

Тема работы:

Наномасштабная организация растворителя в металлоорганическом каркасе ZIF-8, исследованная методом ЭПР гибких β -фосфорилированных нитроксилов.

Состав коллектива:

Алимов Дмитрий Валерьевич, м.н.с. МТЦ СО РАН.

Порываев Артем Сергеевич, к.х.н., н.с. МТЦ СО РАН.

Информация о гранте:

РНФ №22-73-10239, рук. А.С. Порываев, 2022-2024.

Научное содержание работы:

1. Постановка задачи

Металлоорганические каркасы (MOF) привлекают все большее внимание как наносреды для химических реакций, особенно в области катализа. Знание специфики полостей MOF имеет решающее значение во многих из этих случаев; тем не менее, получение их *in situ* остается очень сложной задачей. Мы сообщаем о первой прямой оценке кажущейся полярности и организации растворителя внутри полостей MOF с использованием специального структурно гибкого спинового зонда. Стабильный β -фосфорилированный нитроксильный радикал был включен в полости предполагаемого MOF ZIF-8 в следовых количествах. Спектроскопические свойства этого зонда зависят от локальной полярности, структурированности, жесткости и давления сцепления и могут быть точно отслежены с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Используя этот подход, мы экспериментально продемонстрировали, что полости голубого ZIF-8 воспринимаются гостевыми молекулами как сильно неполярные внутри. Когда различные спирты заполняют полости, наблюдается значительная самоорганизация молекул растворителя, что приводит к более высокой кажущейся полярности в MOF по сравнению с соответствующими объемными спиртами. Учет таких явлений наноорганизации может иметь решающее значение для оптимизации химических реакций в MOF, а предлагаемая методология обеспечивает уникальные пути изучения полостей MOF внутри *in situ*, тем самым способствуя их различным применениям.

2. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Чтобы подтвердить, что вращение вокруг связи C–N радикала является основным фактором, влияющим на значения A_{P} , мы провели ряд расчетов DFT. Мы рассчитали зависимость A_{P} от $\cos^2(\theta)$ при вариациях других геометрических параметров (длин связей, углов и диэдральных углов).

3. Полученные результаты

Во всех случаях корреляция между A_{P} и $\cos^2(\theta)$ сохранялась, а отклонения были малыми. Наблюдаемое упорядочение растворителя является важным эффектом для проведения реакций в ZIF-8, поскольку структура и свойства (такие как полярность) среды активного центра могут иметь решающее значение для усиления/ингибирования определенных путей реакции. Более того, зависящая от полярности стабилизация

определенных переходных состояний оказывает большое влияние на эффективность ферментативных реакций и селективных катализаторов.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

Был предложен и подтвержден новый подход к исследованию внутренней поверхности полостей MOF с использованием β -фосфорилированных нитроксидов и ЭПР-спектроскопии. Эти радикальные зонды могут быть захвачены в следовых количествах внутри полостей MOF во время синтеза и предоставить множество уникальной информации. Этот подход применим как для голых MOF, так и для MOF с адсорбированными/пропитанными гостевыми молекулами. В частности, константы сверхтонкого взаимодействия на ядрах ^{14}N и ^{31}P радикала очень чувствительны к локальной полярности; поэтому такие материалы радикал@MOF позволяют получать значения локальной кажущейся полярности в полостях MOF *in situ* при соответствующих условиях. Все эти преимущества были продемонстрированы с использованием одного из самых привлекательных MOF в настоящее время – ZIF-8. Используя радикал, чувствительный к микроокружению, мы экспериментально доказали, что полость ZIF-8 неполярна. Также мы определили, что пропитка ZIF-8 различными спиртами приводит к резкому изменению кажущейся полярности внутри полости (т. е. полярности, ощущаемой растворенными веществами) с неполярной на высокополярную. Примечательно, что в случаях метанола, этанола и изопропанола кажущаяся полярность внутри ZIF-8 оказалась выше, чем в объемном растворителе. В случаях метанола и этанола она даже выше, чем в любом объемном органическом растворителе. Это было обосновано наноупорядочением молекул спирта внутри полости ZIF-8, обусловленным гидрофобными взаимодействиями.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Artem S. Poryvaev, Aleksandr A. Efremov, Dmitry V. Alimov. Nanoscale solvent organization in metal–organic framework ZIF-8 probed by EPR of flexible β -phosphorylated nitroxides// *Chemical Science*, 2024, Vol. 15, No. 5, pp. 5268-5276. doi: 10.1039/D3SC05724K. Импакт-фактор журнала 2024 = 8.4.