо более гибкие, чем цеолиты, благодаря сочетанию в структуре неорганических и органических структурных элементов. Данное сочетание значительно упрощает процесс тонкой подстройки размера окон, полостей и доступных функциональных групп на внутренней поверхности каркасов из подкласса ZIF [78].

Одним из наиболее изученных МОКП семейства ZIF является ZIF-8, состоящий из тетраэдрических кластеров Zn^{2+} и 2-метиylimидазолатных линкеров. ZIF имеет структуру, подобную цеолиту со структурным типом содалита (SOD) [79] (Рисунок 2). Данный металл-органический каркас обладает сравнительно большими полостями ($\sim 11.6 \text{ \AA}$), соединенными небольшими окнами (формальная апертура $\sim 3.6 \text{ \AA}$) [80]. Исторически первым способом получения ZIF-8 являлся

сольвотермальный синтез, разработанный в 2006 году в лаборатории Омара Яги (Omar Yaghi) [81].

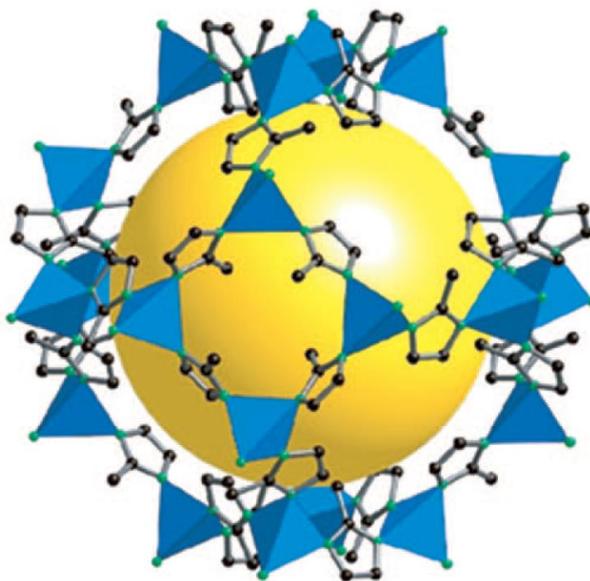


Рисунок 2. – Структура МОКП ZIF-8. Желтая сфера указывает свободный объем в полости МОКП. (заимствовано из [81])

В оригинальной публикации, посвященной синтезу ZIF-8, было отмечено, что данный МОКП обладает высокой химической стабильностью при кипячении в органических растворителях, а также в присутствии воды и водно-щелочных растворов, что было отмечено как его отличительная черта в сравнении с МОКП, полученными ранее [81]. Предполагается, что данная стабильность обусловлена, в основном, следующими причинами. Во-первых, связь между имидазолатом и ионом $Zn(II)$ сравнима по прочности с ковалентными связями в твердых веществах. С другой стороны, гидрофобная пора ZIF-8 отталкивает воду, а, следовательно, исключается возможность атаки тетраэдрических узлов каркаса молекулами воды [81]. Гидрофобность поверхности МОК, которая наделяет ZIF-8 такой стабильностью, оказывается полезной с точки зрения приложений. Например, это позволяет применять гидрофобный ZIF-8 для удаления токсичных органических примесей из сточных вод [12,82], а также для сорбции гидрофобных молекул, таких как метан [83].

Другой отличительной характеристикой данного каркаса является значительная гибкость структуры ZIF-8 [84], которая обеспечивается вращением

имидазолатных линкеров [85]. Такая подвижность линкеров оказывает значительное влияние на скорость диффузии молекул через каркас ZIF-8. Так, в работе, посвященной теоретическому моделированию диффузии метана внутри МОКП, было показано, что учет в моделировании гибкости ZIF-8 влияет на расчетные значения коэффициентов диффузии вплоть до нескольких порядков [85]. Также было показано, что учет гибкости каркаса оказывает существенное значение для молекул, чей размер близок к формальной апертуре окон полости ZIF-8. Используя в качестве базиса структурную гибкость ZIF-8, были разработаны способы селективного разделения смеси ксилолов [86]. Было обнаружено, что, благодаря гибкой структуре окон и полостей ZIF-8, можно выполнить тонкую настройку окон полости воздействием внешнего электрического поля [87]. Обнаруженный эффект был применен для высокоселективного разделения пропана и пропилена, что является одной из важнейших промышленных задач [88].

Учитывая уникальные свойства данного материала, ведутся активные исследования его как сорбента для различных применений. Наибольшее количество работ посвящено разделению газовых смесей с помощью ZIF-8, таких как: этан/этилен [78], пропан/пропилен [89], диоксид углерода/азот [90], метан/водород [91], и др.

Промышленным методом для разделения смеси пропан/пропилен является метод криогенной дистилляции [92]; однако, к сожалению, данный процесс является крайне энергозатратным. С другой стороны, чтобы сорбционное разделение имело промышленную значимость, сорбент должен сепарировать пропан от пропилена с фактором селективности более 35 [93]. Мембраны на основе ZIF-8 позволяют достичь значения фактора разделения, равного 50 [94], что делает данный материал потенциально пригодным для промышленности. Более того, применение методов тонкой настройки, а именно подбор оптимального соотношения металлов ($\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$) для мембран ZIF на основе разных металлов, позволяет достичь фактора разделения более 200 [95].

Довольно широкомасштабное применение материала ZIF-8 наблюдается для решения задач современного катализа, в таких процессах как конверсия диоксида углерода в органические карбонаты, реакция Кнёвенагеля, трансэтерификации и др [14,96–99]. Также на основе ZIF-8 активно разрабатываются бифункциональные катализаторы [100,101]. При этом компоненты сокатализатора могут быть нанесены как на поверхность ZIF-8, так и инкапсулированы в полости каркаса [102]. Например, инкапсулирование наночастиц Pt в полости ZIF-8 позволяет использовать полученную систему для размер-селективного гидрирования алкенов [102]. Введение ферментов в полости ZIF-8 позволяет не только получить наночастицы МОКП с ферментативной активностью [103], но и стабилизировать белковые молекулы [104].

Сочетание простоты синтеза, большого размера полостей и pH-чувствительности позволяет использовать ZIF-8 в качестве наноконтейнера для таргетной доставки лекарственных препаратов [105]. Для изготовления подобных наноконтейнеров используется следующий простой подход: интересующая молекула лекарственного вещества добавляется к реакционной смеси в процессе синтеза ZIF-8. Данный подход был продемонстрирован как для малых молекул (кофеин, куркумин, доксорубицин) [106–108], так и для белковых молекул [105], молекул дезоксирибонуклеиновой кислоты [109], а также РНК-белковых комплексов [110]. Благодаря тому, что ZIF-8 способен медленно растворяться при pH~5-5.5, данные композиты нашли применение для доставки лекарственного препарата в клетки опухоли [75,111]. При этом pH-чувствительность ZIF-8 важна не только на этапе доставки клеток в опухолевую ткань, но и для выхода наночастицы из эндосомы во внутриклеточное пространство в ходе эндоцитоза [105]. Эффективность доставки для композитов была подтверждена в ходе исследований *in vitro* и *in vivo* [112,113].

Таким образом, ZIF-8 находит широкое применение во многом благодаря структурным особенностям, таким как гибкость и гидрофобность полостей в сочетании с топологией содалита, большая площадь поверхности, термическая

стабильность и рН-чувствительность. Другим преимуществом МОКП ZIF-8 является простота его синтеза и включения молекул гостя в структуру каркаса.

1.1.3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА МОКП ZIF-8

При синтезе любых МОКП, как, в частности, и ZIF-8, основная цель состоит в том, чтобы найти идеальные условия для организации строительных блоков в единую структуру без разрушения менее стабильного органического линкера. Также необходимо подобрать условия таким образом, чтобы происходящие процессы нуклеации и кристаллизации позволили получить правильную фазу МОКП [114]. Поскольку эти требования должны удовлетворяться одновременно, исследователи часто привлекают скрининговые подходы для разработки методики синтеза некоторых МОКП, аналогично тем методам, что активно используются в фармацевтической промышленности [115–117]. Это позволяет достаточно быстро оптимизировать синтез каркаса, а также получить большое количество информации за относительно короткий период времени. К сожалению, скрининговые методы не позволяют получить значительных объемов информации для процессов кристаллизации, поскольку необходимо постоянное применение методов характеристики [56]. Однако, для иллюстрации успешного применения скрининговых синтезов для получения МОКП семейства ZIF-8 можно привести следующий пример. В результате выполнения скринингового исследования сольвотермального синтеза МОКП семейства ZIF были получены 25 новых структур МОКП семейства ZIF, а протоколы проведения синтеза являются легко масштабируемыми до многограммовых количеств МОКП без изменения условий реакции; при этом все полученные образцы содержат только одну фазу продукта [76].

Следует отметить, что существует большое количество подходов для синтеза МОКП, таких как сольвотермальный синтез, микроволновый синтез, электрохимический синтез, а также механохимические и ультразвуковые методы

[56]. Тем не менее, сольвотермальный метод синтеза является наиболее широко используемым не только в синтезе МОКП, но и при получении пористых, магнитных и электропроводящих материалов, а также при приготовлении катализаторов [118,119].

В соответствии с определением, представленным в обзоре по гидротермальному синтезу [119], сольвотермальные реакции - это реакции, происходящие в закрытых сосудах при аутогенном давлении, при температуре, превышающей температуру кипения растворителя [56,119]. Сольвотермальный синтез - это метод синтеза, часто используемый для выращивания монокристаллов с применением автоклава, который, обычно, представляет собой фторопластовый сосуд, помещенный в толстостенную стальную емкость. Реакционную смесь, помещенную в автоклав, выдерживают при высоких температурах (обычно от 80 до 250°C) и давлениях (обычно от 3 до 90 МПа). В данном способе синтеза наиболее часто используются такие растворители, как метанол, вода и диметилформамид [120]. Время протекания реакции может варьироваться от нескольких часов до 30 дней.

Как правило, ZIF-8 синтезируют с помощью гидротермального или сольватермального метода путем взаимодействия нитрата цинка с 2-метилимидазолом, растворенных в таких растворителях, как диметилформамид, метанол или вода [81,121]. В качестве источника цинка обычно используют гидратированную соль металла, например, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ или $\cdot 4H_2O$. Ранее было выполнено исследование гидротермального синтеза для двенадцати представителей семейства ZIF. Указанные синтезы МОКП были выполнены с использованием следующего подхода. Смесь нитрата цинка и соответствующего имидазолатного линкера была растворена в амидном растворителе (диметилформамид или диэтилформамид) и нагрета до температуры около 150°C, в то время как частицы ZIF осаждались в течение 48-96 часов. Полученные с помощью данного подхода частицы были выделены и охарактеризованы. Полученный ZIF-8 обладал значительной термальной стабильностью, а также не

подвергался разрушению при кипячении его в бензоле, метаноле или воде в течение 7 дней [81].

Хотя ZIF-8 обычно синтезируют с помощью сольватермального метода, также было обнаружено, что МОКП ZIF-8 может быть получен при комнатной температуре в различных растворителях, включая метанол и воду, если при этом используется избыток 2-метилимидазола по отношению Zn^{2+} [122]. Более того, было обнаружено, что для реализации данного способа синтеза достаточно просто смешать исходные материалы; при этом даже нет необходимости в перемешивании реакционной смеси. Аналогичные способы были обнаружены для нескольких хорошо известных МОКП, таких как HKUST-1, MOF-74, MOF-177 и ZIF-8 [123–126]. Другим важным преимуществом реакций, проводимых при комнатной температуре, в сравнении с сольватермальными методами является короткое время синтеза, которые может составлять всего несколько часов [124].

Впервые синтез ZIF-8 при комнатной температуре был детально исследован в работе [122]. В данной работе была получена монодисперсная фаза ZIF-8 без использования каких-либо структурообразующих агентов или способов активации синтеза (микроволновое или ультразвуковое излучение). Для синтеза был использован метанол в качестве растворителя, а также небольшой избыток 2-метилимидазола, таким образом, чтобы результирующее соотношение реагентов Zn^{2+} : 2-метилимидазол : метанол = 1 : 8 : 700. Полученный ZIF-8 был представлен наноразмерными частицами, стабильным до $\sim 200^\circ\text{C}$, в отличие от крупных частиц ZIF-8, получаемых традиционными методами, которые стабильны до $\sim 400^\circ\text{C}$ [122].

Таким образом, была показана возможность синтезировать фазово-чистый наноразмерный ZIF-8 быстрым, дешевым и простым способом с узкой распределением по размеру частиц. Синтез при комнатной температуре оказался гораздо более привлекательным в сравнении с сольватермальным синтезом, представляющим собой намного более дорогостоящую и длительную процедуру, реализуемую под высоким давлением, а, следовательно, более опасную. Разработка способов получения ZIF-8 при комнатной температуре открыла

широкие возможности по инкапсулированию функционально-значимых молекул в полости МОКП ZIF-8.

1.1.4. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ZIF-8 С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ГОСТЯ

Возможность синтеза в воде при комнатной температуре открыла широкие возможности введения биологически-активных макромолекул, что стало серьезным стимулом для развития методов синтеза ZIF-8 с инкапсулированными молекулами гостя различной природы. Под «инкапсулированными молекулами гостя» подразумевается, что молекулы гостя введены в полость МОКП и не могут её покинуть без разрушения каркаса.

Одним из первых было выполнено инкапсулирование кофеина в полости ZIF-8 для последующего применения в биомедицинских исследованиях в качестве модельного соединения [106]. Для встраивания кофеина была использована следующая процедура. Были приготовлены 2 раствора, а именно раствор 2-метилимидазола в метаноле и раствор соли цинка и кофеина в смеси метанол/вода (2:1). Затем приготовленные растворы смешали, спустя 10 минут произошло образование суспензии, а спустя два часа синтез был завершен. Полученный осадок отцентрифугировали и промыли метанолом. Эффективность включения кофеина с использованием данного подхода составила $28.1 \pm 2.6\%$ [106].

Далее были разработаны способы введения различных лекарственных веществ в полости ZIF-8, таких как: 6-меркаптопурин [127], камптотецин [128], циторабин [129], зеленый индоцианин [130], эпигалокатехин [131] и другие. Синтез указанных композитов выполнялся, в основном, в метаноле или в водных растворах, содержащих большой избыток 2-метилимидазола ($Zn^{2+}:2\text{-метилимидазол}=1:35$). Стимулом для активного развития области инкапсулирования различных биологически-активных веществ внутрь МОКП стала возможность использовать наночастицы каркаса (40-120 нм) [128],

способные растворяться в слабокислой среде, такой как микроокружение в раковых опухолях (pH~5.7-7.8) [128].

Поскольку сборка каркаса ZIF-8 осуществляется в мягких условиях, были получены наночастицы МОКП ZIF-8, содержащие в полостях каркаса белковые молекулы [105]. Синтез белка геланина, инкапсулированного в полости МОКП ZIF-8, выполнялся в воде, и в результате была достигнута чрезвычайно высокая эффективность загрузки, равная ~97%. Приведенный пример отнюдь не является уникальным; в частности, существует целый ряд работ, посвященных введению в структуру ZIF-8 различных белковых молекул, таких как фермент липаза [132], бычий сывороточный альбумин [133] и другие. Более того, было показано, что инкапсулированные ферменты способны сохранять свою активность, как в инкапсулированном состоянии [134], так и после растворения каркаса [135], что позволило использовать метод инкапсулирования для стабилизации некоторых белков.

Следует отметить, что в полости ZIF-8 могут быть инкапсулированы не только определенные молекулы, но и наночастицы. Для встраивания в структуру ZIF-8 наночастиц различной природы традиционно применяется следующий протокол: модифицированные поливинилпирролидоном (или другим поверхностно-активным веществом для увеличения стабильности суспензии) наночастицы добавляют к раствору 2-метилимидазола в метаноле, полученную смесь добавляют к раствору соли цинка в метаноле, затем полученную реакционную смесь перемешивают в течение нескольких часов, после чего продукт выделяют центрифугированием [136–138]. Для более контролируемого распределения наночастиц в частицах ZIF-8 применяется немного измененный протокол, а именно: сначала смешиваются метанольные растворы соли цинка и 2-метилимидазола, а затем к полученному раствору добавляют модифицированную поливинилпирролидоном суспензию наночастиц в метаноле спустя различные интервалы времени от начала синтеза [138]. Применение указанной стратегии позволяет включать различные типы наночастиц неагломерированным образом в

структуру ZIF-8, а также позволяет контролировать пространственное распределение наночастиц в матрице МОКП.

Если традиционным подходом для включения молекул гостя в структуру ZIF-8 является добавление молекул гостя в процессе синтеза каркаса, то альтернативным подходом введения молекул является метод, в основе которого лежит процесс обмена линкерами, индуцируемый растворителем [139].

В данном подходе используется процесс лигандного обмена для того, чтобы «открыть» часть каркаса уже синтезированных кристаллов ZIF-8. Значительное увеличение эффективного размера пор, вызванное обменом линкеров, позволяет большим молекулам гостя диффундировать в полости каркаса. После включения молекул гостя происходит ассоциация лигандов, которая приводит к закрытию больших пор, тем самым инкапсулируя молекулы гостя (Рисунок 3) [140]. Следует отметить, что данный способ включения молекул гостя является общим не только для ZIF-8, но и для других МОКП [141–143].

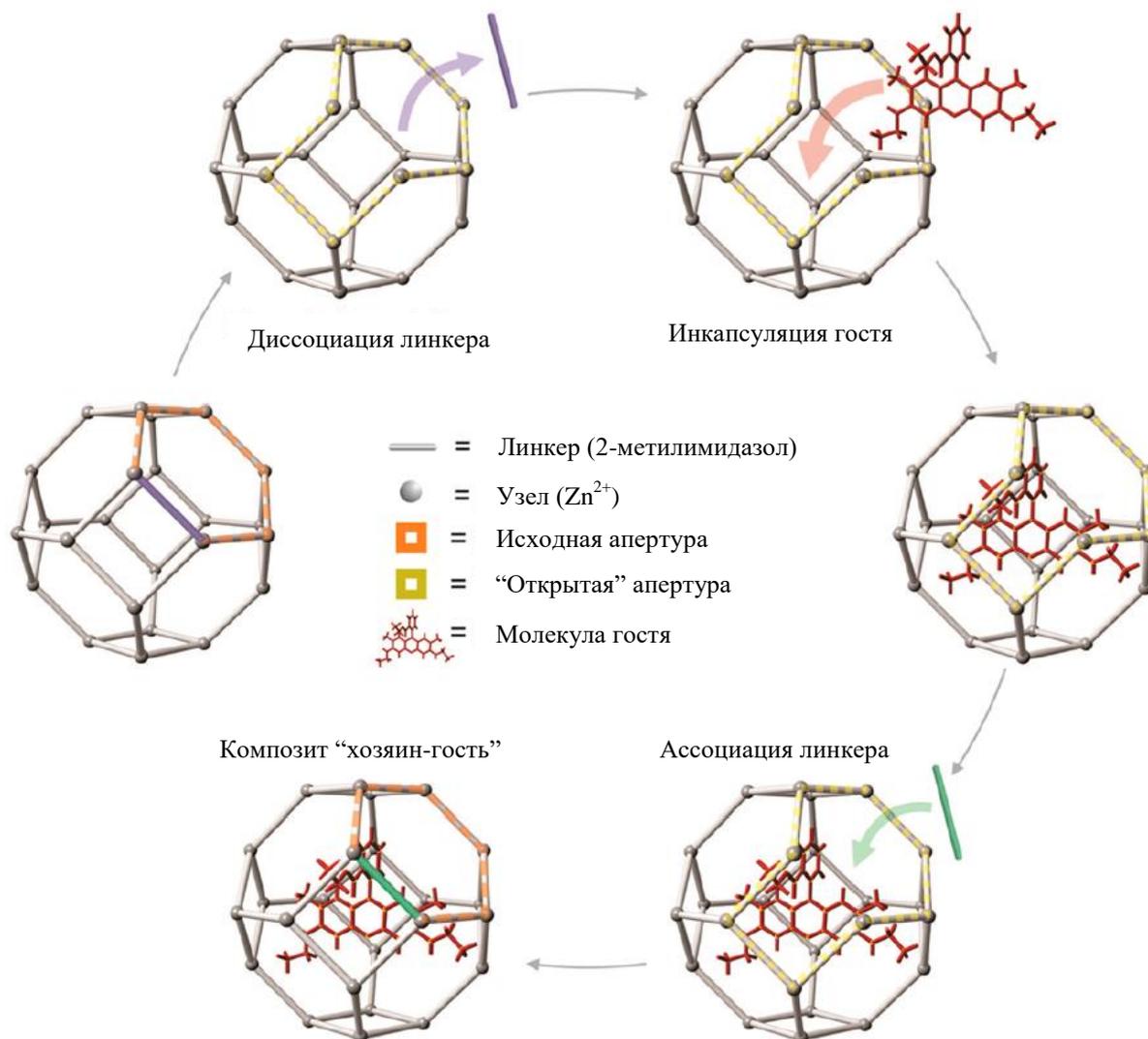


Рисунок 3. – Схема, иллюстрирующая инкапсулирование молекулы гостя в процессе лигандного обмена (заимствовано из [140]).

Для реализации данной методологии применяется следующий экспериментальный протокол: раствор молекулы гостя в бутаноле выдерживают с ZIF-8 в присутствии 2-метилимидазола (экзогенный линкер) при температуре 100°C в течение 7 дней. В результате получается ZIF-8 с инкапсулированными молекулами гостя. Данный подход применялся для внедрения родамина [140], красной серы [144] и других молекул.

Таким образом, можно подытожить, что МОКП ZIF-8 обладает большим потенциалом для применения в медицине и промышленности; при этом существуют различные способы введения функциональных молекул или наночастиц внутрь полостей данного каркаса, что позволяет значительно

расширить границы возможных применений данного каркаса. Однако следует отметить, что функциональность введенных групп в полость каркаса находится в непосредственной зависимости от доступности инкапсулированных молекул гостя для тех или иных реагентов. Таким образом, для применения данных композитов, ключевым является понимание диффузии молекул реагентов в пористой системе ZIF-8.

1.1.5. СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ СИСТЕМЫ МОКП ZIF-8

Поскольку МОКП ZIF-8 имеет значительное сходство со структурным типом содалита, его структура может быть представлена как большие полости, соединенные небольшими окнами. В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа, размер полостей данного каркаса составляет $\sim 11.6 \text{ \AA}$, а формальная апертура окон полости $\sim 3.4 \text{ \AA}$ [145]. Однако следует отметить, что в структуре ZIF-8 присутствуют два типа окон [146]. Окна первого типа состоят из 4-х членных колец, содержащих 4 2-метилимидазолатных линкера; окна второго типа состоят из 6-ти членных колец, содержащих, соответственно, 6 2-метилимидазолатных линкеров (Рисунок 4). Таким образом, формальная апертура окон, равная 3.4 \AA , соответствует 6-ти членному окну.

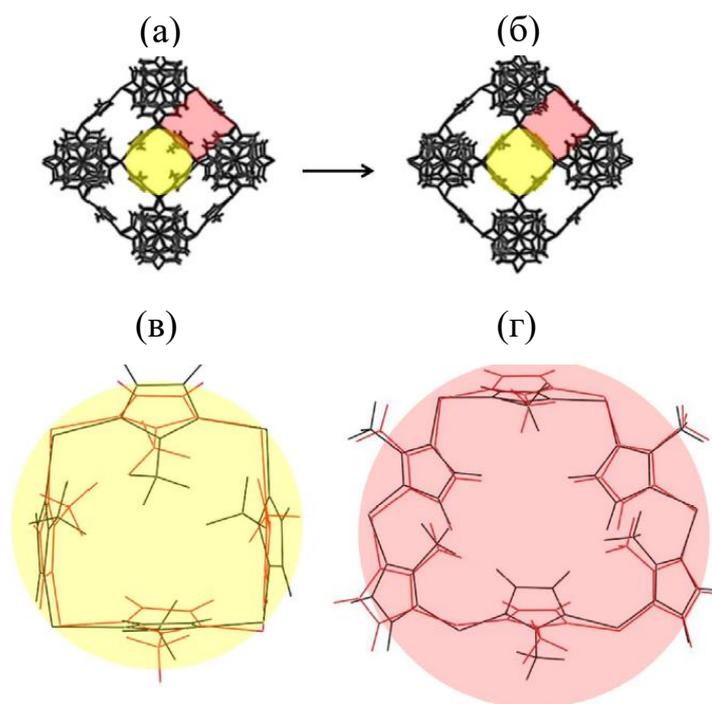


Рисунок 4. – Различные окна полости в структуре МОКП ZIF-8. Желтым цветом отмечены окна, содержащие 4 2-метилимидазолатных линкера, красным – 6 2-метилимидазолатных линкеров. Красными и черными линиями отмечены возможные конформации гибкой структуры МОКП (заимствовано из [146])

Ранее экспериментальные результаты показали, что молекулы, размеры которых превосходят размер окон полости, могут быть обнаружены в полостях ZIF-8 [147–149]. Также следует отметить, что в некоторых случаях изотермы адсорбции молекул гостя в ZIF-8 имеют ярко выраженную S-форму или характерный перегиб [150,151]. Комбинирование сорбционных и рентгенографических исследований для областей перегиба позволило выявить обратимые структурные изменения, вызванные адсорбцией молекул гостя [145,152]. Отсутствие предсказательных методов для исследования данного типа перестроек привело к большому количеству работ, посвященных теоретическим исследованиям гибкости ZIF-8, в частности, методами молекулярной динамики. Первые попытки описать данное явление были основаны на моделировании методом Монте-Карло с использованием жестких решеток каркаса, соответствующих двум состояниям структуры МОКП. Такой подход позволил достичь хорошего описания изотерм сорбции [145,153]. Однако, учитывая, что

апертура окон полости составляет 3.4 Å, становится очевидно, что для описания диффузии молекул с размером, превышающим формальную апертуру, необходимо учитывать структурную гибкость каркаса в динамическом режиме. Хотя гибкие структуры МОКП активно исследуются с использованием различных методов моделирования [83,85,91,154], только недавно был разработан подход для классического моделирования методами молекулярной динамики, позволяющий описать непрерывный структурный переход ZIF-8 в процессе диффузии молекул гостя по каркасу [146]. Используя данный подход для исследования апертуры окон полости ZIF-8, было обнаружено, что при заполнении полостей N₂ (от 0 до 18.5 молекул на полость) происходит сначала небольшое уменьшение размера окон, а затем значительное увеличение (до 3.6 Å по данным работы [155], и 4.2 Å по данным работы [150]). Данные, полученные с использованием параметров из работы [150], позволяют получить хорошее согласие с данными рентгеновской дифракции при давлениях порядка 100 кПа. Однако детальное описание процессов диффузии через пористую систему ZIF-8, согласующееся с данными рентгеноструктурного анализа, на данный момент удалось получить только для небольших молекул (молекулярный азот, диоксид углерода, метан, этан, пропан, пропилен) [156]. Тем не менее, существует большое количество экспериментальных работ, которые показывают доступность полостей ZIF-8 для таких молекул как тетрахлорметан, бензол, толуол, которые превышают апертуру окон полостей ZIF-8, определенную методами рентгеновской дифракции даже с учетом гибкости каркаса в расчетах методами молекулярной динамики [157].

В частности, диффузия бензола между полостями ZIF-8 исследовалась методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), что позволило подтвердить перемещение молекул бензола между полостями каркаса, а также определить скорость самодиффузии и энергию активации диффузии [25]. Любопытно, что энергия активации диффузии для бензола (38 кДж/моль) совпадает с энергией активации диффузии пропана (38 кДж/моль), и при этом значительно отличается от аналогичной величины для пропилена (13 кДж/моль),

что также было определено методами ЯМР спектроскопии [25,158]. Данное наблюдение указывает на значительное влияние формы молекул, диффундирующих через гибкие окна ZIF-8.

Применение термогравиметрического анализа, сорбционных и хроматографических методов указывает на поглощение ZIF-8 таких молекул как бензол, толуол, пара-ксилол, мета-ксилол, трихлорметан, тетрахлорметан, гексан, 1,2,4-триметилбензол и др. [19,86,157]. В частности, было показано, что ZIF-8 может быть использован как подходящий сорбент для разделения смеси изомерных ксилолов в газовой фазе [86]. В ходе сорбционных исследований ZIF-8 было показано, что данный каркас может адсорбировать молекулы орто- и мета-ксилола, 1,2,4-триметилбензола (кинетический диаметр $\sim 7.8 \text{ \AA}$), что значительно превышает размер предельной апертуры, полученной в результате структурных исследований и моделирования. Более того, наблюдаются резкие изменения в значениях коэффициентов диффузии в диапазоне размеров молекул от 4.0 до 6.0 \AA , что позволило разработать способ разделения линейных и разветвленных алканов с помощью ZIF-8 [19]. Тем не менее, несмотря на большой объем работы, проделанный в данном направлении, остаются открытыми следующие вопросы. Как именно происходит расширение окон полости, когда молекула адсорбата проходит через окно? Каков максимальный размер молекулы, которая способна свободно пройти через окна ZIF-8?

Одним из ответов на первый вопрос является временное увеличение апертуры окон вследствие динамических колебаний 2-метилимидазолатных линкеров в составе 6-ти членных колец. В частности, в результате моделирования методами молекулярной динамики было показано, что апертура ZIF-8 испытывает постоянные колебания с частотой порядка нескольких десятков ТГц [159]. Затем данное наблюдение было подтверждено экспериментально методами терагерцовой спектроскопии [160]. Кроме того, было изучено влияние терагерцового излучения на сорбционные свойства ZIF-8 [161]. Методами твердотельной ^2H ЯМР спектроскопии была изучена молекулярная подвижность дейтерированного 2-метилимидазолатного линкера. Благодаря данным

исследованиям было выявлено, что 2-метилимидазолатный линкер совершает перевороты между двумя состояниями с характерным углом переворотов равным 34° , а также при температуре выше 287°C добавляются либрации с амплитудой 17° [24]. В более поздней работе, основанной на применении методов твердотельной ^1H ЯМР спектроскопии, была обнаружена значительно большая амплитуда переворота 2-метилимидазолатных линкеров, составляющая порядка 55° , что приводило к мгновенному увеличению апертуры до 6.5 \AA (Рисунок 5) [162].

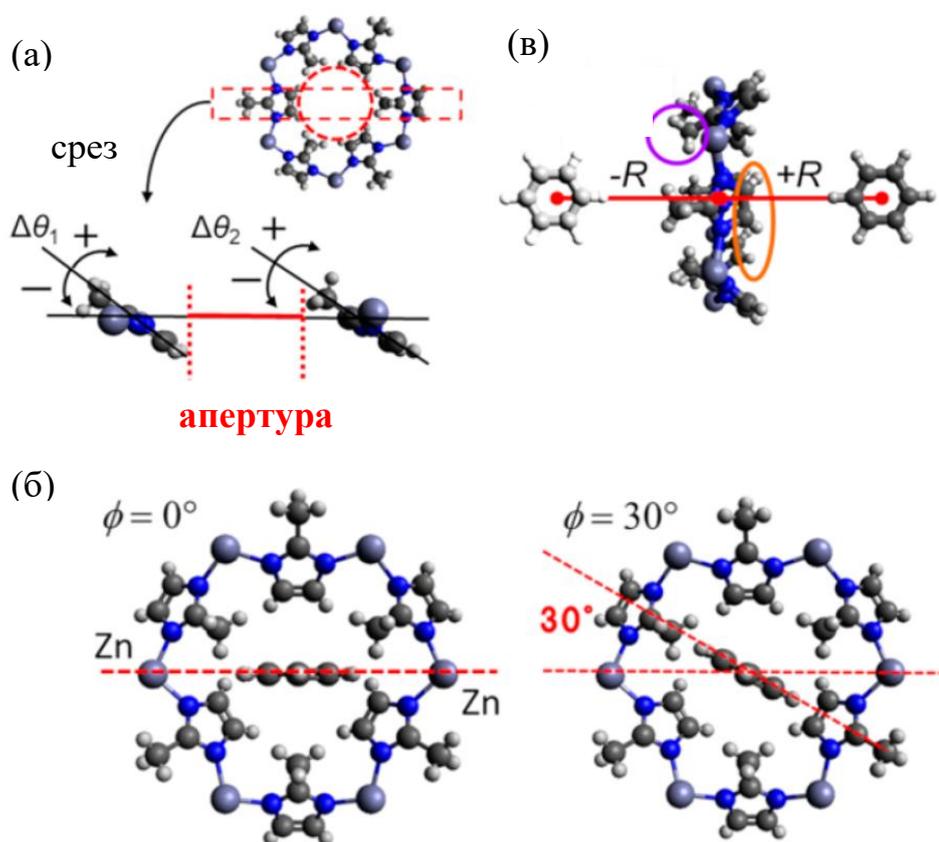


Рисунок 5. – Фрагмент структуры, отражающий апертуру окон полости ZIF-8 с бензолом в качестве молекулы гостя: (а) угол наклона 2-метилимидазолатного линкера определяется как угол поворота от положения равновесия и определяет эффективную апертуру окна полости; (б) наиболее вероятные ориентации бензола, когда он проходит через центр окна, ориентация 1 для $\phi = 0^\circ$ и 2 для $\phi = 30^\circ$; (в) геометрия окна и бензола, проходящего через нее; цветными овалами указаны группы, создающие пространственные затруднения и определяющие эффективный диаметр окна полости (заимствовано из [157]).

Более того, исследование температурной зависимости времени продольной релаксации в ЯМР T_1 показало, что стерические помехи от адсорбированных

объемных молекул позволяют значительно снизить частоту переворотов 2-метилимидазолатных линкеров, увеличивая вероятность прохождения достаточно крупных молекул через окно полости с наибольшей апертурой [162]. Таким образом, было показано, что перевороты линкеров способствуют сорбции крупных молекул в полости ZIF-8. Другой группой исследователей было выполнено подробное сравнения движения линкеров в кристаллическом и аморфном ZIF-8, благодаря которому было подтверждено, что поворотное движение линкера с большой амплитудой непосредственно связано с ранее наблюдаемым феноменом открытия окон полости, а аморфизация структуры ZIF-8 приводит к уменьшению равновесной заселенности открытого состояния [163].

Однако, несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию механизма раскрытия окон полости, а также процессов диффузии в ZIF-8, остаются невыясненными эффективные размеры окон полости. С одной стороны, данный каркас активно применяется для разделения малых молекул, и эффективность объясняется стерическими затруднениями при прохождении таких молекул как метан и др. через окна полости ZIF-8. С другой стороны, данный МОКП используется для встраивания в структуру таких молекул как ДНК или кофеин, и при этом предполагается, что молекула ДНК способна образовывать непрерывную цепь, проходя через окна полости [20], а достаточно крупная молекул кофеина способна к самодиффузии через пористую систему каркаса [106]. Таким образом, установление эффективного размера окон полости ZIF-8 является открытым важным вопросом, требующим дальнейшего изучения.

1.2. ОСНОВЫ МЕТОДА СТАЦИОНАРНОГО ЭПР

1.2.1. СПОСОБЫ РЕАЛИЗАЦИИ СТАЦИОНАРНОГО ЭПР

Одним из наиболее применяемых подходов в ЭПР спектроскопии является метод стационарного ЭПР [164]. При реализации данного подхода образец непрерывно подвергается воздействию сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения (с частотой ν); при этом, в ходе эксперимента происходит постепенное изменение величины внешнего магнитного поля (B), в котором находится образец, что приводит к изменению положения уровней энергии электрона, имеющих различную проекцию спина относительно направления внешнего магнитного поля (эффект Зеемана). Когда разница энергий (равная $g\beta B$, g – g -фактор электрона, β – магнетон Бора) между двумя подуровнями оказывается равной величине кванта СВЧ излучения ($h\nu$, h – постоянная Планка), наблюдается резонансное поглощение подаваемой мощности, и, как следствие, возникает соответствующий сигнал ЭПР. С целью увеличения чувствительности метода стационарного ЭПР используется синхронное фазовое детектирование сигнала, для чего выполняется модуляция внешнего магнитного поля с частотой порядка 100 кГц. Как следствие, в стационарном ЭПР спектре наблюдается не линия поглощения, а первая производная от нее (Рисунок 6).

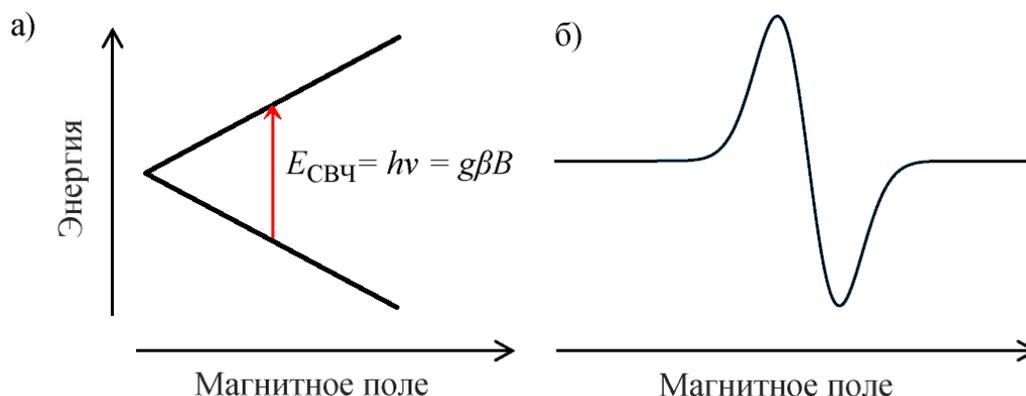


Рисунок 6. - (а) – энергетическая диаграмма спиновой системы с электронным спином $S = 1/2$ (“электрон в магнитном поле”). (б) – Схематическое изображение ЭПР спектра для системы $S = 1/2$ (соответствует первой производной от спектра поглощения).

Стоит отметить, что модуляция магнитного поля, используемая в стационарном ЭПР, приводит к ограничению скорости детектирования некоторых быстрых процессов, происходящих в образце [165]. В классическом ЭПР эксперименте минимальное время, необходимое для регистрации одной точки, составляет порядка 40 мкс (соответствует частоте модуляции 100 кГц). Таким образом, процессы, которые происходят быстрее данного времени, не могут быть зарегистрированы методом стационарного ЭПР.

1.2.2. СТАЦИОНАРНАЯ ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Применение спиновых зондов в сочетании с ЭПР спектроскопией является информативным подходом, позволяющим извлечь информацию о локальной структуре различных сред и материалов [166,167]. Данный подход нашел широкое применение в исследовании биологических объектов и материалов с помощью метода ЭПР [168–171].

Для нитроксильных радикалов спин-гамильтониан описывается Зеемановским взаимодействием ($S=1/2$ – спин электрона, $I=1$ – спин ядра), анизотропным спин-орбитальным взаимодействием (g -тензор) и сверхтонким взаимодействием (СТВ, A -тензор):

$$H = \beta B_0 \hat{g} \hat{S} - \beta_N B_0 \hat{I} + \hat{S} \hat{A} \hat{I} \quad (1)$$

где β , β_N – электронный и ядерный магнетоны; B_0 – внешнее магнитное поле; \hat{g} – g -тензор; \hat{A} – тензор сверхтонкого взаимодействия с ядром азота ($I=1$).

Следует отметить, что изотропные компоненты соответствующих взаимодействий могут быть представлены скалярными величинами. При этом изотропная компонента, наблюдаемая в спектре ЭПР, является независимой от ориентации радикала во внешнем магнитном поле, тогда как анизотропная компонента описывается соответствующими тензорами, и, следовательно, зависит от ориентации радикала во внешнем магнитном поле.

Для случая, когда нитроксильный радикал растворен в невязкой жидкости (соответствует бесконечно быстрому движению ($\Delta\omega\tau_c \ll 1$), где τ_c – время корреляции движения, $\Delta\omega$ – ширина спектральной линии), мы наблюдаем усреднение анизотропных взаимодействий в результате быстрого вращения молекул. Также следует отметить, что энергия ядерного зеемановского

взаимодействия значительно меньше величины сверхтонкого взаимодействия в X-диапазоне (9 ГГц); следовательно, спин-гамильтониан взаимодействия спина неспаренного электрона (S) с внешним магнитным полем в присутствии магнитных ядер (I) может быть представлен в следующем виде

$$\hat{H} = g\beta BS_z + aSI, \quad (2)$$

где g – g - фактор электрона, β – электронный магнетон Бора, B – внешнее магнитное поле, $a = a_{iso}$ – константа изотропного СТВ.

Поскольку в данном случае СТВ значительно меньше, чем электронное Зеемановское взаимодействие, расчет положений линий в спектре может быть выполнен с использованием теории возмущений.

$$E(m_S, m_I) \approx g_{iso}\mu_B m_S B_0 + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots + E^{(n)}$$

$$E^{(1)} = a_{iso} m_S m_I, E^{(2)} = a_{iso}^2 \frac{I(I+1) - m_I^2}{2g_{iso}\mu_B m_S B_0} \quad (3)$$

где $g_{iso} = (g_x + g_y + g_z)/3$, $a_{iso} = (a_x + a_y + a_z)/3$, μ_B – электронный магнетон Бора, m_S – проекция электронного магнитного момента, m_I – проекция ядерного магнитного момента.

В соответствии с правилами отбора разрешены переходы $\Delta m_S = \pm 1$. Поскольку в ЭПР эксперименте проекция ядерного спина не изменяется ($\Delta m_I = 0$), для нитроксильного радикала в невязком растворителе будет наблюдаться следующий спектр ЭПР (Рисунок 7).

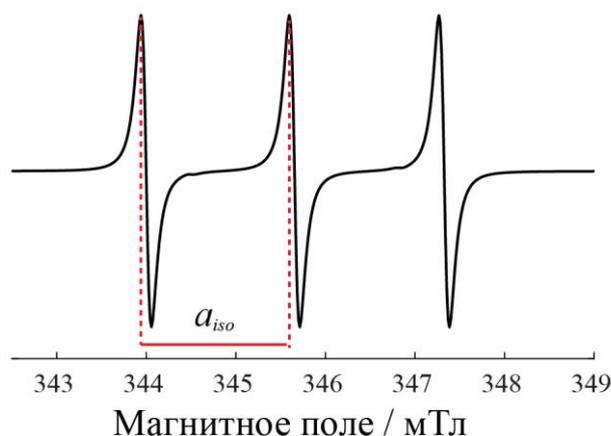


Рисунок 7. –спектр ЭПР нитроксильного радикала в невязком растворителе.

В случае, когда происходит неполное усреднение анизотропных компонент, линии переходов проявляют асимметричное уширение, но положение линий сохраняется (быстрое движение $\Delta\omega\tau_c < 1$). В таком случае ширины линий вычисляется по теории Редфильда [172]. Согласно выражению Кивелсона, ширина линии ($\sim 1/T_2$) зависит от значения проекции магнитного момента ядра m_I следующим образом [173]:

$$\frac{1}{T_2} = A_0 + A + Bm_I + Cm_I^2 \quad (4)$$

Коэффициенты А, В и С определяют уширение линии за счет движения, модулирующего анизотропию СТВ и g – тензоров, тогда как A_0 учитывает уширение линии, связанное с другими механизмами.

$$\begin{aligned} A &= \frac{\mu_e^2}{h^2} B_0^2 (\Delta g : \Delta g) \left[\frac{2}{15} j_0 + \frac{1}{10} j_1 \right] + I(I+1) (\Delta A : \Delta A) \left[\frac{2}{15} j_0 + \frac{7}{60} j_1 \right], \\ B &= \frac{16\pi^2 \mu_e}{15h} B_0 (\Delta g : \Delta A) \left[\frac{5}{15} j_0 + \frac{1}{5} j_1 \right], \\ C &= (\Delta A : \Delta A) \left[\frac{1}{12} j_0 - \frac{1}{60} j_1 \right] \end{aligned} \quad (5)$$

где, $j_0 = \tau_c$ и $j_1 = \tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2)$, Δg и ΔA – анизотропные части g и A тензоров ($\Delta g = g - g_{iso} \cdot \mathbb{1}$ и $\Delta A = A - A_{iso} \cdot \mathbb{1}$).

Если вращательное движение нитроксильного радикала достаточно медленное, то для численного расчета формы линии ЭПР спектров решается стохастическое уравнение Лиувилля:

$$\frac{\delta}{\delta t} \rho(\Omega, t) = -i[H(\Omega(t)), \rho(\Omega, t)] - \Gamma_\Omega [\rho(\Omega, t) - \rho_0(\Omega)] \quad (6)$$

описывающее эволюцию матрицы плотности во времени при помощи спин-гамильтониана и оператора диффузии Γ_Ω .

В случае отсутствия движения на временном масштабе ЭПР спектроскопии спектр является суммой спектров для всех ориентаций нитроксильных радикалов в образце. Как было показано выше, анизотропные взаимодействия в таком случае должны быть представлены в тензорном виде. Если учесть, что g -тензор для

ТЕМРО имеет близкие по величине главные значения [174], спин-гамильтониан для системы можно записать следующим образом:

$$\hat{H} = g_{zz}\beta B S_z + S_z(A_{zx}I_x + A_{zy}I_y + A_{zz}I_z), \quad (7)$$

где A_{ij} – компоненты анизотропного тензора СТВ в лабораторной системе координат.

Используя указанный спин-гамильтониан, можно получить следующие уровни энергии:

$$\begin{aligned} E_{\alpha m} &= \frac{1}{2}g_{zz}\beta B - \frac{1}{2}m \sqrt{A_{zx}^2 + A_{zy}^2 + A_{zz}^2}, \\ E_{\beta m} &= -\frac{1}{2}g_{zz}\beta B + \frac{1}{2}m \sqrt{A_{zx}^2 + A_{zy}^2 + A_{zz}^2}, \end{aligned} \quad (8)$$

Поскольку энергия спиновой системы зависит от положения радикала во внешнем магнитном поле, а именно – от взаимного расположения молекулярной и лабораторной системы координат, описываемых углами поворота θ и φ , резонансное поле также зависит от них.

Так как молекулы в замороженном растворе имеют случайные ориентации относительно внешнего магнитного поля, чтобы получить итоговый спектр необходимо просуммировать вклады от всех возможных ориентаций:

$$F(B_0) = \frac{1}{4\pi} \iint \sin \theta d\theta d\varphi f(B_0 - B(\theta, \varphi)), \quad (9)$$

где функция $f(B)$ определяет форму линий для всех неразрешенных СТВ неспаренного электрона. Спектр ЭПР нитроксильного радикала в иммобилизованном состоянии приведен на Рисунке 8.

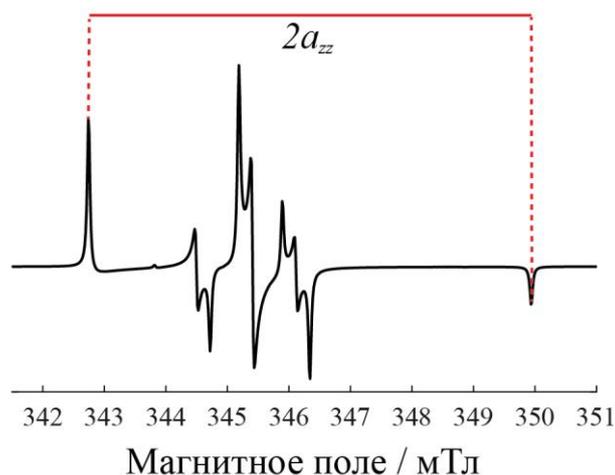


Рисунок 8. - Спектр иммобилизованного нитроксильного радикала.

1.2.3. СТАЦИОНАРНАЯ ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ β -ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Одним из способов исследования микроокружения спинового зонда является анализ констант изотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с атомом азота (A_N). Было обнаружено, что природа растворителя существенно влияет на константу СТВ с атомом азота [175,176]. Более того, было показано, что A_N увеличивается с увеличением нормированной полярности растворителя, которая также известна, как константа полярности по Рейхарду (E_N^T) [177,178]. Также следует отметить, что радикалы, содержащие в β положении атом фосфора, демонстрируют резкое изменение константы СТВ с атомом фосфора (A_P) при изменении константы полярности Рейхарда (ΔA_P составляет примерно 2 мТл при сравнении растворов β -фосфорилированного нитроксильного радикала растворенного в н-гексане и воде) (Рисунок 9) [179].

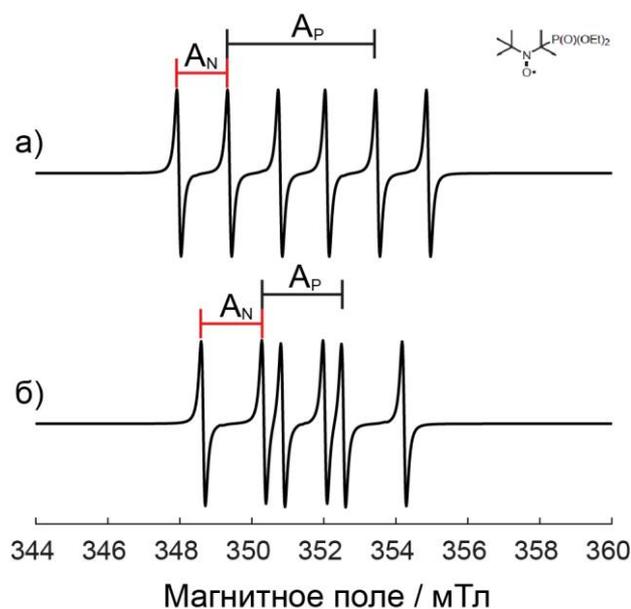


Рисунок 9. – ЭПР спектр для β -фосфорилированного нитроксильного радикала растворенного в н-гексане (а) и воде (б). Нормированная константа полярности по Рейхарду равна 0.009 и 1.000 для н-гексана и воды, соответственно [180].

Основным объяснением наблюдаемого уменьшения A_P при увеличении полярности растворителя является изменение конформации радикала, индуцируемое стабилизирующим электростатическим взаимодействием между атомом фосфора, обладающим частично положительным зарядом, и атомом кислорода нитроксильной группы с частично отрицательным зарядом. Наблюдаемый эффект описывается соотношением Хеллера-МакКоннела, демонстрирующим линейную зависимость A_P от квадрата косинуса двугранного угла θ [181].

$$a_P = B_0 \cdot \rho_N^\pi + B_1 \cdot \rho_N^\pi \cdot \cos^2 \theta \quad (10)$$

где B_0 , B_1 описывает перенос спиновой плотности посредством спиновой поляризации и сверхсопряжения, соответственно; a_P – СТВ с атомом фосфора; ρ_N^π – спиновая плотность на атоме азота, которая пропорциональна СТВ с атомом азота; θ – двугранный угол между $\text{P}=\text{O}$ связью и вектором, который можно провести между атомом азота и однократно занятой молекулярной орбиталью азота (SOMO).

Изменение угла θ , указанного в соотношении Хеллера-МакКоннела, в зависимости от полярности представлено на рисунке 10.

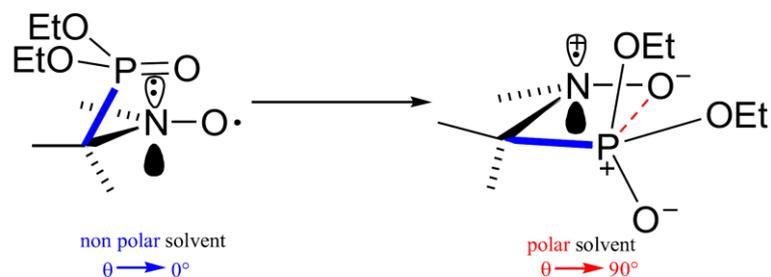


Рисунок 10. – Изменение угла θ в β -фосфорилированном нитроксильном радикале при изменении полярности растворителя (заимствовано из [180]).

1.2.4. ВВЕДЕНИЕ РАДИКАЛОВ В СТРУКТУРУ МОКП

Поскольку большинство МОКП являются диамагнитными, для их исследования необходимо ввести парамагнитный зонд (или центр) в структуру каркаса. В частности, существуют различные способы введения радикалов в каркас. Рассмотрим более подробно различные сайты внедрения радикалов. Первый способ реализуется при присоединении радикала к органической молекуле или металлу, входящему в состав МОКП (Рисунок 11) [182].

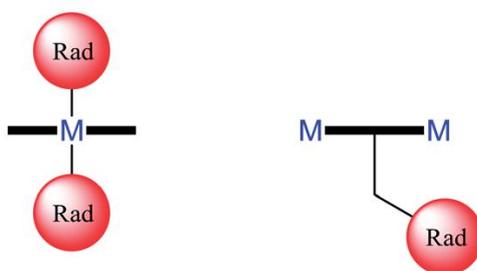


Рисунок 11. – Присоединение спинового зонда к металлу или ковалентная пришивка к линкеру (заимствовано из [182]).

Данный подход, в частности, был продемонстрирован на примере МОКП UiO-66 и UiO-67 [183]. Для этого к линкеру был ковалентно пришит

нитроксильный радикал (ТЕМРО). Полученные модифицированные линкеры далее были использованы в синтезе МОКП UiO-66 и UiO-67. Также было показано, что нитроксильный радикал, встроенный в структуру металл-органического каркаса, сохраняет свою функциональность, а именно - остается парамагнитным, а также проявляет каталитическую активность в качестве катализатора окисления спиртов в альдегиды в мягких условиях [183].

Другим способом введения парамагнитных зондов в структуру каркаса является их использование в качестве линкера. При этом молекула радикала может быть как бидентантным, так и полидентантным линкером (Рисунок 12) [182].

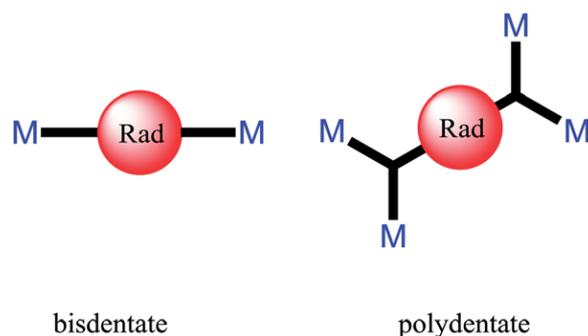


Рисунок 12. – молекула радикала, выступает в качестве линкера (заимствовано из [182]).

Металл-органический каркас, содержащий радикальную молекулу в качестве линкера, был получен с использованием триазинильного радикала [55]. В частности, полученный Блаттеровский радикал был использован для синтеза МОКП, изоструктурного PCN-306. Было обнаружено, что добавление радикального линкера в структуру МОКП приводит к образованию дефектов в структуре каркаса. Для PCN-306, содержащего в узлах каркаса медные димеры, наблюдаются любопытные спиновые эффекты при низких температурах, а именно - температурно-индуцированный захват возбужденного структурного состояния, который происходит в значительно меньшей степени для PCN-306, не содержащем радикальный линкер [55]. Таким образом, можно сделать вывод, что замена части диамагнитных линкеров радикальными приводит к модификации свойств МОКП.

Третий способ основан на введении спинового зонда в пористую систему каркаса. При реализации данного подхода радикал выступает в качестве молекулы “гостя”, а каркас - в качестве “хозяина” (Рисунок 13) [182]. Применение указанного метода позволяет исследовать готовые МОКП с минимальным воздействием на их функциональные свойства [184].

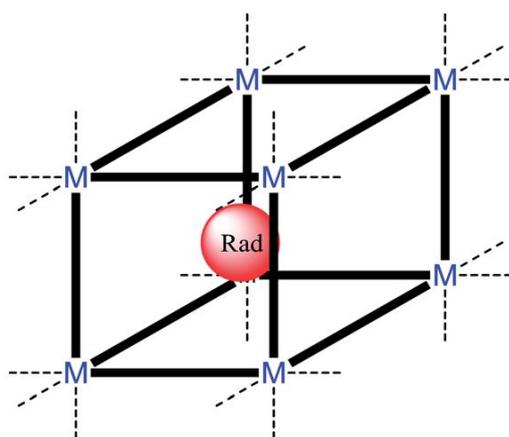


Рисунок 13. – молекула радикала, встроенная в пористую систему каркаса (заимствовано из [182]).

Ранее данный подход был успешно реализован для исследования МОКП MIL-53 [43,184]. В указанных исследованиях была выполнена пост-синтетическая адсорбция нитроксильного радикала из газовой фазы внутрь пористой системы MIL-53. Было показано, что введенный нитроксильный радикал оказывается чувствительным к температурно-индуцируемым структурным перестройкам каркаса, которые были обнаружены ранее методом рассеяния нейтронов [185].

Таким образом, можно подытожить, что существуют различные подходы введения радикалов в структуру МОКП. Некоторые из них позволяют расширить функциональные возможности каркаса, тогда как другие методы позволяют извлечь информацию о структуре и свойствах каркаса, не оказывая влияния даже на самые чувствительные свойства материала, такие как, например, температурно-индуцируемые структурные перестройки.

1.2.5. ИССЛЕДОВАНИЕ МОКП МЕТОДАМИ СТАЦИОНАРНОЙ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса является одним из методов, применение которого в области МОКП активно развивается в последнее десятилетие. Следует отметить, что с помощью ЭПР изучаются как парамагнитные, так и диамагнитные каркасы. Для исследования диамагнитных МОКП используются различные способы введения спинового зонда в каркас [38,43,55,186]. Типичными спиновыми зондами для ЭПР исследований являются парамагнитные газы [38,186] и стабильные органические радикалы [43,55]. Другим распространенным способом модификации диамагнитных МОКП является встраивание в узлы решетки каркаса ионов парамагнитных металлов [29,187,188].

С помощью методов стационарной ЭПР спектроскопии одним из первых был исследован парамагнитный металл-органический каркас (HKUST-1), содержащий в узлах каркаса парамагнитные ионы Cu^{2+} [189]. В частности, было показано, что в данном МОКП присутствуют антиферромагнитно-связанные димеры. Наличие медных димеров согласуется с данными рентгеноструктурного анализа, но методами ЭПР было показано, что димеры участвуют в обменном взаимодействии, что приводит к появлению уширенной линии (Рисунок 14). Однако не менее интересное наблюдение было сделано при исследовании материала при низких температурах, где были обнаружены мономерные медные сайты, которые могут соответствовать дефектным участкам в структуре МОКП [189] (Рисунок 14).

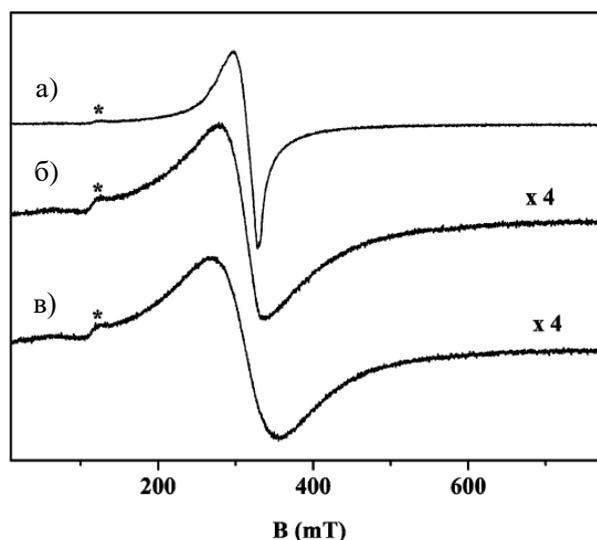


Рисунок 14. – спектры ЭПР для МОКП HKUST-1, измеренные при разных температурах: 7 К (а), 120 К (б), 297 К (в) (заимствовано из [189]).

Следует отметить, что МОКП, содержащие антиферромагнитно-связанные димеры Cu^{2+} , являются подходящими объектами для исследования поведения дефектных мономерных парамагнитных сайтов при низкой температуре (<100 К) [55,190]. Метод стационарного ЭПР оказывается пригодным для исследования химических процессов, протекающих в парамагнитных магнитно-концентрированных МОКП, а именно - влияния сорбции и десорбции молекул гостя на обменные параметры между парамагнитными узлами [191].

Таким образом, метод стационарной ЭПР спектроскопии является информативным подходом для исследования эффектов спинового упорядочивания [189,192], структуры каталитически активных сайтов и парамагнитных дефектов в МОКП [55].

Однако исследование магнитно-концентрированных парамагнитных МОКП методами ЭПР спектроскопии не всегда позволяет извлечь необходимую информацию вследствие большого количества обменных взаимодействий в системе. В связи с этим, достаточно активно ведутся исследования диамагнитных МОКП с введенными парамагнитными сайтами.

Одним из наиболее изученных способов введения парамагнитных сайтов в структуру диамагнитного МОКП является добавление парамагнитных ионов в процессе синтеза исходного каркаса [29]. Допированные МОКП исследуются, как

стационарными [193], так и импульсными методами ЭПР спектроскопии [194–196]. Например, анализируя температурную зависимость стационарных спектров ЭПР для каталитически активного MIL-53(Fe/Al), была определена структура каталитически активных сайтов, содержащих парамагнитные ионы железа. Применение стационарной ЭПР спектроскопии для таких смешано-металлических МОКП позволяет изучить однородность распределения парамагнитных ионов по структуре МОКП [197], а также сделать выводы о процессах сорбции молекул газа в МОКП [42]. Поскольку спектры ЭПР встроенных парамагнитных металлов однозначно характеризуют геометрию координационной сферы иона металла, искажение вследствие каких-либо структурных перестроек каркаса приводит к изменениям стационарного спектра ЭПР [41,187,198,199]. В частности, введение в структуру MIL-53(Al) небольшого количества ионов Cr^{3+} позволяет исследовать данный каркас методами стационарной ЭПР спектроскопии, не оказывая влияния на его способность претерпевать структурные перестройки [41] (Рисунок 15).

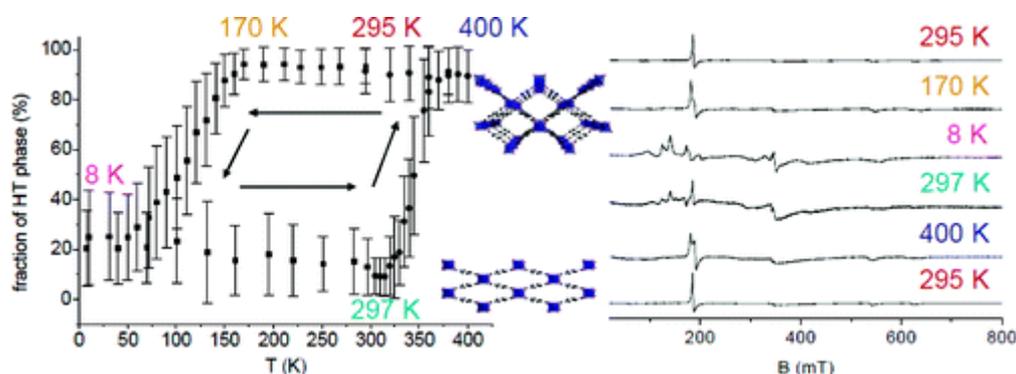


Рисунок 15. – температурно-индуцируемые перестройки МОКП MIL-53(Cr/Al) и спектры хрома для разных точек структурного гистерезиса (заимствовано из [41]).

Также существуют МОКП, в которых парамагнитные сайты, встроенные в диамагнитный МОКП, являются функциональной группой каркаса. Например, PCN-224, содержащий Co^{2+} -порфириновый фрагмент, проявляет активность в хемосорбции кислорода благодаря связыванию кислорода с ионом Co^{2+} , а процесс сорбции в данном случае исследуется методами стационарной ЭПР спектроскопии [200].

Основными недостатками данного подхода являются необходимость оптимизации методики синтеза МОКП для введения парамагнитных ионов в структуру каркаса, а также возникновение дефектов при встраивании парамагнитного иона.

Альтернативным подходом является постсинтетическая сорбция парамагнитных молекул на поверхность или в объем МОКП. В качестве парамагнитных молекул гостя могут быть использованы нитроксильные радикалы [43,44,184,201] или парамагнитные газы, такие как оксид азота(II) и оксид азота(IV) [38,202,203]. Поскольку радикал, помещенный в полость МОКП, является чувствительным к локальному окружению, такой спиновый зонд может использоваться для изучения структурных перестроек в МОКП. В качестве иллюстрации можно привести следующий пример. В диамагнитный МОКП MIL-53(Al) была выполнена сорбция из газовой фазы нитроксильного радикала TEMPO. Для полученного образца с помощью метода стационарной ЭПР спектроскопии была охарактеризована подвижность нитроксильного радикала для различных структурных состояний МОКП [184] (Рисунок 16). Более того, в работе был обнаружен эффект обратимого исчезновения сигнала нитроксильного радикала при структурном переходе MIL-53(Al). Анализируя интенсивность сигнала и форму линии ЭПР спектра TEMPO, был охарактеризован структурный переход в МОКП в зависимости от температуры [184].

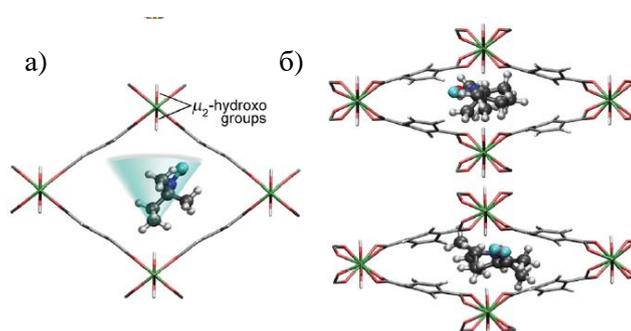


Рисунок 16. – TEMPO в пористой системе MIL-53(Al) в состоянии с большими порами (а) и малыми порами (б). В состоянии с большими порами TEMPO вращается в полости в выделенном направлении. В состоянии с малыми порами нитроксильный радикал является иммобилизованным (заимствовано из [184]).

При сорбции парамагнитных газов внутри МОКП стационарная ЭПР спектроскопия является основным инструментом как для подтверждения факта сорбции, так и для изучения механистических аспектов данного процесса [38,203]. В частности, в МОКП DUT-8(Ni) была выполнена сорбция монооксида азота. Были обнаружены несколько комплексов NO-Ni²⁺ с различными значениями анизотропии g-фактора. Анализ анизотропии позволил предположить возможный путь присоединения оксида азот(II) к узлам, содержащим димеры Ni²⁺.

На основании вышесказанного можно заключить, что метод постсинтетической сорбции является удобным подходом для исследования как структурных перестроек, так и процессов сорбции в МОКП. Основным недостатком данного подхода является проблема экстраполяции данных, полученных с использованием спинового зонда, на пустой каркас или же на ситуации с использованием других диамагнитных молекул гостя.

Следует упомянуть, что некоторые МОКП могут генерировать парамагнитные частицы при облучении [39,204,205]. Зачастую данные материалы находят применения в качестве фотокатализаторов, а стационарная ЭПР спектроскопия выступает в качестве подходящего инструмента для подтверждения процессов переноса заряда в МОКП при облучении [39]. Основным недостатком данного подхода является крайне небольшое количество доступных объектов для исследования.

Таким образом, можно подытожить, что стационарная ЭПР спектроскопия является удобным и информативным подходом для исследования структурных перестроек в МОКП, спинового упорядочения и спиновых эффектов в МОКП, а также фотоиндуцированных процессов и процессов сорбции.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. СПИНОВЫЕ ЗОНДЫ

В данной работе были использованы два спиновых зонда с различной химической структурой (Рисунок 17) и свойствами.

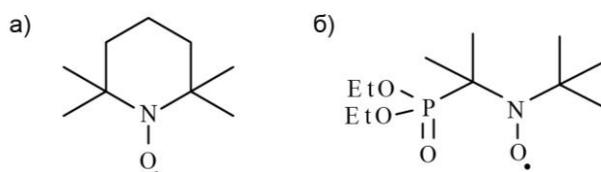


Рисунок 17. - Структуры и обозначения используемых спиновых зондов: TEMPO (а) и S1 (б).

Спиновой зонд 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил (TEMPO) является коммерчески доступным нитроксильным радикалом, активно используемым в качестве катализатора [206,207], а также в различных физико-химических исследованиях [208–210], в том числе для изучения МОКП [43,44,184]. Применение данного спинового зонда в физико-химических исследованиях с помощью стационарной ЭПР спектроскопии основано на его чувствительности к присутствию кислорода (оксиметрия) [211], а также чувствительности данного радикала к микровязкости среды [212] и стерическим затруднениям [43]. Совокупность указанных свойств TEMPO делает его подходящим объектом для исследования процессов диффузии в МОКП ZIF-8, а также процессов разрушения пористой системы МОКП.

В качестве второго спинового зонда использовался β-фосфорилированный нитроксильный радикал (S1), демонстрирующий высокую чувствительность к полярности среды [213], а также к стерическим затруднениям. Данный радикал применяется для исследования полярности растворителей [214], для определения методом ЭПР спектроскопии содержания воды в растворителе [215], а также в качестве нитроксильной компоненты при проведении “живой полимеризации”

[216]. Таким образом, данный радикал является подходящим зондом для исследования полярности и процессов организации растворителя в полостях МОКП ZIF-8.

β -фосфорилированный нитроксильный радикал (S1) был синтезирован профессором С. Марком (S. Marque) и сотрудниками (Институт химии радикалов, университет Экс Марсель (Aix-Marseille Université)).

Радикал TEMPO были приобретен в фирме Sigma-Aldrich.

2.2. МЕТОДИКА СИНТЕЗА TEMPO@ZIF-8 и S1@ZIF-8

Для исследования МОКП ZIF-8 был разработан новый способ введения спинового зонда. В частности, было предложено добавлять нитроксильный радикал к реакционной смеси в процессе самосборки МОКП ZIF-8 (Рисунок 18). Применение данного подхода позволяет получить радикал, инкапсулированный в полость каркаса (нитроксильный радикал@ZIF-8).

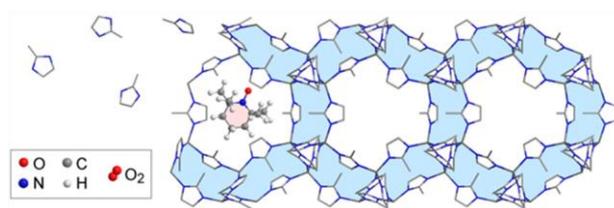


Рисунок 18. – Встраивание нитроксильного радикала TEMPO в полость ZIF-8 в процессе синтеза каркаса.

Для синтеза TEMPO@ZIF-8 использовалась следующая методика:

К раствору 24.600 г (0.3 моль) 2-метилимидазола в 180 мл воды, добавили 0.0020 г (0.000013 моль) TEMPO, раствор приобрел желтоватый оттенок (Раствор №1). 0.6780 г (0.00498 моль) безводного хлорида цинка растворили в 20 мл воды, а затем добавили к Раствору №1. Получившийся раствор помутнел в результате выпадения светло-желтого осадка. Реакционную смесь оставили при интенсивном перемешивании на неделю. Затем, реакционная смесь с добавкой этилового спирта (~30% от суммарного объема жидкости) была отцентрифугирована с последующей декантацией раствора. Полученный осадок был промыт водой с добавкой этилового спирта (~30% от суммарного объема жидкости). Далее осадок был промыт 5 раз этиловым спиртом. Полученный продукт был высушен при комнатной температуре в течение суток. Затем была выполнена процедура активации образца (удаление следов растворителя), для этого полученный порошок нагревали до 60°C при пониженном давлении (~10⁻³ мм.рт.ст.) в течение

12 часов. После активации, полученный продукт был взвешен (0.8532 г), выход продукта составил 86.1%.

Для синтеза S1@ZIF-8 использовалась аналогичная методика. К раствору 24.6000 г (0.3 моль) 2-метилимидазола в 180 мл воды добавили 0.0050 г (0.000019 моль) S1, раствор приобрел желтоватый оттенок (Раствор №1). 0.6900 г (0.00507 моль) безводного хлорида цинка растворили в 20 мл воды, а затем добавили к Раствору №1. Получившийся раствор помутнел в результате выпадения светло-желтого осадка. Реакционную смесь оставили при интенсивном перемешивании на неделю. Затем реакционная смесь с добавкой этилового спирта (~30% от суммарного объема жидкости) была отцентрифугирована с последующей декантацией раствора. Полученный осадок был промыт водой с добавкой этилового спирта (~30% от суммарного объема жидкости). Далее осадок был промыт 5 раз этиловым спиртом. Полученный продукт был высушен при комнатной температуре в течение суток. Затем была выполнена процедура активации образца (удаление следов растворителя), для этого полученный порошок нагревали до 60°C при пониженном давлении ($\sim 10^{-3}$ мм.рт.ст.) в течение 12 часов. После активации, полученный продукт был взвешен (0.9101 г), выход продукта составил 90.2%.

Полученные в результате синтеза образцы хранились при комнатной температуре для дальнейшего использования.

2.3. МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Образцы для исследования диффузии методом стационарной ЭПР спектроскопии приготавливались следующим образом.

Порошок TEMPO@ZIF-8 помещался в кварцевую ЭПР ампулу, затем характеризовался методами ЭПР спектроскопии в присутствии воздуха (образцы на воздухе). Затем в ампулу добавляли 100 мкл соответствующего растворителя и измеряли спектры ЭПР в зависимости от времени с момента добавления

растворителя. Для исследования диффузии молекул гостя в диапазоне температур от 60 до 120°C образцы нагревали на масляной бане, затем образцы переносили в спектрометр и измеряли спектр ЭПР, соответствующий времени нахождения образца в масляной бане. Для количественных измерений, а также для исследования поведения нитроксильного радикала в отсутствие молекул гостя, образцы вакуумировали с использованием турбомолекулярного насоса ($\sim 10^{-3}$ мм.рт.ст.) в течение 1 часа с последующим отпаиванием с помощью водородной горелки (“пустой” TEMPO@ZIF-8).

Образцы для исследования полярности полостей ZIF-8 без растворителя, а также в присутствии растворителя методом стационарной ЭПР спектроскопии были приготовлены с применением следующего подхода.

Порошок S1@ZIF-8 помещался в кварцевую ЭПР ампулу, затем характеризовался методами ЭПР спектроскопии в присутствии воздуха (образцы на воздухе). Затем в ампулу добавляли 100 мкл соответствующего растворителя и измеряли спектры ЭПР. Для исследования поведения нитроксильного радикала в отсутствие молекул гостя образцы вакуумировали с использованием турбомолекулярного насоса ($\sim 10^{-3}$ мм.рт.ст.) в течение 1 часа с последующим отпаиванием с помощью водородной горелки (“пустой” S1@ZIF-8).

Образцы для изучения процессов аморфизации ZIF-8 без растворителя, а также в присутствии растворителя методом стационарной ЭПР спектроскопии были приготовлены с применением следующего подхода.

Порошок TEMPO@ZIF-8 помещался в кварцевую ЭПР ампулу, затем характеризовался методами ЭПР спектроскопии в присутствии воздуха (образцы на воздухе, 0 ГПа). Порошок TEMPO@ZIF-8 подвергали давлению (0.38, 0.76 и 1.15 ГПа) с использованием прессы для изготовления таблеток для ИК-спектрометра (Specac). Полученный образец переносили в ампулу и измеряли спектры ЭПР уже при атмосферном давлении. Для исследования влияния диффундирующих внутрь ZIF-8 растворителей (толуол и изопропанол) на процесс аморфизации ZIF-8 под давлением, к порошку TEMPO@ZIF-8 (~ 200 мг) добавляли 2 мл растворителя, спустя 1 день образцы подвергали воздействию

давления (0.38, 0.76 и 1.15 ГПа). Полученные образцы переносили в ампулу и измеряли спектр ЭПР, а затем вакуумировали ($\sim 10^{-3}$ мм.рт.ст.) с нагревом до 60°C для удаления следов растворителя. Затем полученные образцы открывали на воздух и вновь измеряли спектры ЭПР. Для исследования влияния не диффундирующего внутрь ZIF-8 растворителя (о-ксилол) на процесс аморфизации ZIF-8 под давлением были изготовлены 3 типа образцов:

1. *орто*-ксилол – снаружи. К порошку TEMPO@ZIF-8 (~200 мг) добавляли 2 мл *о*-ксилола при комнатной температуре, спустя 30 минут образцы подвергали воздействию давления (0.38, 0.76 и 1.15 ГПа). Полученные образцы переносили в ампулу и измеряли спектры ЭПР, а затем вакуумировали ($\sim 10^{-3}$ мм.рт.ст.) с нагревом до 60°C для удаления следов растворителя. Наконец, полученные образцы открывали на воздух и измеряли спектры ЭПР.

2. *орто*-ксилол – внутри. К порошку TEMPO@ZIF-8 (~200 мг) добавляли 2 мл *о*-ксилола и выдерживали в масляной бане при 120°C в течение 1 дня. Полученный образец был отфильтрован и вакуумирован ($\sim 10^{-3}$ мм.рт.ст.) в течение 1 дня для удаления следов *о*-ксилола с внешней поверхности ZIF-8. Полученный порошок подвергали воздействию давления (0.38, 0.76 и 1.15 ГПа), затем переносили в ампулу и измеряли спектры ЭПР. После этого образцы были вакуумированы ($\sim 10^{-3}$ мм.рт.ст.) с нагревом до 60°C для удаления следов растворителя. Наконец, полученные образцы открывали на воздух и измеряли спектры ЭПР.

3. *орто*-ксилол – внутри и снаружи. К порошку TEMPO@ZIF-8 (~200 мг) добавляли 2 мл *о*-ксилола и выдерживали в масляной бане при 120°C в течение 1 дня. Полученный образец подвергали воздействию давления (1.15 ГПа), затем переносили в ампулу и измеряли спектры ЭПР. После этого образцы были вакуумированы ($\sim 10^{-3}$ мм.рт.ст.) с нагревом до 60°C для удаления следов растворителя. Затем полученные образцы открывали на воздух и измеряли спектры ЭПР.

2.4. СТАЦИОНАРНАЯ ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ

Стационарные ЭПР эксперименты в X-диапазоне СВЧ (9 ГГц) были проведены на спектрометрах Bruker Elexsys E580 и Bruker EMX, оборудованных системами контроля температуры и криостатами фирмы Oxford Instruments (4 – 300 К).

Для моделирования стационарных ЭПР спектров использовался программный пакет EasySpin для Matlab [217].

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОКОН ПОЛОСТИ МОКП ZIF-8 МЕТОДОМ ИНКАПСУЛИРОВАННОГО СПИНОВОГО ЗОНДА

3.1 ВВЕДЕНИЕ

Как было указано в литературном обзоре, металл-органические каркасы привлекают огромное внимание исследователей [218–220], поскольку структурные и функциональные свойства этих пористых материалов могут быть тонко настроены путем подбора различных сочетаний ионов металлов или кластеров и мостиковых органических линкеров. Поэтому исследователям открываются широкие перспективы для применений данных материалов в таких областях как разделение и хранение газов [221,222], детектирование различных молекул [223], катализ [224,225]. Из всего многообразия МОКП, ZIF-8 является одним из наиболее стабильных и широко изученных каркасов. Он имеет структуру типа содалита с довольно большими полостями ($\sim 11.6 \text{ \AA}$), разделенными небольшими окнами (размер формальной апертуры $\sim 3.6 \text{ \AA}$) [226]. В соответствии с литературным обзором можно отметить, что процессы сорбция различных гостевых молекул в ZIF-8 активно изучаются, что позволило разработать уникальные способы применения данного материала для разделения смесей [87]. Безусловно, гибкость окон полости МОКП ZIF-8 сыграла решающую роль в применении данного материала как селективного сорбента [87]. Однако, как упоминалось в литературном обзоре, вопрос о реальном размере окон полости остается открытым, что подчеркивается высокой неоднородностью выводов о проницаемости окон полости ZIF-8 [86,227] и значительно осложняет дальнейший прогресс в применении данного материала для эффективного разделения многокомпонентных смесей.

Таким образом, данная глава посвящена разработке нового экспериментального подхода для исследования эффективной апертуры окон

полости МОКП ZIF-8, а также применению полученных знаний для решения задачи по эффективному разделению смеси изомеров ксилола.

3.2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из лучших подходов для изучения проникновения молекул гостя в пористый материал является применение зондов, расположенных внутри поры [183]. Для применения данного подхода к исследованию ZIF-8 был разработан способ синтеза ZIF-8 со встроенными стабильными нитроксильными радикалами. Стабильные нитроксильные радикалы являются информативными зондами для спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и могут быть применены в достаточно низких концентрациях, порядка 1 спинового зонда на 1000 или более полостей МОКП. В соответствии с процедурой синтеза, описанной в экспериментальной части, стабильный нитроксильный радикал TEMPO (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил) добавляли к раствору 2-метилимидазола во время синтеза ZIF-8 в воде. Поскольку и полость образующегося ZIF-8, и TEMPO являются гидрофобными, молекулы TEMPO имеют тенденцию адсорбироваться в собирающиеся полости ZIF-8 во время образования каркаса в воде (Рисунок 16). Применение данного метода позволяет получать микрокристаллы ZIF-8, соответствие которых данному МОКП было подтверждено методом рентгенофазового анализа (дифрактограммы измерены д.ф.-м.н. С.А. Громиловым, Лаборатория кристаллохимии ИХ СО РАН, Рисунок 19). Содержание TEMPO в порах МОКП составило ~1 молекулу нитроксильного радикала на 400 полостей МОКП (далее такой материал обозначен как TEMPO@ZIF-8).

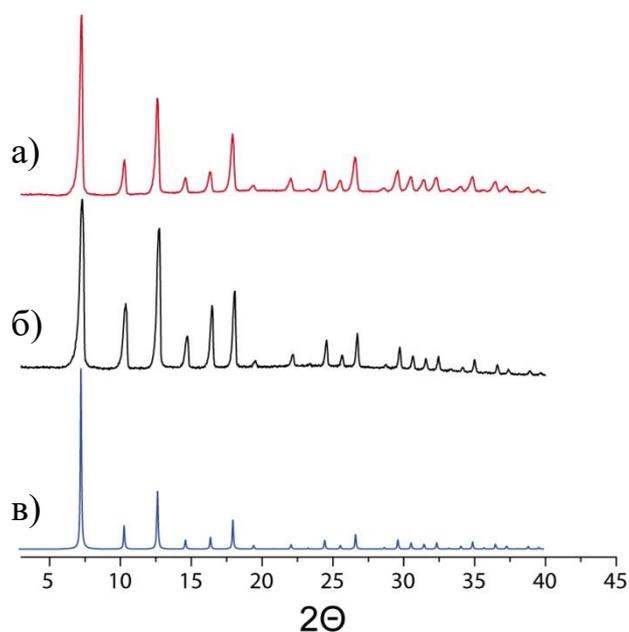


Рисунок 19. – Дифрактограммы: (а) TEMPO@ZIF-8; (б) ZIF-8; (в) ZIF-8, моделирование в программе Mercury 3.3.

Позиции пиков, наблюдаемых в дифрактограмме для TEMPO@ZIF-8, совпадают для моделированной и экспериментально полученной дифрактограмм ZIF-8. Следовательно, можно сделать вывод, что добавление нитроксильного радикала в реакционную смесь не влияет на процесс сборки МОКП.

Для подтверждения внутрислоистой локализации TEMPO в каркасе ZIF-8 был проведен анализ литературных данных и серия экспериментов с использованием метода стационарной ЭПР спектроскопии. В частности, выполненные ранее теоретические исследования (методами молекулярной динамики) мобильности TEMPO в ZIF-8 показали, что вращение радикала в полости должно происходить со временем корреляции в пикосекундном диапазоне [44]. Экспериментальные данные той же работы показывают, что радикал, адсорбированный из газовой фазы, имеет гораздо большее время корреляции вращения, составляющее несколько наносекунд. Для синтезированных в настоящей работе образцов TEMPO@ZIF-8 можно наблюдать три узкие линии в спектре ЭПР (Рисунок 20, Таблица 1), что соответствует изотропному вращению радикала со временем корреляции в пикосекундном диапазоне ($\tau_c < 20$ пс) и согласуется с данными, полученными ранее методами

молекулярной динамики. Также были выполнены измерения в диапазоне температур 298 – 50 К для вакуумированного TEMPO@ZIF-8 (Рисунок 20), что позволило определить параметры ЭПР инкапсулированного радикала (Таблица 1).

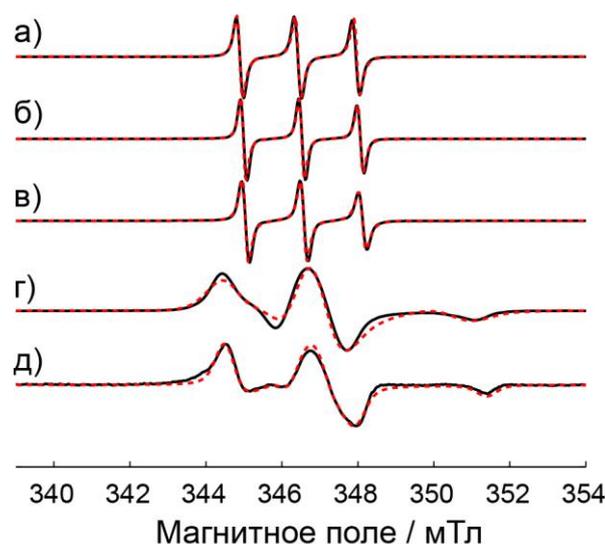


Рисунок 20. – Стационарные спектры ЭПР вакуумированного TEMPO@ZIF-8 в широком диапазоне температур: (а) 298 К; (б) 200 К; (в) 150 К; (г) 80 К; (д) 50 К. Все спектры отнормированы, результаты моделирования показаны красным. Параметры моделирования приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры расчета стационарных спектров ЭПР TEMPO@ZIF-8, показанных на рисунке 18.

Температура / К	$[g_{xx} \ g_{yy} \ g_{zz}]$	$[A_{xx} \ A_{yy} \ A_{zz}] / \text{мТл}$	$\tau_c / \text{нс}$
50	[2.0115 2.0086 2.0035]	[0.53 0.43 3.43]	-
80	[2.0115 2.0086 2.0035]	[0.52 0.52 3.60]	10
150	[2.0115 2.0086 2.0035]	[0.52 0.52 3.60]	0.13
200	[2.0115 2.0086 2.0035]	[0.52 0.52 3.60]	0.05
298	[2.0115 2.0086 2.0035]	[0.52 0.52 3.60]	0.02

Интересно, что TEMPO, инкапсулированный в ZIF-8, имеет чрезвычайно низкую температуру иммобилизации (около 50 К) в сравнении с температурой иммобилизации для TEMPO, адсорбированного в поры каркаса MIL-53(Al) (около 100 К [43]), а также для TEMPO в пористых фторакрилатных полимерах (около 150 К [228]). Данное наблюдение еще раз указывает на то, что полость, в которой

локализован радикал, довольно велика, и подвижность радикала практически не ограничивается из-за взаимодействия с окружением.

Поскольку размер молекулы ТЕМРО близок к 8 Å, тогда как апертура окон полости ZIF-8, согласно литературным источникам, находится в диапазоне от 3.4 до 6 Å [229], можно предположить, что ТЕМРО, инкапсулированный в полость ZIF-8, не способен покинуть полость при промывке растворителем или вакуумировании образца. Для подтверждения данной гипотезы ТЕМРО@ZIF-8 был промыт этанолом пять раз, а затем вакуумирован. При этом не наблюдалось значительного изменения концентрации радикала в образце (Рисунок 21). В противоположность этому, для образца ZIF-8 с ТЕМРО, адсорбированным на поверхность МОКП из газовой фазы, было обнаружено, что аналогичное промывание этанолом приводило к практически полной потере сигнала нитроксильного радикала (Рисунок 21). Таким образом, полученные результаты однозначно подтверждают инкапсулирование нитроксильного радикала в полости ZIF-8, а также невозможность его проникновения внутрь ZIF-8 при сорбции из газовой фазы.

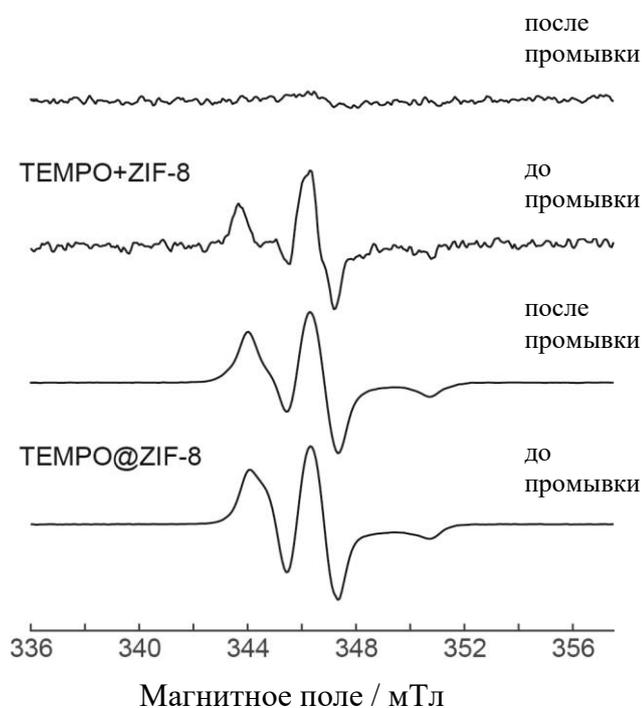


Рисунок 21. – Стационарные спектры ЭПР ТЕМРО@ZIF-8 и ZIF-8 с ТЕМРО, адсорбированным из газовой фазы, до и после промывки этанолом. Все спектры измерены при 80 К, попарно отнормированы на массу образца и сигнал сравнения.

Было обнаружено, что TEMPO@ZIF-8 является подходящим объектом для изучения процессов проникновения молекул гостя внутрь полостей ZIF-8 с помощью методом стационарной ЭПР спектроскопии. В основе данного подхода лежит высокая чувствительность нитроксильного радикала в полости МОКП к присутствию/отсутствию атмосферного воздуха. На рисунке 22 приведены спектры TEMPO@ZIF-8, вакуумированные ($-O_2$) и открытые на воздух ($+O_2$). Можно заметить, что они резко отличаются, поскольку парамагнитный триплетный кислород из воздуха приводит к сильному уширению линий ЭПР. Уширение происходит вследствие диполь-дипольных взаимодействий, модулированных молекулярной подвижностью кислорода. Следует обратить внимание, что столь высокая чувствительность TEMPO к кислороду не характерна для растворов нитроксильного радикала, поскольку в жидкостях локальные концентрации растворенного кислорода значительно ниже. Более того, этот простой эффект имеет большое значение для исследования процессов диффузии внутрь МОКП, поскольку диамагнитные гостевые молекулы при сорбции в каркас способны замещать и удалять кислород из пор ZIF-8, а, следовательно, приводить к значительному изменению формы линии ЭПР спектра (Рисунок 22). В качестве иллюстрации данного эффекта на рисунке 22 показан спектр TEMPO@ZIF-8, пропитанного бензолом ($+C_6H_6$). Как можно заметить, заполнение полостей бензолом приводит к значительному сужению линий ЭПР спектра. При этом форма линий спектра, полученного в результате пропитки образца бензолом, отличается от таковой для вакуумированного образца и соответствует медленному вращению радикала в полости, затрудненному окружающими молекулами бензола (время корреляции вращения составляет $\tau_c \sim 0.25$ нс, тогда как для вакуумированного образца $\tau_c < 0.02$ нс).

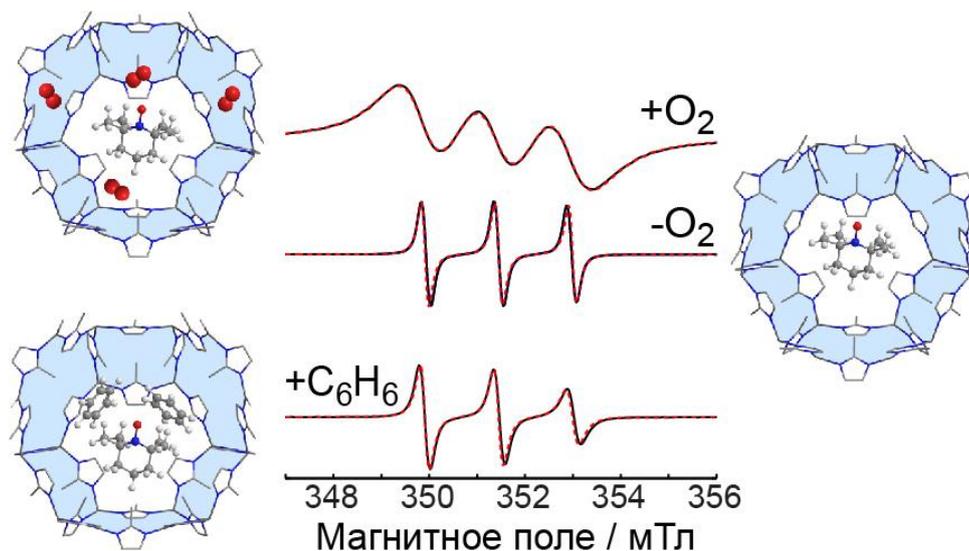


Рисунок 22. – Стационарные спектры ЭПР, измеренные при комнатной температуре для образца TEMPO@ZIF-8: открытого на воздух (+O₂), вакуумированного (-O₂), пропитанного бензолом в присутствии воздуха (+C₆H₆). Результат моделирования показан красной пунктирной линией. Параметры моделирования приведены в таблице 2.

Затем была проведена серия ЭПР измерений для образцов TEMPO@ZIF-8, пропитанных различными органическими растворителями, такими как метанол, этанол, изопропанол, бензол, толуол, 2,6-лутидин, п-ксилол, п-метилстирол и перфторбензол (Рисунок 23). Многие из этих растворителей проникают в полости ZIF-8 и вытесняют кислород, также как это происходит в случае бензола. Однако, начиная с некоторого порога, проникновение немного более крупных молекул и вытеснение кислорода из полостей МОКП не происходит (или происходит частично в течение нескольких дней). Например, 2,6-лутидин (критический диаметр молекулы 6.96 Å [230]) заполняет полости TEMPO@ZIF-8 в течение нескольких часов (Рисунок 23), тогда как для м-ксилола (7.26 Å [230]) этот процесс может занимать несколько дней, а в случае перфторбензола спектр ЭПР остается неизменным и соответствует таковому на воздухе даже при хранении TEMPO@ZIF-8 в растворителе в течение длительного времени. Таким образом, основываясь на значениях критического диаметра молекулы, можно определить эффективную апертуру окон полости ZIF-8 с точностью, равной точности определения кинетического диаметра молекул гостя. Исходя из полученных данных, эффективная апертура окон полостей ZIF-8 при комнатной температуре

(d_{298K}) может быть оценена как $6.96 \text{ \AA} < d_{298K} \leq 7.26 \text{ \AA}$. Поскольку м-ксилол очень медленно диффундирует внутрь ZIF-8, то d_{298K} должна быть очень близкой к его критическому диаметру, равному 7.26 \AA . Как упоминалось выше, знание эффективного размера окон полостей ZIF-8 является критически важным для применения МОКП ZIF-8 в процессах разделения смесей [19].

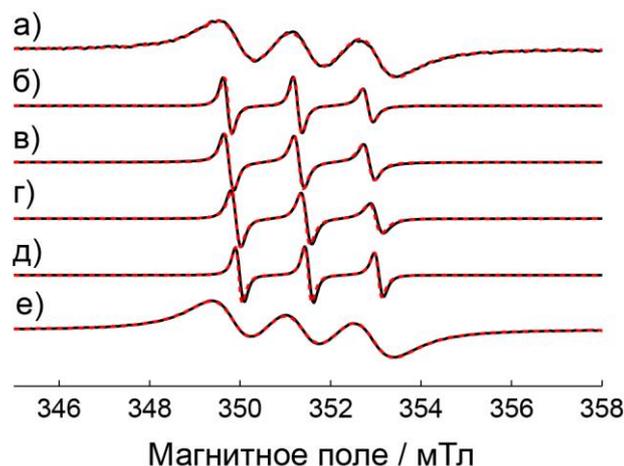


Рисунок 23. – Стационарные спектры ЭПР TEMPO@ZIF-8 на воздухе (е) и после пропитки различными растворителями: перфторбензол (а), 2,6-лутидин (б), п-ксилол (в), бензол (г) и пентан (д). Спектры измерялись при 298 К. Время пропитки составляло 2-3 часа для (б) и (д) и 120-150 часов для (в) и (г). Результаты моделирования показаны пунктирной красной линией. Параметры моделирования приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры расчета стационарных спектров ЭПР TEMPO@ZIF-8 с различными молекулами гостя.

Температура / К	$[g_{xx} \ g_{yy} \ g_{zz}]$	$[A_{xx} \ A_{yy} \ A_{zz}] /$ мТл	$\tau_c /$ нс	Ширина линии / мТл
вакуумированный	[2.0115, 2.0086, 2.0035]	[0.52, 0.52, 3.60]	0.02	0.25
на воздухе	[2.0115, 2.0086, 2.0035]	[0.52, 0.52, 3.60]	0.02	1.80
метанол	[2.0115, 2.0086, 2.0035]	[0.52, 0.52, 3.85]	0.07	0.21
этанол	[2.0115, 2.0086, 2.0035]	[0.52, 0.52, 3.85]	0.11	0.23
изопропанол	[2.0115, 2.0086, 2.0035]	[0.52, 0.52, 3.80]	0.14	0.20
бензол	[2.0115, 2.0086, 2.0035]	[0.52, 0.52, 3.60]	0.25	0.25
толуол	[2.0115, 2.0086, 2.0035]	[0.52, 0.52, 3.60]	0.20	0.25

пентан	[2.0115, 2.0086, 2.0035]	[0.52, 0.52, 3.60]	0.07	0.23
<i>n</i> -кислол	[2.0115, 2.0086, 2.0035]	[0.52, 0.52, 3.64]	0.20	0.30
<i>n</i> -метилстирол	[2.0115, 2.0086, 2.0035]	[0.52, 0.52, 3.60]	0.25	0.21
2,6-лутидин	[2.0115, 2.0086, 2.0035]	[0.52, 0.52, 3.60]	0.18	0.23
перфторбензол (= TEMPO@ZIF-8 на воздухе)	[2.0115, 2.0086, 2.0035]	[0.52, 0.52, 3.60]	0.02	1.60

Более того, информация, получаемая с помощью стационарной ЭПР спектроскопии для образца TEMPO@ZIF-8, не ограничивается только выводами о проницаемости окон полости ZIF-8. Разрабатываемый метод инкапсулированного спинового зонда можно применить для исследования кинетических закономерностей проникновения молекул гостя внутрь частиц МОКП ZIF-8. Можно выделить спектры ЭПР, соответствующие начальному и конечному состоянию, а именно “сухому” образцу (в полостях присутствует только воздух, обозначен ранее как “+O₂”) и “пропитанному” образцу (в полостях присутствуют только молекулы растворителя, например, для бензола такой спектры был обозначен как “+C₆H₆”). Примеры спектров “сухого” и “пропитанного” TEMPO@ZIF-8 показаны на рисунке 22. Однако временная эволюция спектра ЭПР после добавления растворителя к «сухому» TEMPO@ZIF-8 может занимать достаточно продолжительное время, а, следовательно, может быть легко отслежена с временным разрешением в несколько минут методами стационарной ЭПР спектроскопии. Применение данного подхода для *n*-ксилола продемонстрировано на рисунке 24(а). Можно показать, что все спектры ЭПР, полученные в промежуточных ситуациях $I(t)$, могут быть описаны как линейная комбинация двух предельных случаев (“сухой” при времени диффузии $t = 0$ и “пропитанный” при $t = \infty$). Таким образом, $I(t) = (1-\alpha) \cdot I(t=0) + \alpha \cdot I(t=\infty)$, где α - степень перехода «сухого» в «пропитанное» растворителем состояние, а функция $I(t)$ характеризует кинетику проникновения растворителя внутрь МОКП. Следует

отметить, что параметр α учитывает интегральные интенсивности (а не максимумы) спектров, которые являются пропорциональными количеству радикалов, находящихся в соответствующем состоянии. Возможность описать все полученные спектры ЭПР как суперпозицию двух крайних спектров (“сухого” и “пропитанного” образца) означает, что заполнение полостей каркаса *n*-ксилолом происходит не однородно, а путем распространения фронта проникновения растворителя внутрь частицы. Используя данный подход, могут быть построены сравнительные профили проникновения различных молекул внутрь МОКП. Например, по данным стационарной ЭПР спектроскопии было обнаружено, что небольшие молекулы, такие как метанол, этанол, изопропанол, пентан, довольно быстро заполняют все полости каркаса, тогда как для более крупных молекул, таких как бензол, *n*-метилстирол, *n*-ксилол, процесс заполнения полостей происходит существенно медленнее (Рисунок 24(б)).

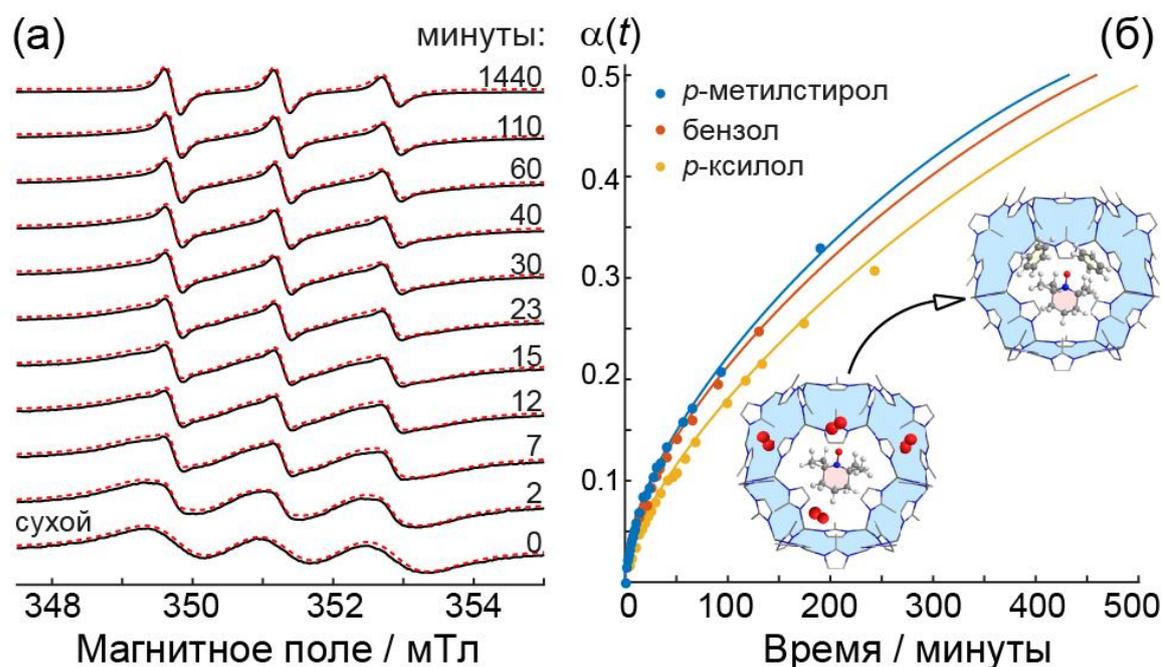


Рисунок 24. – (а) Стационарные спектры ЭПР, измеренные при комнатной температуре в зависимости от времени после добавления *n*-ксилола к “сухому” TEMPO@ZIF-8. Пунктирные красные линии показывают результат моделирования (параметры ЭПР взяты из таблицы 2, а значение $\alpha(t)$ в соответствии с рисунком 24(б) для *n*-ксилола). (б) Кинетические кривые $\alpha(t)$ заполнения полостей ZIF-8 различными растворителями (указаны на рисунке) при комнатной температуре. Цветные линии приведены для

удобства восприятия.

Разработанный подход к исследованию диффузии внутрь МОКП был применен для решения важной прикладной задачи по разделению изомерных ксилолов. На рисунке 25(а) показаны спектры ЭПР, измеренные при комнатной температуре для образцов TEMPO@ZIF-8 после длительной пропитки (от 1 до 4 дней) каждым из трех изомеров ксилола.

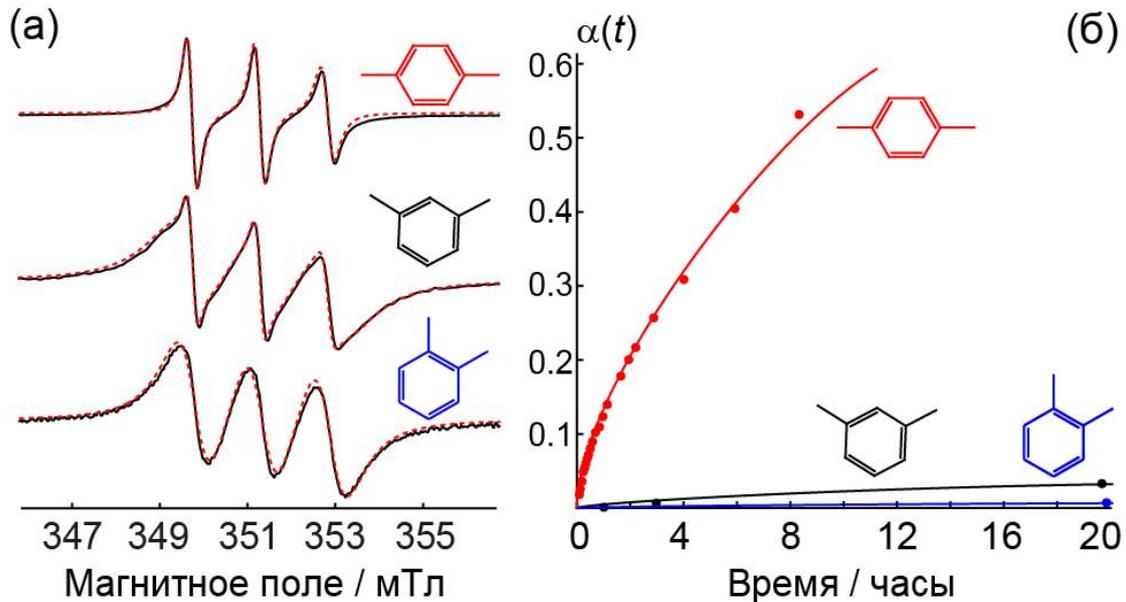


Рисунок 25. – (а) Стационарные спектры ЭПР образца TEMPO@ZIF-8 после пропитки при комнатной температуре *n*-ксилолом (1 день), *m*-ксилолом и *o*-ксилолом (4 дня). Пунктирные красные линии показывают результат моделирования (Таблица 3). (б) Кинетические кривые заполнения полостей $\alpha(t)$ для МОКП ZIF-8 различными ксилолами при комнатной температуре. Цветные линии приведены для удобства восприятия.

Таблица 3 – Параметры расчета стационарных спектров ЭПР TEMPO@ZIF-8, показанных на рисунке 23.

Растворитель	$[g_{xx} \ g_{yy} \ g_{zz}]$	$[A_{xx} \ A_{yy} \ A_{zz}] / \text{мТл}$	Время корреляции $\tau_c / \text{нс}$	Ширина линии / мТ
<i>n</i> -ксилол	[2.0115, 2.0086, 2.0035]	[0.52 0.52 3.64]	0.20	0.30
<i>m</i> -ксилол (суперпозиция двух фракций: полости с воздухом и полости с <i>m</i> -ксилолом)	[2.0115 2.0086 2.0035]	[0.52 0.52 3.60]	0.21	0.34
	[2.0115 2.0086 2.0035]	[0.52 0.52 3.60]	0.02	2.00
<i>o</i> -ксилол (=TEMPO@ZIF-8 – полости с воздухом)	[2.0115 2.0086 2.0035]	[0.52 0.52 3.60]	0.02	1.40

На основании полученных спектров ЭПР можно сделать вывод, что *m*- и *n*-ксилол проникают через окна в полости ZIF-8, тогда как в случае *o*-ксилола спектр ЭПР остается идентичен спектру ЭПР для “сухого” образца (Рисунок 22 и 25). При этом проникновение *n*-ксилола в ZIF-8 происходит в значительной степени быстрее, чем *m*-ксилола (Рисунок 25). Следовательно, можно сделать вывод, что *n*-ксилол может быть легко отделен от двух других изомеров при пропитке ZIF-8 их смесью в течение нескольких часов. Исследование состава растворителей в полостях ZIF-8 методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) (подробное описание метода приведено далее) подтверждает, что эффективность разделения достигает 93-95% (Рисунок 27, Таблица 4). Примечательно, что эти значения хорошо согласуются с кинетикой, полученной методами стационарной ЭПР спектроскопии (Рисунок 25). Например, отношение скоростей диффузии *n*-/*m*-ксилолов (определяемое как отношение касательных в

линейной области вблизи $t = 0$) составляет $\sim 18/1$, что соответствует $\sim 94\%$ ожидаемой эффективности разделения смеси.

Процесс диффузии *m*-ксилола внутрь МОКП при комнатной температуре протекает в течение длительного периода, что не позволяет выполнять разделение *m*- и *o*-ксилолов с помощью МОКП ZIF-8 при комнатной температуре со скоростями, пригодными для практического применения. Однако повышение температуры с 25°C (комнатная температура) до $60\text{--}120^\circ\text{C}$ оказывает существенное влияние на скорость проникновения как *m*-, так и *o*-ксилола. Например, при пропитке *m*-ксилола при 60°C происходит полное заполнение полостей ZIF-8 менее, чем за 1 день (Рисунок 26), тогда как *o*-ксилол не заполняет полости МОКП. Таким образом, пропитка ZIF-8 смесью *m*- и *o*-ксилола позволяет достичь эффективного разделения смеси ($\sim 92\%$) при 60°C (Таблица 4). Также следует обратить внимание, что при температуре выше 90°C наблюдается проникновение молекул *o*-ксилола внутрь полостей ZIF-8, что приводит к полному заполнению полостей каркаса молекулами *o*-ксилола (Рисунок 26).

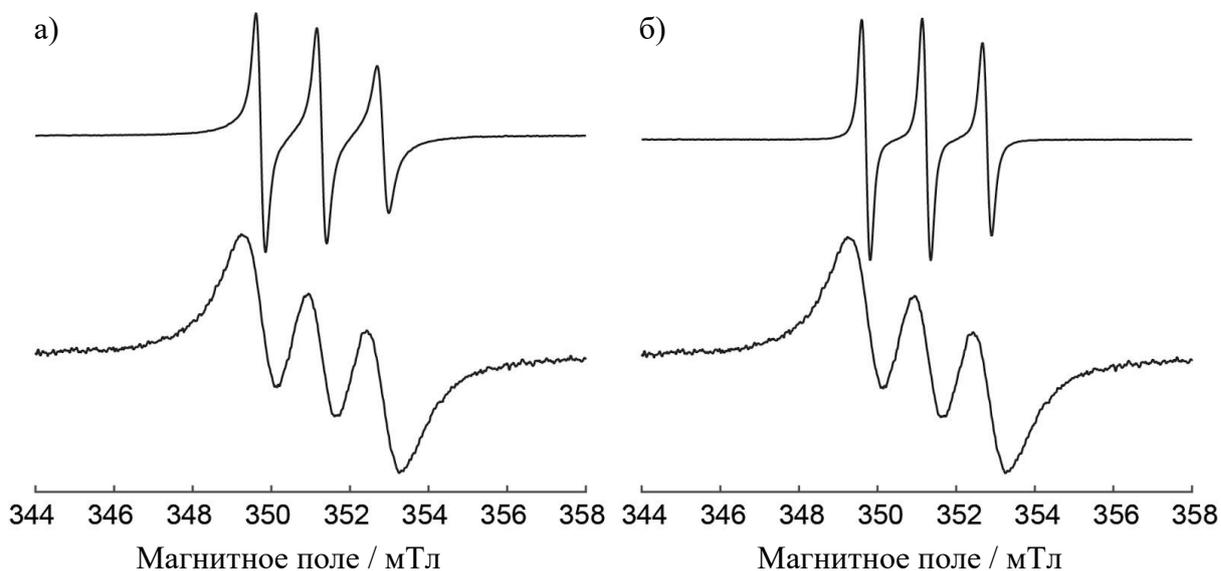


Рисунок 26. – Спектры стационарного ЭПР для образцов TEMPO@ZIF-8: “сухой” (внизу) и “пропитанный” (вверху), измеренные после одного дня пропитки: (а) *m*-ксилолом при 60°C ; (б) *o*-ксилолом при 120°C .

Как было показано выше, эффективность разделения различных смесей ксилолов с помощью ZIF-8 была определена посредством исследования состава смеси внутри полости МОКП методом ЯМР-спектроскопии. Для этого ZIF-8 был

пропитан различными бинарными смесями ксилолов, содержащими равный объем каждого из компонентов. Сначала были исследованы бинарные смеси до обработки их ZIF-8 (Рисунок 27, слева). Затем охарактеризованные методом ЯМР смеси ксилолов использовали для пропитки порошка ZIF-8. После пропитки в течение одного дня при комнатной температуре (или при 60°C в случае смеси *o*-/*m*-ксилолов) образцы центрифугировали и трижды промывали CDCl_3 для удаления молекул, адсорбированных на поверхность МОКП. Затем каждый образец выдерживали в течение 1 дня в CDCl_3 при комнатной температуре, чтобы обеспечить удаление ксилолов из полостей ZIF-8 (в случае смеси *o*-/*m*-ксилолов, при 60°C). Далее анализировали жидкую фракцию (раствор ксилолов в CDCl_3) для каждого образца методом протонного ЯМР (Рисунок 27, справа). Чтобы получить соотношения ксилолов в полученных спектрах была определена площадь под характерными пиками сигналов от атомов водорода, присоединенных непосредственно к бензольному кольцу, а затем сравнивали с аналогичными значениями для исходных смесей. Полученные данные по эффективности разделения приведены в таблице 4.

Таким образом, все три изомера ксилола могут быть эффективно разделены с использованием ZIF-8 путем варьирования температуры от 25 до 60°C. Используя данный протокол, сначала отделяют *n*-ксилол от двух других изомеров при 25°C, а затем разделяют бинарную смесь *m*- и *o*-ксилолов при 60°C.

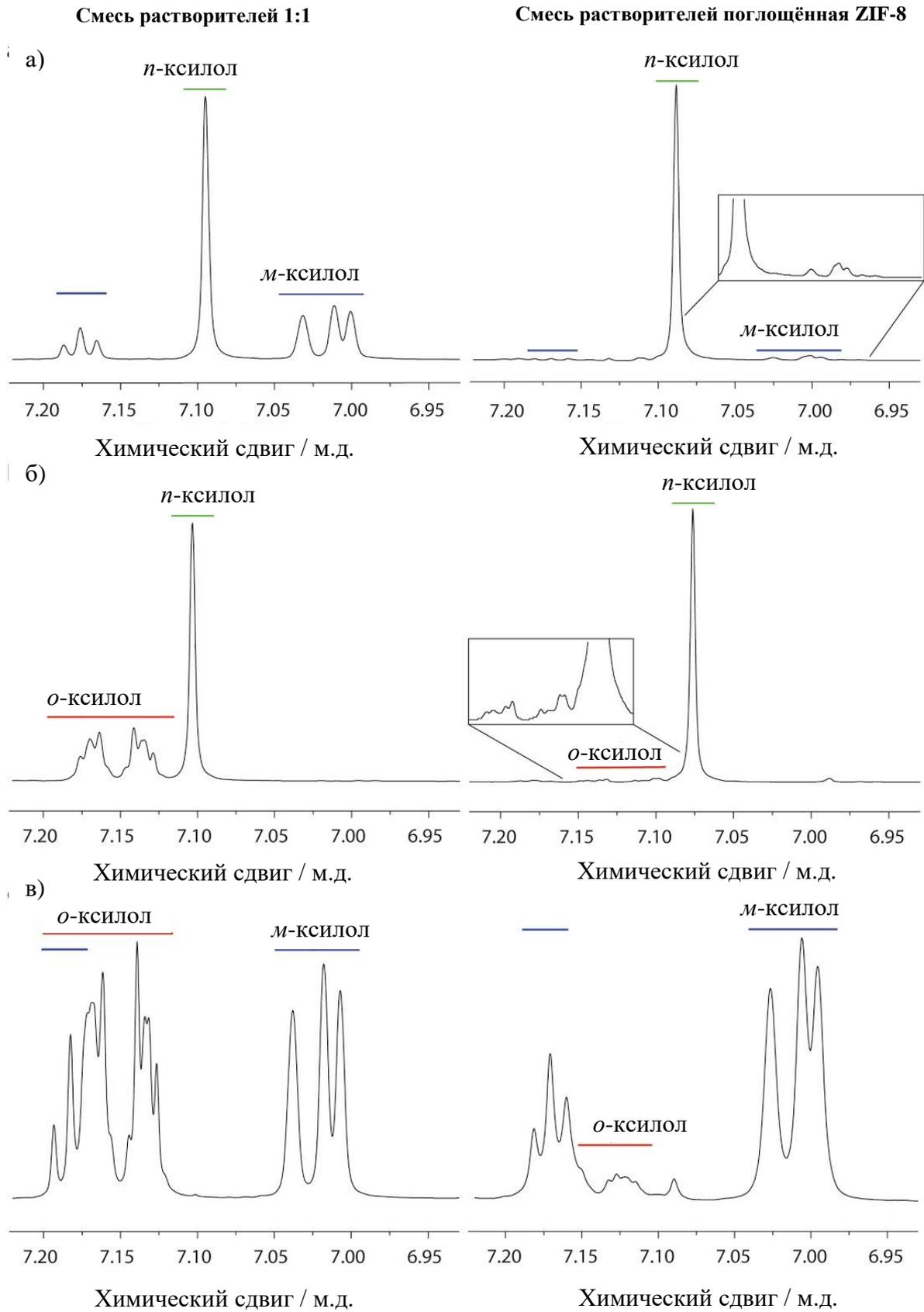


Рисунок 27. –спектры ЯМР для смеси ксилолов, растворенных в CDCl_3 . Левый столбец: исходные смеси, содержащие равные объемы соответствующих ксилолов. Правая колонка: смеси ксилолов, полученные после промывания CDCl_3 ZIF-8, пропитанного смесью

ксилолов. Сверху вниз: разные пары ксилолов: (а) *n*-ксилол и *m*-ксилол; (б) *n*-ксилол и *o*-ксилол; (в) *m*-ксилол и *o*-ксилол.

Таблица 4 – Эффективность разделения ксилолов с помощью МОКП ZIF-8, определенная методом ЯМР спектроскопии.

Смесь	Температура / °С	Эффективность разделения
<i>n</i> -ксилол : <i>m</i> - ксилол	25	93%
<i>n</i> - ксилол : <i>o</i> - ксилол	25	95%
<i>m</i> - ксилол : <i>o</i> - ксилол	60	92%

Приведенные выше эксперименты ясно показывают значительное влияние температуры на процесс проникновения внутрь МОКП молекул, размеры которых близки к эффективному размеру окон полости ZIF-8. Можно сделать вывод, что эффективная апертура окон полости МОКП увеличивается с ростом температуры, что особенно ярко выражено для *o*-ксилола. Для этого изомера обнаружено, что он не может проходить через окна полости как при 25°C, так и при 60°C, но превосходно диффундирует внутрь ZIF-8 при температурах выше 90°C. Любопытно, что скорости проникновения *n*- и *m*-ксилола в полости ZIF-8 монотонно возрастают в диапазоне температур 25-90°C, тогда как в случае *o*-ксилола мы наблюдаем скачкообразное увеличение скорости диффузии при увеличении температуры от 80 до 90°C (Рисунок 28). Таким образом, в диапазоне температур от 80 до 90°C эффективная апертура окон полости ZIF-8 становится больше, чем критический диаметр молекулы *o*-ксилола.

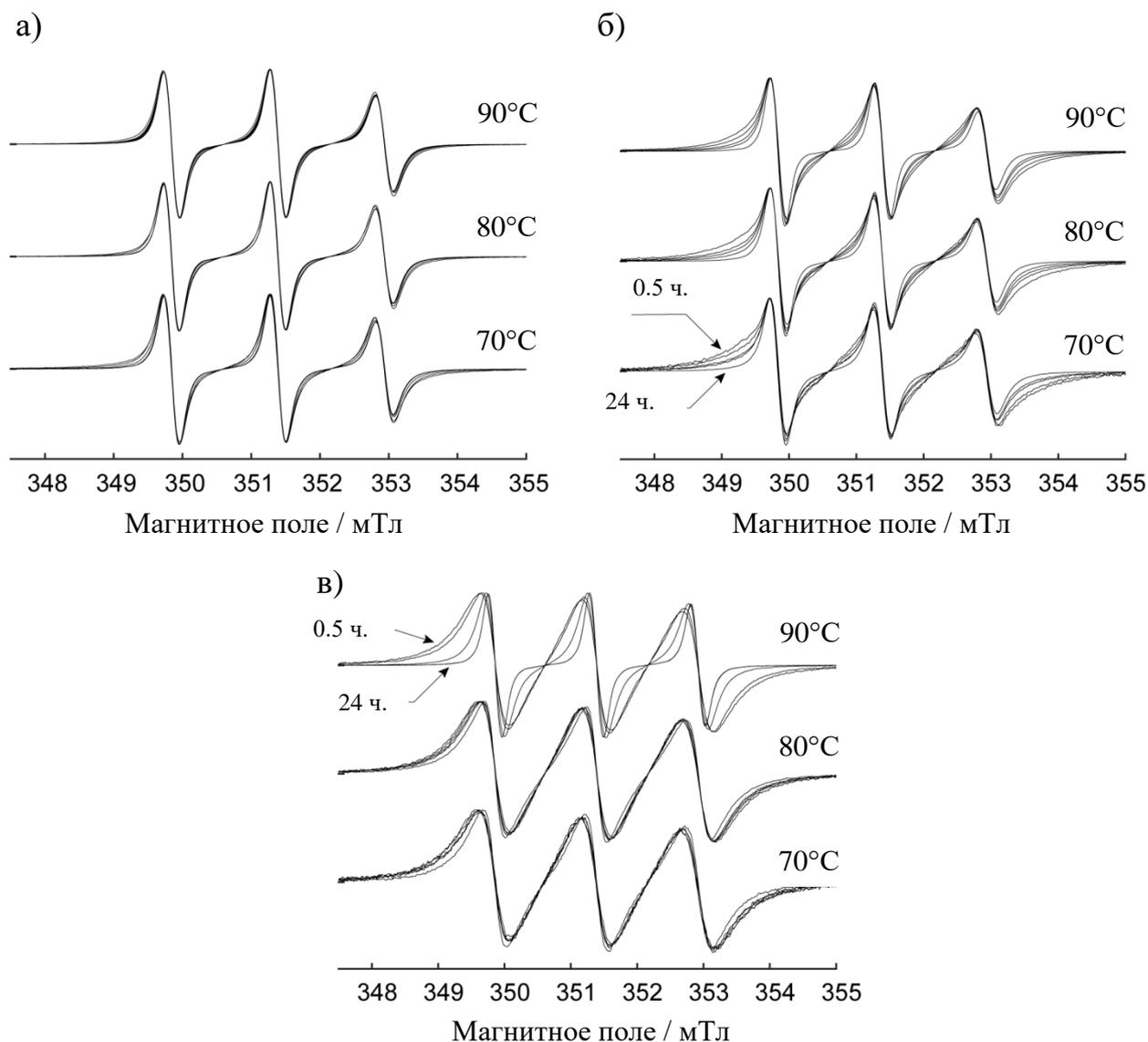


Рисунок 28. – Стационарные спектры ЭПР TEMPO@ZIF-8 в зависимости от времени пропитки *p*-ксилолом (а), *m*-ксилолом (б) и *o*-ксилолом (в) при разных температурах (указано на рисунке).

Поскольку апертура окон полости ZIF-8 демонстрирует явную зависимость от температуры, на рисунке 29 просуммированы данные об апертуре в зависимости от температуры, полученные с использованием как различных ксилолов, так и других молекул гостя. Так, 2,6-лутидин является самой большой молекулой (Таблица 5), которая проходит через окна внутрь полостей МОКП ZIF-8 при 25°C, а перфторбензол является самой маленькой из молекул, которые не проходят в полости ZIF-8 даже при температурах выше 90°C.

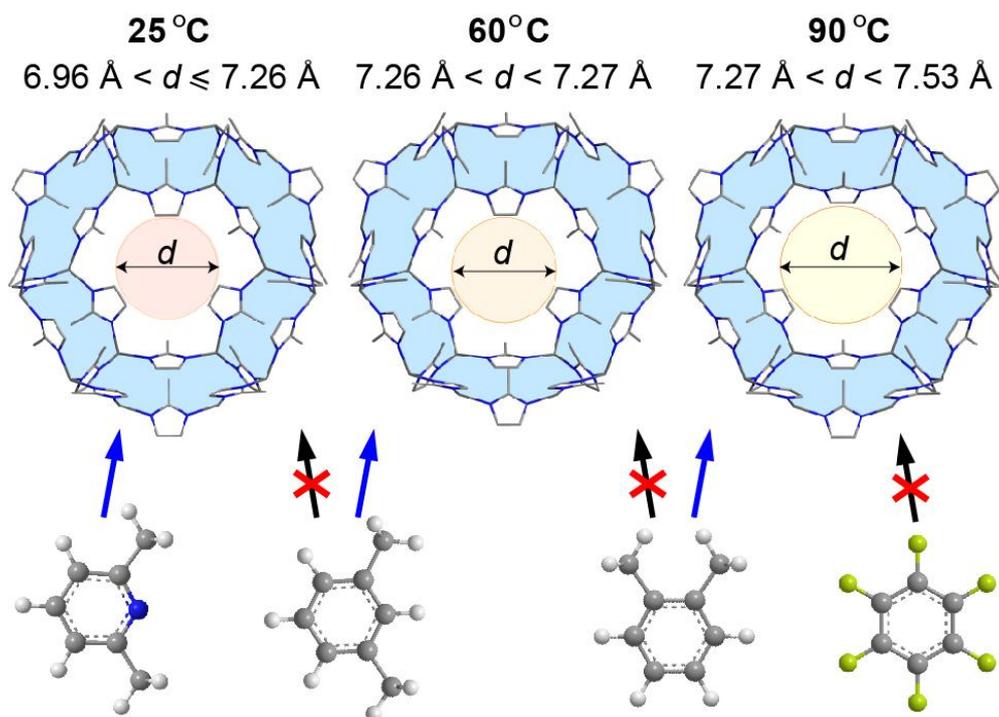


Рисунок 29. – Эффективная апертура окон полости ZIF-8 (d) в зависимости от температуры при 25-90°C. Молекулы зонда (слева направо: 2,6-лутидин, *m*-, *o*-ксилолы, перфторбензол), критические диаметры которых приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Критический диаметр различных гостевых молекул, в т.ч. показанных на рисунке 29 [230,231].

Вещество	Критический диаметр / Å
пентан	4.52
бензол	6.63
<i>n</i> -ксилол	6.62
2,6-лутидин	6.96
<i>m</i> -ксилол	7.26
<i>o</i> -ксилол	7.27
перфторбензол	7.53

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными. В частности, ранее было показано, что гексан и бензол адсорбируются в ZIF-8, а мезитилен – нет, что совпадает с полученными данными о размерах апертуры

окон полости ZIF-8 [148]. Также было обнаружено, что эффективность разделения *n*- и *o*-ксилолов выше при 70°C, чем при 125°C [232]. Последнее наблюдение может быть объяснено температурными особенностями поведения апертуры окон полостей ZIF-8, описанными в данной главе.

3.3 ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 3

В данном разделе был разработан новый способ введения спинового зонда в структуру МОКП ZIF-8. Данный результат был достигнут благодаря тому, что молекулы нитроксильного радикала захватываются полостями МОКП в процессе самосборки ZIF-8. Было обнаружено, что инкапсулированные внутрь МОКП молекулы спинового зонда обладают значительной чувствительностью к кислороду, что легко детектируется методами стационарной ЭПР спектроскопии. Было показано, что сорбция гостевых молекул в полости МОКП приводит к вытеснению воздуха из полостей каркаса, и, следовательно, к значительному сужению линий в стационарных спектрах ЭПР. Таким образом, сочетание использования инкапсулированного спинового зонда и стационарной ЭПР спектроскопии позволило изучить диффузию различных молекул непосредственно внутрь полостей каркаса. Применение разработанного подхода позволило не только ответить на вопрос, могут ли те или иные молекулы проникать в полость каркаса, но также определить относительную скорость диффузии молекул гостя в полости ZIF-8. Используя ZIF-8 с инкапсулированным спиновым зондом, а также большую серию органических растворителей, были впервые определены эффективные апертуры окон полости МОКП ZIF-8 в зависимости от температуры. Примечательно, что варьирование температуры в довольно узком диапазоне 25-90°C позволяет осуществить тонкую подстройку эффективной апертуры окон полости ZIF-8 для решения конкретных прикладных задач, посвященных разделению смесей. Особую практическую ценность представляет разработанный подход для жидкофазного разделения *n*-, *m*- и *o*-ксилолов с высокой эффективностью (92-95%) в диапазоне температур 25-60°C.

Таким образом, был разработан новый метод введения спинового зонда в структуру МОКП, что позволило определить значение эффективной апертуры окон полости структурно-гибкого МОКП ZIF-8 при разных температурах, а также применить полученную информацию для решения промышленно-значимой задачи жидкофазного разделения изомеров ксилола.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯРНОСТИ ПОЛОСТЕЙ МОКП ZIF-8 МЕТОДОМ ИНКАПСУЛИРОВАННОГО СПИНОВОГО ЗОНДА

4.1 ВВЕДЕНИЕ

ZIF-8 является наиболее изученным представителем МОКП семейства ZIF, поскольку сочетает в себе высокую термическую и сольвотермическую стабильность [81], структурную подвижность [145] и превосходные сорбционные свойства [233]. Комбинация больших полостей ($\sim 11 \text{ \AA}$), соединенных гибкими окнами (эффективный диаметр $3.4\text{--}7.5 \text{ \AA}$ [19]), и гидрофобной внутренней поверхностью делает ZIF-8 материалом, пригодным для различных сорбционных приложений. Таким образом, гидрофобная природа внутренней поверхности ZIF-8 является одним из ключевых свойств для сорбции газов, нефтепродуктов и выделения спиртов из водных растворов [234–236]. Несмотря на прикладную значимость, литературные данные о свойствах внутренней поверхности ZIF-8 доступны в очень ограниченном объеме, представляя собой, в основном, только теоретические предположения и выводы, сделанные на основе сорбционных экспериментов [235,237].

В серии работ, посвященной β -фосфорилированным нитроксильным радикалам, было успешно продемонстрировано, что данные спиновые зонды позволяют исследовать локальную полярность, а также состав различных растворов [213,238]. Было установлено, что константы сверхтонкого взаимодействия на ядрах азота и фосфора чрезвычайно чувствительны к локальной полярности и могут быть легко определены с помощью методов стационарной ЭПР спектроскопии.

В связи с этим, в данной главе мы применили β -фосфорилированные нитроксильные радикалы для исследования полостей ZIF-8. Применение

стационарной ЭПР спектроскопии к этой системе позволило как непосредственно оценить полярность внутренней поверхности ZIF-8, так и зарегистрировать изменения полярности, вызываемые адсорбцией молекул гостя. Более того, для ZIF-8, пропитанного спиртами, полярность, обнаруженная спиновым зондом, существенно отличается от полярности, наблюдаемой при помещении зонда непосредственно в тот же растворитель (т.е., вне МОКП), что может свидетельствовать о специфической организации молекул растворителя в полости каркаса.

4.2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В первую очередь полученные образцы S1@ZIF-8 были исследованы методами стационарной ЭПР спектроскопии, чтобы подтвердить, что нитроксильный радикал действительно инкапсулирован в полость ZIF-8. Обнаружено, что радикал S1 внутри ZIF-8 демонстрирует спектры ЭПР, соответствующие быстрому вращению зонда, что указывает на беспрепятственное вращение радикала S1 в полости МОКП (Рисунок 30). Более того, спектры ЭПР данного образца остаются неизменными при вакуумировании с нагревом, а также при пятикратной промывке этанолом. Следовательно, после того, как S1 встроился в полость МОКП во время синтеза, он не способен её покинуть.

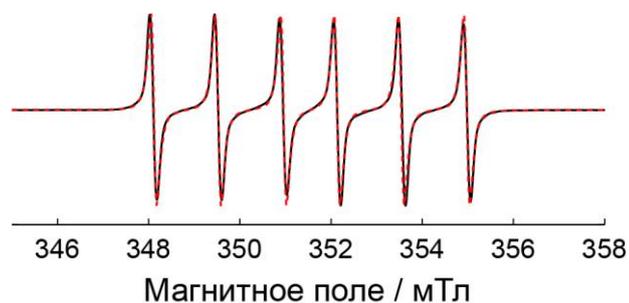


Рисунок 30. – Спектры стационарного ЭПР при комнатной температуре: S1@ZIF-8. Образцы были вакуумированы и отпаяны. Экспериментальные спектры показаны черным, результат моделирования – красной пунктирной линией.

Рисунок 31 демонстрирует стационарные спектры ЭПР S1, растворенного в воде, а также спектры образца с инкапсулированным нитроксильным радикалом S1@ZIF-8. Моделирование полученных экспериментальных данных, представленных на рисунке 31, позволило получить следующий набор изотропных констант сверхтонкого взаимодействия на ядрах азота (A_N) и β -атомах фосфора (A_P) (Таблица 6). Параметры изотропного СТВ S1 были получены ранее в различных растворителях [215]. Поэтому можно сделать вывод о воспроизводимости результатов в воде на основании полученных нами экспериментально данных для S1 ($A_N = 1.612$ мТл, $A_P = 2.231$ мТл), которые хорошо согласуются с предыдущими данными с точностью ± 0.04 и 0.05 мТл для A_N и A_P , соответственно. Очевидно, спектры ЭПР S1 в воде и в МОКП (S1@ZIF-8) сильно различаются вследствие абсолютно разных значений A_N и A_P . Поскольку оба значения СТВ для данного радикала являются чувствительными к полярности среды [213,215], существенные различия между водой и внутренней поверхностью МОКП ZIF-8 указывают на значительную гидрофобность полостей ZIF-8. Выполненные ранее исследования для данного класса спиновых зондов показали, что A_N и A_P демонстрируют противоположные тенденции по сравнению с нормированными константами полярности по Рейхарду (E_N^T), а именно: A_N равномерно растет с ростом E_N^T , тогда как A_P резко уменьшается с увеличением полярности растворителя. Полученные значения СТВ для S1@ZIF-8 ($A_N = 1.420$ мТл, $A_P = 4.033$ мТл) являются очень близкими к значениям, полученным ранее для раствора S1 в н-пентане ($A_N = 1.480$ мТл, $A_P = 4.080$ мТл), следовательно полярность, наблюдаемая зондом, помещенным в полость ZIF-8, очень близка к полярности н-пентана. Однако следует отметить, что значения A_N и A_P немного ниже в ZIF-8, чем в н-пентане, хотя следовало бы ожидать, что значения A_N и A_P должны отклоняться в разную сторону от значений, полученных для н-пентана. Наблюдаемый эффект можно рассматривать как влияние жесткой клетки МОКП на конформацию радикала, что в итоге влияет на наблюдаемые константы изотропного СТВ. Тем не менее, величина этого влияния сравнима с точностью

совпадения литературных данных и экспериментальных данных для S1 в воде. Таким образом, были впервые получены экспериментальные доказательства того, что внутренняя поверхность ZIF-8 является в значительной степени гидрофобной, что полностью соответствует теоретическим ожиданиям для данного МОКП.

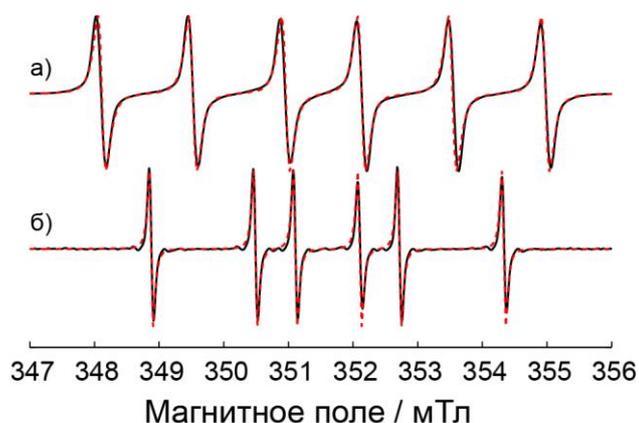


Рисунок 31. – Спектры стационарного ЭПР при комнатной температуре для S1@ZIF-8 (а) и S1, растворенного в воде (б). Экспериментальные спектры показаны черным, результат моделирования – красной пунктирной линией.

Таблица 6 – Изотропные константы СТВ для S1 в разных средах. Погрешности измерений A_N и A_P были установлены путем сравнения СТВ для водных растворов, полученных по результатам настоящей работы, с данными, представленными в литературе [213].

Среда	A_N / мТл ± 0.040 мТл	A_P / мТл ± 0.050 мТл	Источник данных
S1 в воде	1.612	2.231	данная работа
	1.650	2.280	[213]
S1@ZIF-8	1.420	4.033	данная работа
S1 в н-пентане	1.480	4.080	[213]

Также была изучена полярность внутренней поверхности ZIF-8 при введении молекул гостя. Поскольку значительное количество исследований ZIF-8 имеет прямое отношение к протеканию химических/каталитических реакций на внутренней поверхности МОКП [239–241], информация о наблюдаемой полярности при введении различных молекул гостя является важной для понимания механизмов протекания каталитических процессов внутри МОКП.

S1@ZIF-8, пропитанный различными спиртами, был исследован методом стационарной ЭПР спектроскопии (Рисунок 32, Таблица 7).

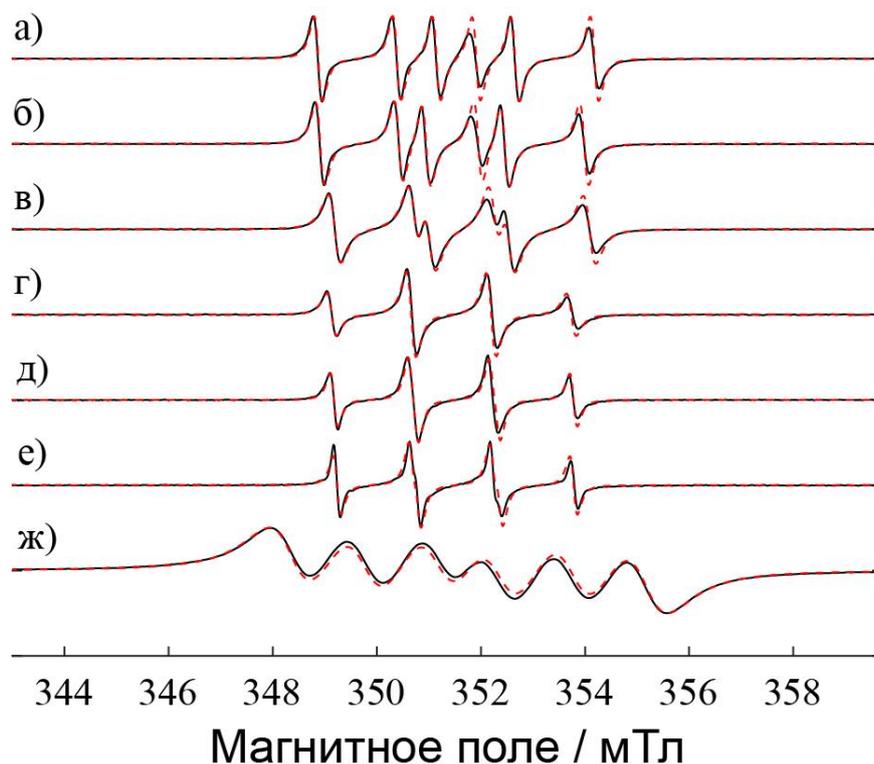


Рисунок 32. – Спектры стационарного ЭПР при комнатной температуре для S1@ZIF-8, пропитанного: изопропанолом (а), пропанолом-1 (б), этанолом (в), метанолом (г), этиленгликолем (д), 2,2,2-трифторэтанолом (е). S1@ZIF-8 на воздухе, до пропитки растворителем (ж). Экспериментальные спектры показаны черным, результат моделирования – красной пунктирной линией.

Таблица 7 – Изотропные константы СТВ для S1@ZIF-8 в разных средах. Для моделирования использовался анизотропный g-фактор [g_{xx} g_{yy} g_{zz}] = [2.0118 2.0058 2.0021], а также время корреляции <0.01 нс.

Молекула гостя	A_N / мТл	A_P / мТл	E_N^T
воздух	1.420	4.033	-
изопропанол	1.514	2.271	0.55
пропанол-1	1.520	2.038	0.61
этанол	1.535	1.840	0.65
метанол	1.543	1.543	0.76

этиленгликоль	1.565	1.470	0.79
2,2,2-трифторэтанол	1.560	1.430	0.89

Однако следует отметить, что полярность, наблюдаемая методом стационарной ЭПР спектроскопии внутри ZIF-8, пропитанного спиртами, заметно отличается от данных, измеренных при растворении спинового зонда в объеме тех же растворителей [213]. Например, для S1@ZIF-8, пропитанного метанолом, мы наблюдаем $A_N = A_P = 1.553$ мТл, тогда как для S1, просто растворенного в метаноле, измерены другие значения СТВ $[A_N A_P] = [1.570 2.190]$ мТл. Поскольку A_P уменьшается при увеличении полярности по Рейхарду, а A_N увеличивается, отношение A_N/A_P хорошо описывает взаимосвязь обоих параметров с наблюдаемой полярностью (Рисунок 33). Отметим, что корреляция между данным соотношением и полярностью по Рейхарду для радикала S1 в различных растворителях была ранее показана в литературе.

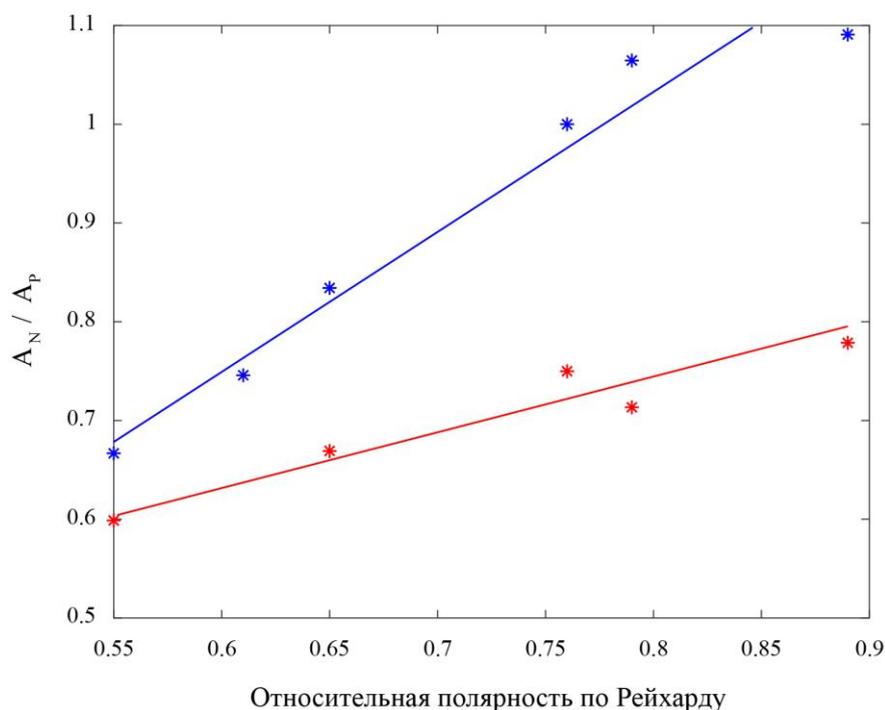


Рисунок 33. – Линейная корреляция между A_N/A_P и относительной полярностью по Рейхарду (E_N^T). Экспериментальные данные для S1@ZIF-8, пропитанного различными

спиртами, показаны черным, линейный коэффициент корреляции Пирсона для выборки равен 0.97. Литературные данные для S1 в различных растворителях показаны красным, линейный коэффициент корреляции Пирсона для выборки равен 0.96.

В обоих случаях мы наблюдаем линейную зависимость соотношения A_N/A_P от относительной полярности по Рейхарду для соответствующих спиртов. Следовательно, зонд сохраняет чувствительность к полярности даже после инкапсулирования его в полости МОКП. Поскольку наблюдаемая полярность в случае растворителя в полостях ZIF-8 имеет более резкую зависимость от полярности спиртов, можно предположить, что происходит локальное упорядочение молекул спиртов внутри полости ZIF-8. Наиболее вероятно, что гидрофобные алкильные цепи ориентируются к стенкам полости МОКП, а полярные гидроксильные группы, наоборот, направлены к центру полости (Рисунок 34). В этом случае эффективная полярность, воспринимаемая молекулами, адсорбированными на внутреннюю поверхность МОКП, должна быть действительно выше и иметь более резкую зависимость от структуры молекул, чем в растворителе, где все молекулы статистически разупорядочены. Таким образом, незначительное увеличение полярности, наблюдаемое в растворе, приводит к более резкому увеличению полярности, создаваемой теми же молекулами при помещении их в гидрофобную полость МОКП. Такое упорядочение растворителя может оказывать существенное влияние на проведение реакций в полости ZIF-8, поскольку структура и свойства (такие как полярность) среды активного центра могут быть решающими для активации / подавления определенных путей реакции, что наблюдается, например, для ферментативных реакций и некоторых катализаторов [242,243].

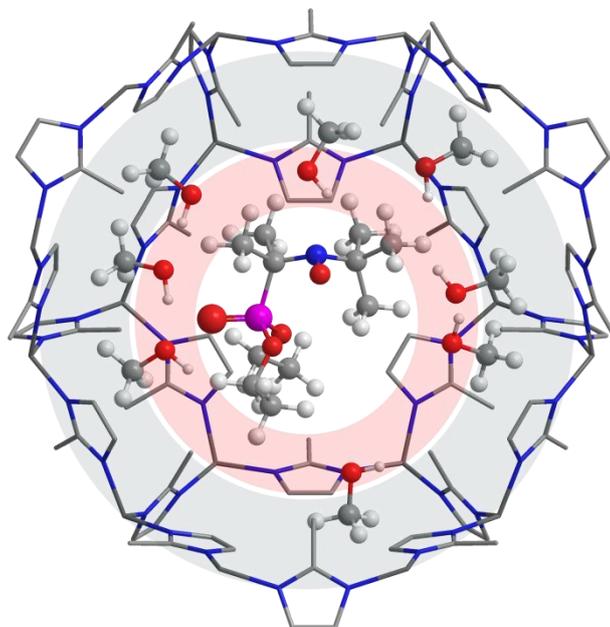


Рисунок 34. – Предполагаемая ориентация молекул метанола в полости S1@ZIF-8. Гидрофильная зона вокруг спинового зонда отмечена красным, а гидрофобная область вблизи стенок МОКП - серым.

Поскольку полость ZIF-8 имеет относительно небольшой размер ($\sim 11 \text{ \AA}$), возникает вопрос о влиянии размеров молекулы растворителя на наблюдаемую полярность. В первую очередь следует отметить, что наблюдаемая полярность не имеет линейной зависимости от размера молекул. Например, молекула изопропанола больше молекулы метанола, но при этом наблюдаемая полярность для метанола выше. В то же время, молекула 2,2,2 – трифторэтанола больше молекулы метанола, но наблюдаемая полярность для метанола ниже. Для определения максимально допустимого размера молекул гостя для исследования полярности была выполнена пропитка S1@ZIF-8 спиртами, молекулы которых имеют больший размер, такими как бутанол-1 и пентанол-1. Введение данных молекул в полости ZIF-8, содержащие нитроксильный радикал, приводит к уширению спектра ЭПР, а также к возникновению неоднородностей с точки зрения ориентации и конформации молекул спинового зонда (Рисунок 35).

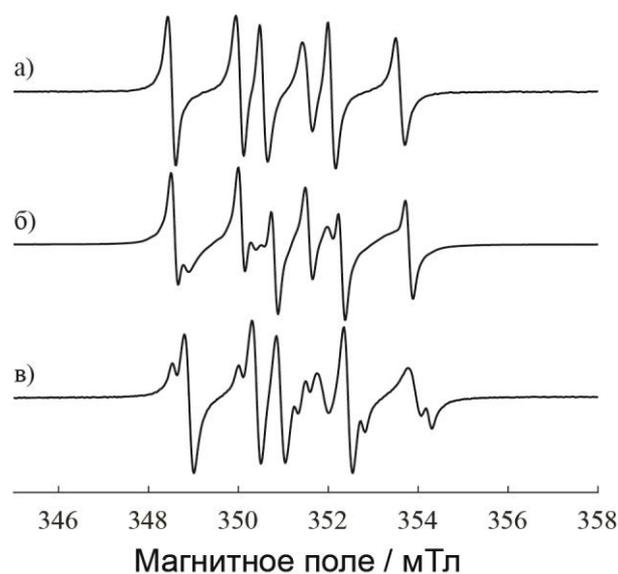


Рисунок 35. – Спектры стационарного ЭПР при комнатной температуре для S1@ZIF-8, пропитанного: пропанолом-1 (а), бутанолом-1 (б) и пентанолом-1 (в).

Таким образом, спиновый зонд S1 подходит для исследования полярности полостей ZIF-8 как без молекул гостя, так и в присутствии молекул гостя небольшого размера (< бутанола-1).

4.3 ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4

В данной главе был предложен и апробирован новый подход к исследованию свойств внутренней поверхности МОКП ZIF-8 с использованием β -фосфорилированных нитроксильных радикалов и метода стационарной ЭПР спектроскопии. β -фосфорилированные нитроксильные радикалы позволяют извлечь информацию о наблюдаемой полярности как пустых полостей ZIF-8, так и полостей с адсорбированными молекулами гостя, благодаря чувствительности к окружению констант сверхтонкого взаимодействия на ядрах радикала ^{14}N и ^{31}P . Используя данный тип нитроксильных радикалов, было определено, что полости ZIF-8 являются неполярными. Более того, было показано, что пропитка ZIF-8 различными спиртами приводит к резкому изменению наблюдаемой полярности МОКП с неполярного состояния к высоко полярному. Примечательно, что незначительное увеличение полярности в объемном растворителе приводит к существенному увеличению наблюдаемой полярности в полостях ZIF-8. Данный

эффект может быть обоснован наноупорядочением молекул спирта внутри полости ZIF-8 вследствие гидрофобных взаимодействий между алкильными хвостами молекул спирта и внутренней поверхностью МОКП.

Многие приложения МОКП требуют их пропитки раствором реагентов, что особенно актуально для гетерогенного катализа с использованием МОКП [244]. Более того, для моделирования химических процессов, протекающих в полостях МОКП, необходимо понимание локальных свойств, в частности, полярности внутренней поверхности МОКП, а также её изменения при введении молекул растворителя. Как было показано в данной главе, значения наблюдаемой полярности внутри МОКП могут существенно отличаться от предположений, основанных на поведении тех же молекул в растворе, что необходимо учитывать при дальнейших разработках с использованием МОКП и других пористых материалов.

Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АМОРФИЗАЦИИ МОКП ZIF-8 ПОД ДАВЛЕНИЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ИНКАПСУЛИРОВАННОГО СПИНОВОГО ЗОНДА

5.1. ВВЕДЕНИЕ

В большинстве случаев МОКП синтезируются в виде мелкодисперсных поликристаллических порошков, состоящих из кристаллов микрометрового масштаба. Однако такие порошки, как правило, не подходят для промышленного применения, где требуется разделение продуктов реакции и порошкообразного МОКП [245,246]. В связи с этим, крайне актуальна разработка подходов, которые позволяют формировать порошок в частицы миллиметрового размера [246,247]. В то же время, многие применения традиционного подхода формирования под давлением приводят к повреждению структуры большинства известных МОКП [248]. Помимо процессов формирования, МОКП могут испытывать значительные механические нагрузки и во время их эксплуатации [249]. В обоих случаях низкая механическая стабильность МОКП приводит к их быстрой аморфизации, и, как следствие, сокращению функциональности и срока их эксплуатации в промышленных условиях. Следовательно, важной задачей является стабилизация структуры МОКП при воздействии внешнего механического давления [250].

Изучение процессов аморфизации в пористых/нанопористых материалах является довольно сложной задачей [251]. Однако в последние годы появился ряд публикаций, посвященных изучению влияния высокого механического давления на свойства и структуру МОКП [252,253]. В настоящий момент основными подходами для исследования функциональности и кристалличности МОКП являются такие методы, как рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, термогравиметрический анализ, динамическая сканирующая калориметрия и

сорбционный анализ [254–256]. При этом среди них только некоторые методы могут быть использованы для изучения процессов аморфизации, вызванной механическим давлением [254–257]. В частности, до настоящего времени влияние давления на МОКП ZIF-8, в основном, изучалось с помощью методов компьютерного моделирования, а также сорбционного и рентгенофазового анализа [254,258,259]. Тем не менее, количественная оценка степени аморфизации, как в ZIF-8, так и в других МОКП, до сих пор остается востребованной и сложной задачей [77].

Другой важной задачей является поиск подходов для стабилизации структуры МОКП при воздействии внешнего механического давления. В дополнение к фундаментальной важности, изучение процессов стабилизации является ключевым для промышленного применения МОКП. Так, одним из эффективных способов стабилизации каркаса при воздействии внешнего механического давления является встраивание молекул гостя в пористую систему материала [259].

Данная глава посвящена разработке нового подхода на основе метода инкапсулированного спинового зонда для количественно исследования аморфизации МОКП ZIF-8 при воздействии механического давления. Используя данный подход, были разработаны оптимальные условия для стабилизации ZIF-8 при воздействии внешнего давления путем введения подходящих молекул растворителя в полости МОКП. На основании информации, полученной с помощью метода инкапсулированного спинового зонда, были сделаны фундаментальные выводы о влиянии природы молекул гостя на эффективность стабилизации МОКП.

5.2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В основе нового метода лежит применение нитроксильного радикала, инкапсулированного в полости ZIF-8 во время синтеза (Рисунок 36). Как было нами подробно описано выше, такие инкапсулированные нитроксильные

радикалы являются универсальными зондами для исследования методами ЭПР спектроскопии.

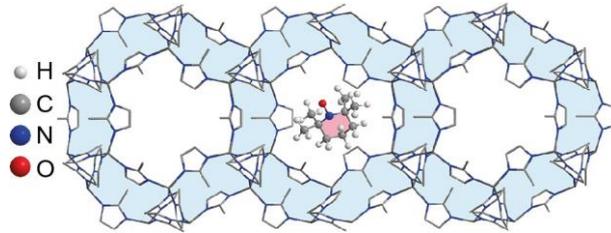


Рисунок 36. – Иллюстрация МОКП с инкапсулированным нитроксильным радикалом - TEMPO@ZIF-8.

Известно, что для образца МОКП на воздухе линии ЭПР значительно уширены вследствие присутствия кислорода в полостях МОКП в больших локальных концентрациях (Рисунок 37, 0 ГПа - без воздействия внешнего механического давления). Было обнаружено, что формование данного материала при различном механическом давлении (0.38, 0.76 и 1.15 ГПа) приводит к частичному разрушению полостей каркаса, и, как следствие, изменению окружения нитроксильного зонда и его подвижности, а значит и к изменению формы линии спектра ЭПР (Рисунок 37, 0.38, 0.76 и 1.15 ГПа). Для образцов, подвергшихся различному механическому давлению, наблюдается разная степень разрушения каркаса, что приводит к различной степени изменения ЭПР спектров зонда.

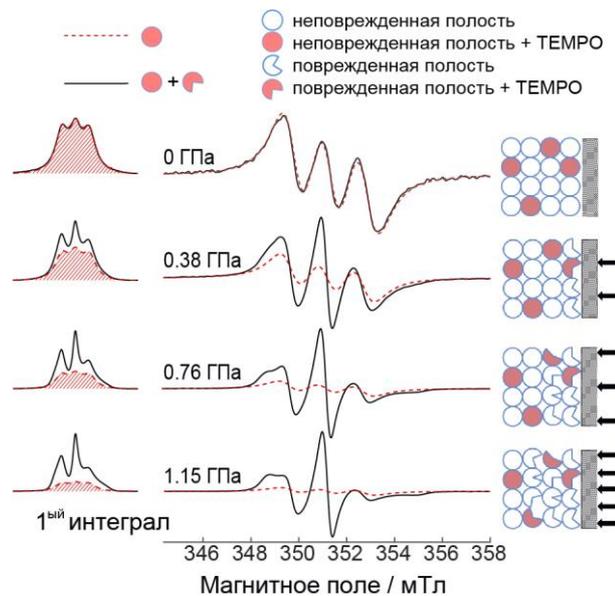


Рисунок 37. – Спектры стационарного ЭПР для образцов TEMPO@ZIF-8, измеренные при комнатной температуре после формования при давлениях от 0 (неформованные) до 1.15 ГПа. Иллюстрация процесса повреждения структуры пор МОКП при формовке показана

справа. (–) экспериментальные спектры; (----) расчетный вклад от нитроксильного радикала, находящегося в неповрежденных полостях МОКП. Слева приведены первые интегралы спектров ЭПР для лучшей визуализации вклада неповрежденной фракции МОКП.

Таким образом, спектр ЭПР до формования представляет 100% нитроксильных радикалов в неповрежденных полостях каркаса. Однако после формования под давлением мы наблюдаем искажение спектра нитроксильного радикала. Полученные спектры представляют собой суперпозицию спектров от нитроксильных радикалов, расположенных в поврежденных и неповрежденных полостях. Определяя вклад исходного спектра, форма которого известна, мы получаем количественную оценку степени разрушения каркаса в процессе формования под давлением. Как правило, повреждение пор либо приводит к уменьшению свободного объема, доступного для вращения радикалов, либо к разрушению полости и, как следствие, свободной диффузии радикалов и их адсорбции на внешней поверхности частиц. Оба возможных сценария приводят к замедлению подвижности радикалов и наблюдению ЭПР спектров от медленно вращающихся или неподвижных нитроксильных радикалов (аналогично случаю 1.15 ГПа на рисунке 37).

Поскольку маловероятно, что все поврежденные полости являются одинаковыми, должно наблюдаться распределение по скоростям вращения радикалов в поврежденных полостях и на поверхности поврежденного ZIF-8. В частности, фракция, соответствующая поврежденным полостям, моделировалась с использованием двух субфракций с различными временами корреляции вращения нитроксильных радикалов (Рисунок 38, Таблица 8).

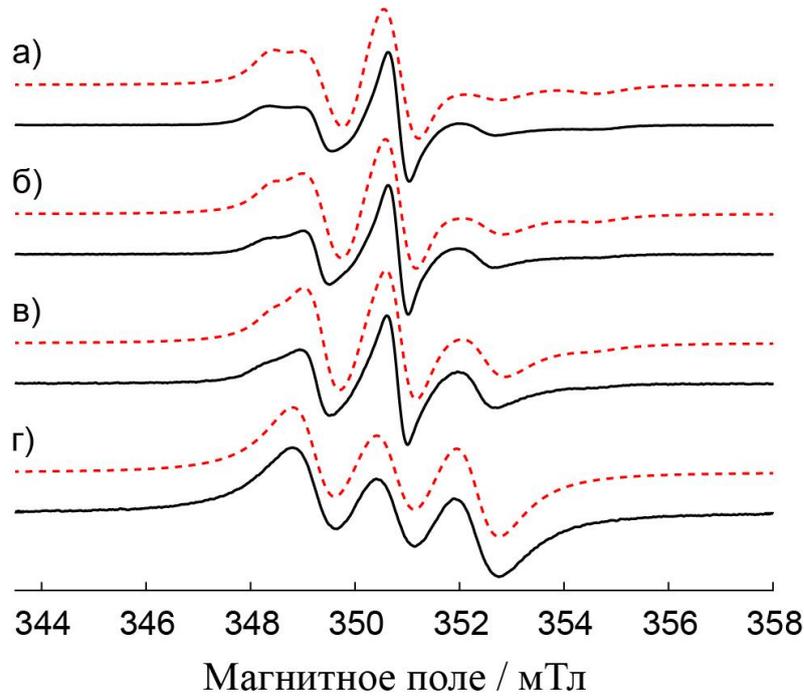


Рисунок 38. – Спектры ЭПР при комнатной температуре для TEMPO@ZIF-8, подвергнутого воздействию механического давления: 1.15 ГПа (а), 0.76 ГПа (б), 0.38 ГПа (в) и 0 ГПа (г). Экспериментальные спектры показаны черным, результат моделирования - красным. Параметры моделирования приведены в Таблице 8.

Таблица 8 – Параметры моделирования стационарных спектров ЭПР, показанных на рисунке 36. g_{ii} и A_{ii} являются компонентами g - и A -тензоров. Две составляющие ширины линии соответствуют [гауссовому лоренцевому] вкладу в ширину линии. τ_c - время вращательной корреляции.

Образец	№	Доля / %	$[g_{xx} \ g_{yy} \ g_{zz}]$	$[A_{xx} \ A_{yy} \ A_{zz}] /$ мТл	Ширина линии / мТл	$\tau_c /$ нс
TEMPO@ZIF-8	(I)	100	[2.0118, 2.0058, 2.0021]	[0.52, 0.52, 3.60]	[0.00 1.60]	<0.01
TEMPO@ZIF-8 прессованный при 0.36 ГПа	(I)	70	[2.0118, 2.0058, 2.0021]	[0.52, 0.52, 3.60]	[0.00 1.60]	<0.01
	(II)	9	[2.0118, 2.0058, 2.0021]	[0.52, 0.52, 3.60]	[0.10 0.00]	10
	(III)	21	[2.0118, 2.0058, 2.0021]	[0.52, 0.52, 3.60]	[0.20 0.00]	3
TEMPO@ZIF-8	(I)	50	[2.0118, 2.0058, 2.0021]	[0.52, 0.52, 3.60]	[0.00 1.60]	<0.01

прессованный при 0.76 ГПа			2.0021]	3.60]	1.60]	
	(II)	18	[2.0118, 2.0058, 2.0021]	[0.52, 0.52, 3.60]	[0.10 0.00]	10
	(III)	32	[2.0118, 2.0058, 2.0021]	[0.52, 0.52, 3.60]	[0.20 0.00]	4
ТЕМРО@ZIF-8 прессованный при 1.15 ГПа	(I)	30	[2.0118, 2.0058, 2.0021]	[0.52, 0.52, 3.60]	[0.00 1.60]	<0.01
	(II)	31	[2.0118, 2.0058, 2.0021]	[0.52, 0.52, 3.60]	[0.30 0.00]	10
	(III)	39	[2.0118, 2.0058, 2.0021]	[0.52, 0.52, 3.60]	[0.40 0.00]	4

Однако следует отметить, что для целей, заявленных в данной главе, достаточно определить вклад только от фракции нитроксидов в неповрежденных порах – спектры ЭПР этой фракции должны быть идентичны спектрам, наблюдаемым до приложения давления. Этот вклад с соответствующим весом показан красными пунктирными линиями на рисунке 37, тогда как точное моделирование спектров нитроксильного радикала в поврежденных полостях ZIF-8 не является критичным для задач исследования (Рисунок 38). Поскольку спектры ЭПР в поврежденных порах более узкие, определение их доли относительно доли неповрежденной фракции с более широкими спектрами является достаточно точным и однозначным.

Вклад фракции нитроксильных радикалов в неповрежденных полостях ZIF-8, очевидно, составляет 100% до приложения давления, и далее уменьшается до 70% после приложения давления 0.38 ГПа, до 50% - после 0.76 ГПа и 30% после 1.15 ГПа. Соответственно, поврежденная фракция, относящаяся к степени аморфизации, определяется как разность 100% и доли неповрежденной фракции. Вес каждой фракции соответствует части площади под первым интегралом спектра ЭПР.

Полученные данные о количестве поврежденного МОКП также могут быть дополнительно подтверждены еще одним методом. Можно предположить, что малоподвижные нитроксильные радикалы, соответствующие поврежденным полостям ZIF-8, могут относиться к следующим типам: (а) радикалам, которые продиффундировали из поврежденных полостей и адсорбировались на поверхности частиц, или (б) радикалам, находящимся в полостях МОКП, “деформированных” при воздействии давления, либо загрязненных продуктами разложения ZIF-8, например, 2-метилимидазолом. Чтобы экспериментально определить количество нитроксильных радикалов, оказавшихся на внешней поверхности МОКП, образец, подвергнувшийся давлению 0.76 ГПа, был три раза промыт этанолом, а затем вакуумирован в течение ночи для удаления следов растворителя. В полученном спектре сохранился сигнал нитроксильного радикала, но его интенсивность снизилась примерно на 50% (Рисунок 39), что соответствует значению, полученному в результате моделирования (50%). Таким образом, можно сделать вывод, что все нитроксильные радикалы, находящиеся в поврежденной полости, соответствуют ситуации, обозначенной (а).

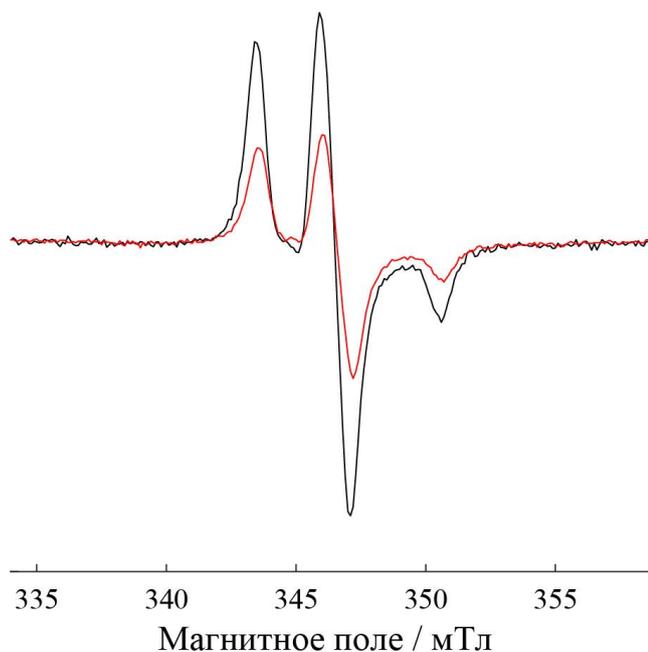


Рисунок 39. – Спектры стационарного ЭПР для образца TEMPO@ZIF-8, прессованные при 0.76 ГПа и измеренные при 80 К. Спектры до промывки показаны черным, после промывки - красным. Спектры были нормированы на эталонный сигнал и массу образца.

Таким образом, стационарная ЭПР спектроскопия в сочетании с инкапсулированным нитроксильным радикалом крайне чувствительна к процессам аморфизации ZIF-8, а моделирование полученных спектров позволяет выполнить количественную оценку неповрежденной фракции МОКП, и, следовательно, степень аморфизации.

Поскольку формование ZIF-8 под давлением приводит к значительному разрушению пористого материала, и, как следствие, потере функциональных свойств каркаса, важной задачей является разработка способа стабилизации данного МОКП. Тщательный анализ литературы показал, что введение в пористую систему молекул гостя может приводить к увеличению стабильности пористого материала при механических нагрузках [260]. В связи с этим, было детально изучено влияние молекул гостя различной природы, расположенных как внутри, так и снаружи каркаса, на процесс аморфизации при формовании МОКП.

Для выполнения данной задачи нами был выбран следующий набор молекул гостя для стабилизации ZIF-8 при формовании: (1) *o*-ксилол - растворитель, который не может диффундировать внутрь ZIF-8 при комнатной температуре, но легко перемещается внутри каркаса при температурах выше 90 °С, как было показано выше; (2) толуол - растворитель, медленно диффундирующий между полостями ZIF-8 при комнатной температуре; (3) изопропанол – растворитель, демонстрирующий высокую скорость диффузии между полостями каркаса.

На следующем этапе были приготовлены образцы TEMPO@ZIF-8, пропитанные толуолом, изопропанолом и *o*-ксилолом. Для этого порошок данного материала был пропитан указанными растворителями и выдерживался в течение 24 часов при комнатной температуре. В случае *o*-ксилола было приготовлено три различных группы образцов. Первая группа - это TEMPO@ZIF-8, пропитанный *o*-ксилолом при комнатной температуре; в данном случае молекулы растворителя находятся только снаружи каркаса в межчастичном

пространстве. Вторая группа - TEMPO@ZIF-8, пропитанный *o*-ксилолом при 120 °С, что приводит к присутствию *o*-ксилола, как внутри, так и снаружи МОКП. Третья группа представляет собой TEMPO@ZIF-8, пропитанный *o*-ксилолом при 120 °С, а затем вакуумированный в течение суток с нагревом до 60 °С. В случае третьей группы повторный нагрев позволяет удалить молекулы *o*-ксилола, адсорбированные на внешнюю поверхность МОКП. Таким образом, образцы третьей группы содержат *o*-ксилол только в полостях МОКП.

Полученные образцы были сформованы при давлениях: 0.38 ГПа, 0.76 ГПа и 1.15 ГПа. После этого следы растворителей были удалены вакуумированием в течение 12 часов. Получившиеся гранулы были охарактеризованы методом стационарной ЭПР спектроскопии (Рисунок 40).

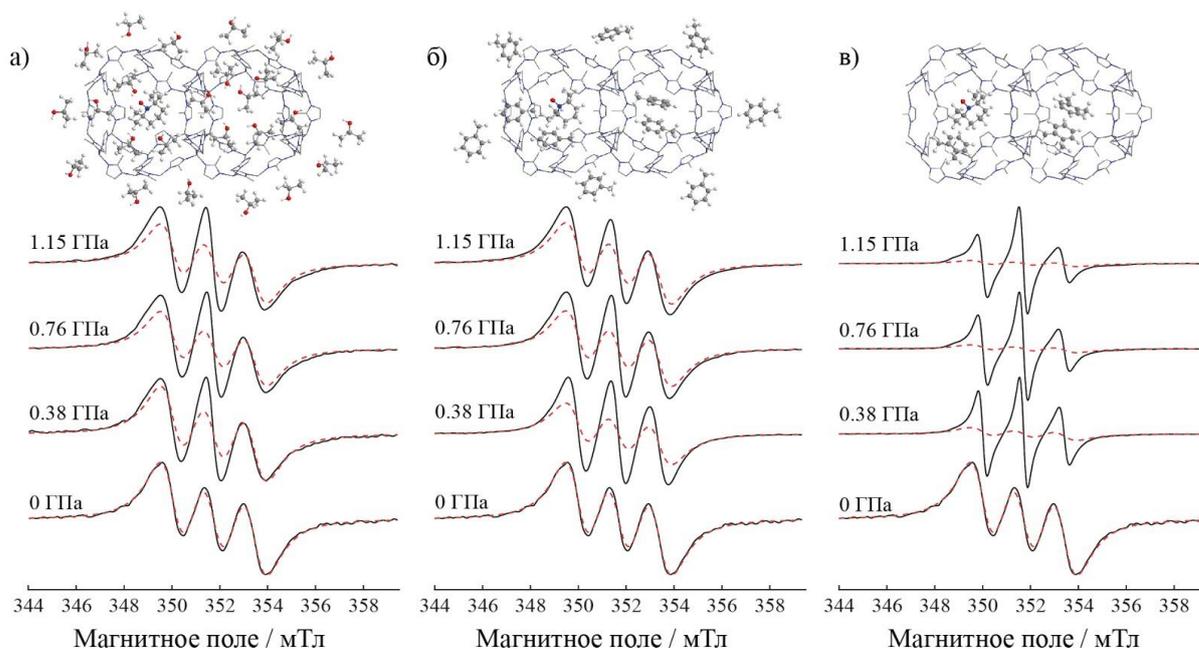


Рисунок 40. – Спектры стационарного ЭПР, записанные при комнатной температуре для образцов TEMPO@ZIF-8, содержащих внутри полости один из следующих растворителей: изопропанол (а), толуол (б) или *o*-ксилол (третья группа образцов) (в). Полученные образцы были сформованы при указанных давления, а затем активированы (вакуумированы с прогревом при 60°С (или 90°С в случае *o*-ксилола) в течение 12 часов) для удаления следов растворителя из полостей МОК. Спектры ЭПР были измерены для образцов, открытых на воздух. Экспериментальные спектры изображены черным цветом (—). Вклады исходной компоненты TEMPO@ZIF-8 в экспериментальные спектры

показаны пунктирной красной линией (---). В верхней части рисунка схематически изображены МОКП ZIF-8, молекула TEMPO и гостевые молекулы. Молекулы расположены внутри и снаружи (а, б) или только внутри (в) ZIF-8 перед процессом формования под давлением.

Спектры ЭПР для образца TEMPO@ZIF-8, пропитанного изопропанолом или толуолом, перед обработкой давлением демонстрируют значительное сходство (Рисунок 40(а,б)). В то же время, они сильно отличаются от образцов с *o*-ксилолом, находящимся только в полости МОКП (Рисунок 40(в)). Примечательно, что в случае изопропанола или толуола приложение давления приводит к очень низкой степени аморфизации даже при высоких давлениях (количественные данные приведены в Таблице 9). В случае *o*-ксилола мы обнаружили меньший стабилизирующий эффект по сравнению с двумя другими растворителями, однако весьма заметный по сравнению с ZIF-8, прессованным без растворителя.

По всей видимости, эффективная стабилизация ZIF-8 требует присутствия растворителя как внутри, так и снаружи частиц МОКП. В соответствии с литературными данными было показано [259], что аморфизация может быть частично подавлена благодаря присутствию растворителя между частицами МОКП. Для количественной оценки данного эффекта был использован *o*-ксилол, так как этот растворитель может находиться снаружи ZIF-8, не заполняя полостей каркаса (первая группа). Полученный образец TEMPO@ZIF-8 в *o*-ксилоле прессовали при различном давлении (Рисунок 41). Следует отметить, по литературным данным известно, что *o*-ксилол кристаллизуется при высоком давлении [261]. Тем не менее, даже закристаллизовавшийся растворитель заполняет пространство между частицами ZIF-8, что приводит к уменьшению разрушающих контактов между частицами.

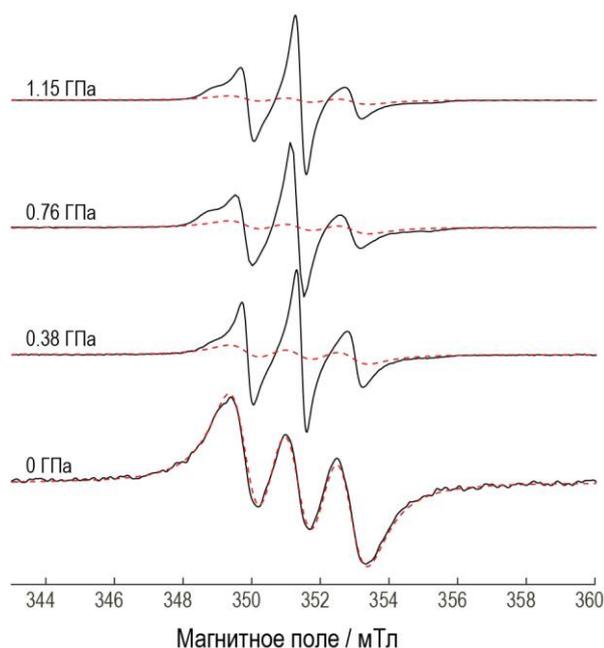


Рисунок 41. – Спектры стационарного ЭПР, записанные при комнатной температуре для образцов TEMPO@ZIF-8, пропитанных *o*-ксилолом при комнатной температуре (первая группа). Полученные образцы были сформованы при указанных давлениях, а затем активированы для удаления следов растворителя. Спектры были измерены для образцов, открытых на воздух, т.е. содержащих в полостях ZIF-8 кислород. Экспериментальные спектры изображены черным цветом (—). Вклад исходной компоненты TEMPO@ZIF-8 в экспериментальные спектры показан пунктирной красной линией (---).

Полученные спектры демонстрируют, что образцы, содержащие *o*-ксилол только снаружи МОКП, претерпели достаточно высокую степень аморфизации, сравнимую со степенью аморфизации для ZIF-8, прессованного в отсутствие стабилизирующих добавок (Таблица 9). Также была изучена стабилизация пористой системы ZIF-8, содержащей молекулы гостя как внутри, так и снаружи каркаса, но неспособные диффундировать между полостями каркаса. Было выполнено формование при 1.15 ГПа образцов TEMPO@ZIF-8, содержащих *o*-ксилол как внутри полостей каркаса, так и снаружи МОКП (вторая группа). Полученные образцы были охарактеризованы методами стационарной ЭПР спектроскопии после удаления следов растворителя путем активации (Рисунок 42).

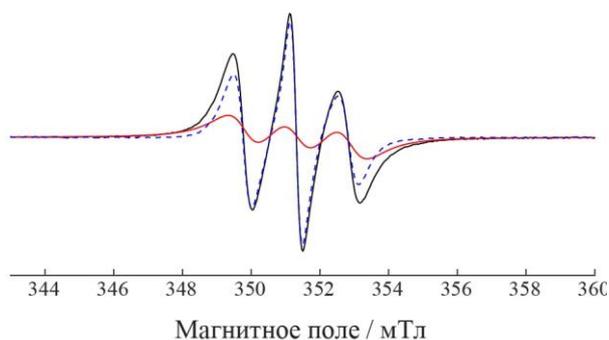


Рисунок 42. – Спектры стационарного ЭПР, записанные при комнатной температуре для образца TEMPO@ZIF-8, пропитанного *o*-ксилолом при 120 °С (вторая группа). Указанный образец был формован при 1.15 ГПа, а затем активирован для удаления следов растворителя. Спектры ЭПР были измерены для образцов, открытых на воздух. Экспериментальные спектры изображены черным цветом (—). Вклад исходной компоненты TEMPO@ZIF-8 в экспериментальный спектр показан красной линией (---), TEMPO@ZIF-8 в аморфизовавшейся фазе - синей пунктирной линией (---).

Таким образом, присутствие растворителя как внутри, так и снаружи МОКП приводит к существенной стабилизации структуры каркаса. Более того, если молекулы растворителя способны диффундировать через окна каркаса при температуре выполнения формования, можно наблюдать наибольшую степень стабилизации (Таблица 9).

Таблица 9 – Доля неповрежденных полостей ZIF-8 после формования под давлением. Погрешность определения доли неповрежденных полостей составляет менее 5%.

	без растворителя	изопропанол	толуол	<i>o</i> -ксилол	<i>o</i> -ксилол (внутри)	<i>o</i> -ксилол (снаружи)
0.38 ГПа	70%	90%	85%	-	70%	60%
0.76 ГПа	50%	80%	80%	-	60%	50%
1.15 ГПа	30%	80%	80%	60%	50%	40%

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что присутствие молекул *o*-ксилола внутри полостей каркаса и снаружи частиц МОКП не позволяет достичь максимального эффекта стабилизации за счет молекул гостя, которая наблюдается в случае толуола и изопропанола. Следовательно, молекулы гостя, свободно перемещающиеся внутри пористой системы в процессе формования, также оказывают значительный стабилизирующий эффект на пористый материал. Таким образом, можно сформулировать следующие принципы стабилизации пористого материала в процессах формования под давлением: (I) уменьшение повреждающих взаимодействий между частицами МОКП посредством заполнения межчастичного пространства растворителем; (II) стабилизация структуры каркаса введением в полости МОКП молекул гостя; (III) частичный или полный перевод анизотропного механического давления в изотропное гидростатическое. Вклады указанных способов стабилизации МОКП ZIF-8 под воздействием внешнего давления проиллюстрированы на рисунке 43.

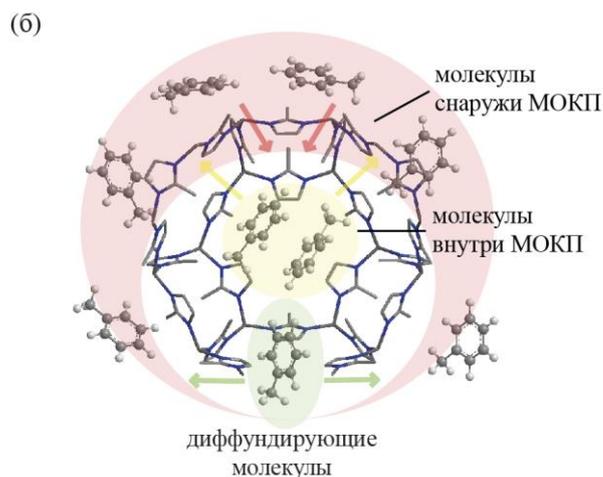
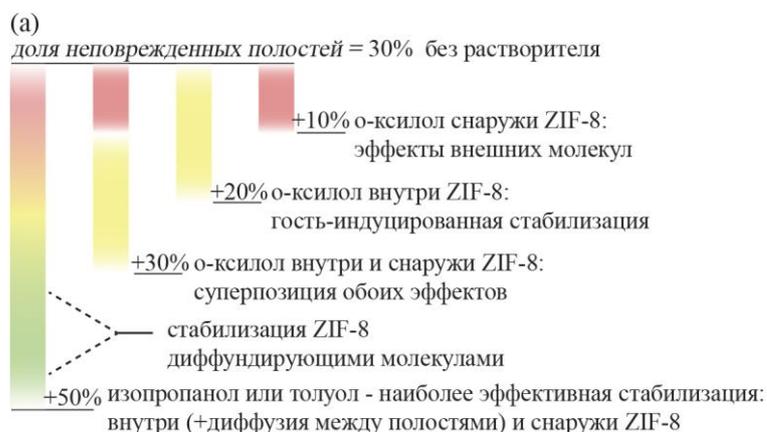


Рисунок 43. – (а) Диаграмма показывает вклады способов стабилизации МОКП ZIF-8 при формировании под давлением 1.15 ГПа. (б) Схематичная иллюстрация трех групп гостевых молекул. Цвета соответствуют вкладу в стабилизацию на диаграмме в верхней части картинке.

Исследование доли неповрежденных полостей в структуре каркаса после формирования МОКП было основной задачей исследования, описанного выше. Но не менее важным параметром является доступность неповрежденных полостей каркаса после формирования. Для этого были измерены спектры ЭПР для прессованного в присутствии изопропанола TEMPO@ZIF-8 до и после добавления *n*-ксилола. Пара-ксилол был выбран для исследования проницаемости полученных образцов, так как одним из потенциальных применений ZIF-8 является выделение пара-ксилола из смеси изомерных ксилолов [232]. Рисунок 44 показывает, что все полости формованного ZIF-8 являются доступными для пара-ксилола, о чем свидетельствует вытеснение кислорода из всех неповрежденных полостей.

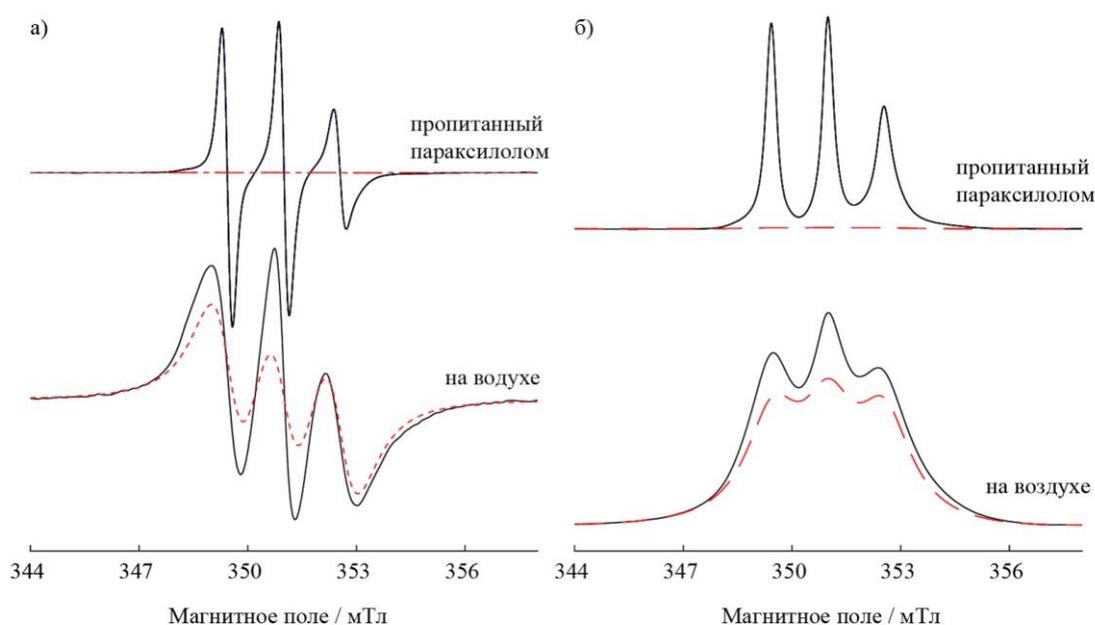


Рисунок 44. – Спектры стационарного ЭПР, измеренные при комнатной температуре (а) и соответствующие им первые интегралы (б) для образца TEMPO@ZIF-8 формованного при 1.15 ГПа в присутствии изопропанола. Спектры снизу соответствуют активированному образцу, спектры сверху – образцам, пропитанным пара-ксилолом. Экспериментальные спектры показаны черным (—). Сверху красным (---) показан вклад заблокированных для

пара-ксилола полостей, снизу - вклад от неповрежденных полостей (---).

Для дополнительного подтверждения выводов, полученных в результате исследования ZIF-8 с инкапсулированной молекулой спинового зонда, было выполнено исследование полученных под давлением образцов сорбционными методами. Для образца ZIF-8 была определена площадь поверхности методом БЭТ (сорбционные измерения выполнены сотрудниками центра коллективного пользования сорбционных и каталитических исследований ТГУ, Рисунок 45), а именно: до прессования, после прессования без стабилизирующей добавки, и после прессования в присутствии стабилизирующего агента (изопропанола). Данный метод является традиционным подходом для контроля качества сорбентов, используемых в промышленности. Исходный порошок ZIF-8 до формования имеет удельную площадь поверхности $1420 \text{ м}^2/\text{г}$ на основании данных, полученных методом БЭТ. ZIF-8, таблетированный под давлением 1.15 ГПа без стабилизирующих добавок, имеет низкую площадь поверхности – $320 \text{ м}^2/\text{г}$. В то же время, удельная площадь поверхности для ZIF-8, формованного в присутствии изопропанола при давлении 1.15 ГПа, составляет $990 \text{ м}^2/\text{г}$.

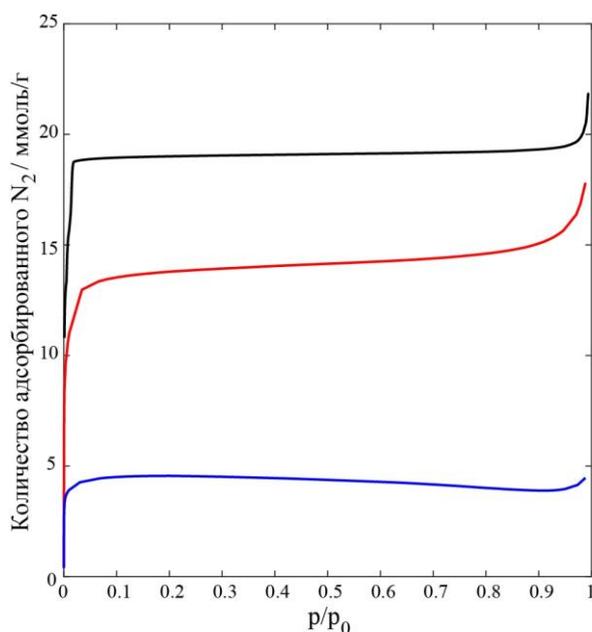


Рисунок 45. – Изотермы сорбции азота при 77 К, измеренные для образцов ZIF-8 до формования и после формованных в различных условиях. Черная линия соответствует активированному ZIF-8 до формования. Образец, формованный при 1.15 ГПа в

присутствии изопропанола, показан красной линией, формованный без растворителя - синей линией.

Подводя итог, можно отметить, что в результате были детально изучены различные способы стабилизации структуры ZIF-8 при формовании под давлением с помощью метода ЭПР спектроскопии инкапсулированного спинового зонда. Более того, впервые были определены различные механизмы стабилизации структуры МОКП в процессе формования. Впервые было обнаружено и описано влияние природы молекул гостя на эффективность стабилизации каркаса. С использованием стабилизирующего вещества (изопропанола) был впервые получен ZIF-8, формованный под давлением, с сохранением значительной доли пористости. Методами стационарной ЭПР спектроскопии подтверждена функциональность данного материала для ценного промышленного применения [232] - разделения ксилолов с целью получения чистого пара-ксилола.

5.3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 5

В данной главе был разработан новый способ исследования процессов аморфизации под давлением, а также стабилизации пористой системы ZIF-8 при воздействии механического давления. Для этого были получены образцы ZIF-8 с инкапсулированным в следовых количествах стабильным нитроксильным радикалом. Анализ формы линии спектров ЭПР для образцов TEMPO@ZIF-8, полученных в результате прессования при различных давлениях, позволил количественно оценить степень аморфизации в каждом случае. Стабилизация пористой структуры МОКП в процессе прессования была достигнута путем включения молекул растворителя в полости ZIF-8. Было обнаружено, что присутствие молекул растворителя как внутри пор, так и снаружи частиц МОКП (между частицами ZIF-8) способствуют снижению степени аморфизации. Решающим фактором является способность молекул растворителя свободно

диффундировать между полостями МОКП. В частности, в отсутствие растворителя, при прессовании ZIF-8 под давлением 1.15 ГПа происходит разрушение 70% полостей каркаса. Однако при пропитке такими растворителями как толуол или изопропанол, которые легко диффундируют в пористой системе МОКП, наблюдается значительное снижение степени аморфизации ZIF-8. Так, при прессовании ZIF-8 под давлением 1.15 ГПа наблюдается лишь 20% поврежденных полостей, тогда как проницаемость МОКП остается аналогичной исходному ZIF-8 до приложения давления. Таким образом, разработанный способ стабилизации может быть применен для повышения механической стабильности МОКП как в процессе формования сорбента под давлением, так и при дальнейшей эксплуатации материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе был разработан новый способ введения спинового зонда в структуру МОКП ZIF-8. Обнаружено, что инкапсулированные внутрь МОКП молекулы спинового зонда обладают значительной чувствительностью к кислороду, что легко детектируется методами стационарной ЭПР спектроскопии. Показано, что сорбция гостевых молекул в полости МОКП приводит к вытеснению воздуха из полостей каркаса, и, следовательно, к значительному сужению линий в стационарных спектрах ЭПР. Обнаружено, что применение метода инкапсулированного спинового зонда позволяет не только ответить на вопрос, могут ли те или иные молекулы проникать в полость каркаса, но также определить относительную скорость диффузии молекул гостя в полости ZIF-8. Определены эффективные апертуры окон полости МОКП ZIF-8 в зависимости от температуры. Обнаружено, что варьирование температуры в довольно узком диапазоне 25-90°C позволяет осуществить тонкую подстройку эффективной апертуры окон полости ZIF-8 для решения конкретных прикладных задач. Разработан подход для жидкофазного разделения п-, м- и о-ксилолов с высокой эффективностью (92-95%) в диапазоне температур 25-60°C. Предложен и апробирован новый подход к исследованию свойств внутренней поверхности МОКП ZIF-8 с использованием β -фосфорилированных нитроксильных радикалов и метода стационарной ЭПР спектроскопии. Определено, что полости ZIF-8 являются неполярными. Показано, что пропитка ZIF-8 различными спиртами приводит к резкому изменению наблюдаемой полярности МОКП, а именно от неполярного состояния к высоко полярному. Обнаружено, что незначительное увеличение полярности в объемном растворителе приводит к существенному увеличению наблюдаемой полярности в полостях ZIF-8. Предложено обоснование наблюдаемого эффекта наноупорядочением молекул спирта внутри полости ZIF-8 вследствие гидрофобных взаимодействий между алкильными хвостами молекул спирта и внутренней поверхностью МОКП ZIF-8. Разработан новый способ

исследования процессов аморфизации под давлением, а также стабилизации пористой системы ZIF-8 при воздействии механического давления. Выполнен анализ формы линии спектров ЭПР для образцов TEMPO@ZIF-8, полученных в результате прессования при различных давлениях, который позволил количественно оценить степень аморфизации в каждом случае. Достигнута стабилизация пористой структуры МОКП в процессе прессования путем включения молекул растворителя в полости ZIF-8. Обнаружено, что присутствие молекул растворителя как внутри пор, так и снаружи частиц МОКП (между частицами ZIF-8) способствуют снижению степени аморфизации. Определено, что решающим фактором является способность молекул растворителя свободно диффундировать между полостями МОКП. Показано, что в отсутствие растворителя, при прессовании ZIF-8 под давлением 1.15 ГПа происходит разрушение 70% полостей каркаса, а при пропитке такими растворителями как толуол или изопропанол, которые легко диффундируют в пористой системе МОКП, наблюдается значительное снижение степени аморфизации ZIF-8. Обнаружено, что при прессовании ZIF-8 под давлением 1.15 ГПа наблюдается лишь 20% поврежденных полостей, тогда как проницаемость МОКП остается аналогичной исходному ZIF-8 до приложения давления. Таким образом, разработанный способ стабилизации может быть применен для повышения механической стабильности МОКП как в процессе формования сорбента под давлением, так и при дальнейшей эксплуатации материала.

Разработанная методология инкапсулированного спинового зонда может быть распространена для исследования других металл-органических каркасов, обладающих соответствующей топологией пористой системы. Широкие возможности выбора спиновых зондов позволят изучить эффекты структурирования в пористой системе не только для классических органических растворителей, но также и для ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей, адсорбированных на внутреннюю поверхность МОКП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан новый способ введения спинового зонда (нитроксильного радикала) в полости металл-органического координационного полимера (МОКП) ZIF-8 путем инкапсулирования в процессе самосборки. Продемонстрировано, что применение стационарной ЭПР спектроскопии к ZIF-8 с инкапсулированным радикалом позволяет изучать диффузию различных молекул непосредственно внутрь полостей ZIF-8. Определена эффективная апертура окон полостей МОКП ZIF-8 в диапазоне температур 25-120°C.
2. С помощью развитой методологии изучена относительная скорость диффузии изомеров ксилола внутрь полостей ZIF-8 и разработан подход для жидкофазного разделения *n*-, *m*- и *o*-ксилолов с высокой эффективностью (92-95%) в диапазоне температур 25-60°C.
3. Разработан способ исследования свойств внутренней поверхности МОКП ZIF-8 с использованием β -фосфорилированных нитроксильных радикалов и метода стационарной ЭПР спектроскопии. Установлено, что полярность полостей ZIF-8 сравнима с полярностью гексана. Пропитка ZIF-8 различными спиртами приводит к резкому увеличению эффективной полярности внутри полостей ZIF-8 и проявлениям эффектов нанопорядочения молекул растворителя в полостях.
4. Разработан подход к исследованию процессов аморфизации МОКП ZIF-8 при воздействии механического давления. Анализ формы линии спектров ЭПР инкапсулированного зонда позволяет количественно оценивать степень аморфизации структуры МОКП. Прессование ZIF-8 при давлении 1.15 ГПа приводит к разрушению 70% полостей МОКП.
5. Исследованы механизмы стабилизации МОКП ZIF-8 под давлением с помощью обратимого введения в полости различных гостевых молекул. Присутствие молекул растворителя как внутри пор, так и снаружи (между

частицами ZIF-8) способствует снижению степени аморфизации. Наиболее эффективная стабилизация МОКП (20% аморфизации при 1.15 ГПа) достигается при использовании молекул гостя, способных свободно диффундировать между полостями каркаса.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. D.M. Polyukhov, A.S. Poryvaev, S.A. Gromilov, M.V. Fedin «Precise Measurement and Controlled Tuning of Effective Window Sizes in ZIF-8 Framework for Efficient Separation of Xylenes» // Nano letters. – 2019. – V. 19, – №. 9. – P. 6506-6510.
2. A.S. Poryvaev, D.M. Polyukhov, M.V. Fedin «Mitigation of Pressure-Induced Amorphization in Metal–Organic Framework ZIF-8 upon EPR Control» // ACS applied materials & interfaces. – 2020. – V. 12, – №. 14. – P. 16655-16661.
3. Poryvaev A., Sheveleva A., Kuzmina D., Fedin M. Metal-organic frameworks studied using paramagnetic probes // III International conference “Spin physics, spin chemistry and spin technology – 2018”, Novosibirsk. – 2018 – P. 89.
4. Polyukhov D., Poryvaev A., Fedin M. Penetration of small molecules through the windows of ZIF-8 monitored by Electron Paramagnetic Resonance // International conference “ORGEL-2019”, Novosibirsk. – 2019. – P.76.
5. Полюхов Д.М., Порываев А.С., Громилов С.А., Федин М.В. Измерение и контроль апертуры окон ZIF-8 для эффективного разделения ксилолов // V школа-конференция молодых ученых “ICFM-2019”, Новосибирск. – 2019. – С. 93.
6. Порываев А.С., Полюхов Д.М., Jacoutot S., Marque S., Федин М.В. Изучение самоорганизации молекул растворителя в полостях ZIF-8 методами ЭПР спектроскопии // V школа-конференция молодых ученых “ICFM-2019”, Новосибирск. – 2019 – С. 94.
7. Poryvaev A., Polyukhov D., Prikhod'ko S., Jacoutot S., Adonin N., Marque S., Fedin M. Nitroxide radicals entrapped by ZIF-8 cavity: catalysis and sensing // 3rd International Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers “EuroMOF-2019”, Paris, France. – 2019. – P. 107
8. Polyukhov D., Poryvaev A., Fedin M. Penetration of small molecules through the windows of ZIF-8 monitored by Electron Paramagnetic Resonance // 3rd International Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers “EuroMOF-2019”, Paris, France. – 2019. – P. 147

9. Polyukhov D., Poryvaev A., Fedin M. ZIF-8 window aperture temperature dependence and application for xylenes separation // The 13th Japanese-Russian Workshop on “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices”, Awaji island, Japan. – 2019. – P. 32.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю профессору РАН, д.ф.-м.н. Федину Матвее Владимировичу за научное руководство, приветствующее свободу творчества, за всестороннюю поддержку в реализации научных идей и за помощь при выполнении диссертационной работы.

Автор признателен коллегам – сотрудникам лаборатории ЭПР спектроскопии МТЦ СО РАН: к.ф.-м.н. М.Ю. Иванову и аспиранту Д.М. Полюхову за совместное творчество, увлекательные дискуссии и моральную поддержку, С.Л. Веберу, О.А. Крумкачевой, С.В. Туманову и И.О. Тимофееву за плодотворные дискуссии, А.М. Шевелевой за помощь в освоении методов ЭПР спектроскопии, а также студентам А.А. Ефремову и А.А. Язиковой за активное участие в выполнении экспериментов.

Автор также выражает благодарность коллегам соавторам д.ф.-м.н. С.А. Громилову из ИНХ СО РАН, профессору С. Марку и аспиранту С. Жакуто из Университета Экс Марселя.

Автор выражает признательность всем сотрудникам Международного томографического центра СО РАН за создание дружественной атмосферы.

Автор искренне благодарен своей жене Порываевой Алене Васильевне и дочери Порываевой Нике Артемовне за вдохновение, заботу и внимание.

Автор выражает благодарность тестю Волкову Василию Петровичу и теще Волоковой Елене Валерьевне за всестороннюю поддержку.

Особую благодарность Автор выражает маме Порываевой Елене Ананьевне, папе Порываеву Сергею Владимировичу и сестре Азаровой Дарье Сергеевне за достойное воспитание, всестороннюю поддержку и увлекательные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang S., Ramirez-Cuesta A.J., Newby R., Garcia-Sakai V., Manuel P., Callear S.K., Campbell S.I., Tang C.C., Schröder M. Supramolecular binding and separation of hydrocarbons within a functionalized porous metal-organic framework // *Nat. Chem.* — 2015. — V. 7, — № 2. — P. 121–129.
2. Farha O.K., Yazaydin A.Ö., Eryazici I., Malliakas C.D., Hauser B.G., Kanatzidis M.G., Nguyen S.T., Snurr R.Q., Hupp J.T. De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities // *Nat. Chem.* — 2010. — V. 2, — № 11. — P. 944–948.
3. Ji P., Manna K., Lin Z., Urban A., Greene F.X., Lan G., Lin W. Single-Site Cobalt Catalysts at New $Zr_8(\mu_2-O)_8(\mu_2-OH)_4$ Metal-Organic Framework Nodes for Highly Active Hydrogenation of Alkenes, Imines, Carbonyls, and Heterocycles // *J. Am. Chem. Soc.* — 2016. — V. 138, — № 37. — P. 12234–12242.
4. Ikuno T., Zheng J., Vjunov A., Sanchez-Sanchez M., Ortuño M.A., Pahls D.R., Fulton J.L., Camaioni D.M., Li Z., Ray D., Mehdi B.L., Browning N.D., Farha O.K., Hupp J.T., Cramer C.J., Gagliardi L., Lercher J.A. Methane Oxidation to Methanol Catalyzed by Cu-Oxo Clusters Stabilized in NU-1000 Metal-Organic Framework // *J. Am. Chem. Soc.* — 2017. — V. 139, — № 30. — P. 10294–10301.
5. Horcajada P., Chalati T., Serre C., Gillet B., Sebrie C., Baati T., Eubank J.F., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz C., Chang J.S., Hwang Y.K., Marsaud V., Bories P.N., Cynober L., Gil S., Férey G., Couvreur P., Gref R. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging // *Nat. Mater.* — 2010. — V. 9, — № 2. — P. 172–178.
6. Zhao J., Lee D.T., Yaga R.W., Hall M.G., Barton H.F., Woodward I.R., Oldham C.J., Walls H.J., Peterson G.W., Parsons G.N. Ultra-Fast Degradation of Chemical Warfare Agents Using MOF–Nanofiber Kebabs // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2016. — V. 55, — № 42. — P. 13224–13228.

7. De Koning M.C., Van Grol M., Breijaert T. Degradation of Paraoxon and the Chemical Warfare Agents VX, Tabun, and Soman by the Metal-Organic Frameworks UiO-66-NH₂, MOF-808, NU-1000, and PCN-777 // *Inorg. Chem.* — 2017. — V. 56, — № 19. — P. 11804–11809.
8. Chen L., Ye J.W., Wang H.P., Pan M., Yin S.Y., Wei Z.W., Zhang L.Y., Wu K., Fan Y.N., Su C.Y. Ultrafast water sensing and thermal imaging by a metal-organic framework with switchable luminescence // *Nat. Commun.* — 2017. — V. 8, — № 1. — P. 1–10.
9. Tchalala M.R., Bhatt P.M., Chappanda K.N., Tavares S.R., Adil K., Belmabkhout Y., Shkurenko A., Cadiou A., Heymans N., De Weireld G., Maurin G., Salama K.N., Eddaoudi M. Fluorinated MOF platform for selective removal and sensing of SO₂ from flue gas and air // *Nat. Commun.* — 2019. — V. 10, — № 1. — P. 1–10.
10. Hu Y., Liu Z., Xu J., Huang Y., Song Y. Evidence of pressure enhanced CO₂ storage in ZIF-8 probed by FTIR spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — V. 135, — № 25. — P. 9287–9290.
11. Lu G., Hupp J.T. Metal-organic frameworks as sensors: A ZIF-8 based fabry-pérot device as a selective sensor for chemical vapors and gases // *J. Am. Chem. Soc.* — 2010. — V. 132, — № 23. — P. 7832–7833.
12. Li N., Zhou L., Jin X., Owens G., Chen Z. Simultaneous removal of tetracycline and oxytetracycline antibiotics from wastewater using a ZIF-8 metal organic-framework // *J. Hazard. Mater.* — 2019. — V. 366. — P. 563–572.
13. 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.
14. Chizallet C., Lazare S., Bazer-Bachi D., Bonnier F., Lecocq V., Soyer E., Quoineaud A.A., Bats N. Catalysis of transesterification by a nonfunctionalized metal-organic framework: Acido-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and ab initio calculations // *J. Am. Chem. Soc.* — 2010. — V. 132, — №

35. — P. 12365–12377.
15. Kwon H.T., Jeong H.K. In situ synthesis of thin zeolitic-imidazolate framework ZIF-8 membranes exhibiting exceptionally high propylene/propane separation // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — V. 135, — № 29. — P. 10763–10768.
 16. Huang Y.B., Liang J., Wang X.S., Cao R. Multifunctional metal-organic framework catalysts: Synergistic catalysis and tandem reactions // *Chem. Soc. Rev.* — 2017. — V. 46, — № 1. — P. 126–157.
 17. Engel E.R., Jouaiti A., Bezuidenhout C.X., Hosseini M.W., Barbour L.J. Activation-Dependent Breathing in a Flexible Metal-Organic Framework and the Effects of Repeated Sorption/Desorption Cycling // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2017. — V. 56, — № 30. — P. 8874–8878.
 18. Gao S., Morris C.G., Lu Z., Yan Y., Godfrey H.G.W., Murray C., Tang C.C., Thomas K.M., Yang S., Schröder M. Selective Hysteretic Sorption of Light Hydrocarbons in a Flexible Metal-Organic Framework Material // *Chem. Mater.* — 2016. — V. 28, — № 7. — P. 2331–2340.
 19. Zhang K., Lively R.P., Zhang C., Chance R.R., Koros W.J., Sholl D.S., Nair S. Exploring the framework hydrophobicity and flexibility of zif-8: From biofuel recovery to hydrocarbon separations // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2013. — V. 4, — № 21. — P. 3618–3622.
 20. Guo Y., Jiang Z., Ying W., Chen L., Liu Y., Wang X., Jiang Z.-J., Chen B., Peng X. A DNA-Threaded ZIF-8 Membrane with High Proton Conductivity and Low Methanol Permeability // *Adv. Mater.* — 2018. — V. 30, — № 2. — P. 1705155.
 21. Nordin N.A.H.M., Ismail A.F., Mustafa A., Murali R.S., Matsuura T. The impact of ZIF-8 particle size and heat treatment on CO₂/CH₄ separation using asymmetric mixed matrix membrane // *RSC Adv.* — 2014. — V. 4, — № 94. — P. 52530–52541.
 22. Wu T., Lucero J., Sinnwell M.A., Thallapally P.K., Carreon M.A. Recovery of xenon from air over ZIF-8 membranes // *Chem. Commun.* — 2018. — V. 54, — № 65. — P. 8976–8979.
 23. Springuel-Huet M.A., Nossov A., Guenneau F., Gédéon A. Flexibility of ZIF-8

- materials studied using ^{129}Xe NMR // *Chem. Commun.* — 2013. — V. 49, — № 67. — P. 7403–7405.
24. Kolokolov D.I., Stepanov A.G., Jovic H. Mobility of the 2-Methylimidazolate Linkers in ZIF-8 Probed by ^2H NMR: Saloon Doors for the Guests // *J. Phys. Chem. C.* — 2015. — V. 119, — № 49. — P. 27512–27520.
 25. Kolokolov D.I., Diestel L., Caro J., Freude D., Stepanov A.G. Rotational and translational motion of benzene in ZIF-8 studied by ^2H NMR: Estimation of microscopic self-diffusivity and its comparison with macroscopic measurements // *J. Phys. Chem. C.* — 2014. — V. 118, — № 24. — P. 12873–12879.
 26. Stallmach F., Pusch A.K., Splith T., Horch C., Merker S. NMR relaxation and diffusion studies of methane and carbon dioxide in nanoporous ZIF-8 and ZSM-58 // *Microporous Mesoporous Mater.* — 2015. — V. 205. — P. 36–39.
 27. Chizallet C., Lazare S., Bazer-Bachi D., Bonnier F., Lecocq V., Soyer E., Quoineaud A.A., Bats N. Catalysis of transesterification by a nonfunctionalized metal-organic framework: Acido-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and ab initio calculations // *J. Am. Chem. Soc.* — 2010. — V. 132, — № 35. — P. 12365–12377.
 28. Šimenas M., Ciupa A., Maczka M., Pöpl A., Banys J. EPR Study of Structural Phase Transition in Manganese-Doped $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$ Metal-Organic Framework // *J. Phys. Chem. C.* — 2015. — V. 119, — № 43. — P. 24522–24528.
 29. Poryvaev A.S., Sheveleva A.M., Demakov P.A., Arzumanov S.S., Stepanov A.G., Dybtsev D.N., Fedin M. V. Pulse EPR Study of Gas Adsorption in Cu^{2+} -Doped Metal-Organic Framework $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})]$ // *Appl. Magn. Reson.* — 2018. — V. 49, — № 3. — P. 255–264.
 30. El Mkami H., Mohideen M.I.H., Pal C., McKinlay A., Scheimann O., Morris R.E. EPR and magnetic studies of a novel copper metal organic framework (STAM-I) // *Chem. Phys. Lett.* — 2012. — V. 544. — P. 17–21.
 31. Linder-Patton O.M., De Prinse T.J., Furukawa S., Bell S.G., Sumida K., Doonan C.J., Sumby C.J. Influence of nanoscale structuralisation on the catalytic

- performance of ZIF-8: A cautionary surface catalysis study // *CrystEngComm*. — 2018. — V. 20, — № 34. — P. 4926–4934.
32. Chizallet C., Lazare S., Bazer-Bachi D., Bonnier F., Lecocq V., Soyer E., Quoineaud A.A., Bats N. Catalysis of transesterification by a nonfunctionalized metal-organic framework: Acido-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and ab initio calculations // *J. Am. Chem. Soc.* — 2010. — V. 132, — № 35. — P. 12365–12377.
33. Lucarini M., Luppi B., Pedulli G.F., Roberts B.P. Dynamic Aspects of Cyclodextrin Host–Guest Inclusion as Studied by an EPR Spin-Probe Technique // *Chem. – A Eur. J.* — 1999. — V. 5, — № 7. — P. 2048–2054.
34. Bagryanskaya E.G., Krumkacheva O.A., Fedin M. V., Marque S.R.A. Development and Application of Spin Traps, Spin Probes, and Spin Labels // *Meth. Enzymol.* — 2015. — V. 563. — P. 365–396.
35. Ivanov M.Y., Fedin M. V. Nanoscale heterogeneities in ionic liquids: insights from EPR of spin probes // *Mendeleev Commun.* — 2018. — V. 28, — № 6. — P. 565–573.
36. Ivanov M.Y., Krumkacheva O.A., Dzuba S.A., Fedin M. V. Microscopic rigidity and heterogeneity of ionic liquids probed by stochastic molecular librations of the dissolved nitroxides // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2017. — V. 19, — № 38. — P. 26158–26163.
37. Pan Y., Li D., Jiang H.L. Sodium-Doped C₃N₄/MOF Heterojunction Composites with Tunable Band Structures for Photocatalysis: Interplay between Light Harvesting and Electron Transfer // *Chem. - A Eur. J.* — 2018. — V. 24, — № 69. — P. 18403–18407.
38. Mendt M., Gutt F., Kavooosi N., Bon V., Senkovska I., Kaskel S., Pöppel 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.
39. Nasalevich M.A., Becker R., Ramos-Fernandez E. V., Castellanos S., Veber S.L., Fedin M. V., Kapteijn F., Reek J.N.H., Van Der Vlugt J.I., Gascon J. Co@NH₂-

- MIL-125(Ti): Cobaloxime-derived metal-organic framework-based composite for light-driven H₂ production // *Energy Environ. Sci.* — 2015. — V. 8, — № 1. — P. 364–375.
40. Nevjestić 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.
41. Mendt M., Jee B., Stock N., Ahnfeldt T., Hartmann M., Himsl D., Pöpl 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.
42. Mendt M., Jee B., Himsl D., Moschkowitz L., Ahnfeldt T., Stock N., Hartmann M., Pöpl A. A Continuous-Wave Electron Paramagnetic Resonance Study of Carbon Dioxide Adsorption on the Metal–Organic Framework MIL-53 // *Appl. Magn. Reson.* — 2014. — V. 45, — № 3. — P. 269–285.
43. 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.
44. Sheveleva A.M., Anikeenko A. V., Poryvaev A.S., Kuzmina D.L., Shundrina I.K., Kolokolov D.I., Stepanov A.G., Fedin M. 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.
45. 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.
46. Jee B., Eisinger K., Gul-E-Noor F., Bertmer M., Hartmann M., Himsl D., Pöpl

- A. Continuous wave and pulsed electron spin resonance spectroscopy of paramagnetic framework cupric ions in the Zn(II) doped porous coordination polymer $\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{btc})_2$ // *J. Phys. Chem. C.* — 2010. — V. 114, — № 39. — P. 16630–16639.
47. Kozachuk O., Khaletskaya K., Halbherr M., Bétard A., Meilikhov M., Seidel R.W., Jee B., Pöpl A., Fischer R.A. Microporous mixed-metal layer-pillared $[\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{bdc})(\text{dabco})_0.5]$ MOFs: Preparation and characterization // *Eur. J. Inorg. Chem.* — 2012. — № 10. — P. 1688–1695.
48. Pöpl A., Kunz S., Himsl D., Hartmann M. CW and pulsed ESR spectroscopy of cupric ions in the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ // *J. Phys. Chem. C.* — 2008. — V. 112, — № 7. — P. 2678–2684.
49. Jee B., St. Petkov P., Vayssilov G.N., Heine T., Hartmann M., Pöpl A. A combined pulsed electron paramagnetic resonance spectroscopic and DFT analysis of the $^{13}\text{CO}_2$ and ^{13}CO adsorption on the metal-organic framework $\text{Cu}_{2.97}\text{Zn}_{0.03}(\text{btc})_2$ // *J. Phys. Chem. C.* — 2013. — V. 117, — № 16. — P. 8231–8240.
50. Jee B., Hartmann M., Pöpl A. H, D and HD adsorption upon the metal-organic framework $[\text{CuZn}(\text{btc})]$ studied by pulsed ENDOR and HYSORE spectroscopy // *Mol. Phys.* — 2013. — V. 111, — № 18–19. — P. 2950–2966.
51. Bahri M.A., Hoebeke M., Grammenos A., Delanaye L., Vandewalle N., Seret A. Investigation of SDS, DTAB and CTAB micelle microviscosities by electron spin resonance // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* — 2006. — V. 290, — № 1–3. — P. 206–212.
52. Audran G., Brémond P., Marque S.R.A., Obame G. Hyperfine Coupling Constants of β -Phosphorylated Nitroxides: A Tool to Probe the Cybotactic Effect by Electron Paramagnetic Resonance // *ChemPhysChem.* — 2012. — V. 13, — № 15. — P. 3542–3548.
53. Owenius R., Engström M., Lindgren M., Huber M. Influence of solvent polarity and hydrogen bonding on the EPR parameters of a nitroxide spin label studied by 9-GHz and 95-GHz EPR spectroscopy and DFT calculations // *J. Phys. Chem. A.*

- 2001. — V. 105, — № 49. — P. 10967–10977.
54. Ivanov M.Y., Prikhod'Ko S.A., Adonin N.Y., Kirilyuk I.A., Adichtchev S. V., Surovtsev N. V., Dzuba S.A., Fedin M. V. Structural Anomalies in Ionic Liquids near the Glass Transition Revealed by Pulse EPR // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2018. — V. 9, — № 16. — P. 4607–4612.
55. 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.
56. 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.
57. Carrasco S. State-of-the-art and future perspectives of MOFs in medicine // *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications.* — 2020. — P. 525–551.
58. Furukawa H., Ko N., Go Y.B., Aratani N., Choi S.B., Choi E., Yazaydin A.Ö., Snurr R.Q., O'Keeffe M., Kim J., Yaghi O.M. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks // *Science* — 2010. — V. 329, — № 5990. — P. 424–428.
59. 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.
60. Ren J., Langmi H.W., North B.C., Mathe M. Review on processing of metal-organic framework (MOF) materials towards system integration for hydrogen storage // *Int. J. Energy Res.* — 2015. — V. 39, — № 5. — P. 607–620.
61. Li X., Liu Y., Wang J., Gascon J., Li J., Van Der Bruggen B. Metal-organic frameworks based membranes for liquid separation // *Chem. Soc. Rev.* — 2017. — V. 46, — № 23. — P. 7124–7144.
62. Zhang Y., Yuan S., Day G., Wang X., Yang X., Zhou H.C. Luminescent sensors based on metal-organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* — 2018. — V. 354. — P. 28–45.

63. Sadakiyo M., Yamada T., Kitagawa H. Rational designs for highly proton-conductive metal-organic frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* — 2009. — V. 131, — № 29. — P. 9906–9907.
64. Taylor J.M., Mah R.K., Moudrakovski I.L., Ratcliffe C.I., Vaidhyanathan R., Shimizu G.K.H. Facile proton conduction via ordered water molecules in a phosphonate metal-organic framework // *J. Am. Chem. Soc.* — 2010. — V. 132, — № 40. — P. 14055–14057.
65. Hurd J.A., Vaidhyanathan R., Thangadurai V., Ratcliffe C.I., Moudrakovski I.L., Shimizu G.K.H. Anhydrous proton conduction at 150 °c in a crystalline metal-organic framework // *Nat. Chem.* — 2009. — V. 1, — № 9. — P. 705–710.
66. Wu M.X., Yang Y.W. Metal–Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy // *Adv. Mater.* — 2017. — V. 29, — № 23.
67. Li J.R., Kuppler R.J., Zhou H.C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* — 2009. — V. 38, — № 5. — P. 1477–1504.
68. Ma L., Abney C., Lin W. Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* — 2009. — V. 38, — № 5. — P. 1248–1256.
69. Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B. Luminescent functional metal-organic frameworks // *Chem. Rev.* — 2012. — V. 112, — № 2. — P. 1126–1162.
70. Lee Y.-R., Kim J., Ahn W.-S. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review // *Korean J. Chem. Eng.* — 2013. — V. 30, — № 9. — P. 1667–1680.
71. Kang I.J., Khan N.A., Haque E., Jung S.H. Chemical and thermal stability of isotypic metal-organic frameworks: Effect of metal ions // *Chem. - A Eur. J.* — 2011. — V. 17, — № 23. — P. 6437–6442.
72. Yeh C.T., Lin W.C., Lo S.H., Kao C.C., Lin C.H., Yang C.C. Microwave synthesis and gas sorption of calcium and strontium metal-organic frameworks with high thermal stability // *CrystEngComm.* — 2012. — V. 14, — № 4. — P. 1219–1222.
73. Goesten M.G., Juan-Alcañiz J., Ramos-Fernandez E. V., Sai Sankar Gupta K.B.,

- Stavitski E., Van Bekkum H., Gascon J., Kapteijn F. Sulfation of metal-organic frameworks: Opportunities for acid catalysis and proton conductivity // *J. Catal.* — 2011. — V. 281, — № 1. — P. 177–187.
74. Li Z., He G., Zhao Y., Cao Y., Wu H., Li Y., Jiang Z. Enhanced proton conductivity of proton exchange membranes by incorporating sulfonated metal-organic frameworks // *J. Power Sources* — 2014. — V. 262. — P. 372–379.
75. Zheng C., Wang Y., Phua S.Z.F., Lim W.Q., Zhao Y. ZnO-DOX@ZIF-8 Core-Shell Nanoparticles for pH-Responsive Drug Delivery // *ACS Biomater. Sci. Eng.* — 2017. — V. 3, — № 10. — P. 2223–2229.
76. Banerjee R., Phan A., Wang B., Knobler C., Furukawa H., O’Keeffe M., Yaghi O.M. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture // *Science* — 2008. — V. 319, — № 5865. — P. 939–943.
77. 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.
78. Bux H., Chmelik C., Krishna R., Caro J. Ethene/ethane separation by the MOF membrane ZIF-8: Molecular correlation of permeation, adsorption, diffusion // *J. Memb. Sci.* — 2011. — V. 369, — № 1–2. — P. 284–289.
79. Gross A.F., Sherman E., Vajo J.J. Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks // *Dalt. Trans.* — 2012. — V. 41, — № 18. — P. 5458–5460.
80. Tanaka S., Kida K., Okita M., Ito Y., Miyake Y. Size-controlled Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Crystals in an Aqueous System at Room Temperature // *Chem. Lett.* — 2012. — V. 41, — №. 10. — P. 1337-1339.
81. Park K.S., Ni Z., Côté A.P., Choi J.Y., Huang R., Uribe-Romo F.J., Chae H.K., O’Keeffe M., Yaghi O.M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks // *Proc. Natl. Acad. Sci.* — 2006. — V. 103, — № 27. — P. 10186–10191.
82. Abdelhameed R.M., Emam H.E. Design of ZIF(Co & Zn)@wool composite for

- efficient removal of pharmaceutical intermediate from wastewater // *J. Colloid Interface Sci.* — 2019. — V. 552. — P. 494–505.
83. Hertäg L., Bux H., Caro J., Chmelik C., Remsungnen T., Knauth M., Fritzsche S. Diffusion of CH₄ and H₂ in ZIF-8 // *J. Memb. Sci.* — 2011. — V. 377, — № 1–2. — P. 36–41.
84. Fairen-Jimenez D., Galvelis R., Torrisi A., Gellan A.D., Wharmby M.T., Wright P.A., Mellot-Draznieks C., Düren T. Flexibility and swing effect on the adsorption of energy-related gases on ZIF-8: Combined experimental and simulation study // *Dalt. Trans.* — 2012. — V. 41, — № 35. — P. 10752–10762.
85. Haldoupis E., Watanabe T., Nair S., Sholl D.S. Quantifying large effects of framework flexibility on diffusion in MOFs: CH₄ and CO₂ in ZIF-8 // *ChemPhysChem.* — 2012. — V. 13, — № 15. — P. 3449–3452.
86. 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.
87. 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.
88. Sholl D.S., Lively R.P. Seven chemical separations to change the world // *Nature* — 2016. — V. 532, — № 7600. — P. 435–437.
89. Pan Y., Li T., Lestari G., Lai Z. Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes // *J. Memb. Sci.* — 2012. — V. 390–391. — P. 93–98.
90. Zhang Z., Xian S., Xia Q., Wang H., Li Z., Li J. Enhancement of CO₂ Adsorption and CO₂/N₂ Selectivity on ZIF-8 via Postsynthetic Modification // *AIChE J.* — 2013. — V. 59, — № 6. — P. 2195–2206.
91. Battisti A., Taioli S., Garberoglio G. Zeolitic imidazolate frameworks for separation of binary mixtures of CO₂, CH₄, N₂ and H₂: A computer simulation

- investigation // *Microporous Mesoporous Mater.* — 2011. — V. 143, — № 1. — P. 46–53.
92. Baker R.W. Future directions of membrane gas separation technology // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2002. — V. 41, — № 6. — P. 1393–1411.
93. Colling C. W., Huff Jr G. A., Bartels J. V. Processes using solid perm-selective membranes in multiple groups for simultaneous recovery of specified products from a fluid mixture : пат. 6830691 США. — 2004.
94. Kwon H.T., Jeong H.K. In situ synthesis of thin zeolitic-imidazolate framework ZIF-8 membranes exhibiting exceptionally high propylene/propane separation // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — V. 135, — № 29. — P. 10763–10768.
95. Hou Q., Zhou S., Wei Y., Caro J., Wang H. Balancing the Grain Boundary Structure and the Framework Flexibility through Bimetallic MOF Membranes for Gas Separation // *J. Am. Chem. Soc.* — 2020. — V. 142, — № 21. — P. 9582–9586.
96. Miralda C.M., MacIas E.E., Zhu M., Ratnasamy P., Carreon M.A. Zeolitic imidazole framework-8 catalysts in the conversion of CO₂ to chloropropene carbonate // *ACS Catal.* — 2012. — V. 2, — № 1. — P. 180–183.
97. Tran U.P.N., Le K.K.A., Phan N.T.S. Expanding applications of metal-organic frameworks: Zeolite imidazolate framework zif-8 as an efficient heterogeneous catalyst for the knoevenagel reaction // *ACS Catal.* — 2011. — V. 1, — № 2. — P. 120–127.
98. Hu L., Yan Z., Mo X., Peng X., Chen L. Hierarchical Co/ZIF-8 as an efficient catalyst for cycloaddition of CO₂ and epoxide // *Microporous Mesoporous Mater.* — 2020. — V. 294. — P. 109917.
99. Nguyen L.T.L., Le K.K.A., Phan N.T.S. A zeolite imidazolate framework ZIF-8 catalyst for Friedel-Crafts acylation // *Chinese J. Catal.* — 2012. — V. 33, — № 4. — P. 688–696.
100. Yang Q., Xu Q., Yu S.H., Jiang H.L. Pd Nanocubes@ZIF-8: Integration of Plasmon-Driven Photothermal Conversion with a Metal-Organic Framework for Efficient and Selective Catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2016. — V. 55, —

- № 11. — P. 3685–3689.
101. Dang T.T., Zhu Y., Ngiam J.S.Y., Ghosh S.C., Chen A., Seayad A.M. Palladium nanoparticles supported on ZIF-8 as an efficient heterogeneous catalyst for aminocarbonylation // *ACS Catal.* — 2013. — V. 3, — № 6. — P. 1406–1410.
 102. Wang P., Zhao J., Li X., Yang Y., Yang Q., Li C. Assembly of ZIF nanostructures around free Pt nanoparticles: Efficient size-selective catalysts for hydrogenation of alkenes under mild conditions // *Chem. Commun.* — 2013. — V. 49, — № 32. — P. 3330–3332.
 103. Chen W.H., Vázquez-González M., Zoabi A., Abu-Reziq R., Willner I. Biocatalytic cascades driven by enzymes encapsulated in metal–organic framework nanoparticles // *Nat. Catal.* — 2018. — V. 1, — № 9. — P. 689–695.
 104. Liao F.S., Lo W.S., Hsu Y.S., Wu C.C., Wang S.C., Shieh F.K., Morabito J. V., Chou L.Y., Wu K.C.W., Tsung C.K. Shielding against Unfolding by Embedding Enzymes in Metal-Organic Frameworks via a de Novo Approach // *J. Am. Chem. Soc.* — 2017. — V. 139, — № 19. — P. 6530–6533.
 105. Cheng G., Li W., Ha L., Han X., Hao S., Wan Y., Wang Z., Dong F., Zou X., Mao Y., Zheng S.Y. Self-Assembly of Extracellular Vesicle-like Metal-Organic Framework Nanoparticles for Protection and Intracellular Delivery of Biofunctional Proteins // *J. Am. Chem. Soc.* — 2018. — V. 140, — № 23. — P. 7282–7291.
 106. Liédana N., Galve A., Rubio C., Téllez C., Coronas J. CAF@ZIF-8: One-step encapsulation of caffeine in MOF // *ACS Appl. Mater. Interfaces* — 2012. — V. 4, — № 9. — P. 5016–5021.
 107. Tiwari A., Singh A., Garg N., Randhawa J.K. Curcumin encapsulated zeolitic imidazolate frameworks as stimuli responsive drug delivery system and their interaction with biomimetic environment // *Sci. Rep.* — 2017. — V. 7, — № 1. — P. 1–12.
 108. Adhikari C., Das A., Chakraborty A. Zeolitic Imidazole Framework (ZIF) Nanospheres for Easy Encapsulation and Controlled Release of an Anticancer Drug Doxorubicin under Different External Stimuli: A Way toward Smart Drug

- Delivery System // *Mol. Pharm.* — 2015. — V. 12, — № 9. — P. 3158–3166.
109. Li Y., Zhang K., Liu P., Chen M., Zhong Y., Ye Q., Wei M.Q., Zhao H., Tang Z. Encapsulation of Plasmid DNA by Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Efficient Gene Transportation and Expression // *Adv. Mater.* — 2019. — V. 31, — № 29. — P. 1901570.
110. Alsaiani S.K., Patil S., Alyami M., Alamoudi K.O., Aleisa F.A., Merzaban J.S., Li M., Khashab N.M. Endosomal Escape and Delivery of CRISPR/Cas9 Genome Editing Machinery Enabled by Nanoscale Zeolitic Imidazolate Framework // *J. Am. Chem. Soc.* — 2018. — V. 140, — № 1. — P. 143–146.
111. Ren H., Zhang L., An J., Wang T., Li L., Si X., He L., Wu X., Wang C., Su Z. Polyacrylic acid@zeolitic imidazolate framework-8 nanoparticles with ultrahigh drug loading capability for pH-sensitive drug release // *Chem. Commun.* — 2014. — V. 50, — № 8. — P. 1000–1002.
112. Bian R., Wang T., Zhang L., Li L., Wang C. A combination of tri-modal cancer imaging and in vivo drug delivery by metal-organic framework based composite nanoparticles // *Biomater. Sci.* — 2015. — V. 3, — № 9. — P. 1270–1278.
113. He M., Zhou J., Chen J., Zheng F., Wang D., Shi R., Guo Z., Wang H., Chen Q. Fe₃O₄@carbon@zeolitic imidazolate framework-8 nanoparticles as multifunctional pH-responsive drug delivery vehicles for tumor therapy in vivo // *J. Mater. Chem. B.* — 2015. — V. 3, — № 46. — P. 9033–9042.
114. 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.
115. Arslan H.K., Shekhah O., Wohlgemuth J., Franzreb M., Fischer R.A., Wöll C. High-throughput fabrication of uniform and homogenous MOF coatings // *Adv. Funct. Mater.* — 2011. — V. 21, — № 22. — P. 4228–4231.
116. Biemmi E., Christian S., Stock N., Bein T. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1 // *Microporous Mesoporous Mater.* — 2009. — V. 117, — № 1–2. — P. 111–117.

117. Witters D., Vergauwe N., Ameloot R., Vermeir S., De Vos D., Puers R., Sels B., Lammertyn J. Digital Microfluidic High-Throughput Printing of Single Metal-Organic Framework Crystals // *Adv. Mater.* — 2012. — V. 24, — № 10. — P. 1316–1320.
118. Biemmi E., Christian S., Stock N., Bein T. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1 // *Microporous Mesoporous Mater.* — 2009. — V. 117, — №. 1-2. — P. 111-117.
119. Rabenau A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 1985. — V. 24, — № 12. — P. 1026–1040.
120. Yaghi O.M., Li H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels // *J. Am. Chem. Soc.* — 1995. — V. 117, — № 41. — P. 10401–10402.
121. Gustafsson M., Zou X. Crystal formation and size control of zeolitic imidazolate frameworks with mixed imidazolate linkers // *J. Porous Mater.* — 2013. — V. 20, — № 1. — P. 55–63.
122. Cravillon J., Münzer S., Lohmeier S.J., Feldhoff A., Huber K., Wiebcke M. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework // *Chem. Mater.* — 2009. — V. 21, — № 8. — P. 1410–1412.
123. Majano G., Pérez-Ramírez J. Room temperature synthesis and size control of HKUST-1 // *Helv. Chim. Acta.* — 2012. — V. 95, — № 11. — P. 2278–2286.
124. Pan Y., Liu Y., Zeng G., Zhao L., Lai Z. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system // *Chem. Commun.* — 2011. — V. 47, — №. 7. — P. 2071-2073.
125. Díaz-García M., Mayoral Á., Díaz I., Sánchez-Sánchez M. Nanoscaled M-MOF-74 materials prepared at room temperature // *Cryst. Growth Des.* — 2014. — V. 14, — № 5. — P. 2479–2487.
126. Tranchemontagne D.J., Hunt J.R., Yaghi O.M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-

- 0 // *Tetrahedron*. — 2008. — V. 64, — № 36. — P. 8553–8557.
127. Kaur H., Mohanta G.C., Gupta V., Kukkar D., Tyagi S. Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug // *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* — 2017. — V. 41. — P. 106–112.
128. Zhuang J., Kuo C.H., Chou L.Y., Liu D.Y., Weerapana E., Tsung C.K. Optimized metal-organic-framework nanospheres for drug delivery: Evaluation of small-molecule encapsulation // *ACS Nano*. — 2014. — V. 8, — № 3. — P. 2812–2819.
129. Zhang H., Li Q., Liu R., Zhang X., Li Z., Luan Y. A Versatile Prodrug Strategy to In Situ Encapsulate Drugs in MOF Nanocarriers: A Case of Cytarabine-IR820 Prodrug Encapsulated ZIF-8 toward Chemo-Photothermal Therapy // *Adv. Funct. Mater.* — 2018. — V. 28, — № 35. — P. 1802830.
130. Yang C., Xu J., Yang D., Wang X., Liu B., He N., Wang Z. ICG@ZIF-8: One-step encapsulation of indocyanine green in ZIF-8 and use as a therapeutic nanoplatform // *Chinese Chem. Lett.* — 2018. — V. 29, — № 9. — P. 1421–1424.
131. Chen X., Shi Z., Tong R., Ding S., Wang X., Wu J., Lei Q., Fang W. Derivative of Epigallocatechin-3-gallate Encapsulated in ZIF-8 with Polyethylene Glycol-Folic Acid Modification for Target and pH-Responsive Drug Release in Anticancer Research // *ACS Biomater. Sci. Eng.* — 2018. — V. 4, — № 12. — P. 4183–4192.
132. Adnan M., Li K., Xu L., Yan Y. X-shaped zif-8 for immobilization rhizomucor miehei lipase via encapsulation and its application toward biodiesel production // *Catalysts* — 2018. — V. 8, — № 3. — P. 96.
133. Kumar P., Bansal V., Paul A.K., Bharadwaj L.M., Deep A., Kim K.H. Biological applications of zinc imidazole framework through protein encapsulation // *Appl. Nanosci.* — 2016. — V. 6, — № 7. — P. 951–957.
134. Adnan M., Li K., Xu L., Yan Y. X-Shaped ZIF-8 for Immobilization Rhizomucor miehei Lipase via Encapsulation and Its Application toward Biodiesel Production // *Catalysts*. — 2018. — V. 8, — № 3. — P. 96.
135. Cheng H., Zhu J.Y., Li S.Y., Zeng J.Y., Lei Q., Chen K.W., Zhang C., Zhang X.Z. An O₂ Self-Sufficient Biomimetic Nanoplatform for Highly Specific and Efficient

- Photodynamic Therapy // *Adv. Funct. Mater.* — 2016. — V. 26, — № 43. — P. 7847–7860.
136. Zheng G., de Marchi S., López-Puente V., Sentosun K., Polavarapu L., Pérez-Juste I., Hill E.H., Bals S., Liz-Marzán L.M., Pastoriza-Santos I., Pérez-Juste J. Encapsulation of Single Plasmonic Nanoparticles within ZIF-8 and SERS Analysis of the MOF Flexibility // *Small* — 2016. — V. 12, — № 29. — P. 3935–3943.
137. Li B., Ma J.-G., Cheng P. Silica-Protection-Assisted Encapsulation of Cu₂O Nanocubes into a Metal-Organic Framework (ZIF-8) To Provide a Composite Catalyst // *Angew. Chemie Int. Ed.* — 2018. — V. 57, — № 23. — P. 6834–6837.
138. Lu G., Li S., Guo Z., Farha O.K., Hauser B.G., Qi X., Wang Y., Wang X., Han S., Liu X., Duchene J.S., Zhang H., Zhang Q., Chen X., Ma J., Loo S.C.J., Wei W.D., Yang Y., Hupp J.T., Huo F. Imparting functionality to a metal-organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation // *Nat. Chem.* — 2012. — V. 4, — № 4. — P. 310–316.
139. Karagiari O., Lalonde M.B., Bury W., Sarjeant A.A., Farha O.K., Hupp J.T. Opening ZIF-8: A catalytically active zeolitic imidazolate framework of sodalite topology with unsubstituted linkers // *J. Am. Chem. Soc.* — 2012. — V. 134, — № 45. — P. 18790–18796.
140. Morabito J. V., Chou L.Y., Li Z., Manna C.M., Petroff C.A., Kyada R.J., Palomba J.M., Byers J.A., Tsung C.K. Molecular encapsulation beyond the aperture size limit through dissociative linker exchange in metal-organic framework crystals // *J. Am. Chem. Soc.* — 2014. — V. 136, — № 36. — P. 12540–12543.
141. Fei H., Cahill J.F., Prather K.A., Cohen S.M. Tandem postsynthetic metal ion and ligand exchange in zeolitic imidazolate frameworks // *Inorg. Chem.* — 2013. — V. 52, — № 7. — P. 4011–4016.
142. Bury W., Fairen-Jimenez D., Lalonde M.B., Snurr R.Q., Farha O.K., Hupp J.T. Control over catenation in pillared paddlewheel metal-organic framework materials via solvent-assisted linker exchange // *Chem. Mater.* — 2013. — V. 25, — № 5. — P. 739–744.

143. Kim M., Cahill J.F., Fei H., Prather K.A., Cohen S.M. Postsynthetic Ligand and Cation Exchange in Robust Metal-Organic Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* — 2012. — V. 134, — № 43. — P. 18082–18088.
144. Basnayake S.A., Tan K., Leonard M., Chabal Y., Balkus K.J. Encapsulation of red sulfur chromophores in a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) via solvent assisted linker exchange // *Microporous Mesoporous Mater.* — 2016. — V. 219. — P. 172–177.
145. 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.
146. Chokbunpiam T., Chanajaree R., Remsungnen T., Saengsawang O., Fritzsche S., Chmelik C., Caro J., Janke W., Hannongbua S. N₂ in ZIF-8: Sorbate induced structural changes and self-diffusion // *Microporous Mesoporous Mater.* — 2014. — V. 187. — P. 1–6.
147. Zhang C., Lively R.P., Zhang K., Johnson J.R., Karvan O., Koros W.J. Unexpected molecular sieving properties of zeolitic imidazolate framework-8 // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2012. — V. 3, — № 16. — P. 2130–2134.
148. Diestel L., Bux H., Wachsmuth D., Caro J. Pervaporation studies of n-hexane, benzene, mesitylene and their mixtures on zeolitic imidazolate framework-8 membranes // *Microporous Mesoporous Mater.* — 2012. — V. 164. — P. 288–293.
149. Gee J.A., Chung J., Nair S., Sholl D.S. Adsorption and diffusion of small alcohols in zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-90 // *J. Phys. Chem. C.* — 2013. — V. 117, — № 6. — P. 3169–3176.
150. Zhang L., Hu Z., Jiang J. Sorption-induced structural transition of zeolitic imidazolate framework-8: A hybrid molecular simulation study // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — V. 135, — № 9. — P. 3722–3728.
151. Aguado S., Bergeret G., Pera-Titus M., Moizan V., Nieto-Draghi C., Bats N., Farrusseng D. Guest-induced gate-opening of a zeolite imidazolate framework //

- New J. Chem. — 2011. — V. 35, — № 3. — P. 546–550.
152. Moggach S.A., Bennett T.D., Cheetham A.K. The Effect of Pressure on ZIF-8: Increasing Pore Size with Pressure and the Formation of a High-Pressure Phase at 1.47 GPa // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2009. — V. 121, — № 38. — P. 7221–7223.
153. Fairen-Jimenez D., Galvelis R., Torrisi A., Gellan A.D., Wharmby M.T., Wright P.A., Mellot-Draznieks C., Düren T. Flexibility and swing effect on the adsorption of energy-related gases on ZIF-8: Combined experimental and simulation study // *Dalt. Trans.* — 2012. — V. 41, — № 35. — P. 10752–10762.
154. Pantatosaki E., Pazzona F.G., Megariotis G., Papadopoulos G.K. Atomistic simulation studies on the dynamics and thermodynamics of nonpolar molecules within the zeolite imidazolate framework-8 // *J. Phys. Chem. B.* — 2010. — V. 114, — № 7. — P. 2493–2503.
155. Chokbunpiam T., Chanajaree R., Saengsawang O., Reimann S., Chmelik C., Fritzsche S., Caro J., Remsungnen T., Hannongbua S. The importance of lattice flexibility for the migration of ethane in ZIF-8: Molecular dynamics simulations // *Microporous Mesoporous Mater.* — 2013. — V. 174. — P. 126–134.
156. Krokidas P., Castier M., Moncho S., Brothers E., Economou I.G. Molecular Simulation Studies of the Diffusion of Methane, Ethane, Propane, and Propylene in ZIF-8 // *J. Phys. Chem. C.* — 2015. — V. 119, — № 48. — P. 27028–27037.
157. Ueda T., Yamatani T., Okumura M. Dynamic Gate Opening of ZIF-8 for Bulky Molecule Adsorption as Studied by Vapor Adsorption Measurements and Computational Approach // *J. Phys. Chem. C.* — 2019.
158. Khudozhitkov A.E., Arzumanov S.S., Kolokolov D.I., Freude D., Stepanov A.G. Dynamics of propene and propane in ZIF-8 probed by solid-state ^2H NMR // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2020. — V. 22, — № 10. — P. 5976–5984.
159. Parkes M. V., Demir H., Teich-Mcgoldrick S.L., Sholl D.S., Greathouse J.A., Allendorf M.D. Molecular dynamics simulation of framework flexibility effects on noble gas diffusion in HKUST-1 and ZIF-8 // *Microporous Mesoporous Mater.* — 2014. — V. 194. — P. 190–199.

160. Tan N.Y., Ruggiero M.T., Orellana-Tavra C., Tian T., Bond A.D., Korter T.M., Fairen-Jimenez D., Axel Zeitler J. Investigation of the terahertz vibrational modes of ZIF-8 and ZIF-90 with terahertz time-domain spectroscopy // *Chem. Commun.* — 2015. — V. 51, — № 89. — P. 16037–16040.
161. Tanno T., Watanabe Y., Umeno K., Matsuoka A., Matsumura H., Odaka M., Ogawa N. In Situ Observation of Gas Adsorption onto ZIF-8 Using Terahertz Waves // *J. Phys. Chem. C.* — 2017. — V. 121, — № 33. — P. 17921–17924.
162. Ueda T., Nakai M., Yamatani T. A solid-state ^1H -NMR study of the dynamic structure of ZIF-8 and its role in the adsorption of bulky molecules // *Adsorption* — 2017. — V. 23, — № 6. — P. 887–901.
163. Ogiwara N., Kolokolov D.I., Donoshita M., Kobayashi H., Horike S., Stepanov A.G., Kitagawa H. The effect of amorphization on the molecular motion of the 2-methylimidazolate linkers in ZIF-8 // *Chem. Commun.* — 2019. — V. 55, — № 42. — P. 5906–5909.
164. Van Der Est A. Continuous-wave EPR // *eMagRes.* — 2016. — V. 5, — № 3. — P. 1411–1422.
165. Levanon H. Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy — Principles and Applications // *Biophysical Techniques in Photosynthesis.* — 2006. — P. 211–233.
166. Bordignon E. EPR spectroscopy of nitroxide spin probes // *eMagRes.* — 2017. — V. 6, — № 2. — P. 235–254.
167. Schneider D.J., Freed J.H. Calculating Slow Motional Magnetic Resonance Spectra // *Spin labeling.* — Springer — 1989. — P. 1-76.
168. Meyer V., Swanson M., Clouston L., Boratyński P. J., Stein R. A., Mchaourab H. S., Rakca A., Eaton S.S., Eaton G. R.. Room-temperature distance measurements of immobilized spin-labeled protein by DEER/PELDOR // *Biophys. J.* — 2015. — V. 108, — № 5. — P. 1213-1219.
169. Maly T., Zwicker K., Cernescu A., Brandt U., Prisner T. F. New pulsed EPR methods and their application to characterize mitochondrial complex I // *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* — 2009. — V. 1787, — № 6. — P. 584-592.

170. Gränz M., Erlenbach N., Spindler P., Gophane D.B., Stelzl L.S., Sigurdsson S.T., Prisner T.F. Dynamics of Nucleic Acids at Room Temperature Revealed by Pulsed EPR Spectroscopy // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2018. — V. 57, — № 33. — P. 10540–10543.
171. Bordignon E., Bleicken S. New limits of sensitivity of site-directed spin labeling electron paramagnetic resonance for membrane proteins // *Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.* — 2018. — V. 1860, — №. 4. — P. 841-853.
172. Leigh J.S. ESR Rigid-Lattice Line Shape in a System of Two Interacting Spins // *J. Chem. Phys.* — 1970. — V. 52, — № 5. — P. 2608–2612.
173. Bales B.L., Meyer M., Smith S., Peric M. EPR line shifts and line shape changes due to spin exchange of nitroxide free radicals in liquids: 6. Separating line broadening due to spin exchange and dipolar interactions // *J. Phys. Chem. A.* — 2009. — V. 113, — № 17. — P. 4930–4940.
174. Mladenova B.Y., Kattnig D.R., Grampp G. Room-temperature ionic liquids discerned via nitroxyl spin probe dynamics // *J. Phys. Chem. B.* — 2011. — V. 115, — № 25. — P. 8183–8198.
175. Knauer B.R., Napier J.J. The Nitrogen Hyperfine Splitting Constant of the Nitroxide Functional Group as a Solvent Polarity Parameter. The Relative Importance for a Solvent Polarity Parameter of Its Being a Cybotactic Probe vs. Its Being a Model Process // *J. Am. Chem. Soc.* — 1976. — V. 98, — № 15. — P. 4395–4400.
176. Mukhtarov A.S., Il'yasov A. V., Levin Y.A., Gozman I.P., Skorobogatova M.S., Zoroatskaya E.I. Effect of temperature and solvents on the ESR spectrum of tert-butyl- α -phosphoisopropyl nitroxyl radicals // *Theor. Exp. Chem.* — 1976. — V. 12, — № 6. — P. 656–660.
177. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. — John Wiley & Sons — 2011.
178. Marcus Y. Solvent mixtures: properties and selective solvation. — CRC Press — 2002.
179. Bagryanskaya E.G., Marque S.R.A., Tsentalovich Y.P. Alkoxyamine re-formation

- reaction. Effects of the nitroxide fragment: A multiparameter analysis. // *J. Org. Chem.* — 2012. — V. 77, — № 11. — P. 4996–5005.
180. Nkolo P., Audran G., Bremond P., Bikanga R., Marque S.R.A., Roubaud V. Hyperfine coupling constants of β -phosphorylated nitroxides: Subtle interplay between steric strain, hyperconjugation, and dipole-dipole interactions // *Tetrahedron.* — 2017. — V. 73, — № 23. — P. 3188–3201.
181. Gerson F., Huber W. *Electron spin resonance spectroscopy of organic radicals.* — John Wiley & Sons — 2003.
182. Faust T.B., D'Alessandro D.M. Radicals in metal-organic frameworks // *RSC Adv.* — 2014. — V. 4, — № 34. — P. 17498–17512.
183. Zwoliński K.M., Chmielewski M.J. TEMPO-appended metal-organic frameworks as highly active, selective, and reusable catalysts for mild aerobic oxidation of alcohols // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2017. — V. 9, — № 39. — P. 33956–33967.
184. 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.
185. Liu Y., Her J.H., Dailly A., Ramirez-Cuesta A.J., Neumann D.A., Brown C.M. Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis // *J. Am. Chem. Soc.* — 2008. — V. 130, — № 35. — P. 11813–11818.
186. Han X., Godfrey H., Briggs L., Davies A., Cheng Y., Daemen L. L., Sheveleva A. M., Tuna F., McInnes E. J. 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.
187. Mendt M., Vervoorts P., Schneemann A., Fischer R.A., Pöppel 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.
188. Šimenas M., Jee B., Hartmann M., Banys J., Pöpl A. Adsorption and Desorption of HD on the Metal-Organic Framework $\text{Cu}_{2.97}\text{Zn}_{0.03}(\text{Btc})_2$ Studied by Three-Pulse ESEEM Spectroscopy // J. Phys. Chem. C. — 2015. — V. 119, — № 51. — P. 28530–28535.
189. Böhlmann W., Pöpl A., Sabo M., Kaskel S. Characterization of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{benzene } 1,3,5\text{-tricarboxylate})_2$ by means of ^{129}Xe nuclear magnetic and electron paramagnetic resonance spectroscopy // J. Phys. Chem. B. — 2006. — V. 110, — № 41. — P. 20177–20181.
190. Pöpl A., Kunz S., Himsl D., Hartmann M. CW and pulsed ESR spectroscopy of cupric ions in the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ // J. Phys. Chem. C. — 2008. — V. 112, — № 7. — P. 2678–2684.
191. Šimenas M., Matsuda R., Kitagawa S., Poppl A., Banys J. Electron paramagnetic resonance study of guest molecule-influenced magnetism in kagome metal-organic framework // J. Phys. Chem. C. — 2016. — V. 120, — № 48. — P. 27462–27467.
192. Wang W., Yan L.Q., Cong J.Z., Zhao Y.L., Wang F., Shen S.P., Zou T., Zhang D., Wang S.G., Han X.F., Sun Y. Magnetoelectric coupling in the paramagnetic state of a metal-organic framework // Sci. Rep. — 2013. — V. 3, — № 1. — P. 1–5.
193. Osadchii D.Y., Olivos-Suarez A.I., Szécsényi Á., Li G., Nasalevich M.A., Dugulan I.A., Crespo P.S., Hensen E.J.M., Veber S.L., Fedin M. V., Sankar G., Pidko E.A., Gascon J. Isolated Fe sites in metal organic frameworks catalyze the direct conversion of methane to methanol // ACS Catal. — 2018. — V. 8, — № 6. — P. 5542–5548.
194. Jee B., St. Petkov P., Vayssilov G.N., Heine T., Hartmann M., Pöpl A. A combined pulsed electron paramagnetic resonance spectroscopic and DFT analysis of the $^{13}\text{CO}_2$ and ^{13}CO adsorption on the metal-organic framework $\text{Cu}_{2.97}\text{Zn}_{0.03}(\text{btc})_2$ // J. Phys. Chem. C. — 2013. — V. 117, — № 16. — P. 8231–8240.

195. Jee B., Hartmann M., Pöppl A. H₂, D₂ and HD adsorption upon the metal-organic framework [Cu_{2.97}Zn_{0.03}(btc)₂]_n studied by pulsed ENDOR and HYSORE spectroscopy // *Mol. Phys.* — 2013. — V. 111, — № 18–19. — P. 2950–2966.
196. Nevjestic I., Depauw H., Leus K., Kalendra V., Caretti I., Jeschke G., Van Doorslaer S., Callens F., Van Der Voort P., Vrielinck H. Multi-frequency (S, X, Q and W-band) EPR and ENDOR Study of Vanadium(IV) Incorporation in the Aluminium Metal-Organic Framework MIL-53 // *ChemPhysChem.* — 2015. — V. 16, — № 14. — P. 2968–2973.
197. Depauw H., Nevjestic I., Wang G., Leus K., Callens F., De Canck E., De Buysser K., Vrielinck H., Van Der Voort P. Discovery of a novel, large pore phase in a bimetallic Al/V metal-organic framework // *J. Mater. Chem. A.* — 2017. — V. 5, — № 47. — P. 24580–24584.
198. 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.
199. 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.
200. Gallagher A.T., Kelty M.L., Park J.G., Anderson J.S., Mason J.A., Walsh J.P.S., Collins S.L., Harris T.D. Dioxygen binding at a four-coordinate cobaltous porphyrin site in a metal-organic framework: Structural, EPR, and O₂ adsorption analysis // *Inorg. Chem. Front.* — 2016. — V. 3, — № 4. — P. 536–540.
201. Jee B., Koch K., Moschkowitz L., Himsl D., Hartman M., Pöppl A. Electron spin resonance study of nitroxide radical adsorption at cupric ions in the metal-organic framework compound Cu₃(btc)₂ // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2011. — V. 2, — № 5. — P. 357–361.

202. Barth B., Mendt M., Pöpl A., Hartmann M. Adsorption of nitric oxide in metal-organic frameworks: Low temperature IR and EPR spectroscopic evaluation of the role of open metal sites // *Microporous Mesoporous Mater.* — 2015. — V. 216. — P. 97–110.
203. Han X., Godfrey H.G.W., Briggs L., Davies A.J., Cheng Y., Daemen L.L., Sheveleva A.M., Tuna F., McInnes E.J.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 // *Nature Mater.* — 2018. — V. 17, — № 8. — P. 691–696.
204. 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 H₂ production in Co@NH₂-MIL-125(Ti) // *J. Mater. Chem. A.* — 2018. — V. 6, — № 36. — P. 17318–17322.
205. Santaclara J.G., Olivos-Suarez A.I., Gonzalez-Nelson A., Osadchii D., Nasalevich M.A., Van Der Veen M.A., Kapteijn F., Sheveleva A.M., Veber S.L., Fedin M. V., Murray A.T., Hendon C.H., Walsh A., Gascon J. Revisiting the Incorporation of Ti(IV) in UiO-type Metal-Organic Frameworks: Metal Exchange versus Grafting and Their Implications on Photocatalysis // *Chem. Mater.* — 2017. — V. 29, — № 21. — P. 8963–8967.
206. Hoover J.M., Ryland B.L., Stahl S.S. Mechanism of copper(I)/TEMPO-catalyzed aerobic alcohol oxidation // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — V. 135, — № 6. — P. 2357–2367.
207. Hoover J.M., Ryland B.L., Stahl S.S. Copper/TEMPO-catalyzed aerobic alcohol oxidation: Mechanistic assessment of different catalyst systems // *ACS Catal.* — 2013. — V. 3, — № 11. — P. 2599–2605.
208. Halbmaier K., Seikowski J., Tkach I., Höbartner C., Sezer D., Bennati M. High-resolution measurement of long-range distances in RNA: Pulse EPR spectroscopy with TEMPO-labeled nucleotides // *Chem. Sci.* — 2016. — V. 7, — № 5. — P. 3172–3180.

209. Gophane D.B., Sigurdsson S.T. TEMPO-derived spin labels linked to the nucleobases adenine and cytosine for probing local structural perturbations in DNA by EPR spectroscopy // *Beilstein J. Org. Chem.* — 2015. — V. 11, — № 1. — P. 219–227.
210. Gafurov M., Lyubenova S., Denysenkov V., Ouari O., Karoui H., Le Moigne F., Tordo P., Prisner T. EPR characterization of a rigid bis-TEMPO-bis-Ketal for dynamic nuclear polarization // *Appl. Magn. Reson.* — 2010. — V. 37, — № 1. — P. 505–514.
211. Baker J.E., Froncisz W., Joseph J., Kalyanaraman B. Spin label oximetry to assess extracellular oxygen during myocardial ischemia // *Free Radic. Biol. Med.* — 1997. — V. 22, — № 1–2. — P. 109–115.
212. Strehmel V., Laschewsky A., Stoesser R., Zehl A., Herrmann W. Mobility of spin probes in ionic liquids // *J. Phys. Org. Chem.* — 2006. — V. 19, — № 5. — P. 318–325.
213. Audran G., Brémond P., Marque S.R.A., Obame G. Hyperfine Coupling Constants of β -Phosphorylated Nitroxides: A Tool to Probe the Cybotactic Effect by Electron Paramagnetic Resonance // *ChemPhysChem.* — 2012. — V. 13, — № 15. — P. 3542–3548.
214. Audran G., Bosco L., Brémond P., Butscher T., Marque S.R.A. Solvent Effect in β -Phosphorylated Nitroxides: Model Nitroxides // *Appl. Magn. Reson.* — 2015. — V. 46, — № 12. — P. 1333–1342.
215. Audran G., Bosco L., Brémond P., Butscher T., Marque S.R.A. Solvent effect in β -phosphorylated nitroxides. Part 4: Detection of traces of water by electron paramagnetic resonance // *Org. Biomol. Chem.* — 2016. — V. 14, — № 4. — P. 1288–1292.
216. Acerbis S., Bertin D., Boutevin B., Gignes D., Lacroix-Desmazes P., Le Mercier C., Lutz J.-F., Marque S.R.A., Siri D., Tordo P. Intramolecular Hydrogen Bonding: The Case of β -Phosphorylated Nitroxide (= Aminoxy) Radical // *Helv. Chim. Acta.* — 2006. — V. 89, — № 10. — P. 2119–2132.
217. 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.
218. Yaghi O., Li G., Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework // *Nature.* – 1995. – V. 378, – №. 6558. – P. 703-706.
219. Yaghi O.M., Li G., Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework // *Nature.* — 1995. — V. 378, — № 6558. — P. 703–706.
220. Bennett T.D., Cheetham A.K., Fuchs A.H., Coudert F.X. Interplay between defects, disorder and flexibility in metal-organic frameworks // *Nat. Chem.* — 2016. — V. 9, — № 1. — P. 11–16.
221. Zhao X., Wang Y., Li D.S., Bu X., Feng P. Metal–Organic Frameworks for Separation // *Adv. Mater.* — 2018. — V. 30, — № 37.
222. Samokhvalov A. Aluminum metal–organic frameworks for sorption in solution: A review // *Coord. Chem. Rev.* — 2018. — V. 374. — P. 236–253.
223. Huang R.W., Wei Y.S., Dong X.Y., Wu X.H., Du C.X., Zang S.Q., Mak T.C.W. Hypersensitive dual-function luminescence switching of a silver-chalcogenolate cluster-based metal-organic framework // *Nat. Chem.* — 2017. — V. 9, — № 7. — P. 689–697.
224. Zhang X., Huang Z., Ferrandon M., Yang D., Robison L., Li P., Wang T.C., Delferro M., Farha O.K. Catalytic chemoselective functionalization of methane in a metal-organic framework // *Nat. Catal.* — 2018. — V. 1, — № 5. — P. 356–362.
225. 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.
226. Bux H., Chmelik C., Van Baten J.M., Krishna R., Caro J. Novel MOF-membrane for molecular sieving predicted by IR-diffusion studies and molecular modeling // *Adv. Mater.* — 2010. — V. 22, — № 42. — P. 4741–4743.
227. Guo Y., Jiang Z., Ying W., Chen L., Liu Y., Wang X., Jiang Z.-J., Chen B., Peng X. A DNA-Threaded ZIF-8 Membrane with High Proton Conductivity and Low

- Methanol Permeability // *Adv. Mater.* — 2018. — V. 30, — № 2. — P. 1705155.
228. Sheveleva A.M., Shundrina I.K., Veber S.L., Buhtojarova A.D., Russkih V. V., Shelkovnikov V. V., Fedin M. V., Bagryanskaya E.G. Inherent Microporosity and Photostability of Fluoroacrylic Polymer Films Studied by Electron Paramagnetic Resonance of Nitroxide Spin Probes // *Appl. Magn. Reson.* — 2015. — V. 46, — № 5. — P. 523–540.
229. Bux H., Liang F., Li Y., Cravillon J., Wiebcke M., Caro J. Zeolitic Imidazolate Framework molecular sieving membrane titania support // *J. Am. Chem. Soc.* — 2009. — V. 131, — P. 16000-16001.
230. Webster C.E., Drago R.S., Zerner M.C. Molecular dimensions for adsorptives // *J. Am. Chem. Soc.* — 1998. — V. 120, — № 22. — P. 5509–5516.
231. Budarin V.L., Clark J.H., Hale S.E., Tavener S.J., Mueller K.T., Washton N.M. NMR and IR study of fluorobenzene and hexafluorobenzene adsorbed on alumina // *Langmuir.* — 2007. — V. 23, — № 10. — P. 5412–5418.
232. 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.
233. Yan S., Zhu D., Zhang Z., Li H., Chen G., Liu B. A pilot-scale experimental study on CO₂ capture using Zeolitic imidazolate framework-8 slurry under normal pressure // *Appl. Energy.* — 2019. — V. 248. — P. 104–114.
234. Moghadam P.Z., Fairen-Jimenez D., Snurr R.Q. Efficient identification of hydrophobic MOFs: Application in the capture of toxic industrial chemicals // *J. Mater. Chem. A.* — 2015. — V. 4, — № 2. — P. 529–536.
235. Cousinsaintremi J., Rémy T., Vanhunskerken V., Vandeperre S., Duerinck T., Maes M., Devos D., Gobechiya E., Kirschhock C.E.A., Baron G. V., Denayer J.F.M. Biobutanol separation with the metal-organic framework ZIF-8 // *ChemSusChem.* — 2011. — V. 4, — № 8. — P. 1074–1077.
236. Abbasi Z., Shamsaei E., Fang X.Y., Ladewig B., Wang H. Simple fabrication of zeolitic imidazolate framework ZIF-8/polymer composite beads by phase inversion method for efficient oil sorption // *J. Colloid Interface Sci.* — 2017. —

- V. 493. — P. 150–161.
237. Ortiz A.U., Freitas A.P., Boutin A., Fuchs A.H., Coudert F.X. What makes zeolitic imidazolate frameworks hydrophobic or hydrophilic? the impact of geometry and functionalization on water adsorption // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2014. — V. 16, — № 21. — P. 9940–9949.
238. 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 // *Nano Lett.* — 2019. — V. 19, — № 9. — P. 6506–6510.
239. Jiang D., Fang G., Tong Y., Wu X., Wang Y., Hong D., Leng W., Liang Z., Tu P., Liu L., Xu K., Ni J., Li X. Multifunctional Pd@UiO-66 Catalysts for Continuous Catalytic Upgrading of Ethanol to n -Butanol // *ACS Catal.* — 2018. — V. 8, — № 12. — P. 11973–11978.
240. Wang T., Gao L., Hou J., Herou S., Griffiths J. T., Li W., Dong J., Gao S., Titirici M., Kumar R. V., Cheetham A. K., Bao X., Fu Q., Smoukov S. K. Rational approach to guest confinement inside MOF cavities for low-temperature catalysis // *Nat. Commun.* — 2019. — V. 10, — № 1. — P. 1-9.
241. Jiao L., Wang Y., Jiang H.L., Xu Q. Metal–Organic Frameworks as Platforms for Catalytic Applications // *Adv. Mater.* — 2018. — V. 30, — № 37.
242. Nicolas A., Egmond M., Verrips C.T., De Vlieg J., Longhi S., Cambillau C., Martinez C. Contribution of cutinase serine 42 side chain to the stabilization of the oxyanion transition state // *Biochemistry* — 1996. — V. 35, — № 2. — P. 398–410.
243. Dyson P.J., Jessop P.G. Solvent effects in catalysis: Rational improvements of catalysts: Via manipulation of solvent interactions // *Catal. Sci. Technol.* — 2016. — V. 6, — № 10. — P. 3302–3316.
244. Kutzscher C., Nickerl G., Senkowska I., Bon V., Kaskel S. Proline Functionalized UiO-67 and UiO-68 Type Metal-Organic Frameworks Showing Reversed Diastereoselectivity in Aldol Addition Reactions // *Chem. Mater.* — 2016. — V. 28, — № 8. — P. 2573–2580.

245. Chen Y., Huang X., Zhang S., Li S., Cao S., Pei X., Zhou J., Feng X., Wang B. Shaping of Metal-Organic Frameworks: From Fluid to Shaped Bodies and Robust Foams // *J. Am. Chem. Soc.* — 2016. — V. 138, — № 34. — P. 10810–10813.
246. Valizadeh B., Nguyen T.N., Stylianou K.C. Shape engineering of metal–organic frameworks // *Polyhedron* — 2018. — V. 145. — P. 1–15.
247. Yuan S., Sun X., Pang J., Lollar C., Qin J.S., Perry Z., Joseph E., Wang X., Fang Y., Bosch M., Sun D., Liu D., Zhou H.C. PCN-250 under Pressure: Sequential Phase Transformation and the Implications for MOF Densification // *Joule* — 2017. — V. 1, — № 4. — P. 806–815.
248. Bazer-Bachi D., Assié L., Lecocq V., Harbuzaru B., Falk V. Towards industrial use of metal-organic framework: Impact of shaping on the MOF properties // *Powder Technol.* — 2014. — V. 255. — P. 52–59.
249. Yang K., Zhou G., Xu Q. The elasticity of MOFs under mechanical pressure // *RSC Advances*. — 2016. — V. 6, — № 44. — P. 37506–37514.
250. Snurr R.Q. It's an Interesting MOF, but Is It Stable? // *Matter*. — 2019. — V. 1, — № 1. — P. 26–27.
251. Bennett T.D., Horike S. Liquid, glass and amorphous solid states of coordination polymers and metal–organic frameworks // *Nat. Rev. Mater.* — 2018. — V. 3, — № 11. — P. 431–440.
252. Chanut N., Ghoufi A., Coulet M.V., Bourrelly S., Kuchta B., Maurin G., Llewellyn P.L. Tailoring the separation properties of flexible metal-organic frameworks using mechanical pressure // *Nat. Commun.* — 2020. — V. 11, — № 1. — P. 1–7.
253. Dhainaut J., Avci-Camur C., Troyano J., Legrand A., Canivet J., Imaz I., Maspoch D., Reinsch H., Farrusseng D. Systematic study of the impact of MOF densification into tablets on textural and mechanical properties // *CrystEngComm*. — 2017. — V. 19, — № 29. — P. 4211–4218.
254. Chapman K.W., Halder G.J., Chupas P.J. Pressure-induced amorphization and porosity modification in a metal-organic framework // *J. Am. Chem. Soc.* — 2009. — V. 131, — № 48. — P. 17546–17547.

255. Bennett T.D., Sotelo J., Tan J.C., Moggach S.A. Mechanical properties of zeolitic metal-organic frameworks: Mechanically flexible topologies and stabilization against structural collapse // *CrystEngComm*. — 2015. — V. 17, — № 2. — P. 286–289.
256. 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.
257. Peral I., Íñiguez J. Amorphization induced by pressure: Results for zeolites and general implications // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — V. 97, — № 22. — P. 225502.
258. Erkartal M., Durandurdu M. Pressure-Induced Amorphization of MOF-5: A First Principles Study // *ChemistrySelect*. — 2018. — V. 3, — № 28. — P. 8056–8063.
259. Im J., Yim N., Kim J., Vogt T., Lee Y. High-Pressure Chemistry of a Zeolitic Imidazolate Framework Compound in the Presence of Different Fluids // *J. Am. Chem. Soc.* — 2016. — V. 138, — № 36. — P. 11477–11480.
260. Yang S., Lin X., Lewis W., Suyetin M., Bichoutskaia E., Parker J.E., Tang C.C., Allan D.R., Rizkallah P.J., Hubberstey P., Champness N.R., Mark Thomas K., Blake A.J., Schröder M. A partially interpenetrated metal-organic framework for selective hysteretic sorption of carbon dioxide // *Nat. Mater.* — 2012. — V. 11, — № 8. — P. 710–716.
261. Bai Y., Li N., Pei C., Yan Z., Li W., Wei D. High-pressure transformations of ortho-xylene probed by combined infrared and Raman spectroscopies // *Solid State Commun.* — 2018. — V. 269. — P. 96–101.