

УДК 544.723.21

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОКП ZIF-8 И ИОННОЙ ЖИДКОСТИ $[BMIm]^+[BF_4]^-$: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР НИТРОКСИЛЬНЫХ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ

© 2023 г. Н. А. Кудрявых¹, М. Ю. Иванов¹, А. С. Порываев¹, Д. М. Полухов¹, академик РАН Р. З. Сагдеев¹, М. В. Федин^{1,*}

Поступило 29.12.2022 г.

После доработки 01.03.2023 г.

Принято к публикации 03.03.2023 г.

Предложен метод контролируемого заполнения пор металл-органических координационных полимеров (МОКП) ионными жидкостями (ИЖ) для потенциального использования в селективной сорбции газов. На примере МОКП ZIF-8 и ИЖ $[BMIm]^+[BF_4]^-$, с контролем методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) нитроксильных спиновых зондов, приготовлены композиты с различным содержанием ИЖ. С помощью инверсионной газовой хроматографии изучено влияние ИЖ на сорбцию оксида азота (N₂O) в данные композиты.

Ключевые слова: нитроксильные радикалы, металл-органические координационные полимеры (МОКП), ZIF-8, NO, ионные жидкости, ЭПР

DOI: 10.31857/S2686953523700206, **EDN:** OWYAWB

ВВЕДЕНИЕ

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – соединения, состоящие из ионов или кластеров металлов и органических полидентатных лигандов, называемых линкерами. МОКП обладают высокой удельной площадью поверхности и возможностью настройки их функциональных свойств [1, 2], что обеспечивает потенциал их использования в таких областях, как сорбция [3, 4] и хранение газов [5, 6], разделение и очистка веществ [7, 8], гетерогенный катализ [9, 10], адресная доставка лекарственных препаратов [11]. Одним из перспективных МОКП является ZIF-8 (2-метилимидазолат цинка, рис. 1), который обладает рядом преимуществ [12–14], основными из которых являются его высокая стабильность, по сравнению с другими МОКП, и высокий показатель удельной площади поверхности ($1273 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) [14]. В дополнение к этому он имеет низкую стоимость и прост в получении [12]. Известно множество способов синтеза этого

соединения: сольвотермальный, микроволновой, сонохимический, механохимический, микрофлюидный [13].

Модификация МОКП путем их частичного и контролируемого заполнения ионными жидкостями (ИЖ) является способом получения перспективных композитных материалов [15]. Это позволяет изменить свойства исходных каркасов и получить новые по свойствам материалы. Одной из задач такой модификации является увеличение селективности сорбции [16]. Предполагается, что при включении ионных жидкостей в пористую структуру МОКП появляется возможность тонкой настройки их сорбционных и диффузионных характеристик, увеличения сродства к определенным газам. Однако в ряде случаев полученные композитные материалы оказались менее термически устойчивыми, чем исходные ионные жидкости и МОКП, а также снижалась их удельная площадь поверхности [17–19]. В литературе описаны различные подходы к получению композитов ИЖ@МОКП. Основными способами являются ионотермический синтез, пропитка, метод “корабля в бутылке”, прямая функционализация линкеров [20–28].

Ранее было показано, что композит $[BMIm]^+[Tf_2N]@ZIF-8$ обладает лучшей селективностью адсорбции CO₂, по сравнению с ис-

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт “Международный томографический центр” Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: mfedin@tomo.nsc.ru

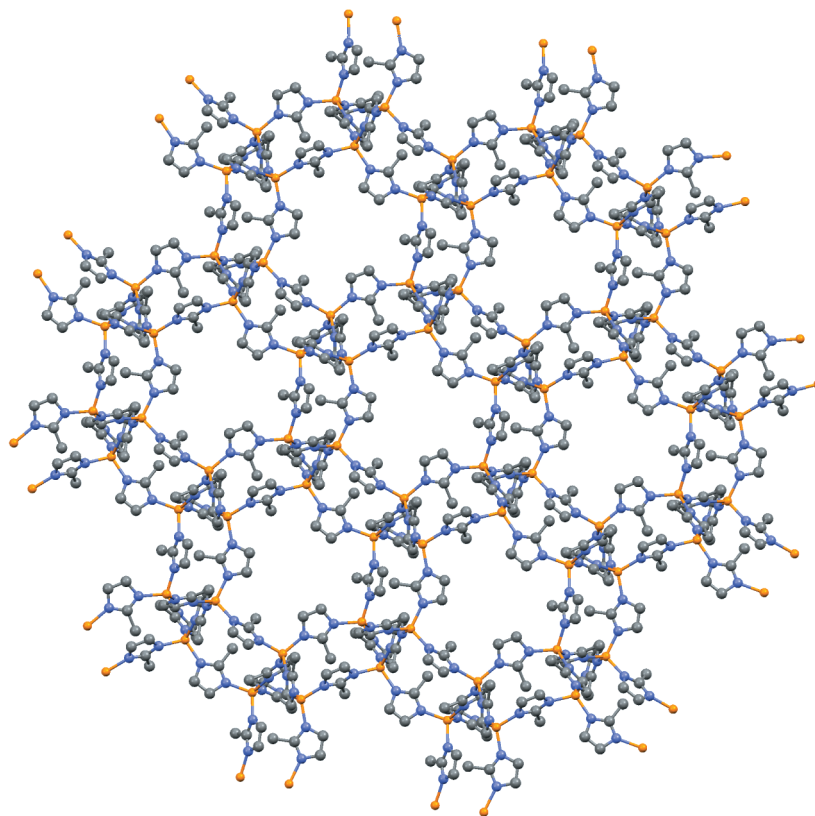


Рис. 1. Структура МОКП ZIF-8. Желтым цветом показаны атомы цинка, сиреневым – азота, серым – углерода. Атомы водорода не показаны.

ходным ZIF-8, при низких давлениях (до 0.9 бар) [29]. Однако при высоких давлениях эффективность данного сорбента снижается. Также на основании адсорбционных измерений (изотермы БЭТ) было установлено, что площадь поверхности и объем пор композита составляют $374 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $0.18 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ соответственно, что существенно меньше по сравнению с исходным ZIF-8 (соответствующие значения в работе [29] составили $1379 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $0.67 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$). Композиты на основе ZIF-8 и ионной жидкости $[\text{BMIm}]^+[\text{PF}_6]^-$, полученные методом пропитки в растворе ионной жидкости в ацетоне, имеют площадь поверхности и объем пор $415 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $0.2197 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ соответственно, что также существенно ниже по сравнению с исходным ZIF-8 [30]. Несмотря на это, для композита $[\text{BMIm}]^+[\text{PF}_6]^-@ZIF-8$ была показана более высокая эффективность адсорбции CO_2 при низких давлениях по сравнению с чистым ZIF-8. Продемонстрировано, что с ростом содержания ионной жидкости $[\text{BMIm}]^+\text{AcO}^-$ в МОКП ZIF-8 увеличивается адсорбция CO_2 при низких давлениях [31]; при давлениях больше 1.1 атм наблюдается обратная зависимость. Таким образом, уменьшение удельных площади поверхности и

объема пор нельзя рассматривать в отрыве от измерений селективности сорбции.

При значительном заполнении пор МОКП ионной жидкостью происходит уменьшение сорбционной емкости композита вследствие уменьшения доступной поверхности, в связи с чем оптимальной сорбционной емкости соответствует определенное количество ИЖ в композите. Данный оптимум может быть найден путем детального исследования композитов с различным соотношением ИЖ : МОКП. Одним из способов получения композитов с варьируемым содержанием ИЖ является контролируемая диффузия ИЖ внутрь пористого каркаса при повышенной температуре.

Заполнение пор МОКП ZIF-8 ионной жидкостью может быть исследовано с помощью метода ЭПР спиновых зондов. Ранее нами была разработана методология инкапсулирования спинового зонда – стабильного нитроксильного радикала ТЕМРО ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил) – в полости ZIF-8 и дальнейшего изучения его микроокружения с помощью ЭПР. Этим способом успешно изучалась диффузия ксилолов внутрь каркаса ZIF-8 [32, 33] и разработан подход к разделению смеси ксилолов, а также изучалась амор-

физация ZIF-8 под действием внешнего давления [34]. В настоящей работе был использован этот же подход для исследования процессов диффузии ионной жидкости $[BMim]^+[BF_4]^-$ внутрь полостей МОКП ZIF-8 с целью получения целевого заполнения и изучения полученных композитов. Отметим, что ранее нами был получен композит ZIF-8 с ИЖ $[BMim]^+[BF_4]^-$ в порах с максимальным заполнением ИЖ [35], однако функциональные свойства данного композита для задач сорбции газов не исследовались.

В настоящей работе нами выполнен синтез МОКП ZIF-8 с инкапсулированным нитроксидом TEMPO и изучена диффузия ионной жидкости $[BMim]^+[BF_4]^-$ внутрь полостей ZIF-8 методом стационарной ЭПР-спектроскопии. Получены композиты с различным содержанием ионной жидкости внутри пор каркаса; сорбция оксида азота (II) этими композитами исследована с помощью импульсной ЭПР-спектроскопии и инверсионной газовой хроматографии. Совокупность проведенных экспериментов демонстрирует подход к контролируемому заполнению пор МОКП молекулами ИЖ для применения в задачах сорбции газов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и оборудование. Для синтеза МОКП ZIF-8 с инкапсулированным TEMPO (далее TEMPO@ZIF-8) использовали хлорид цинка (ч. д. а., Вектон, Россия), 2-метилимидазол (тех., Новохим, Россия), TEMPO – (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (SIGMA-ALDRICH, США). Спектры стационарного ЭПР X-диапазона (9 ГГц) регистрировали на ЭПР-спектрометре Bruker EMX (Германия). Импульсные ЭПР-эксперименты проводили на ЭПР-спектрометре Bruker Elexys E580 (Германия) в X-диапазоне. Хроматографические исследования проводили на газовом хроматографе ХРОМОС GX-1000 (Россия). Сигнал регистрировали при помощи катарометра.

Композиты на основе ионной жидкости и МОКП ZIF-8 получали методом капиллярного действия. TEMPO@ZIF-8 помещали во флакон, после чего смачивали ионной жидкостью. Флакон вакуумировали при температуре 100°C в течение заданного времени. После этого остаток ионной жидкости растворяли в ацетоне, а полученный композит отфильтровывали, промывали ацетоном и высушивали.

Синтез и подготовка образцов. Синтез TEMPO@ZIF-8 проводили согласно методике [16]. 0.74 г $ZnCl_2$ растворяли в 20 мл воды; 24.5 г 2-метилимидазола и 2.3 мг TEMPO растворяли в 180 мл воды; полученные растворы быстро смешивали (при этом выпадал белый осадок) и ак-

тивно перемешивали в течение 3 дней до окончательного формирования продукта. После этого осадок центрифугировали и промывали 5 раз этанолом. Для полного удаления остатков растворителя из пор МОКП образец активировали нагревом в динамическом вакууме при температуре 100°C.

Подготовка насадочных колонок для инверсионной газовой хроматографии осуществлялась следующим образом. Для изготовления колонок использовались трубки из нержавеющей стали длиной 50 см с внешним диаметром 4 мм и внутренним диаметром 1.8 мм. Ввиду того, что частицы полученного порошка ZIF-8 имели малый размер, для уменьшения гидродинамического сопротивления порошок ZIF-8 наносили на стеклоткань и помещали в трубку. Во всех измерениях масса использованного ZIF-8 была равна 0.1 г. После этого трубку сгибали и устанавливали в хроматограф.

ЭПР-эксперименты. Для изучения диффузии ионной жидкости внутрь ZIF-8 образец помещали в кварцевую ампулу, смачивали ионной жидкостью. Ампулы с образцами заполняли NO до давления 500 мбар при комнатной температуре, после чего ампулы отпаивались. Записывали спектр стационарного ЭПР начального состояния, затем ампулу нагревали и выдерживали при температуре 100°C в течение определенного промежутка времени на масляной бане, после чего извлекали и снова записывали спектр стационарного ЭПР. Последний спектр записывали после 12-часового прогрева. Импульсные ЭПР-эксперименты проводили с вакуумированными образцами в запаянных кварцевых ампулах в температурном диапазоне 10–150 К. Для измерения времени поперечной релаксации T_2 использовалась обычная двухимпульсная последовательность электронного спинового эха $[\pi/2-\tau-\pi-\tau-\text{эхо}]$. Все симуляции ЭПР-спектров проводили в программном пакете EasySpin [36].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение композитов ИЖ@МОКП с частичным заполнением пор. Диффузию ионной жидкости $[BMim]^+[BF_4]^-$ внутрь полостей ZIF-8 исследовали методом ЭПР спинового зонда (TEMPO). Спектр стационарного ЭПР радикала TEMPO в вакуумированном образце ZIF-8 без ионной жидкости содержит три узкие линии, ширина и соотношение интенсивностей которых определяются вращением TEMPO внутри полости ZIF-8. При диффузии ионной жидкости внутрь полостей каркаса, занятых TEMPO, его вращение замедляется, и начинает проявляться анизотропия g- и A-тензоров. Таким образом, спектры TEMPO в пустом и полностью заполненном ионной жид-

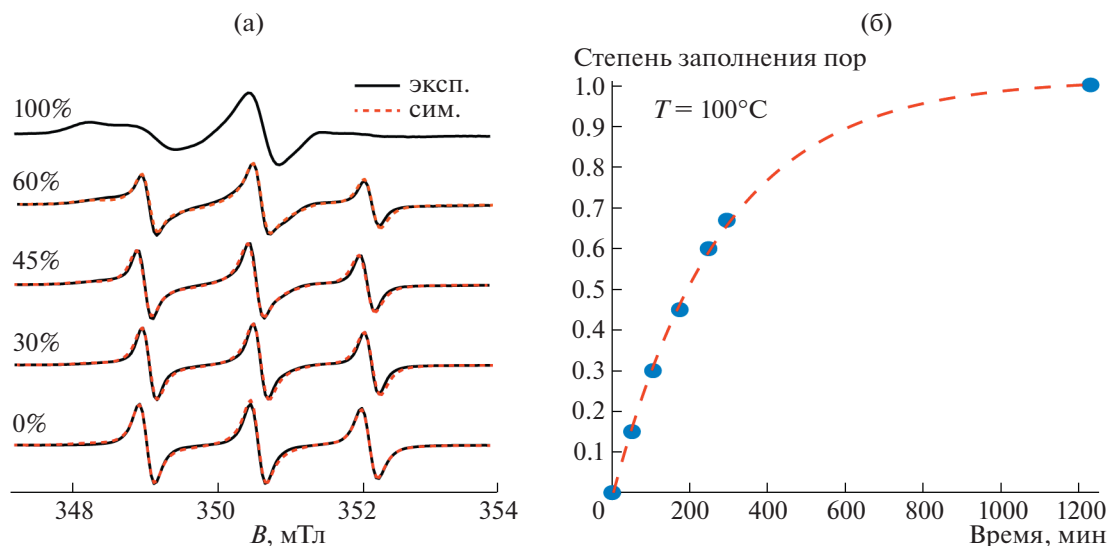


Рис. 2. Спектры ЭПР ТЕМРО внутри полостей каркаса с различной степенью заполнения (указано в %) и их симуляции (а). Кинетика диффузии ионной жидкости $[\text{BMIm}]^+[\text{BF}_4]^-$ в поры каркаса ZIF-8 при $T = 100^\circ\text{C}$ (б). Пунктиром показана модельная функция $(1 - \exp(-t/\tau))$ с характерным значением $\tau = 280$ мин. Спектры записаны при мощности СВЧ-излучения 2 мВт (20 dB аттенюация).

костью МОКП значительно отличаются (рис. 2а, верхний и нижний спектры). Спектр с 0% содержанием ИЖ получен при следующем наборе параметров: тензор $g = [2.0145 \ 2.0116 \ 2.0065]$, тензор СТВ $A = [16.27 \ 13.47 \ 97.54]$ МГц, время корреляции вращения $\tau_{\text{сорт}} = 0.5$ нс. Для симуляции композитов ИЖ@МОКП с промежуточным заполнением (30, 45 и 60%) использовали линейные комбинации спектров с 0 и 100% содержанием ИЖ.

Необходимо отметить, что заполнение пор ZIF-8 ионной жидкостью $[\text{BMIm}]^+[\text{BF}_4]^-$ при комнатной температуре происходит крайне медленно. Ранее было показано, что варьирование температуры в небольших пределах (от комнатной до $\sim 100^\circ\text{C}$) позволяет варьировать апертурги гибких окон ZIF-8 и увеличивать скорость молекулярной диффузии внутрь каркаса [37]. Кроме того, вязкость ИЖ понижается с температурой. В связи с этим оптимальным было проводить пропитку МОКП данной ИЖ при $T = 100^\circ\text{C}$.

Для исследования кинетики диффузии ионной жидкости внутрь полостей каркаса все промежуточные спектры симулировали суперпозицией спектров ТЕМРО в пустом и полностью заполненном каркасах с варьируемыми весовыми коэффициентами. Этот метод ранее применялся в серии работ для изучения диффузии различных растворителей внутрь ZIF-8 [37–40]. На основании вкладов в суперпозицию каждого из спектров вычисляли процент заполнения полостей ZIF-8 ионной жидкостью и, таким образом, исследовали кинетику заполнения пор (диффузии) (рис. 2б).

Полученные данные по кинетике позволяют определить время, необходимое для приготовления композита с требуемой степенью заполнения пор ионной жидкостью. В частности, наряду с 0 и 100% заполнения ИЖ, мы детально исследовали композит ИЖ@МОКП со степенью заполнения пор 30%.

Ввиду того, что диффузия ИЖ в ZIF-8 происходит достаточно медленно, мы предположили, что заполнение пор каркаса происходит последовательно от внешней поверхности к центру частицы МОКП (“фронтом” заполнения), как было показано ранее для других растворителей [37]. Поэтому, с целью более равномерного распределения ИЖ в МОКП, по достижении требуемой степени заполнения пор образец очищался от избытка ИЖ с поверхности частиц трехкратной промывкой ацетоном и последующим высушиванием; при этом спектр ЭПР до и после промывки частиц оставался неизменным. Далее образец дополнительно прогревали в течение двух дней при $T = 100^\circ\text{C}$ и исследовали методами инверсионной газовой хроматографии. Следует отметить, что в процессе длительного прогрева образца масса композита оставалась постоянной, что указывает на отсутствие изменений в составе композита при длительном нагревании; при этом данные ГХ зависят (см. ниже) от содержания ИЖ, косвенно подтверждая равномерное распределение ИЖ в объеме частиц МОКП.

Характеризация композитов ИЖ@МОКП с помощью импульсного ЭПР. Для дополнительного исследования свойств полученных композитов использовали методы импульсной ЭПР-спектро-

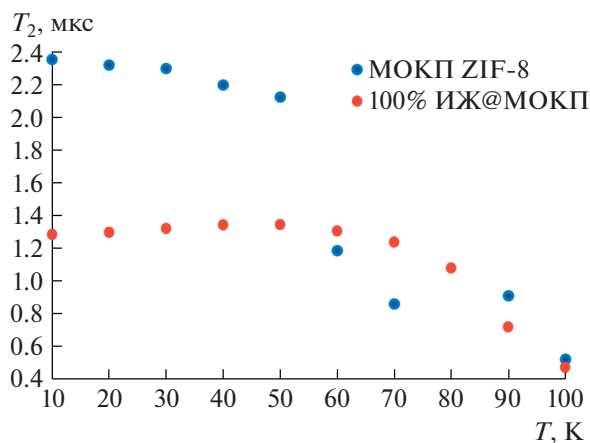


Рис. 3. Зависимость T_2 от температуры для TEMPO@ZIF-8 с содержанием ИЖ 0% (●) и 100% (●).

скопии. Ранее нами было показано, что значение времени T_2 поперечной электронной спиновой релаксации TEMPO@ZIF-8 чувствительно к присутствию ИЖ в той же полости [35]. В связи с этим в данной работе была изучена зависимость T_2 TEMPO@ZIF-8 от температуры в полностью заполненном ионной жидкостью МОКП и в “пустом” МОКП (рис. 3).

При $T \leq 50$ К наблюдается существенное различие в значениях T_2 для пустого и полностью заполненного ИЖ каркасов. При низких температурах основной вклад в релаксацию вносят процессы взаимодействия спинового зонда с магнитными ядрами окружения. В образце, заполненном ионной жидкостью, таких ядер (преимущественно протонов) существенно больше, поэтому время спин-спиновой релаксации существенно короче. Резкое уменьшение T_2 при температуре 60 К в незаполненном МОКП может быть связано с размораживанием подвижности TEMPO в порах, и именно этот процесс является определяющим при этой температуре. Дальнейшее ускорение релаксации с ростом температуры связано с интенсификацией малоугловых колебаний (либраций) TEMPO, далее переходящих в его свободное вращение в поре. Таким образом, при $T \leq 50$ К спиновый зонд TEMPO неподвижен как в заполненных, так и в незаполненных ИЖ порах, и измеряемое время T_2 отражает количество магнитных ядер в его окружении; при более высоких температурах интерпретация времен T_2 должна проводиться с осторожностью.

Следующим шагом исследования являлось изучение сорбции оксида азота (II) в композиты ИЖ@МОКП. Данная задача была модельной и преследовала скорее цели отработки методологии, нежели практического применения. К тому же NO является парамагнитным газом, удобным

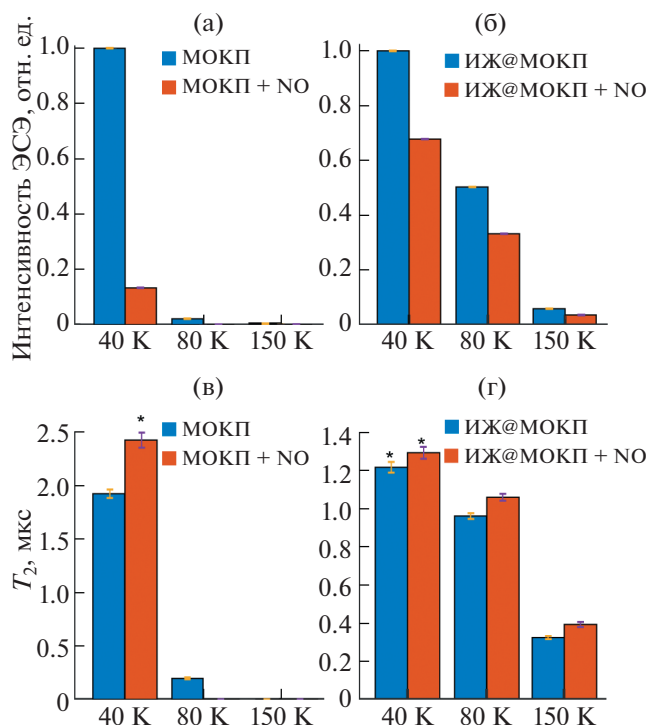


Рис. 4. Нормированные интегральные интенсивности электронного спинового эха (ЭСЭ) TEMPO@ZIF-8 в зависимости от температуры для “пустого” МОКП (а) и для МОКП с 100% заполнением пор ионной жидкостью (б). Время поперечной релаксации T_2 в зависимости от температуры для “пустого” МОКП (в) и для МОКП с 100% заполнением пор ионной жидкостью (г). Заполнение NO проводили при давлении 500 мбар и комнатной температуре.

для исследования методами ЭПР-спектроскопии и способным сильно влиять на релаксацию спинового зонда.

На рис. 4а,б приведены нормированные интегральные интенсивности спинового эха для TEMPO@ZIF-8 с 0 и 100% заполнением пор ионной жидкостью в зависимости от температуры. Все эксперименты проводили в идентичных условиях с использованием одинаковых задержек времени в импульсной последовательности. Кроме того, на рис. 4в,г приведены соответствующие значения T_2 в зависимости от температуры.

Для образца без ионной жидкости с NO спиновое эхо не наблюдается ни при 80 К, ни при 150 К (рис. 4а), что связано с сильным ускорением релаксации из-за дипольных взаимодействий между спинами TEMPO и NO. При 40 К спиновое эхо удается зафиксировать, но присутствие NO значительно снижает его сигнал. В образце, полностью заполненном ионной жидкостью, снижение сигнала спинового эха не столь существенно, и спиновое эхо можно наблюдать даже при 150 К (рис. 4б).

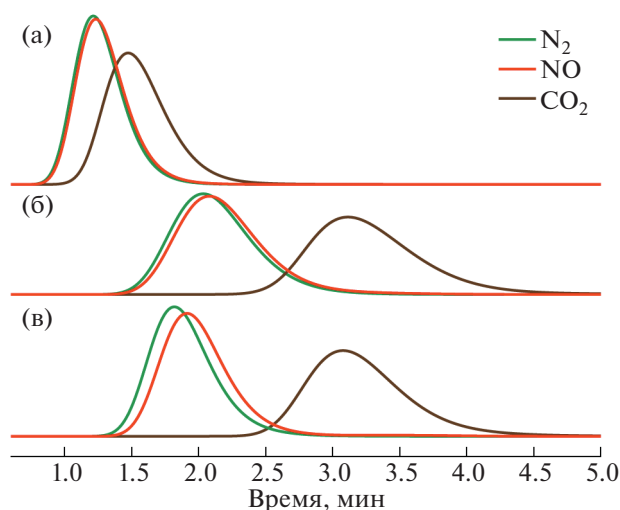


Рис. 5. Хроматограммы проб N_2 , NO , CO_2 , полученные методом газовой хроматографии с использованием насадочных колонок с композитными материалами, заполненными ионной жидкостью на 100% (а) и на 30% (б), а также с незаполненным ZIF-8 (в).

В то же время наблюдаемое время релаксации T_2 при добавлении NO имеет тенденцию к незначительному увеличению при каждой температуре относительно случая без добавления NO . Эти данные необходимо рассматривать в связке с соответствующими данными по интенсивности спинового эха (рис. 4в в связке с рис. 4а, а рис. 4г в связке с рис. 4б). Поскольку интегральная интенсивность спинового эха заметно уменьшается при добавлении NO во всех без исключения случаях (рис. 4а,б), вполне вероятно, что часть инкапсулированных радикалов при добавлении NO становятся недетектируемыми за счет дипольных взаимодействий с NO (проявляется в падении общей интенсивности эха), а другая часть релаксирует с практически таким же (незначительно большим) T_2 . В случае с композитами ИЖ@МОКП первым типом могут быть радикалы в порах, к которым имеет доступ NO , а вторым типом – радикалы в порах, доступ NO к которым затруднен, например, вследствие плотной упаковки ИЖ в соседних порах и “блокировки” каналов.

В случае МОКП без пропитки ИЖ падение интенсивности эха после добавления NO гораздо существеннее, чем в случае ИЖ@МОКП. Это хорошо согласуется с большим количеством NO в порах; следовательно, в части пор возможна димеризация NO с образованием диамагнитного N_2O_2 . Поэтому в случае МОКП без пропитки ИЖ второй тип нитроксидов (с большим T_2) можно отнести к радикалам в порах с N_2O_2 .

В целом данные, представленные на рис. 4, свидетельствуют о том, что даже полностью заполненный ИЖ каркас способен сорбировать ок-

сид азота (II), что проявляется в падении интенсивности спинового эха при его добавлении. Это падение, в свою очередь, происходит за счет ускорения релаксации спинового зонда TEMPO в части пор, к которым имеет доступ NO . Следовательно, данный подход может в будущем использоваться для диагностики сорбции парамагнитных газов в композиты ИЖ@МОКП.

Исследование сорбции NO в композиты ИЖ@МОКП с помощью инверсионной газовой хроматографии. Инверсионная газовая хроматография является мощным методом исследования сорбентов с помощью известных газовых проб. В хроматографическом эксперименте измеряемыми величинами являются время удерживания, площадь хроматографического пика и его форма. Площадь хроматографического пика пропорциональна количеству вещества, введенного в колонку, а время удерживания и форма пика зависят от термодинамических параметров взаимодействия пробы с сорбентом и его сорбционной емкости. Таким образом, с помощью анализа хроматограм известных проб можно сделать выводы об энтальпии адсорбции, сорбционной емкости, селективности исследуемого сорбента.

В настоящей работе данный метод был выбран для характеристики селективности в модельной задаче адсорбции NO в композит ИЖ@МОКП. Через колонки с ZIF-8 и композитами на его основе с одинаковой массой сорбента пропускались различные пробные газы: N_2 , NO , CO_2 . При выборе газов акцент делался на виды взаимодействий адсорбент–адсорбат. Так, для азота может наблюдаться только один вид взаимодействий – дисперсионные взаимодействия. В свою очередь, NO – полярная молекула, способная взаимодействовать с адсорбентом, в том числе и как диполь. Для CO_2 доступны как дисперсионные взаимодействия, так и специфичные кислотно-основные взаимодействия с сайтами – основаниями по Льюису. При этом значительный вклад в удерживание вещества на адсорбенте имеет масса молекулы. Чтобы нивелировать данный вклад, мы проанализировали изменения степени разрешения пиков. Полученные хроматограммы представлены на рис. 5.

Оценка селективности адсорбции проводилась с помощью сравнения параметров разрешения хроматографических пиков. Разрешение пиков А и В вычислялось по формуле:

$$R_s(A/B) = \frac{2(t_{RA} - t_{RB})}{W_A + W_B},$$

где t_{RA} и t_{RB} – исправленное время удерживания соответствующего компонента (разность времен удерживания пробы и несорбируемого компонента), W – ширина пика у основания. Полученные значения R_s представлены в табл. 1.

Таблица 1. Разрешения хроматографических пиков R_s

Образец	NO/N ₂	CO ₂ /N ₂
ZIF-8	0.079	0.856
30% ИЖ@ZIF-8	0.030	0.633
100% ИЖ@ZIF-8	0.021	0.257

Из данных газовой хроматографии легко видеть, что с ростом содержания ионной жидкости в композите разрешение пиков снижается, и эффективность разделения падает. Это говорит о недостатке удельной площади поверхности для эффективной работы сорбента при используемом парциальном давлении адсорбтива. Можно полагать, что снижение рабочего давления позволит в будущем достичь более оптимальных условий для применения данного типа сорбентов.

ВЫВОДЫ

В работе предложен комплексный подход для приготовления композитов МОКП с контролируемым заполнением пор ионными жидкостями с целью решения задач селективной сорбции газов. Рассмотрена модельная система МОКП ZIF-8, ИЖ [BMIm]⁺[BF₄]⁻ и NO в качестве сорбируемого газа. С помощью стационарного ЭПР с детектированием сигнала инкапсулированного в МОКП спинового зонда исследована кинетика заполнения пор ZIF-8 ионной жидкостью и получены МОКП с несколькими заданными значениями фракции заполненных пор; далее были охарактеризованы композиты с содержанием ИЖ 0, 30 и 100%. Результаты, полученные методами ЭПР-спектроскопии и инверсионной газовой хроматографии, свидетельствуют о том, что полное заполнение ИЖ каркаса МОКП значительно уменьшает поверхность для сорбции. Однако контролируемое заполнение каркаса ИЖ дает возможность получать активный сорбент, способный работать с адсорбтивами, имеющими малые парциальные давления.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-13-00071-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., Pastré J. // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. № 7. P. 626–636. <https://doi.org/10.1039/b511962f>
- Czaja A.U., Trukhan N., Müller U. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1284–1293. <https://doi.org/10.1039/b804680h>
- Li J.R., Kuppler R.J., Zhou H.C. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1477–1504. <https://doi.org/10.1039/b802426j>
- Li Y.W., Yan H., Hu T.L., Ma H.Y., Li D.C., Wang S.N., Yao Q.X., Dou J.M., Xu J., Bu X.H. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 15. P. 2394–2397. <https://doi.org/10.1039/c6cc09923h>
- Liu S., Sun L., Xu F., Zhang J., Jiao C., Li F., Li Z., Wang S., Wang Z., Jiang X., Zhou H., Yang L., Schick C. // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. № 3. P. 818–823. <https://doi.org/10.1039/c3ee23421e>
- Li H., Wang K., Sun Y., Lollar C.T., Li J., Zhou H.C. // *Mater. Today.* 2018. V. 21. № 2. P. 108–121. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.07.006>
- Nijem N., Wu H., Canepa P., Marti A., Balkus K.J., Thonhauser T., Li J., Chabal Y.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 37. P. 15201–15204. <https://doi.org/10.1021/ja305754f>
- Qiao Z., Yan Y., Tang Y., Liang H., Jiang J. // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. № 14. P. 7839–7848. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10773>
- Luz I., Lladrés i Xamena F.X., Corma A. // *J. Catal.* 2010. V. 276. № 1. P. 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.09.010>
- Gole B., Sanyal U., Banerjee R., Mukherjee P.S. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 5. P. 2345–2354. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02739>
- Abánades Lázaro I., Forgan R.S. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 380. P. 230–259. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.09.009>
- Morris W., Stevens C.J., Taylor R.E., Dybowski C., Yaghi O.M., Garcia-Garibay M.A. // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. № 24. P. 13307–13312. <https://doi.org/10.1021/jp303907p>
- Lee Y.R., Jang M.S., Cho H.Y., Kwon H.J., Kim S., Ahn W.S. // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 271. P. 276–280. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.094>
- Mu L., Liu B., Liu H., Yang Y., Sun C., Chen G. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 24. P. 12246–12252. <https://doi.org/10.1039/c2jm31541f>
- Durak O., Zeeshan M., Habib N., Gulbalkan H.C., Al-suhile A.A.A.M., Caglayan H.P., Kurtoğlu-Öztulum S.F., Zhao Y., Haslak Z.P., Uzun A., Keskin S. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2022. V. 332. P. 111703. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111703>
- Yohannes A., Li J., Yao S. // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 318. P. 114304. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114304>
- Ding M., Jiang H.L. // *ACS Catal.* 2018. V. 8. № 4. P. 3194–3201. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03404>
- Ramos V.C., Han W., Zhang X., Zhang S., Yeung K.L. // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2020. V. 25. P. 100391. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100391>
- Nozari V., Zeeshan M., Keskin S., Uzun A. // *CrystEngComm.* 2018. V. 20. № 44. P. 7137–7143. <https://doi.org/10.1039/C8CE01364K>
- Kinik F.P., Uzun A., Keskin S. // *ChemSusChem.* 2017. V. 10. № 14. P. 2842–2863. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700716>

21. Xu L., Liu B., Liu S.X., Jiao H., de Castro B., Cunha-Silva L. // *CrystEngComm*. 2014. V. 16. № 46. P. 10649–10657.
<https://doi.org/10.1039/c4ce01722f>
22. Dybtsev D.N., Chun H., Kim K. // *Chem. Comm.* 2004. V. 3. P. 1594–1595.
<https://doi.org/10.1039/B403001J>
23. Liao J.H., Wu P.C., Huang W.C. // *Cryst. Growth Des.* 2006. V. 6. № 5. P. 1062–1063.
<https://doi.org/10.1021/cg0504197>
24. Khan N.A., Hasan Z., Jung S.H. // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. № 2. P. 376–380.
<https://doi.org/10.1002/chem.201304291>
25. Luo Q.X., Song X.D., Ji M., Park S.E., Hao C., Li Y.Q. // *Appl. Catal. A*. 2014. V. 478. P. 81–90.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.041>
26. Fujie K., Yamada T., Ikeda R., Kitagawa H. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014. V. 53. № 42. P. 11302–11305.
<https://doi.org/10.1002/anie.201406011>
27. Khan N.A., Hasan Z., Jung S.H. // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. № 12. P. 2561–2564.
<https://doi.org/10.1039/c5cc08896h>
28. Ding L.G., Yao B.J., Jiang W.L., Li J.T., Fu Q.J., Li Y.A., Liu Z.H., Ma J.P., Dong Y.-B. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 4. P. 2337–2344.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b03169>
29. Ban Y., Li Z., Li Y., Peng Y., Jin H., Jiao W., Guo A., Wang P., Yang Q., Zhong C., Yang W. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015. V. 54. № 51. P. 15483–15487.
<https://doi.org/10.1002/anie.201505508>
30. Kinik F.P., Altintas C., Balci V., Koyuturk B., Uzun A., Keskin S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. V. 8. № 45. P. 30992–31005.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b11087>
31. Mohamedali M., Ibrahim H., Henni A. // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 334. P. 817–828.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.104>
32. Polyukhov D.M., Poryvaev A.S., Sukhikh A.S., Gromilov S.A., Fedin M.V. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. № 34. P. 40830–40836.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c12166>
33. Polyukhov D.M., Poryvaev A.S., Gromilov S.A., Fedin M.V. // *Nano Lett.* 2019. V. 19. № 9. P. 6506–6510.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02730>
34. Poryvaev A.S., Polyukhov D.M., Fedin M.V. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 14. P. 16655–16661.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c03462>
35. Ivanov M.Y., Poryvaev A.S., Polyukhov D.M., Prikhod'ko S.A., Adonin N.Y., Fedin M.V. // *Nanoscale*. 2020. V. 12. № 46. P. 23480–23487.
<https://doi.org/10.1039/d0nr06961b>

COMPOSITE MATERIALS BASED ON MOF ZIF-8 AND IONIC LIQUID [BMIm]⁺[BF₄]⁻: AN EPR STUDY USING NITROXIDE SPIN PROBES

N. A. Kudryavych^a, M. Yu. Ivanov^a, A. S. Poryvaev^a, D. M. Polyukhov^a,
Academician of the RAS R. Z. Sagdeev^a, and M. V. Fedin^{a, #}

^a *International Tomography Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russian Federation*

[#] *E-mail: mfedin@tomo.nsc.ru*

A method for the controlled filling of pores in metal-organic frameworks (MOFs) with ionic liquids (ILs) is proposed, which can be applied for selective gas sorption in MOFs. Using an example of MOF ZIF-8 and IL [BMIm]⁺[BF₄]⁻, the composites with different IL content were prepared upon control by electron paramagnetic resonance (EPR) of nitroxide spin probes. The effect of IL on the sorption of nitric oxide (NO) into these composites was studied using inversion gas chromatography.

Keywords: nitroxide radicals, metal-organic frameworks (MOFs), ZIF-8, NO, ionic liquids, EPR