

Колебательная спектроскопия металлоорганических каркасных соединений

Светлана Николаевна Крылова,

А. Крылов¹, В. Зыкова², И. Юшина³, А. Втюрин^{1,4}.

¹Институт физики им. Л.В. Куренского ФИЦ КНЦ СО РАН, 600036, Россия (E-mail: slanky@iph.krasn.ru)

²ИАиЭ СО РАН, Новосибирск, 630090, ак. Коптюга, 1

³Южно-уральский государственный университет, Челябинск, Россия

⁴Сибирский федеральный университет, Красноярск, 660041, Россия.

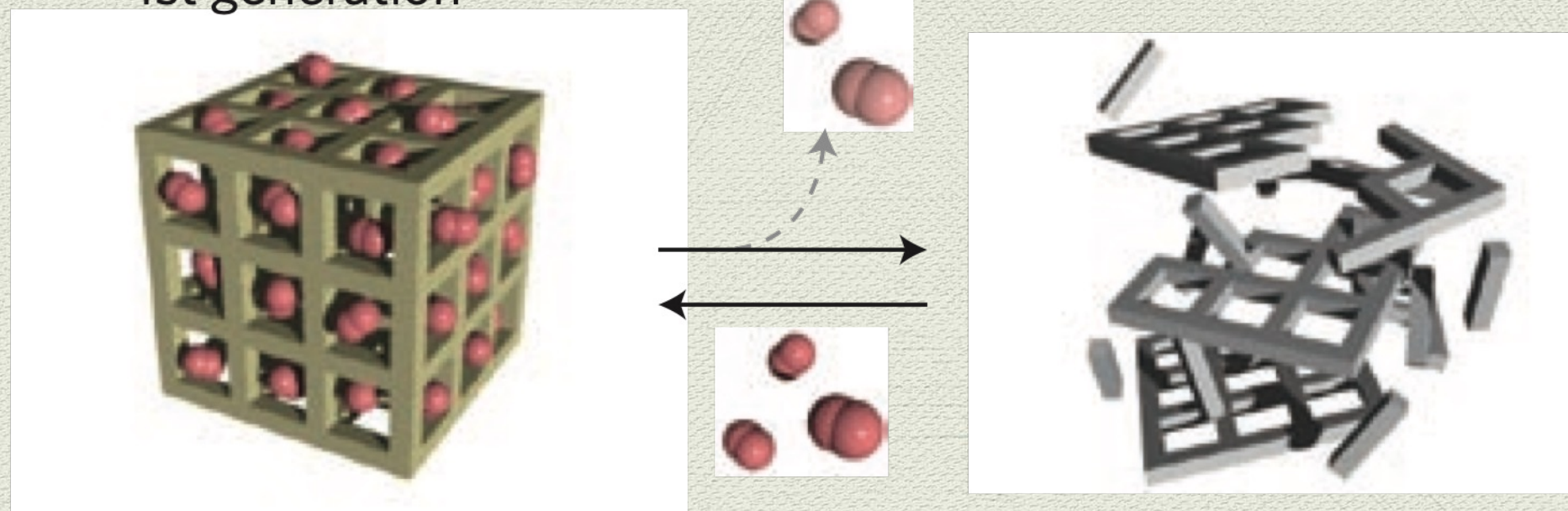
Что такое МОКС (металлоорганические каркасные соединения)

Мягкие пористые кристаллы определяются как пористые твердые тела, которые обладают как упорядоченным каркасом, так и способностью к структурным изменениям. Они представляют собой бистабильные или мультистабильные кристаллические материалы с дальним структурным упорядочением, обратимыми изменениями структуры между состояниями и постоянной пористостью. Термин пористость означает, что по крайней мере одна кристаллическая фаза обладает пространством, которое может быть занято гостевыми молекулами, и каркас демонстрирует воспроизводимую адсорбцию гостевых молекул.

Классификация

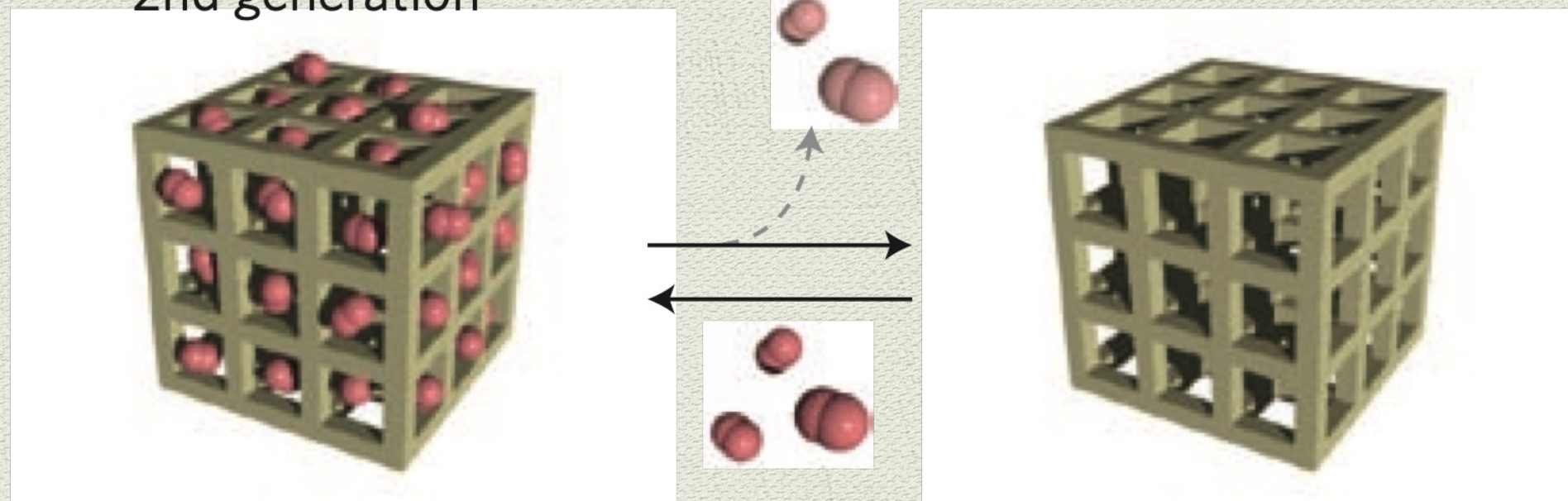
S. Horike, S. Shimomura, and S. Kitagawa, Nature Chem 1, 695 (2009).

1st generation



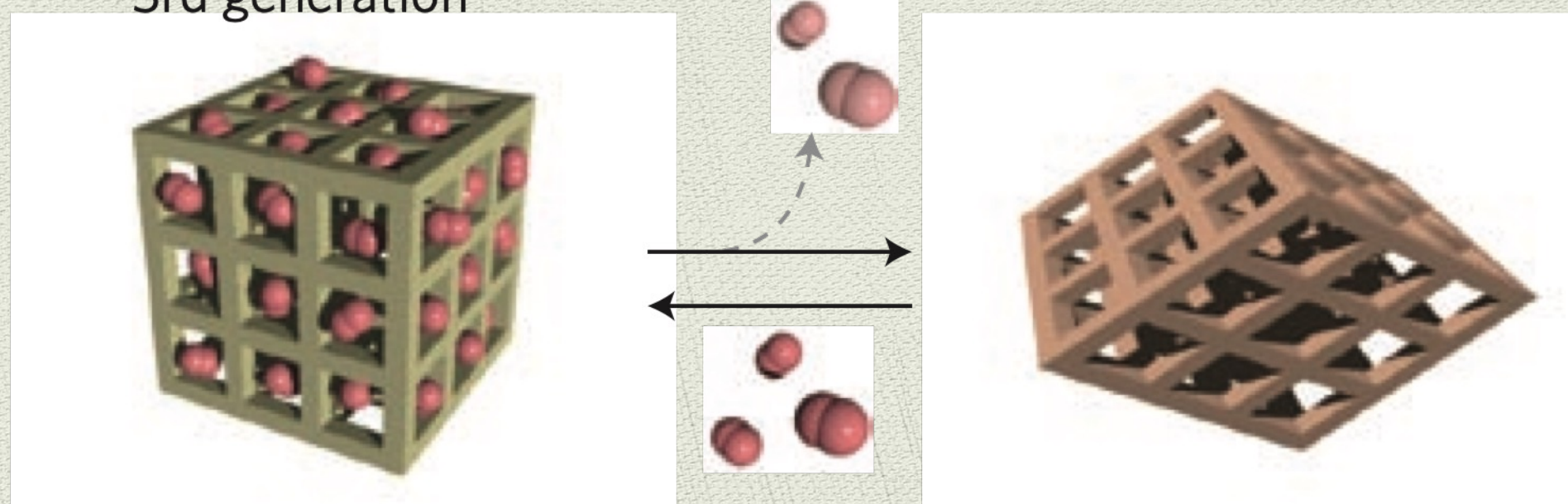
Разрушаются при удалении гостевых молекул

2nd generation



Имеют прочные каркас и сохраняют свою кристалличность, в отсутствии гостей в порах.

3rd generation

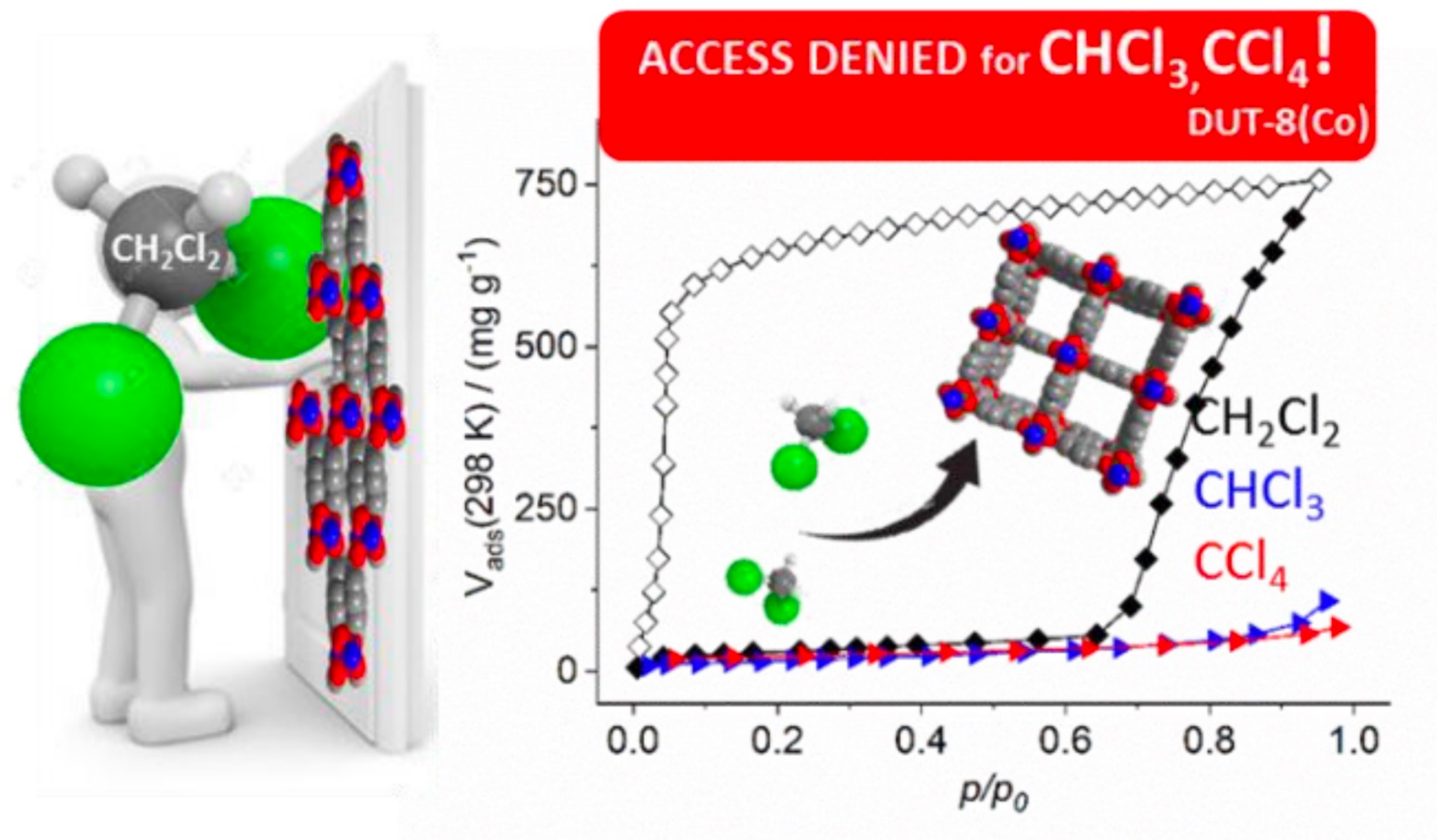


Трансформируемы, сопровождаются структурными преобразованиями. Комбинация ионов металлов и органического линкера дает свободу как структурным, так и физическим свойствам.

Применение МОК

Разделение жидкостей, газов

DUT-8(Co) shows a selective structural transition for CH_2Cl_2

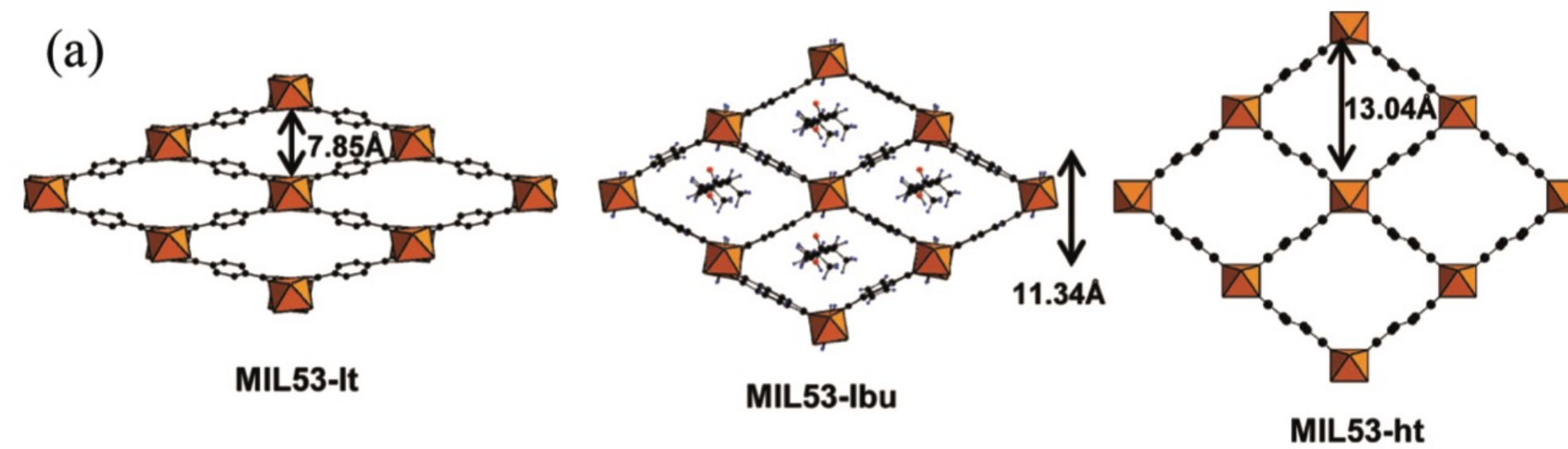


DUT-8 (Co)

Адсорбирует дихлорметан,
пропускает тетрахлорметан,
хлороформ

S. Ehrling et al *J. Mater. Chem. A*, 2019,
DOI: 10.1039/C9TA06781G.

Доставка лекарств (ибупрофен)



MIL-53 (Cr)
MIL-53 (Fe)

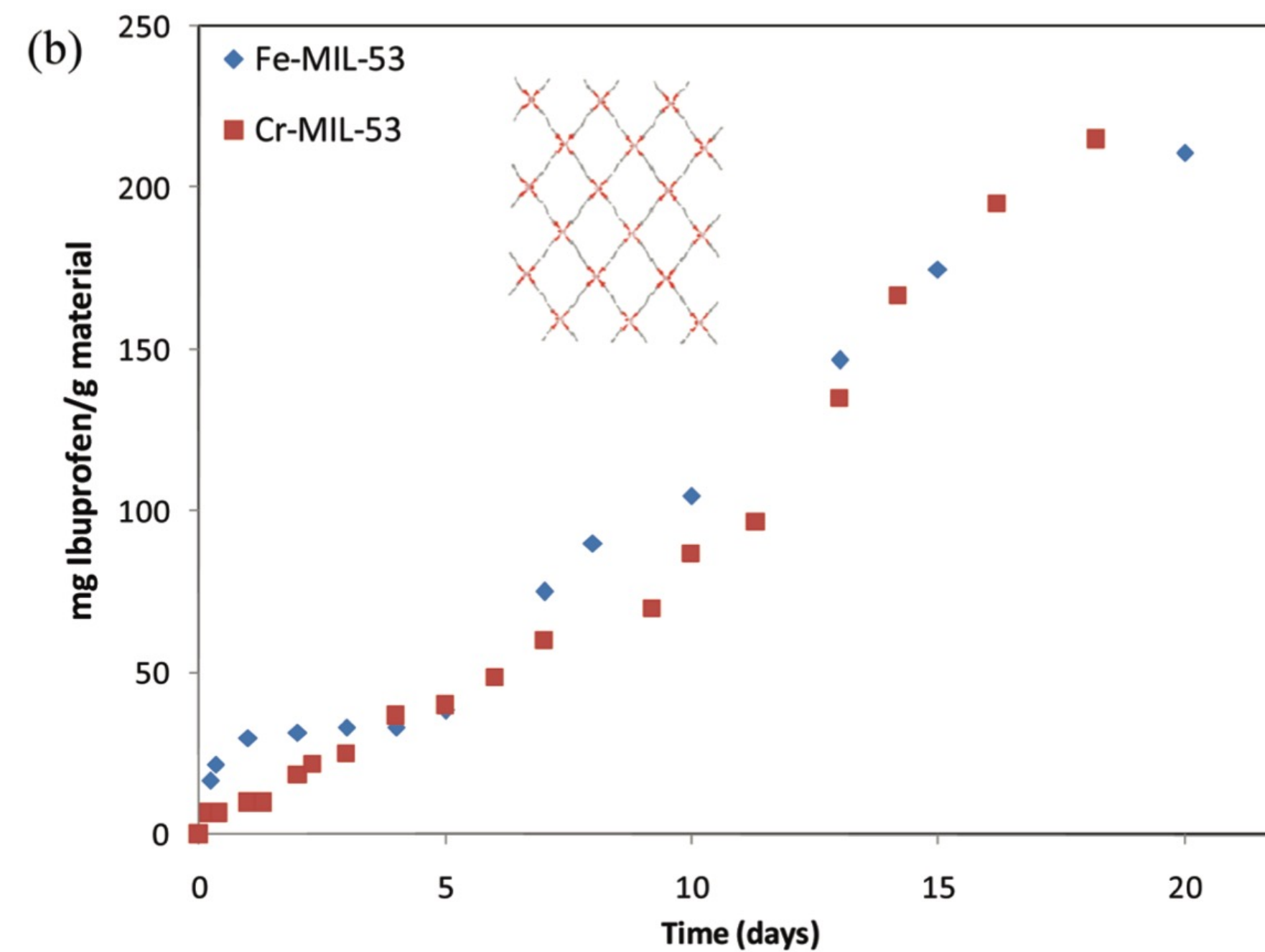


Figure 5. (a) Schematic representation of the breathing effect of the Cr-MIL-53 hybrid solid upon dehydration-hydration.⁴⁵ (b) Ibuprofen delivery from Cr-MIL-53 and Fe-MIL-53.

Enhanced electrocatalytic performance of aluminium metal-organic framework towards the detection of broad-spectrum chloramphenicol antibiotic

Jithin Rafi, Aswathy Rajan, B. Neppolian*

Department of Chemistry, SRM Institute of Science and Technology, Kattankulathur, Chennai, Tamilnadu 603203, India

ARTICLE INFO

Keywords:

Aluminium metal-organic framework
DUT-4/rGO composite
Electrochemical sensing
Chloramphenicol
Real water analysis

ABSTRACT

Metal-organic frameworks have gained prodigious significance in recent decades due to a wide variety of applications owing to their diverse structures, tunable porosity and large surface areas. Herein, a nontoxic Aluminium based metal-organic framework, (DUT-4) was used for the very first time for electrochemical detection of chloramphenicol (CAP), a widely used broad-spectrum antibiotic. The improper usage of CAP and its adverse effects on human beings necessitates its selective and sensitive detection. DUT-4 was synthesized by a facile solvothermal method and reduced graphene oxide (rGO) was incorporated in-situ by one-pot synthesis which enhanced its electrocatalytic activity. The as-prepared electrocatalyst was fabricated over a glassy carbon electrode (DUT-4@rGO/GCE) by a simple drop-casting technique and used for the detection of CAP. It exhibited a good current response towards the voltamm with a very low detection limit (LOD) of 76 controlled behaviour was evidenced in the stability and repeatability towards CAP sensing including lake water and tap water with a go

J. Rafi et al.

Electrochimica Acta 446 (2023) 142079

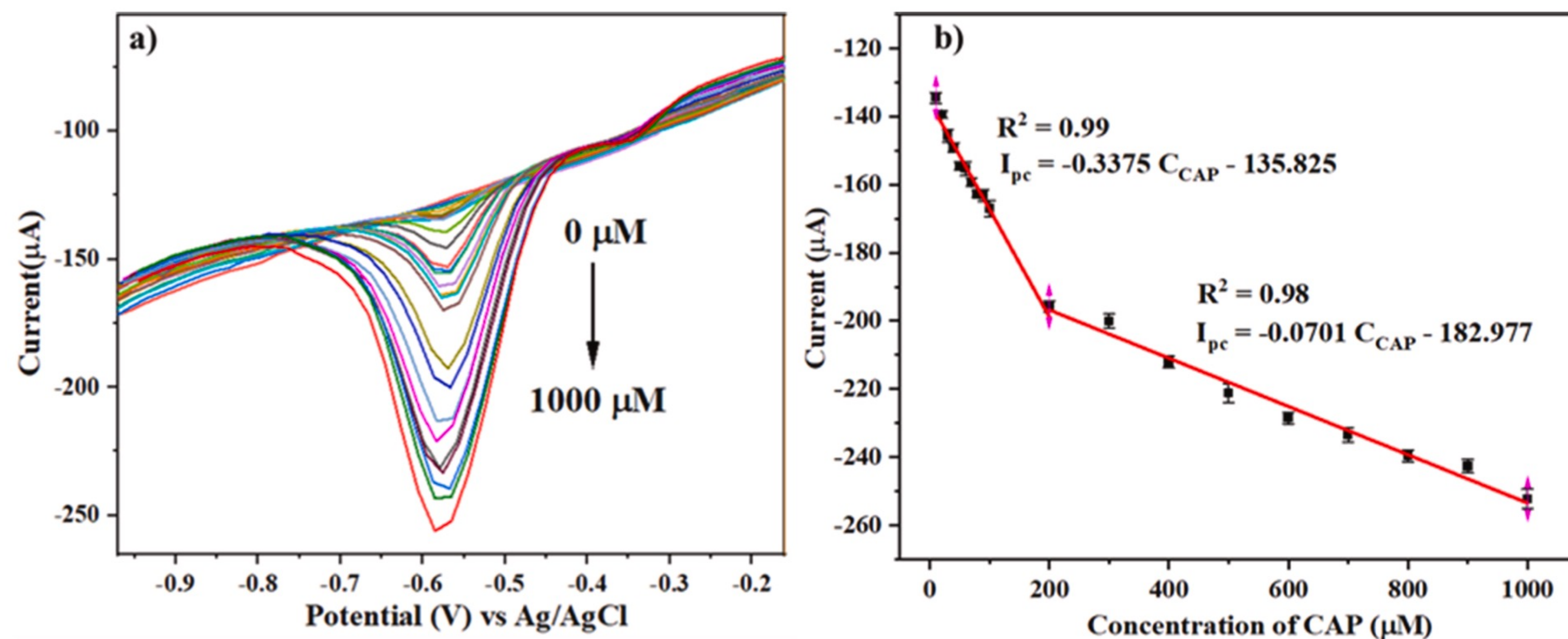


Fig. 5. (a) Square wave voltammetric response for different concentrations of CAP: 0–1000 μM in 0.1 M PBS at 50 mVs⁻¹ (b) Linear calibration plot of SWV response for CAP.

Адсорбция двуокиси серы

SO₂ capture in a chemical stable Al(III) MOF: DUT-4 as an effective adsorbent to clean CH₄

DUT-4 (Al)

Alfredo López-Olvera^a, Sandra Pioquinto-García^b, J. Antonio Zárate^c, Gabriela Diaz^c,

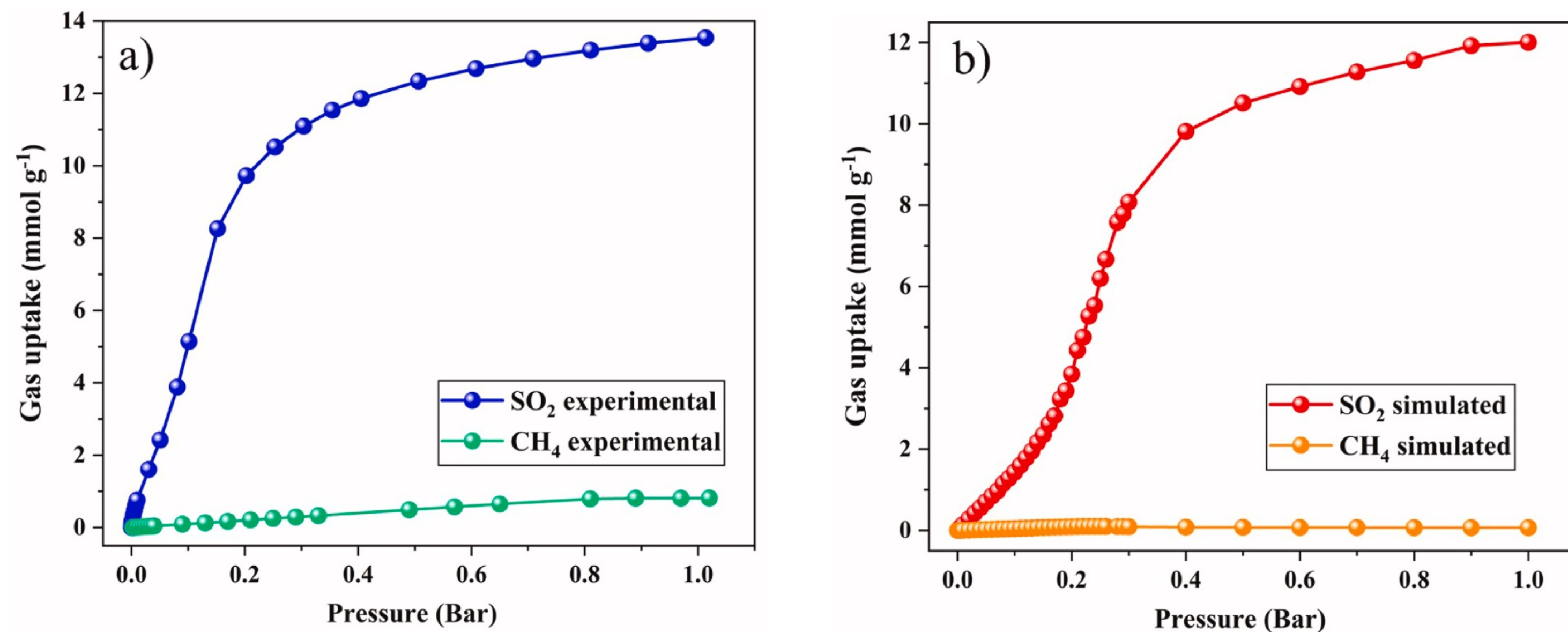
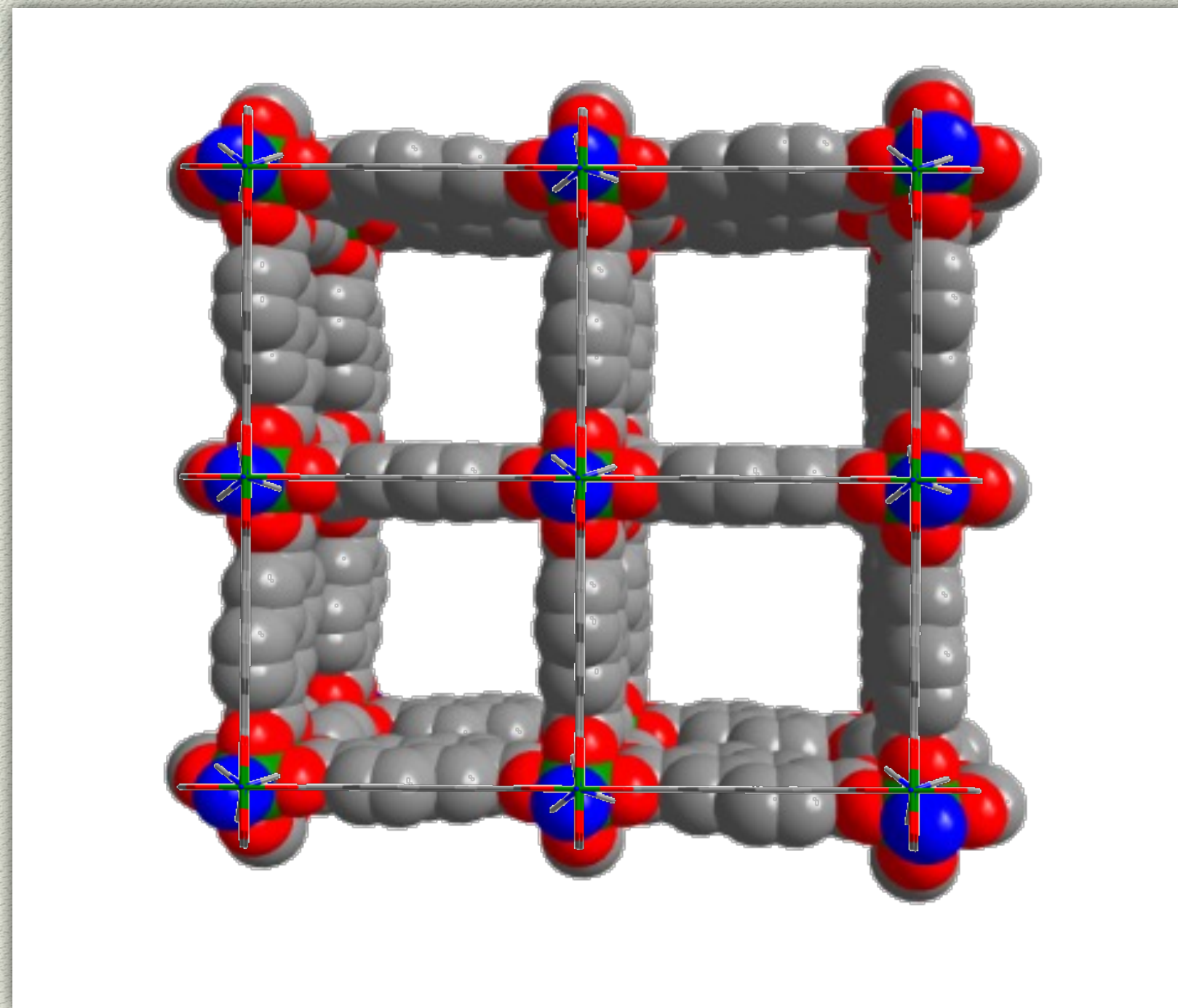


Fig. 5. (a) Experimental-simulated single component adsorption isotherms for SO₂ and CH₄ at 298 K and up to 1 bar. (b). Simulated co-adsorption SO₂/CH₄ isotherms with a molar gas composition of 1:99 respectively. In a, filled blue and green circles = SO₂ and CH₄ experimental single isotherms, respectively and filled red and orange circles = SO₂ and CH₄ simulated isotherms with a molar gas composition of 1:99 respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Исследуемые соединения

DUT-8 (Ni)



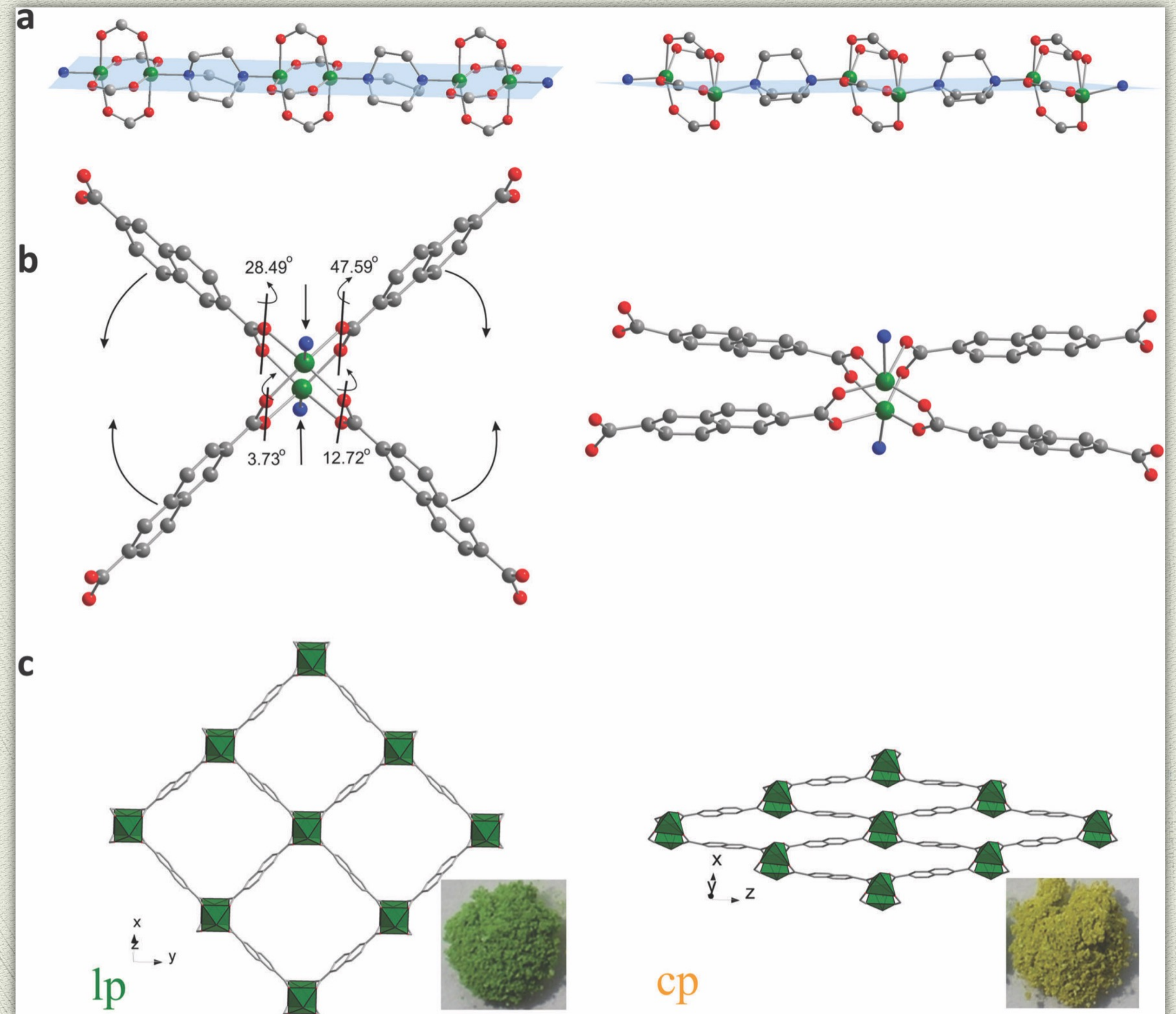
Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2015, 17, 17471

Exceptional adsorption-induced cluster and network deformation in the flexible metal–organic framework DUT-8(Ni) observed by *in situ* X-ray diffraction and EXAFS†

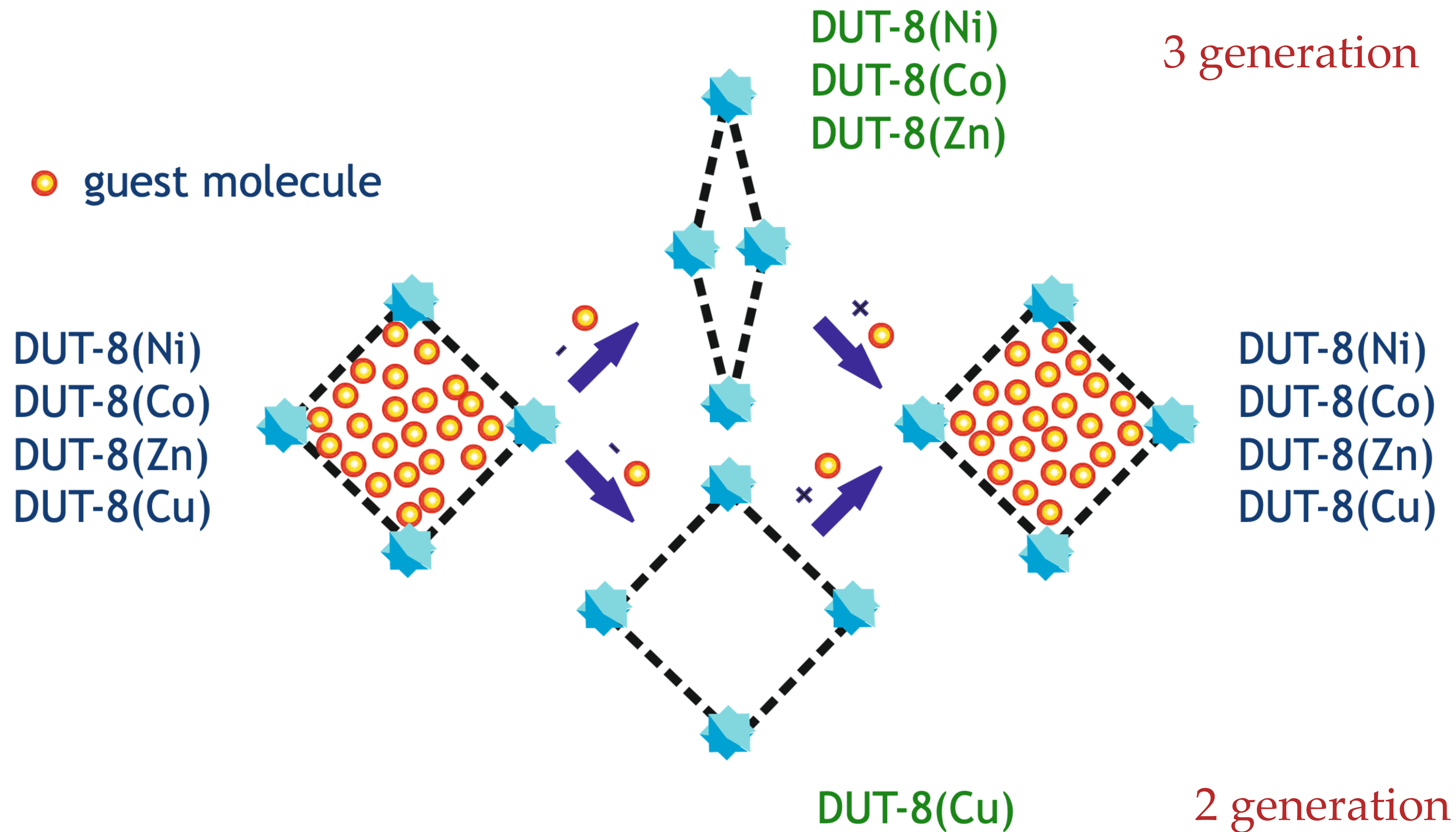
Volodymyr Bon,^a Nicole Klein,^{‡a} Irena Senkova,^a Andreas Heerwig,^{§a}
Jürgen Getzschmann,^a Dirk Wallacher,^b Ivo Zizak,^c Maria Brzhezinskaya,^c
Uwe Mueller^d and Stefan Kaskel*^a

2,6 H₂-naphthalenedicarboxylate

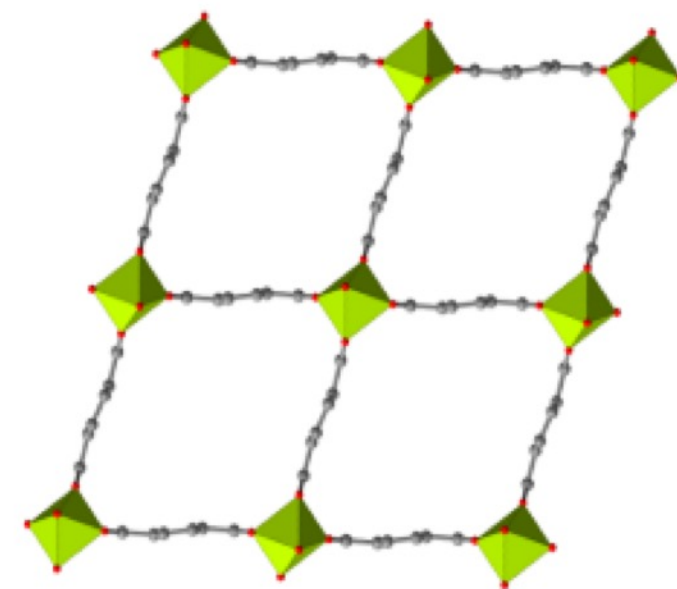
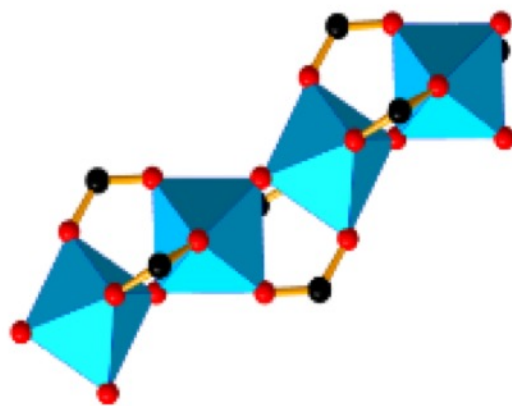
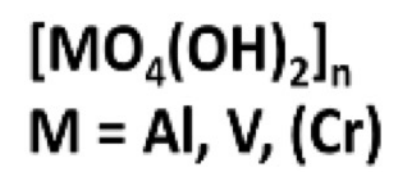
ndc



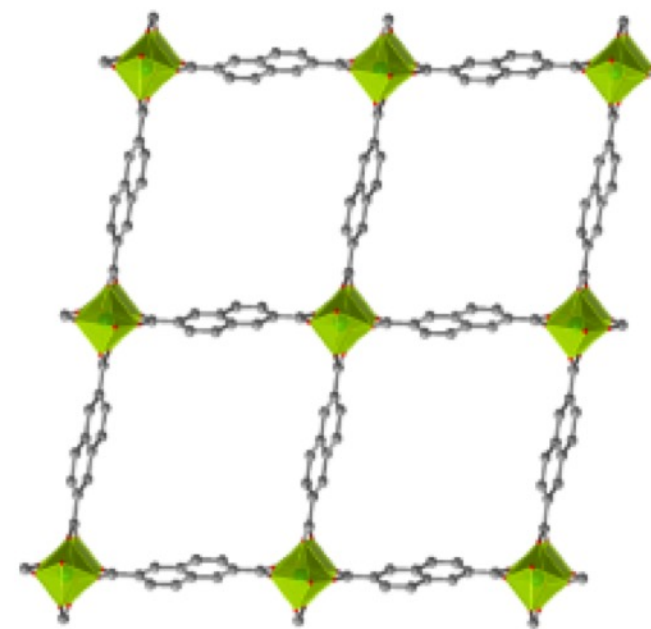
Замещение атомов металла



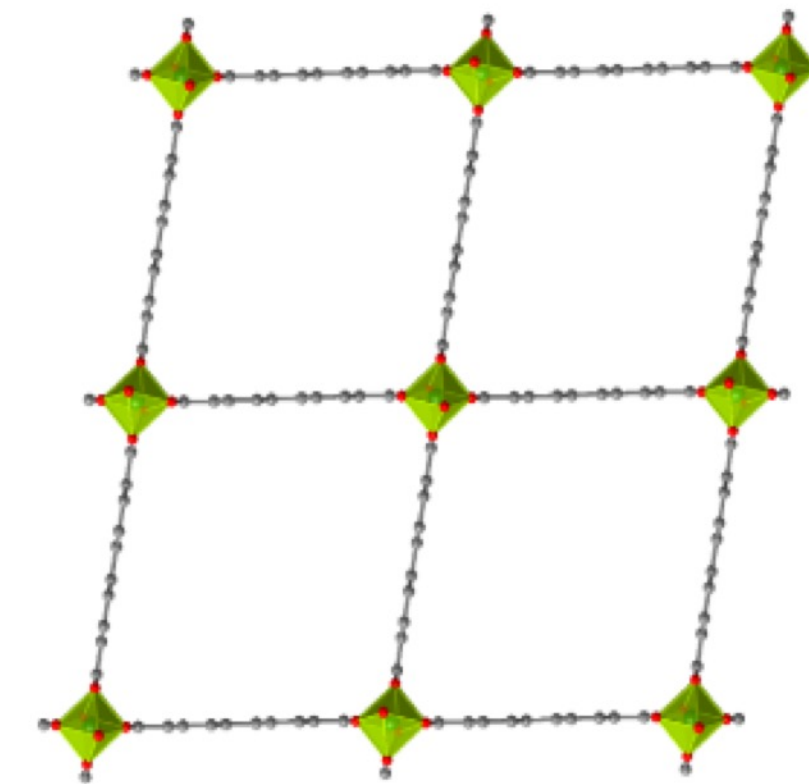
Изоретикулярные структуры



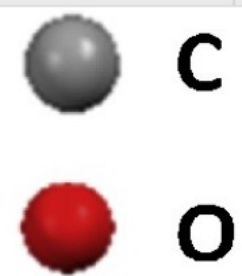
sra (MIL-53)



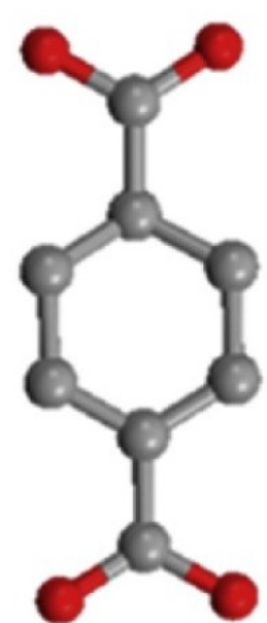
sra
(DUT-4, COMOS-3, MIL-69)



sra (DUT-5)

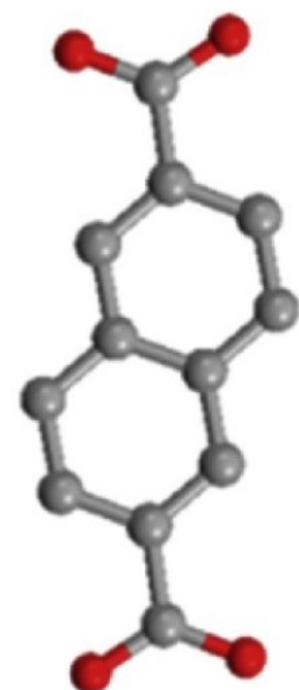


BDC



7.01 Å

NDC

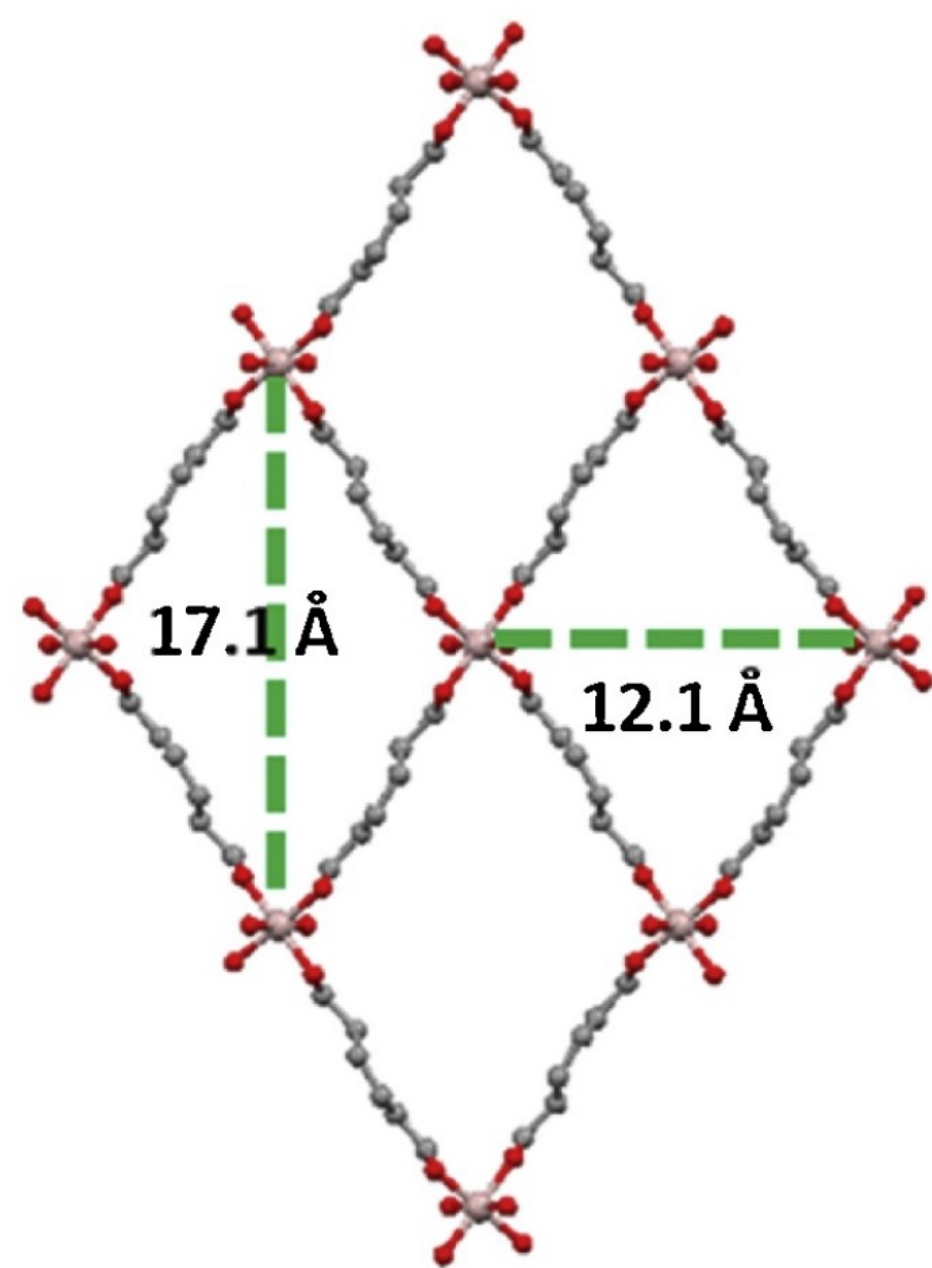


9.22 Å

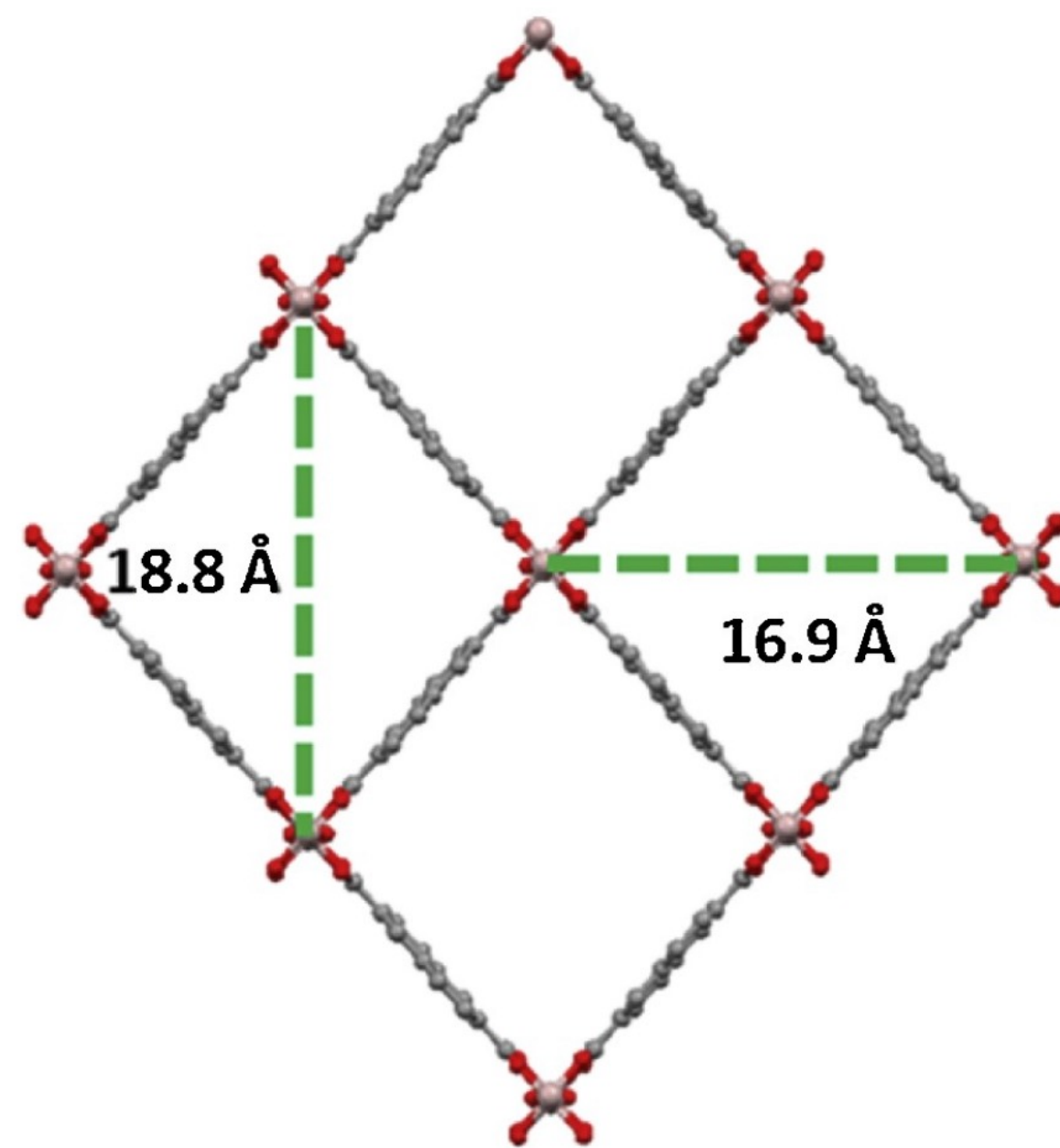
BPDC



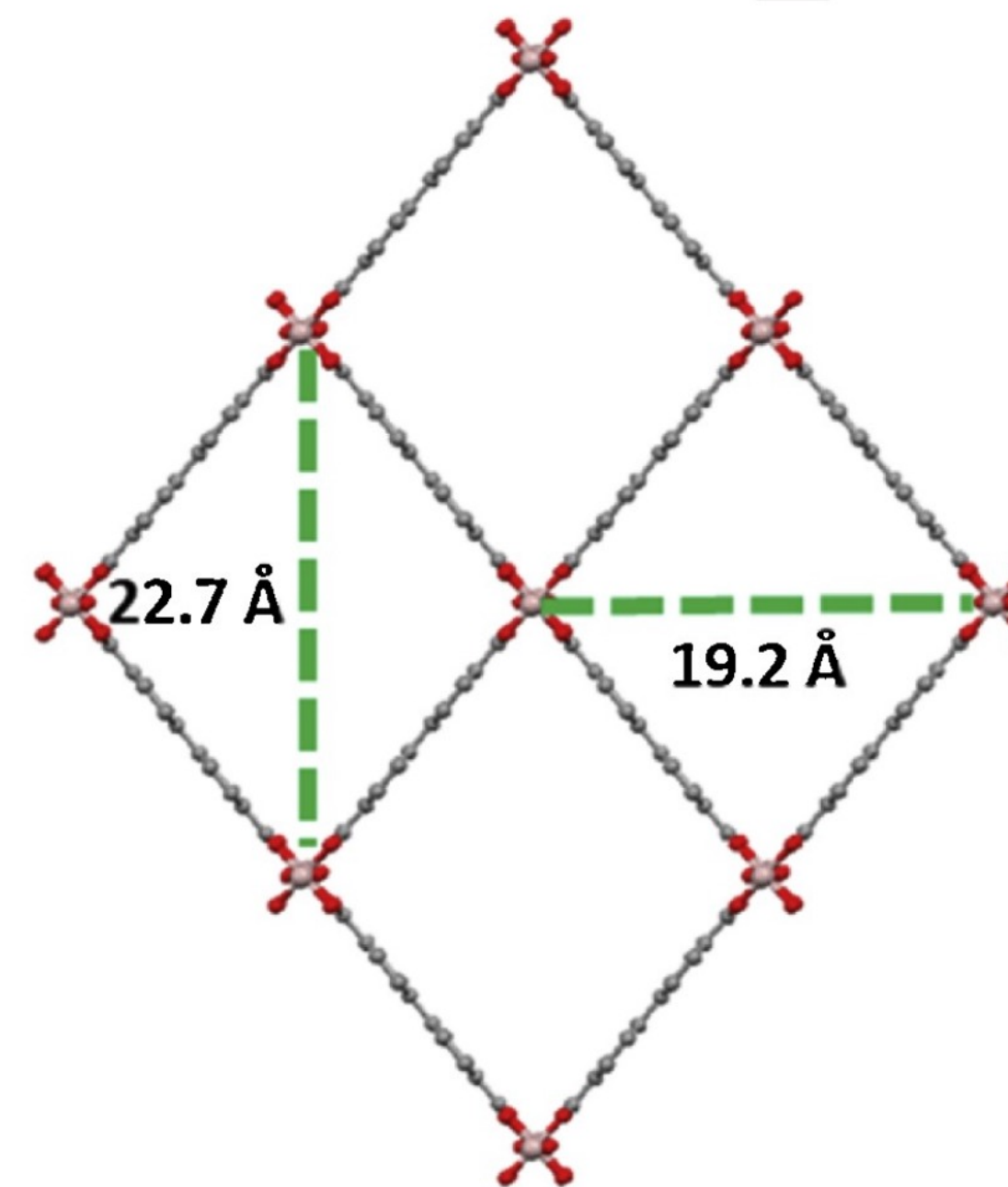
11.42 Å



MIL-53



DUT-4



DUT-5

Вопросы

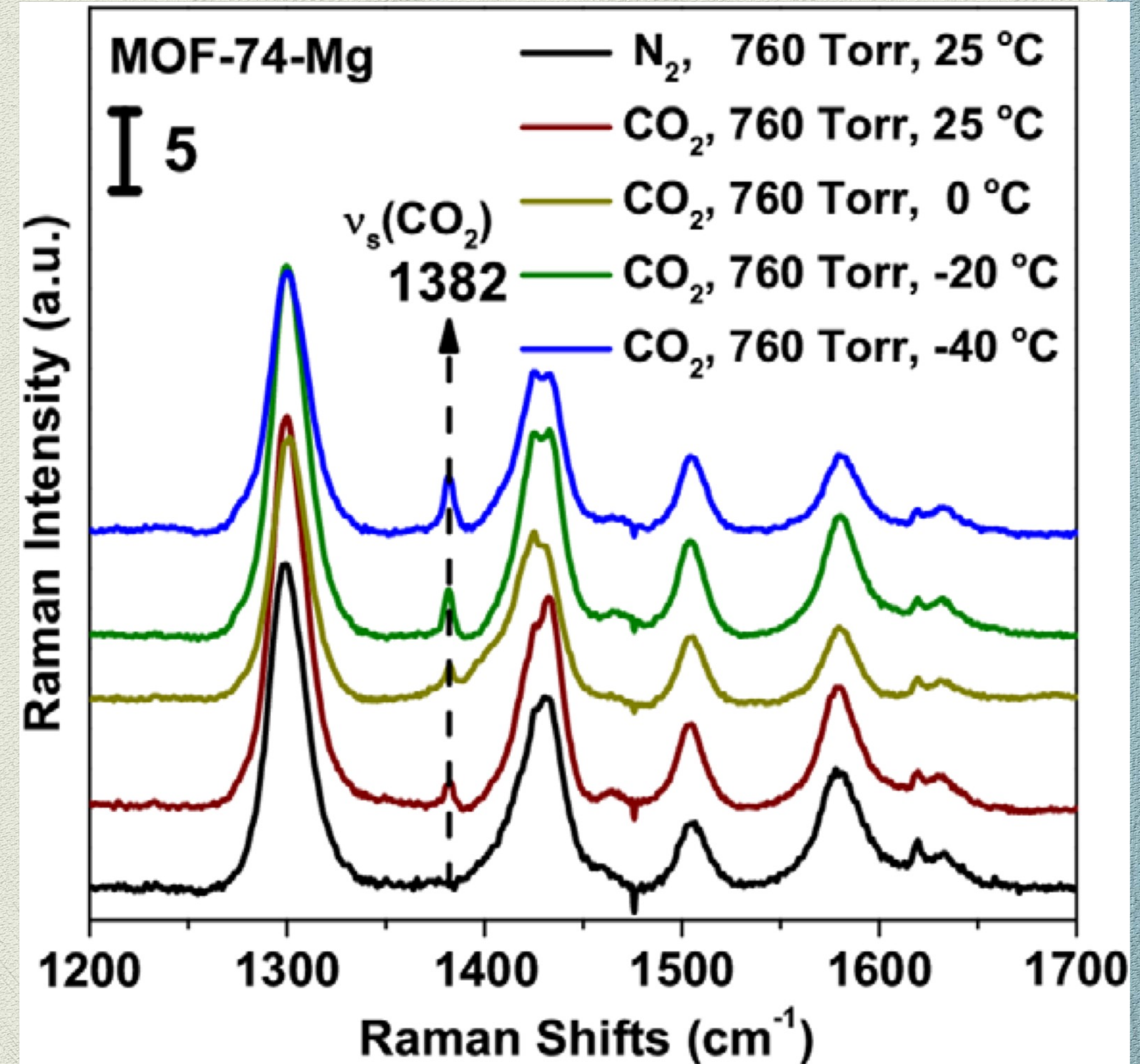
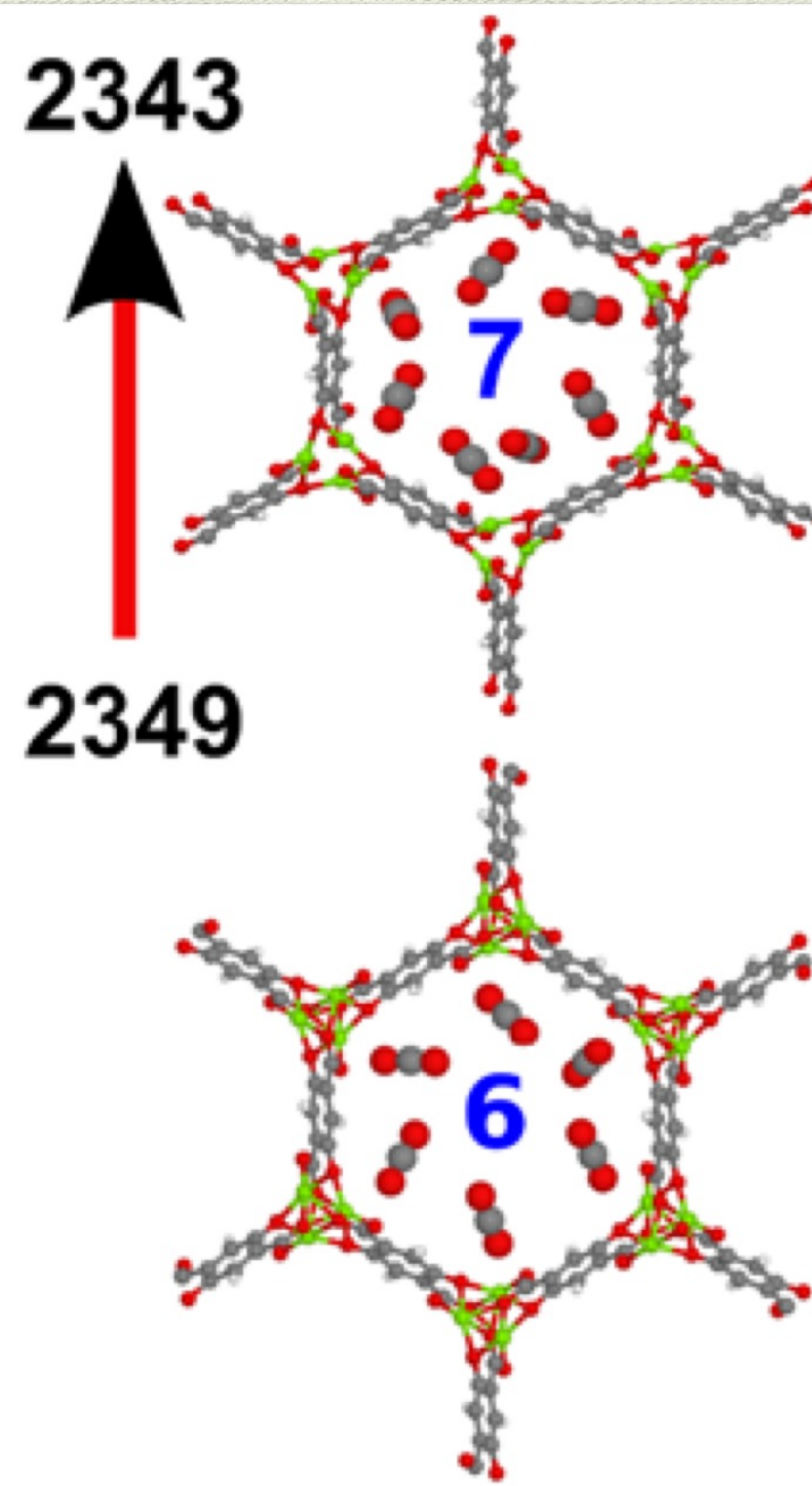
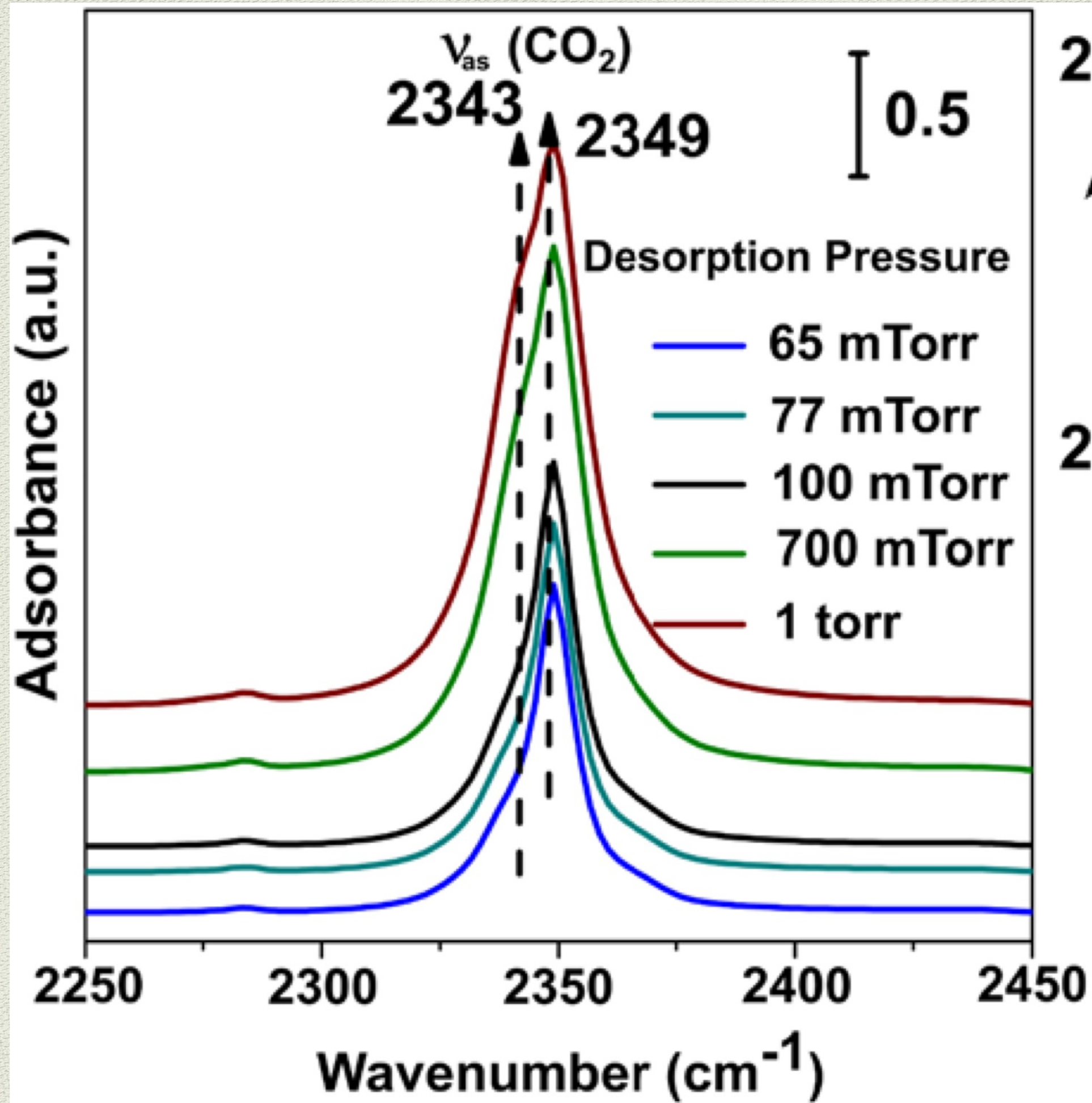
Можно ли по спектрам КРС отличить открытую и закрытую структуру?

Как происходит переключение (резко, постепенно)?

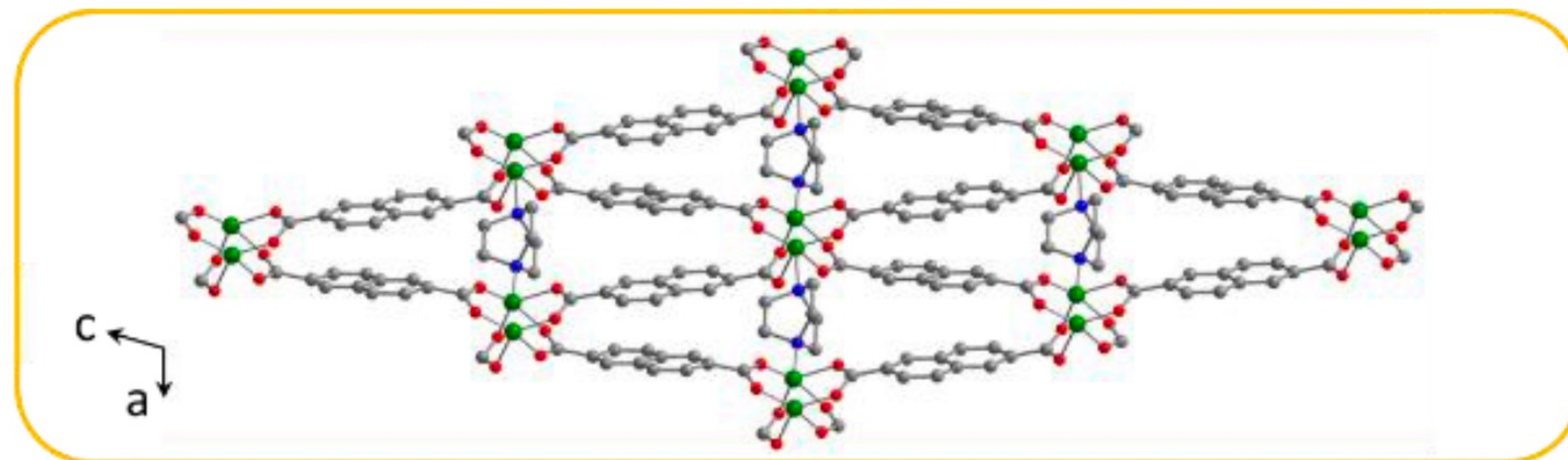
Влияет ли размер кристаллитов на свойства МОК
в том числе на колебательные спектры?

Можно ли исследовать стабильность МОК по спектрам КРС?

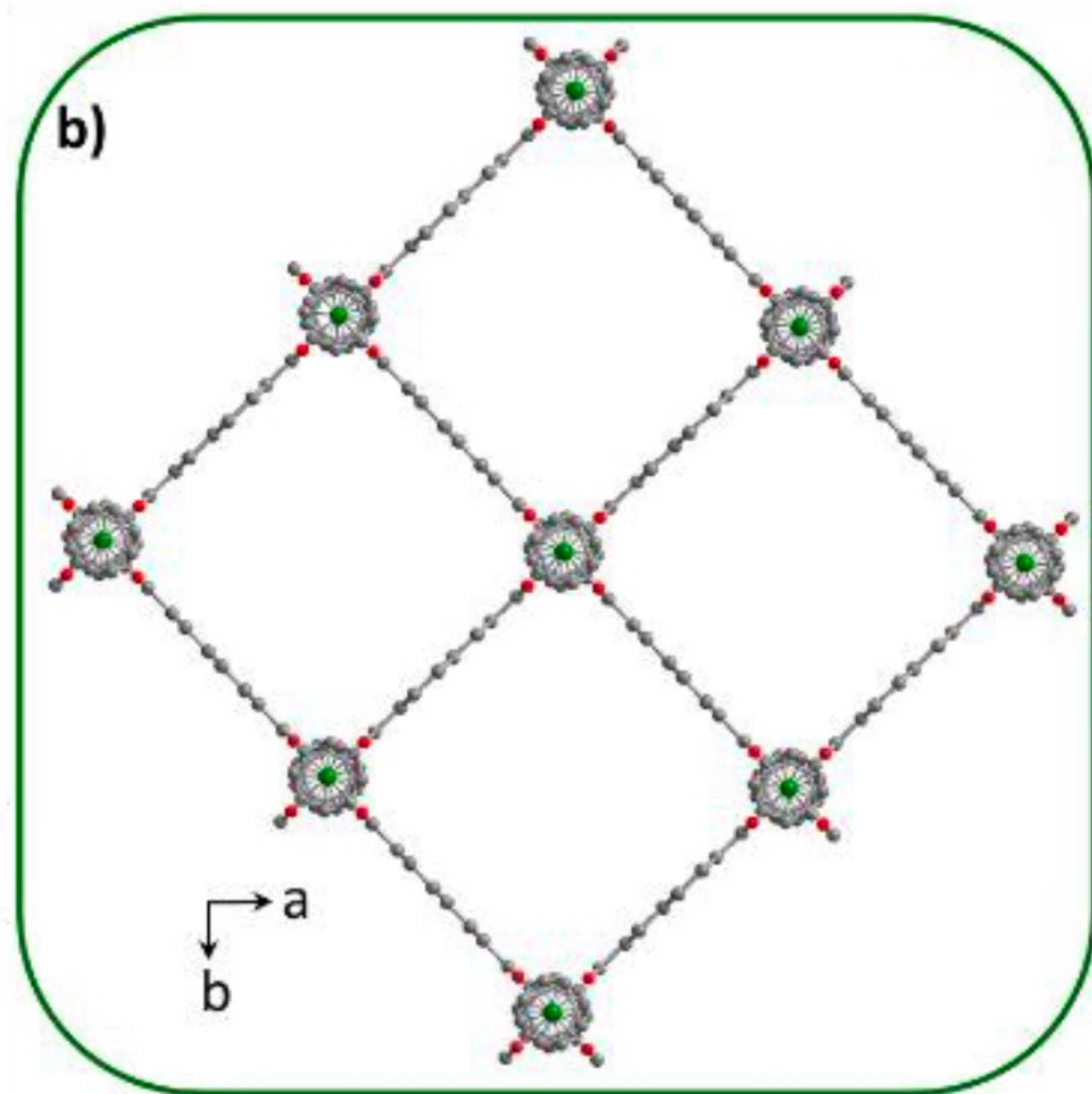
Спектроскопия комбинационного рассеяния света в МОК



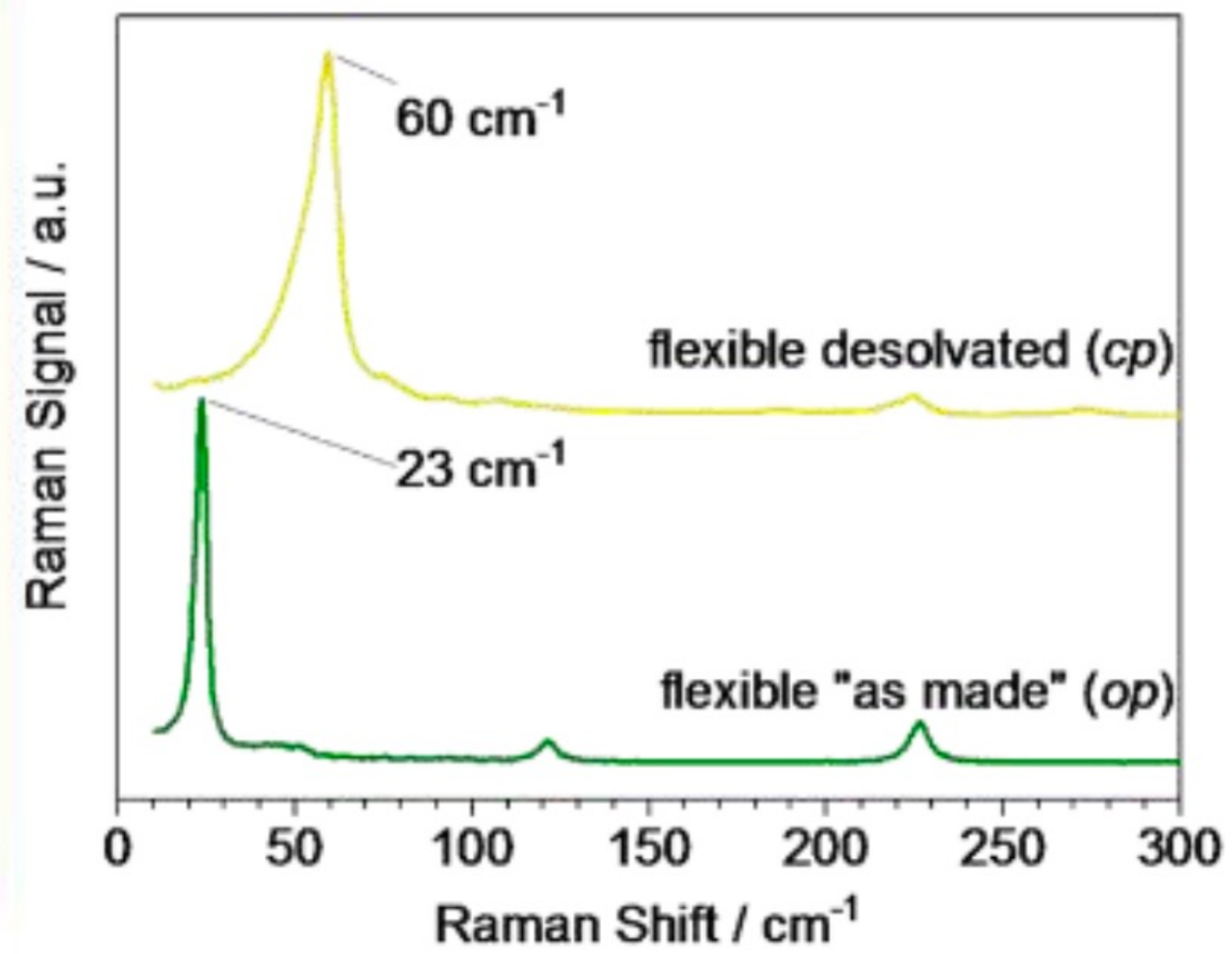
a)



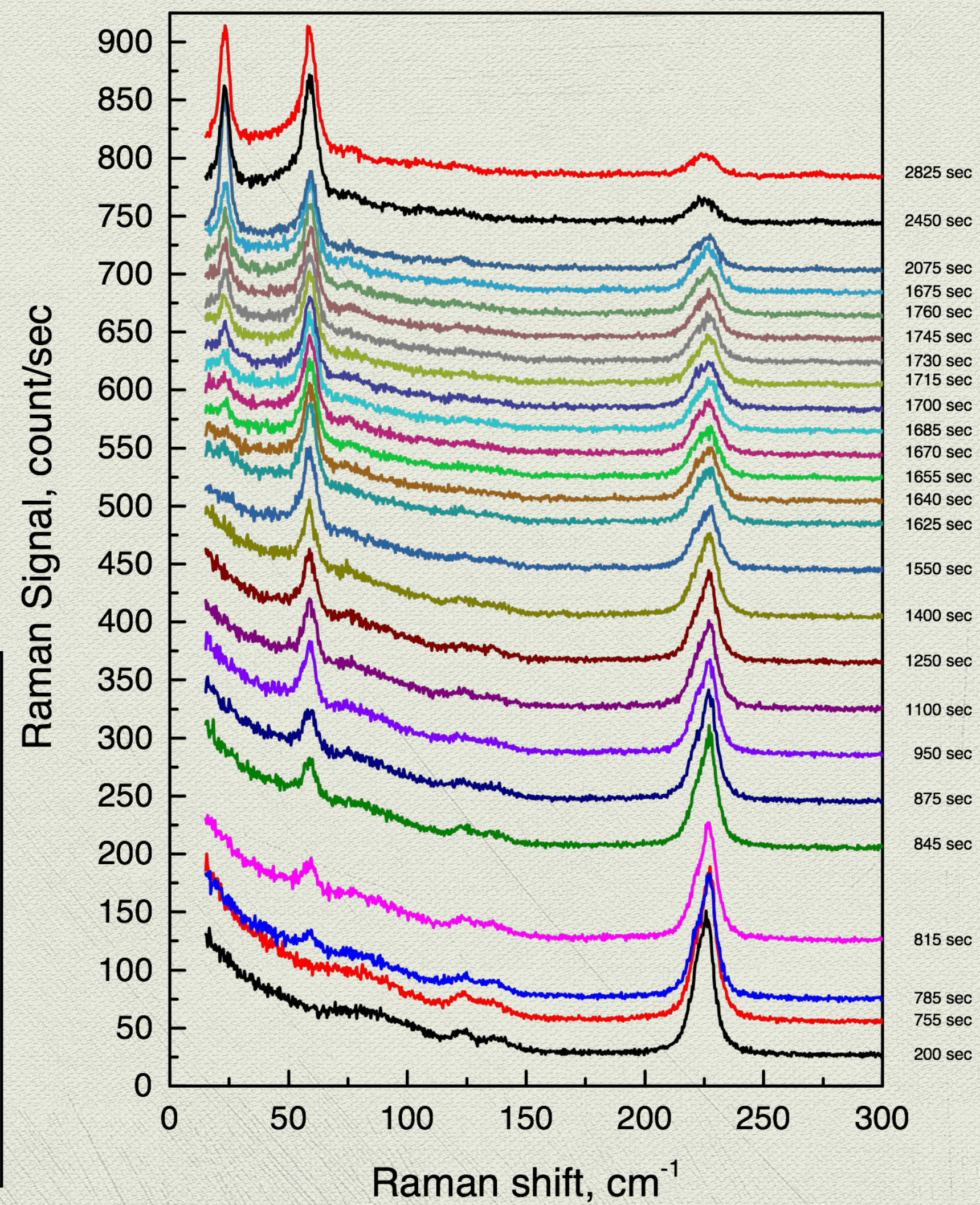
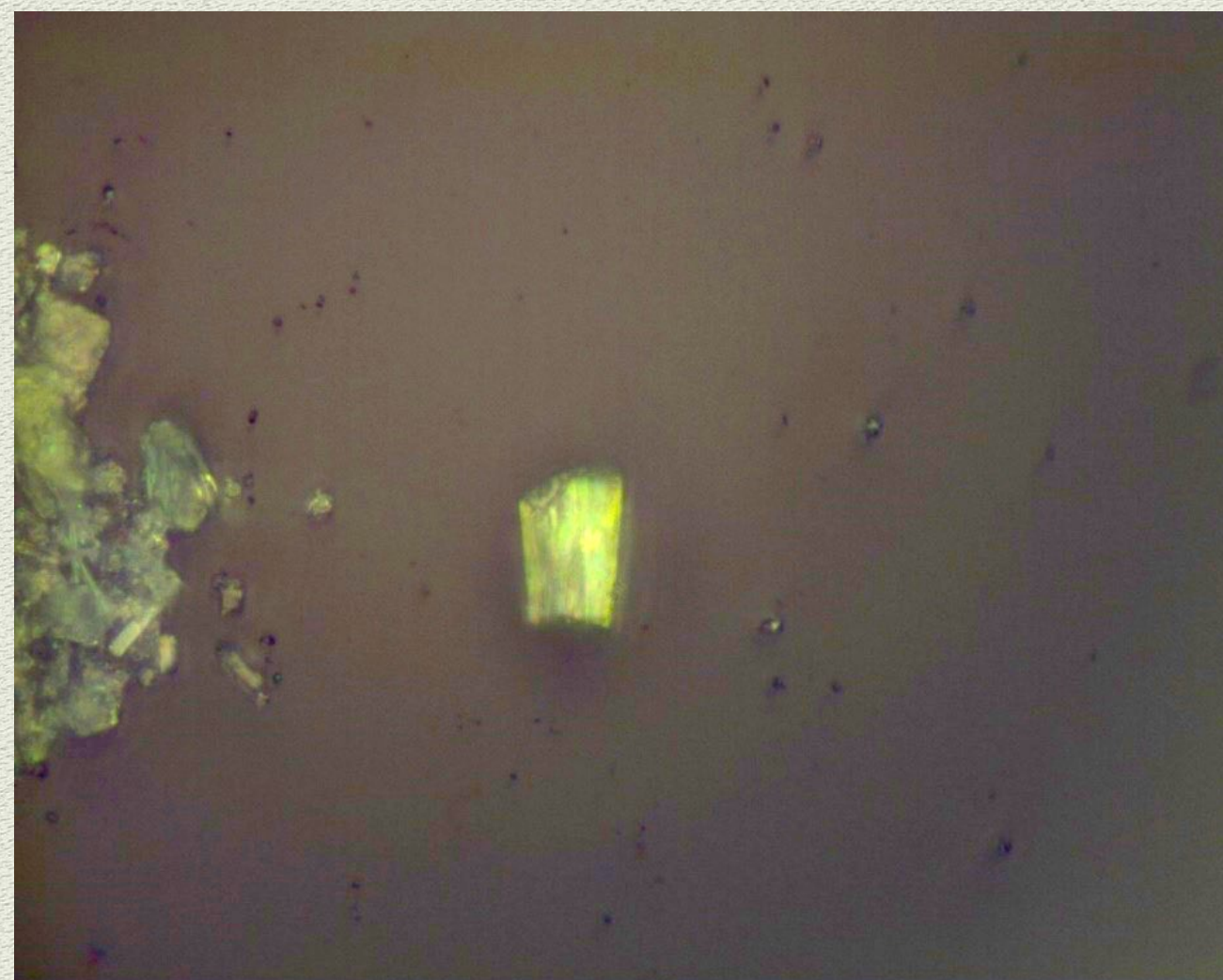
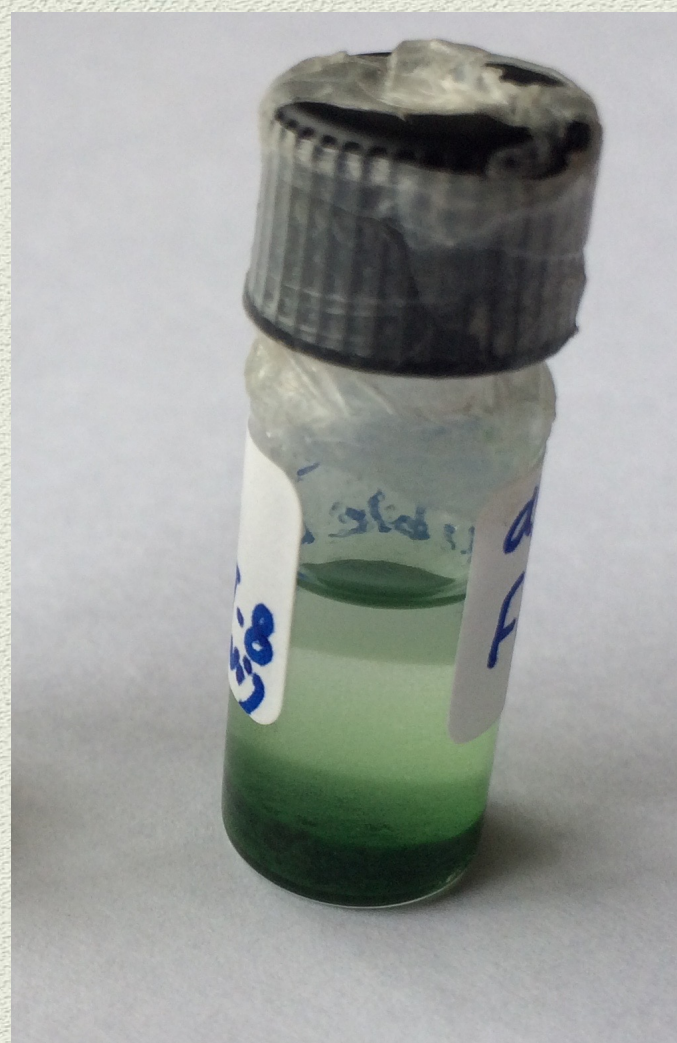
b)

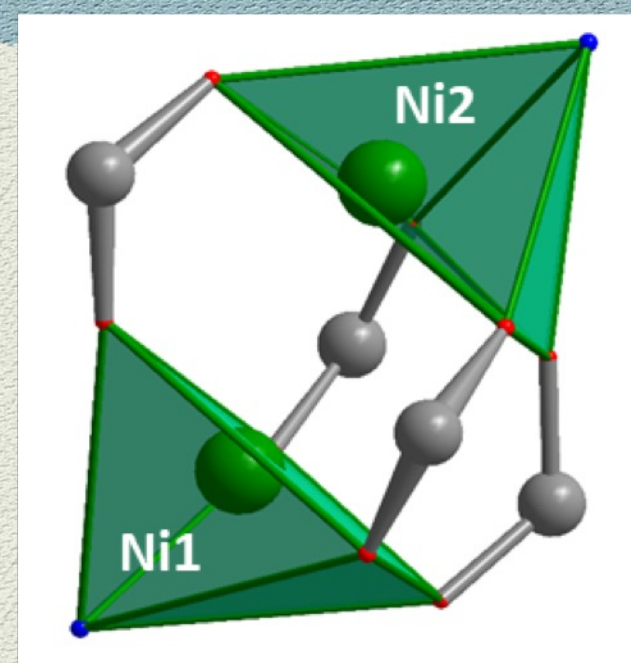


c)

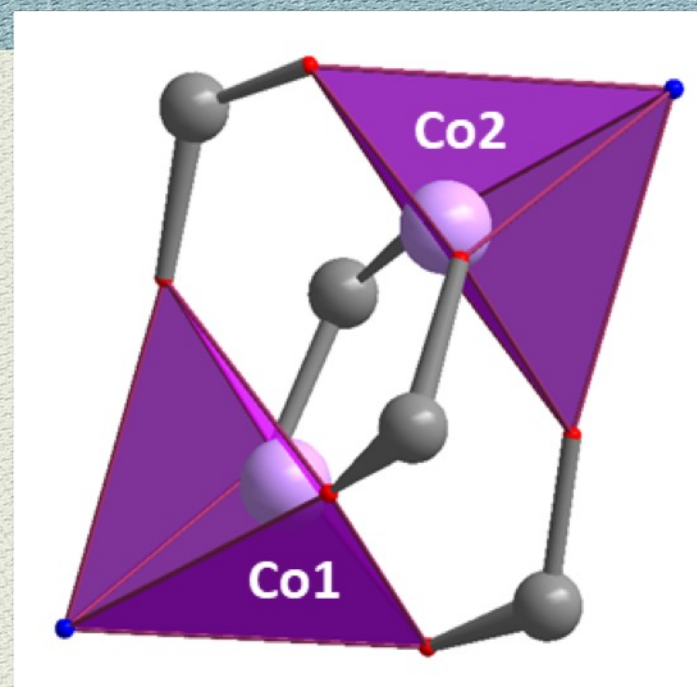


Испарение дихлорметана (DCM)

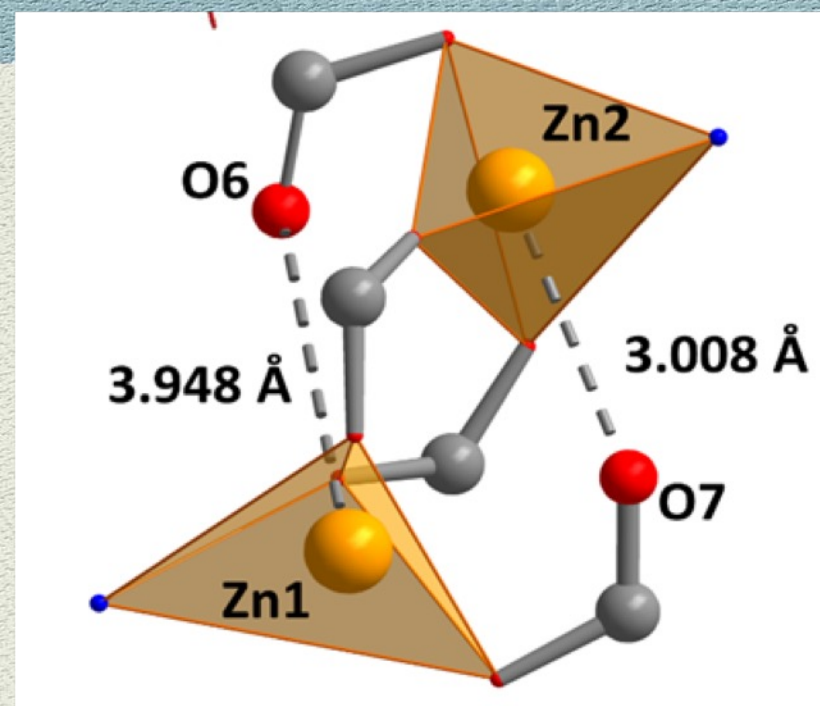




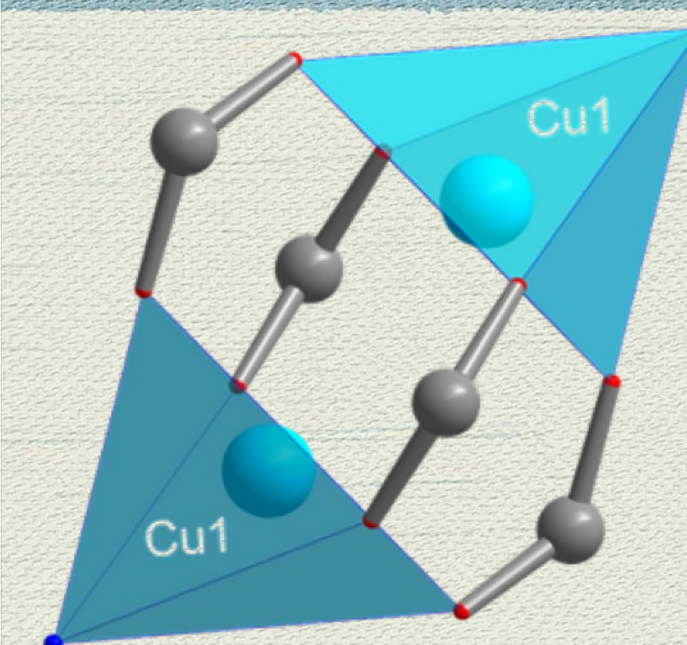
Ni...Ni 2.74 Å



Co...Co 2.64 Å



Zn...Zn 3.80 Å

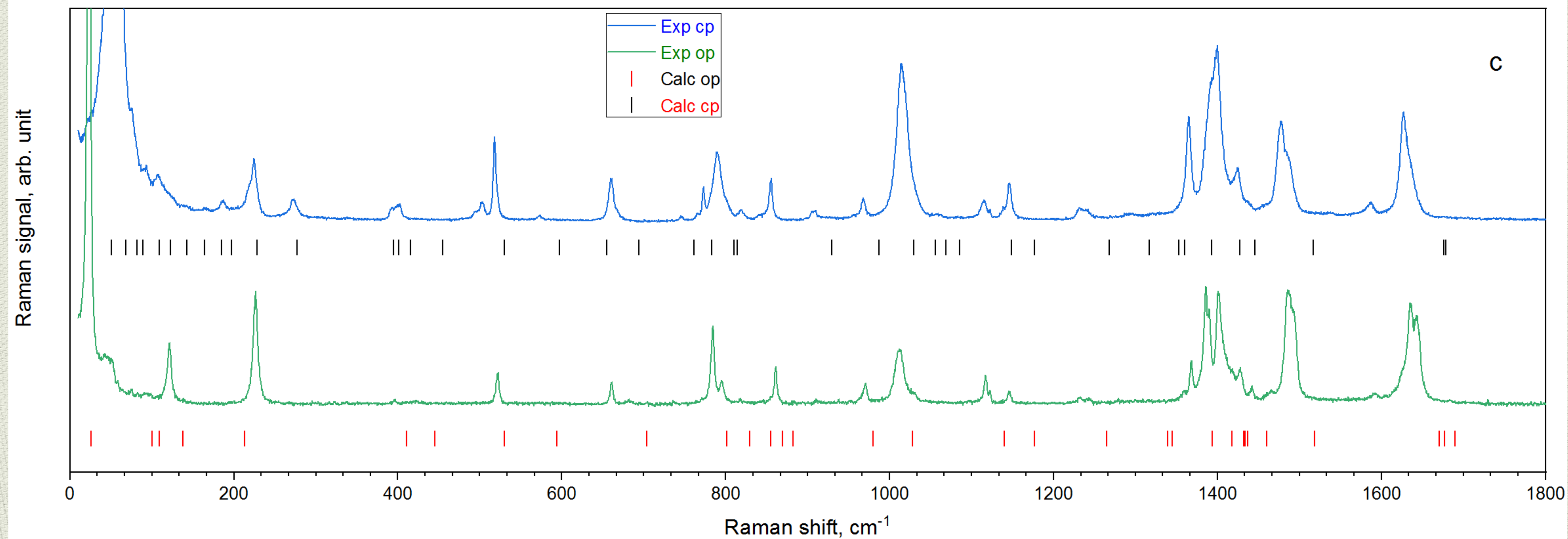
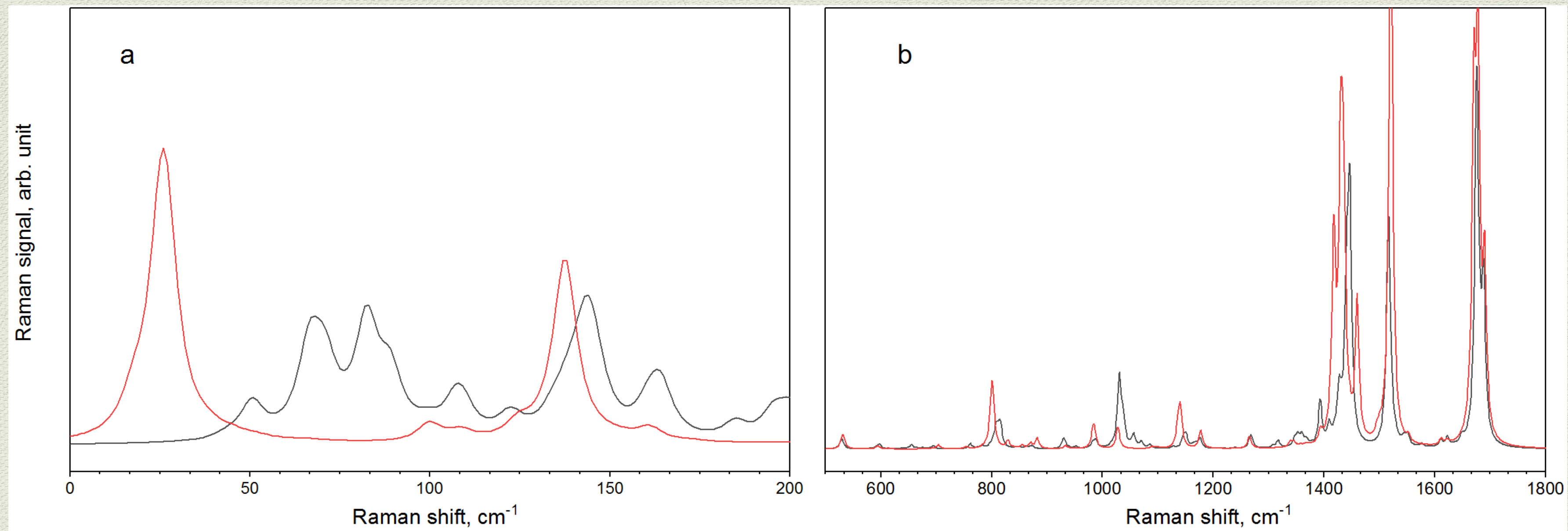


Cu...Cu 3.87 Å

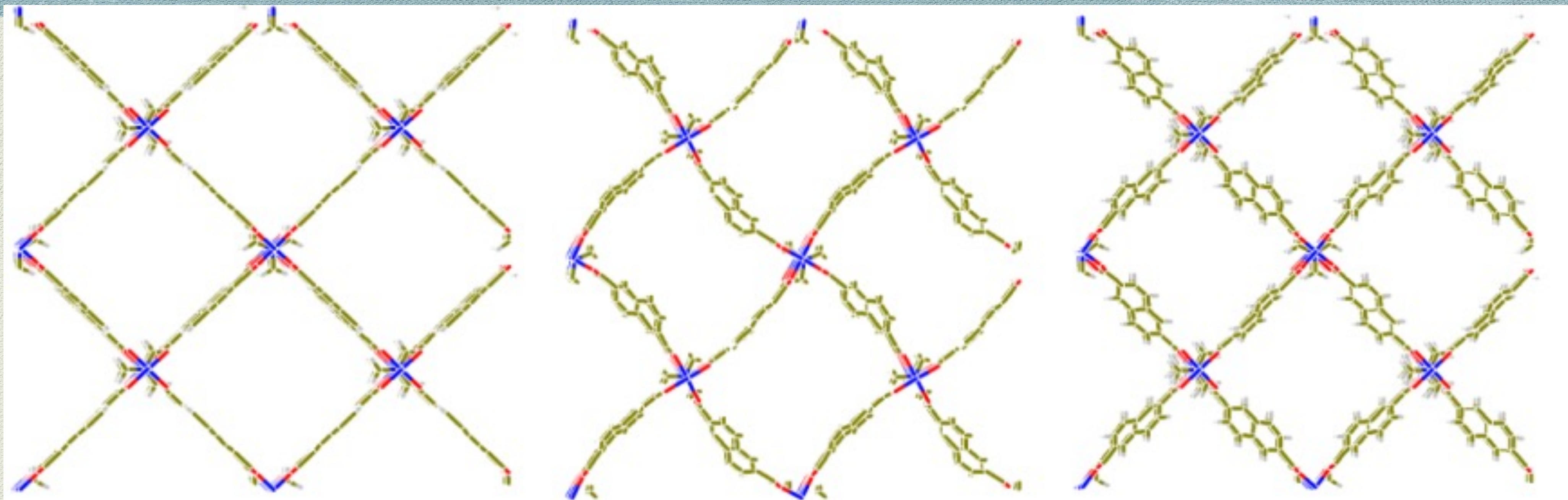
	DUT-8(Ni)_cp	DUT-8(Co)_cp	DUT-8(Zn)_cp
Space group	<i>P1</i>	<i>P1</i>	<i>P1</i>
Cell parameters / Å, °	$a = 6.9472$ $b = 8.1805$ $c = 12.1722$ $\alpha = 91.1412$ $\beta = 103.8734$ $\gamma = 104.5498$	$a = 7.0454$ $b = 8.2977$ $c = 12.1395$ $\alpha = 81.2389$ $\beta = 102.2167$ $\gamma = 105.5583$	$a = 7.1279$ $b = 8.5505$ $c = 13.1270$ $\alpha = 84.1477$ $\beta = 116.0322$ $\gamma = 108.4626$
Cell volume/ Å ³			
M...M distance/ Å	2.735(9)	2.636	3.80
M–N bond length	1.905(8) 2.085(6)	2.15(9) 2.13(9)	2.293 2.098
M–M–N angle/ °	153.93	141.50	117.31

Кристаллографические данные DUT-8_op

	DUT-8(Ni) op <i>n</i> -heptane	DUT-8(Co) op <i>n</i> -heptane	DUT-8(Zn) op	DUT-8(Cu) op as made
Space group	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>
Cell parameters / Å, °	$a = 18.47(2)$ $b = 18.39(2)$ $c = 9.311(12)$ $\beta = 98.720(15)$	$a = 18.720(4)$ $b = 18.340(4)$ $c = 9.4900(19)$ $\beta = 101.77(3)$	$a = 19.000(4)$ $b = 18.070(4)$ $c = 9.6700(19)$ $\beta = 95.87(3)$	$a = 18.510(4)$ $b = 18.370(4)$ $c = 9.6800(19)$ $\beta = 96.31(3)$
Cell volume/ Å ³	3126	3189.6	3302.6	3271.5
M...M distance/ Å	2.654	2.691	2.966	2.678
M–N bond length/ Å	2.042	2.111	2.084	2.231
M–M–N angle/ °	177.60	171.82	178.65	178.93



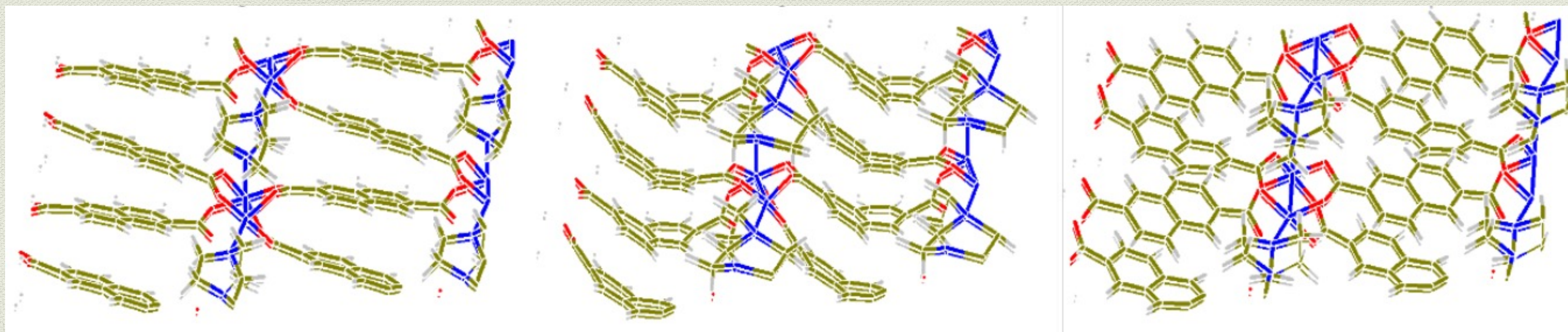
Характеристические колебания в низкочастотной области



Исходная структура

18 см^{-1} (деформация поры)

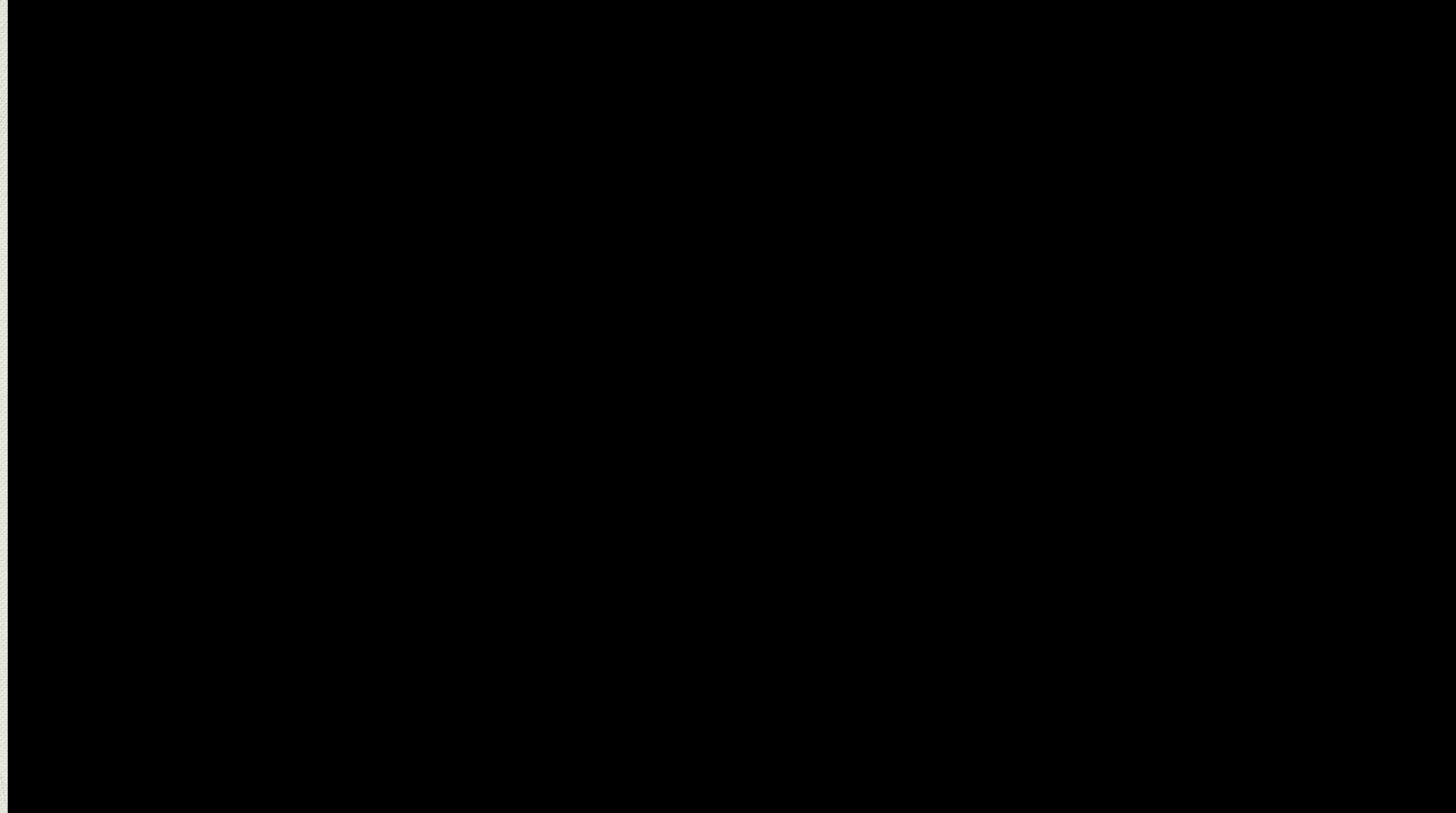
26 см^{-1} (вращение линкеров)



Исходная структура

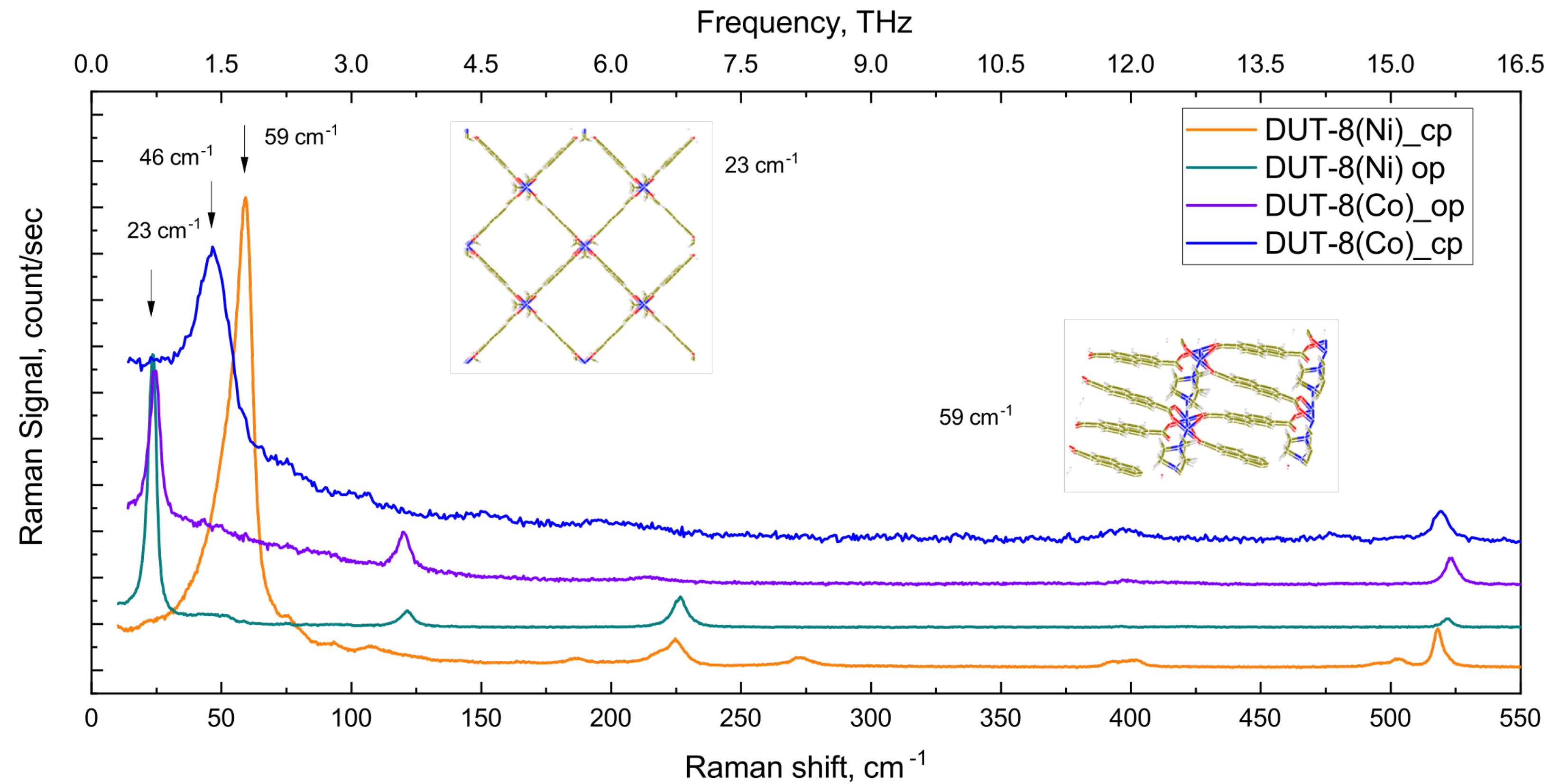
44 см^{-1} (искривление слоев)

66 см^{-1} (вращение линкеров)



A. Krylov, I Yusina et al. Structural phase transitions in flexible DUT-8(Ni) under high hydrostatic pressure // Phys. Chem. Chem. Phys., 2022,24, 3788-3798 doi: 10.1039 / D1CP05021D

DUT-8 (Ni, Co)



Сравнение КР спектров показало значительную разницу в области низких волновых чисел для фазы с открытыми порами 23 cm^{-1} (ор) и закрытыми порами 59 (Ni) и 46 (Co) cm^{-1} (ср) DUT-8. Эта особенность низкочастотного спектра может быть основой для быстрого метода на основе комбинационного рассеяния света для определения характеристик различных переключаемых фаз MOF, а также для их оценки и анализа *in situ* по спектральному профилю. Для крупных кристаллов характерна угловая зависимость интенсивности линии. Такое поведение типично для монокристаллов.

Krylov, Vtyurin et al. Phys. Chem. Chem. Phys., **2017**, 19, 32099-32104

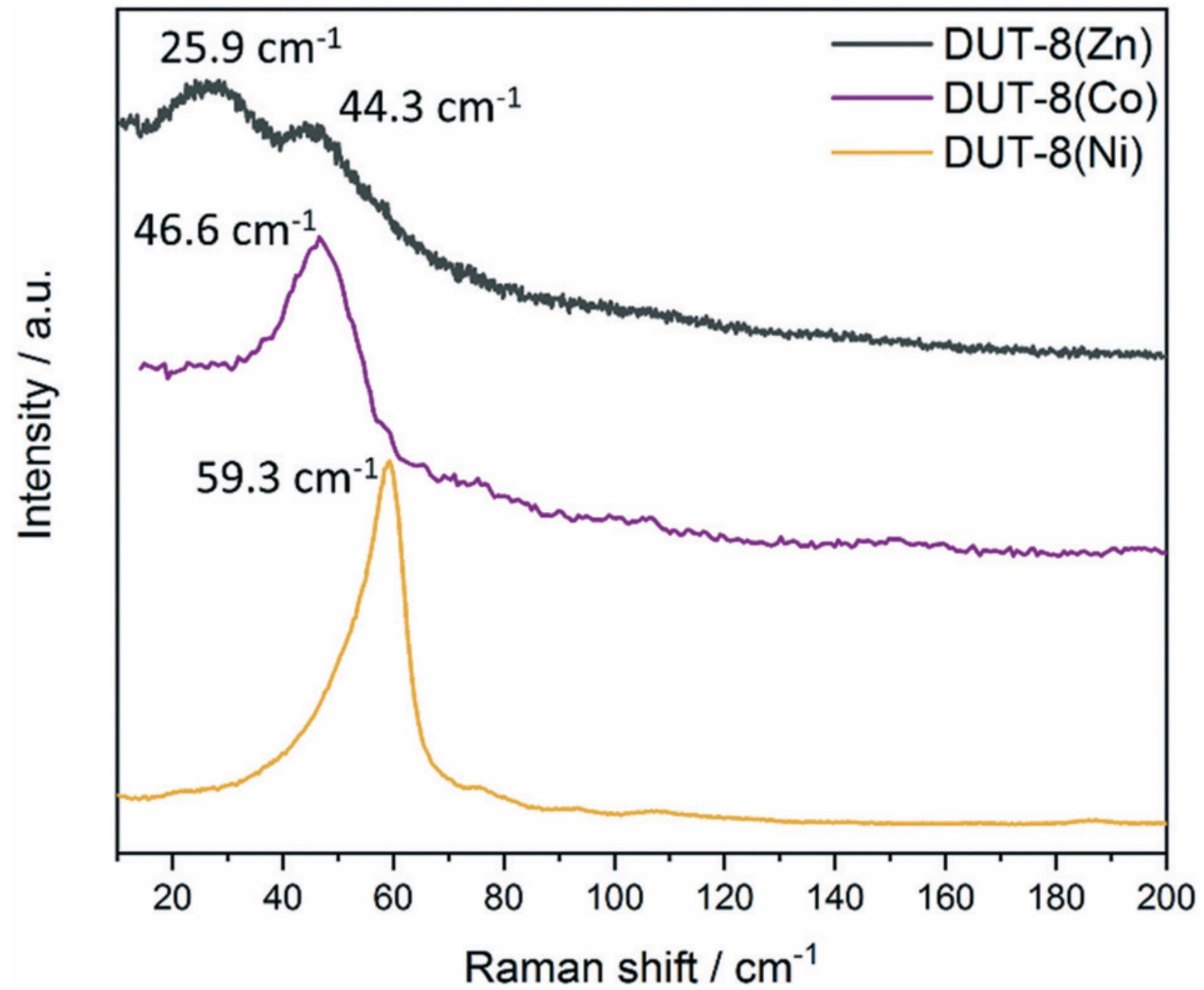
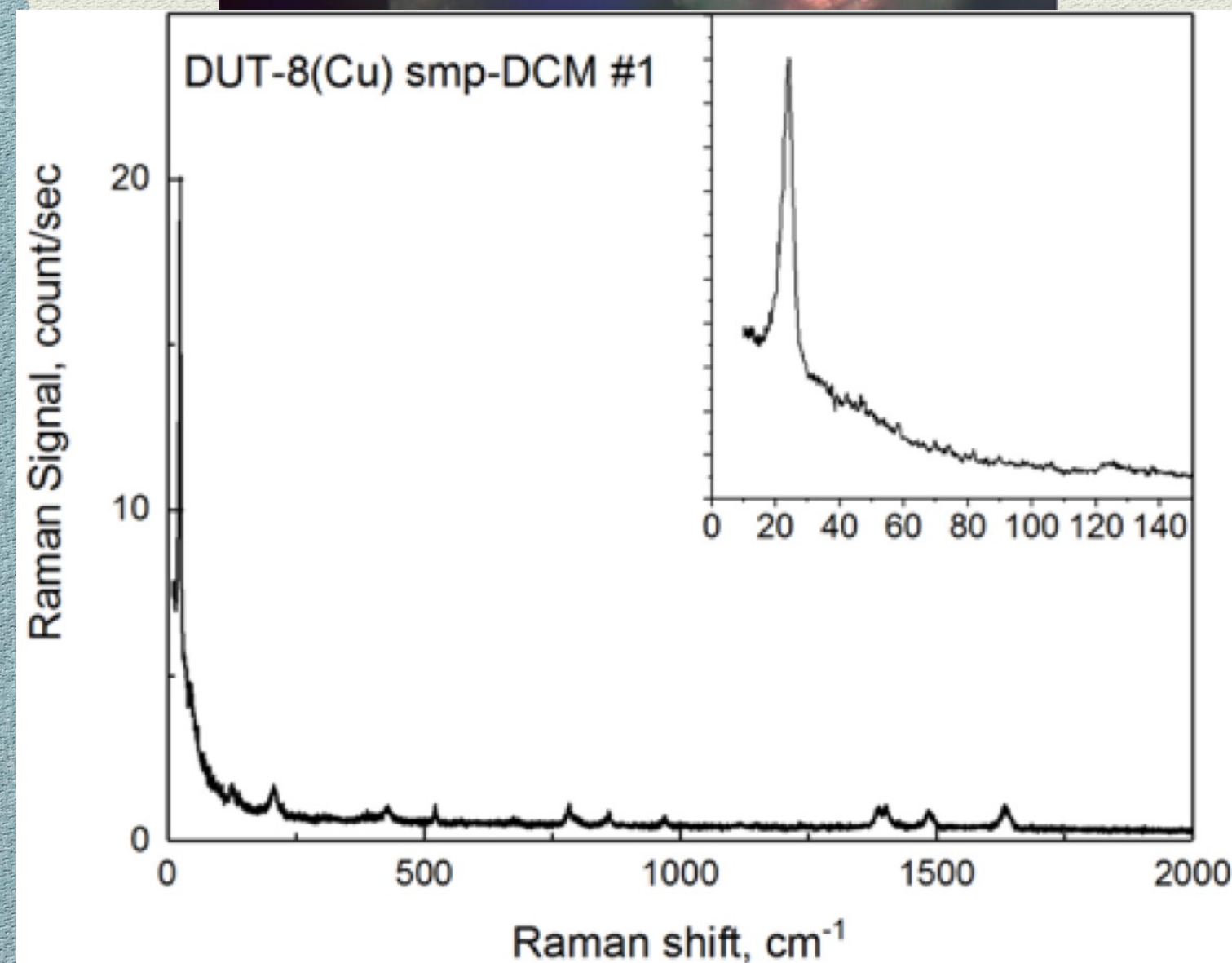
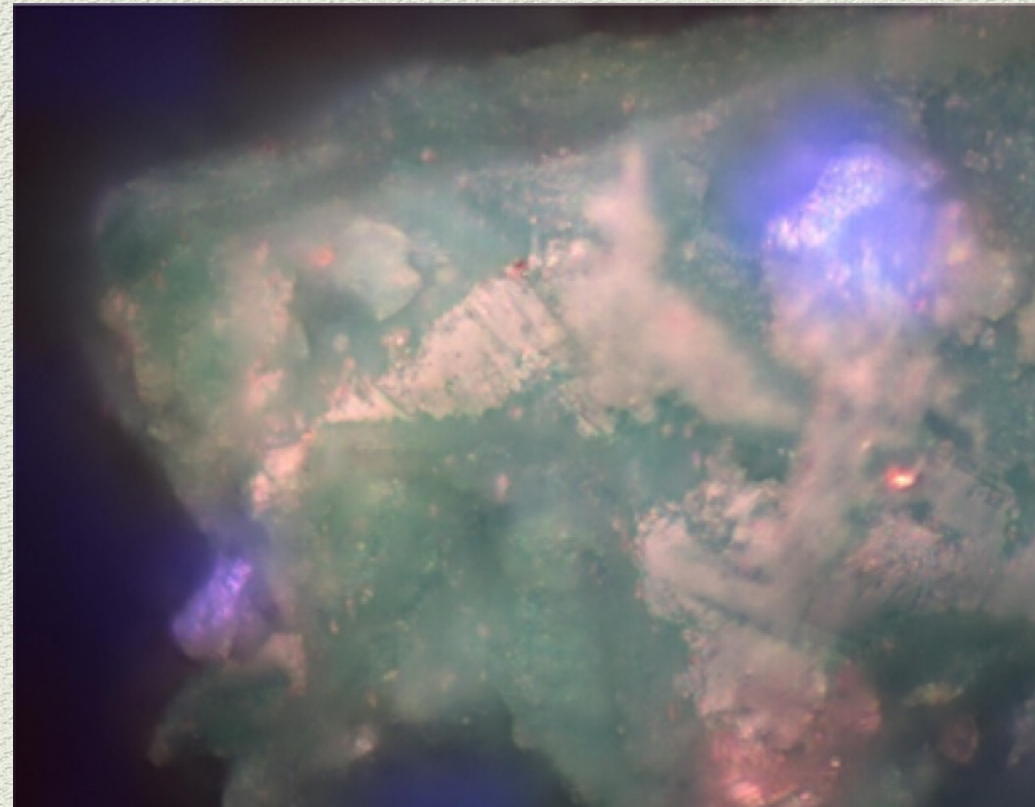
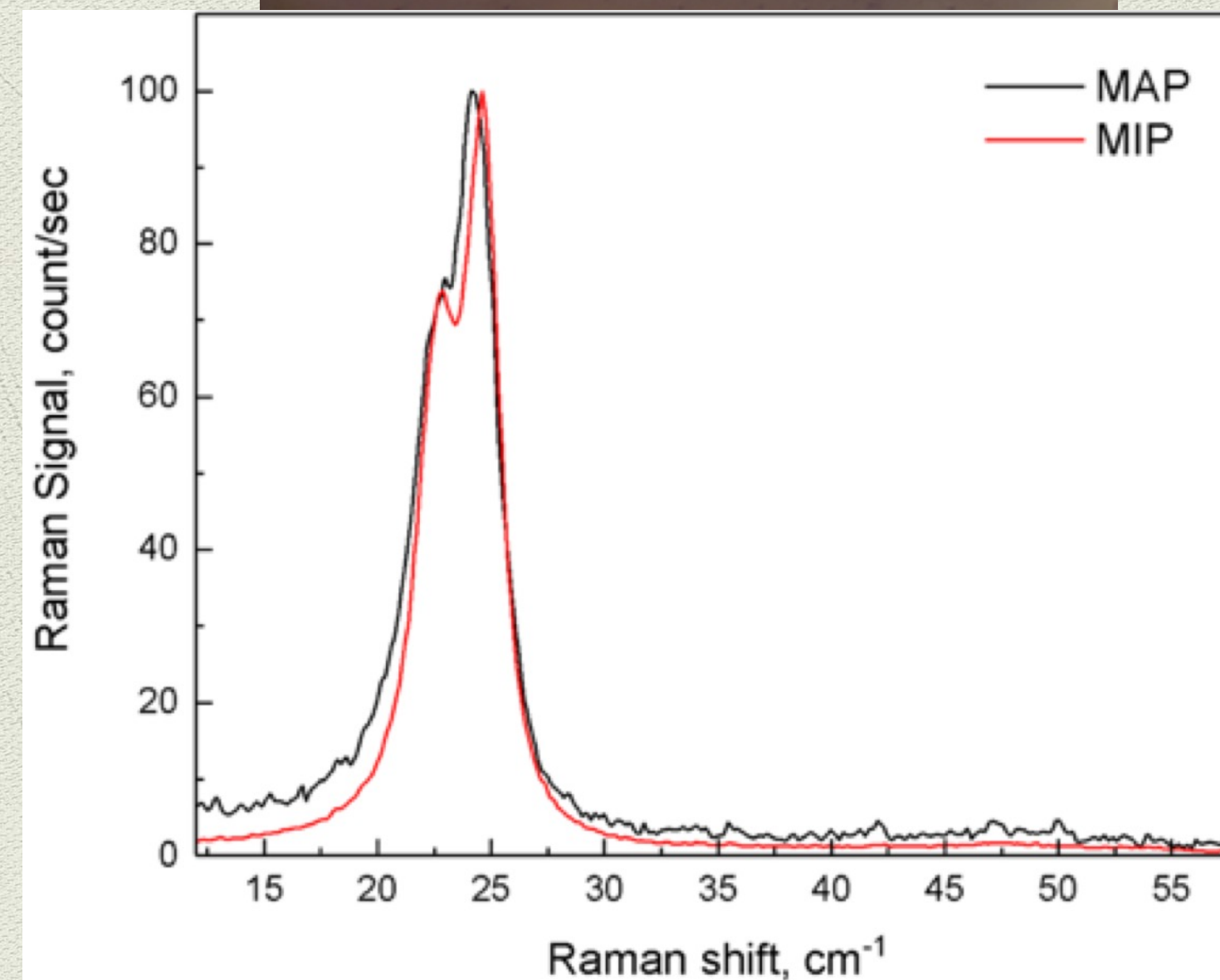
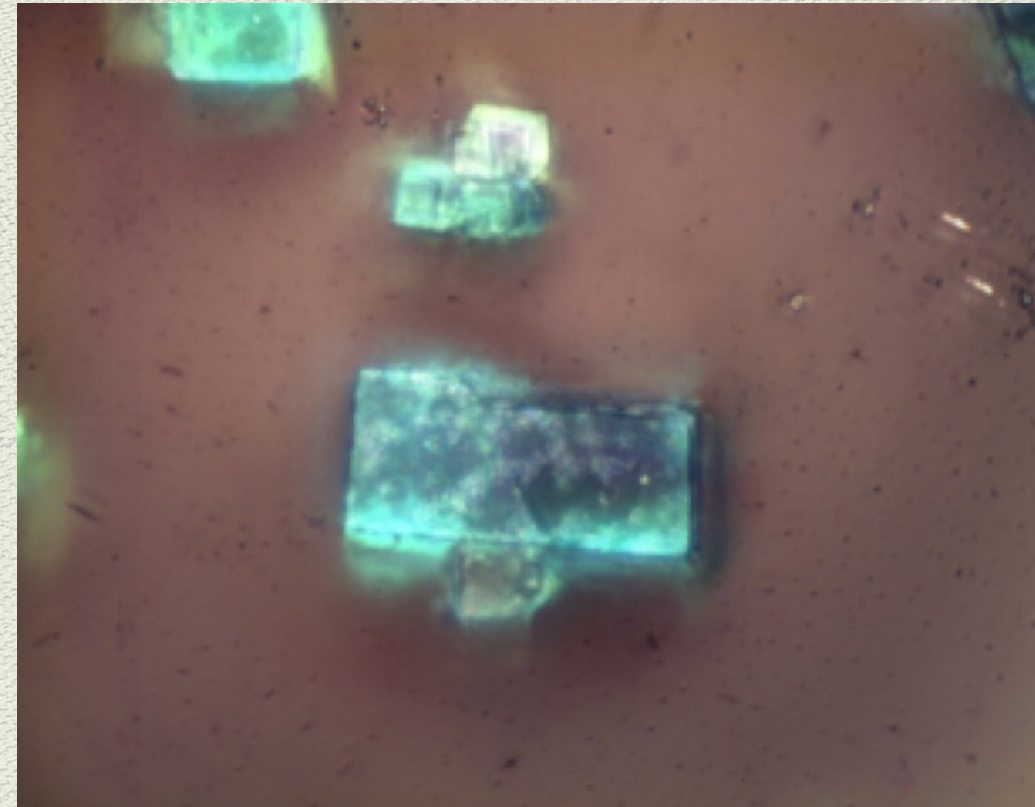


Fig. 9 The low frequency of Raman spectra of desolvated sample **1b** DUT-8(Zn) in comparison with DUT-8(Ni) and DUT-8(Co).

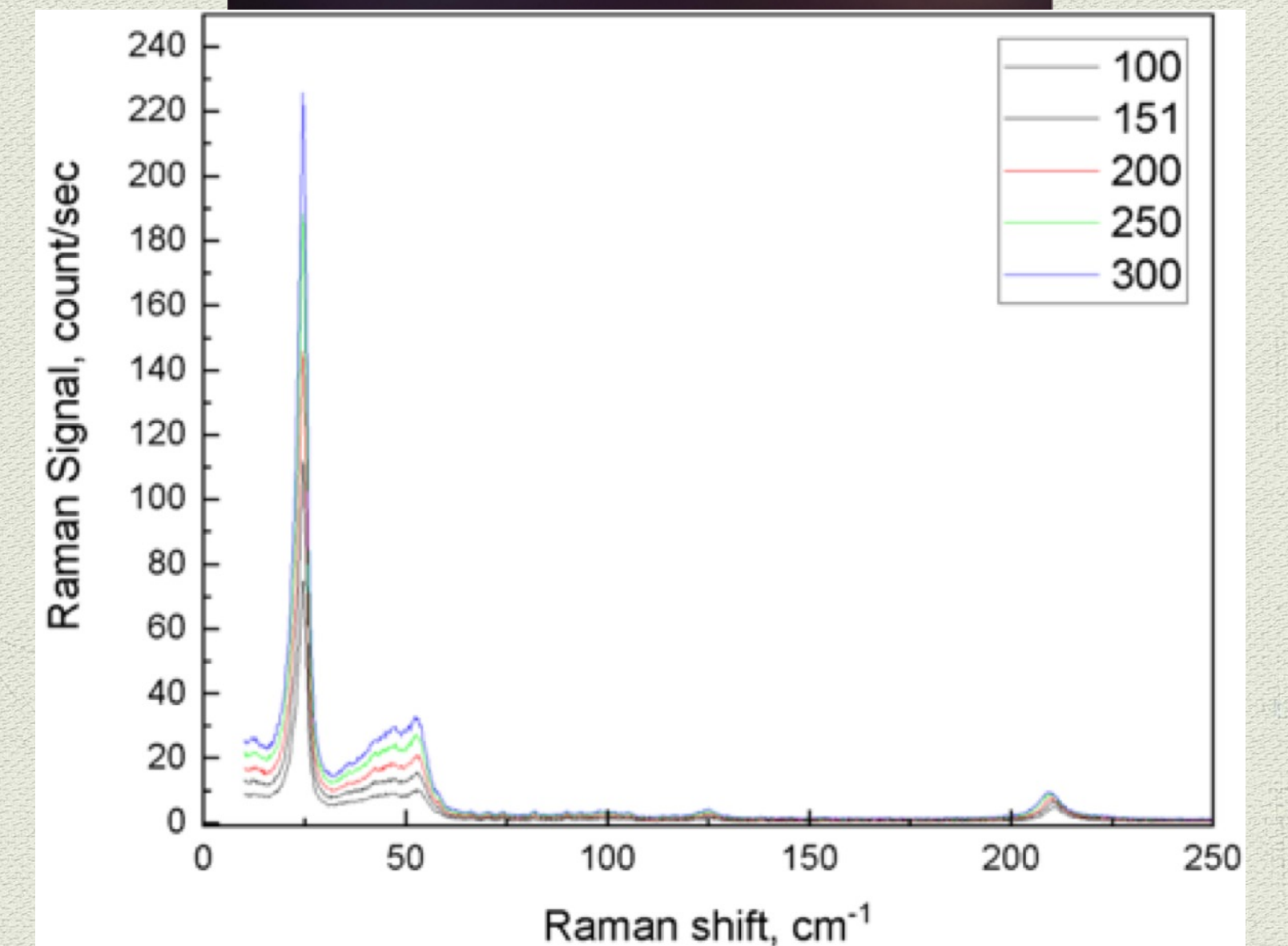
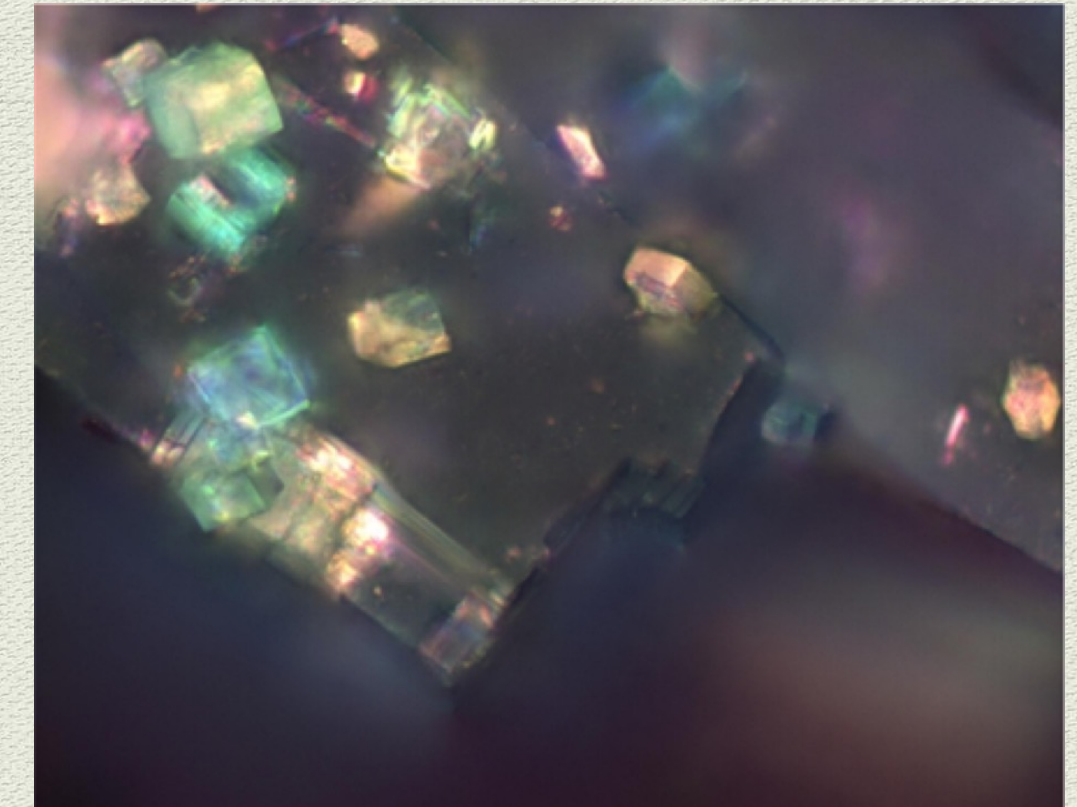
Зависимость от размера кристаллов DUT-8(Cu)



5-10 мкм

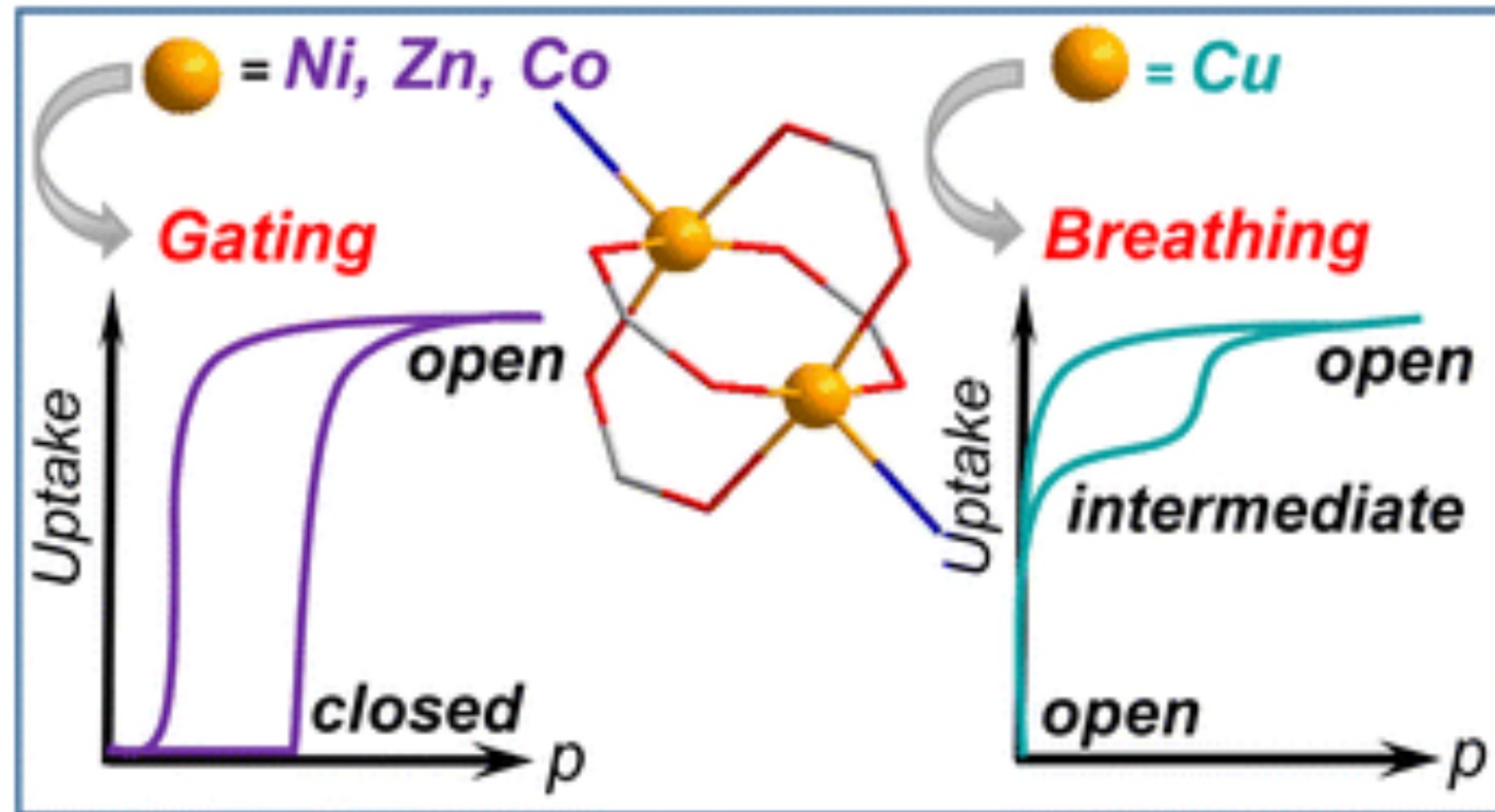


5 - 60 мкм

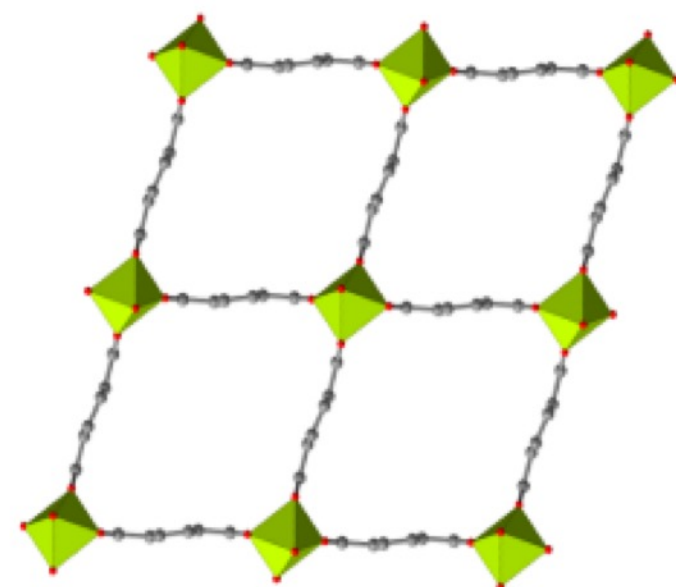
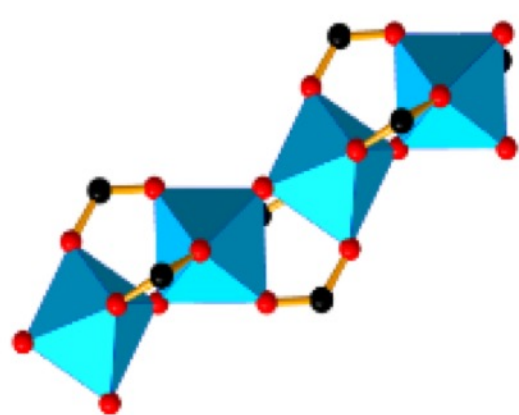
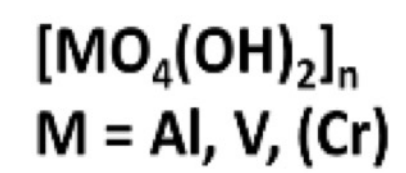


100-300 мкм

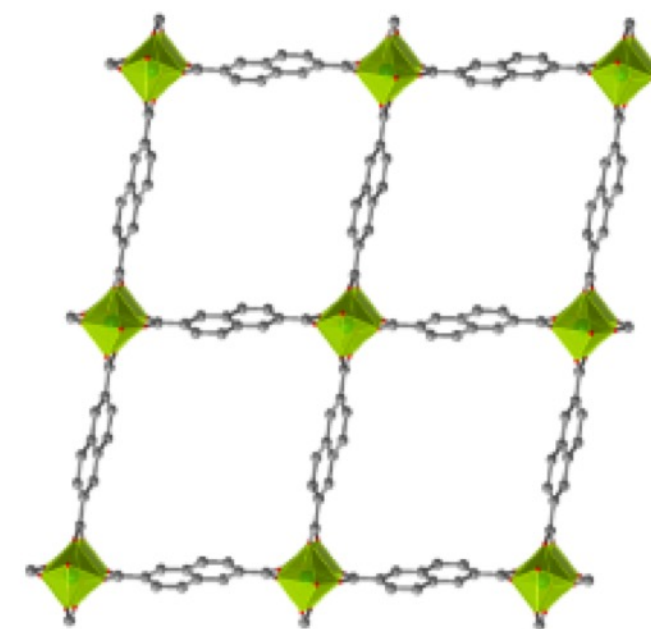
DUT-8 переходы



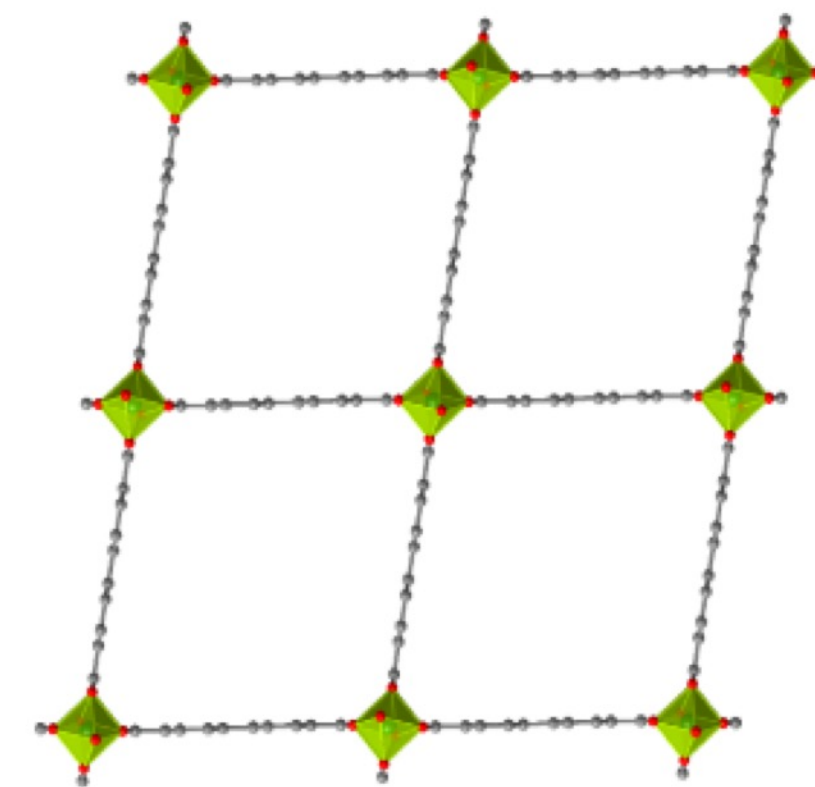
Стабильность изоретикулярных структур



sra (MIL-53)

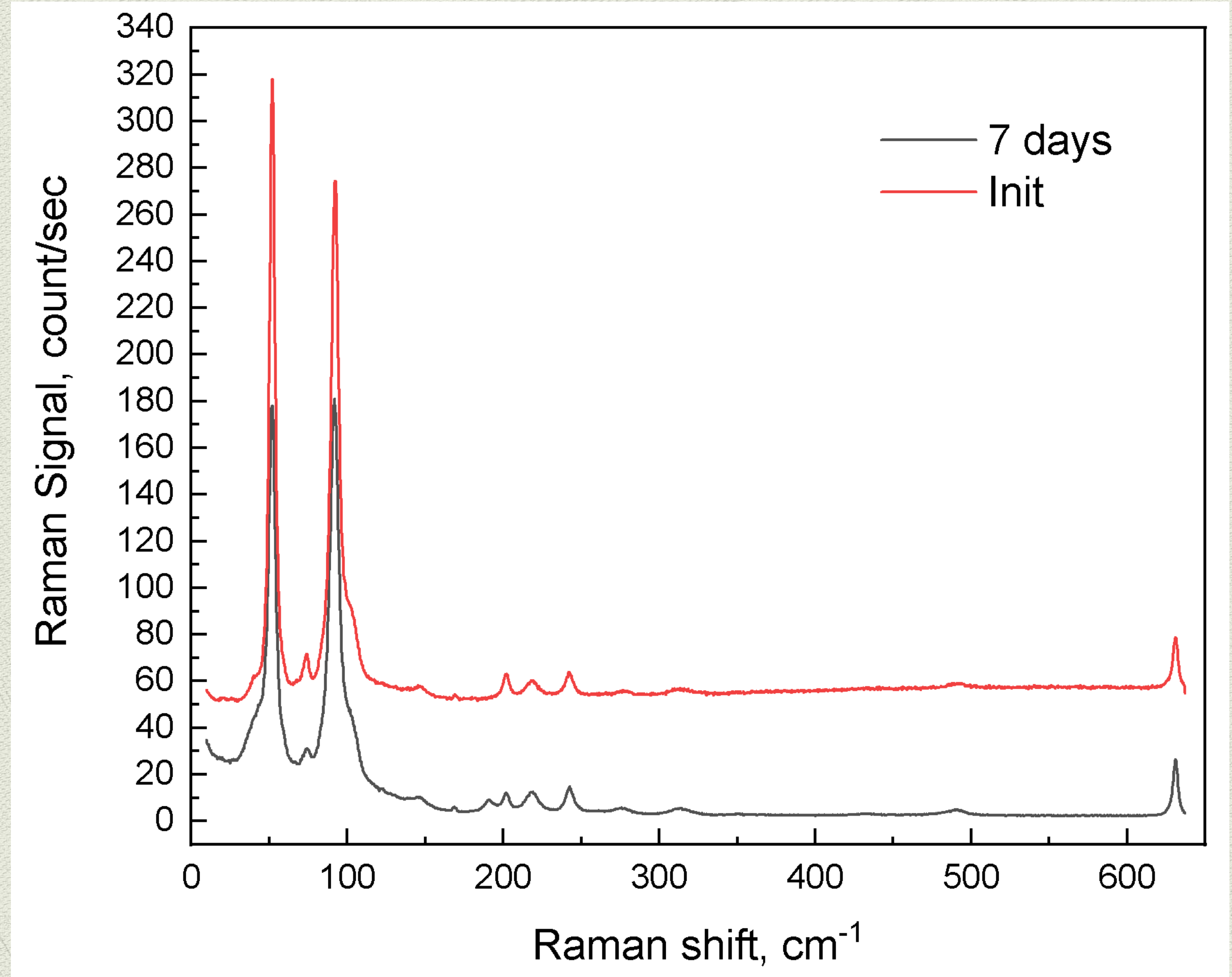
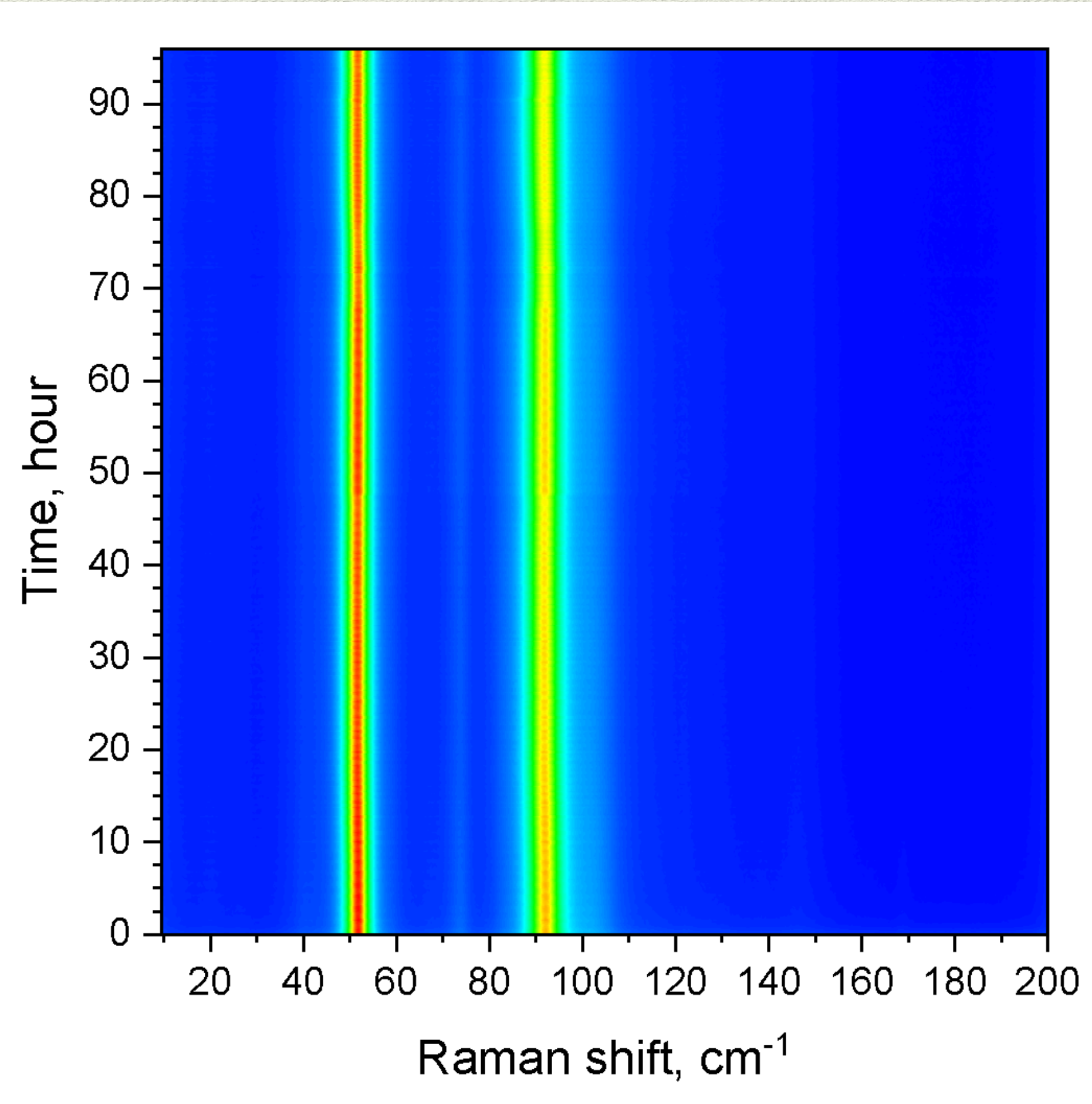


sra
(DUT-4, COMOS-3, MIL-69)

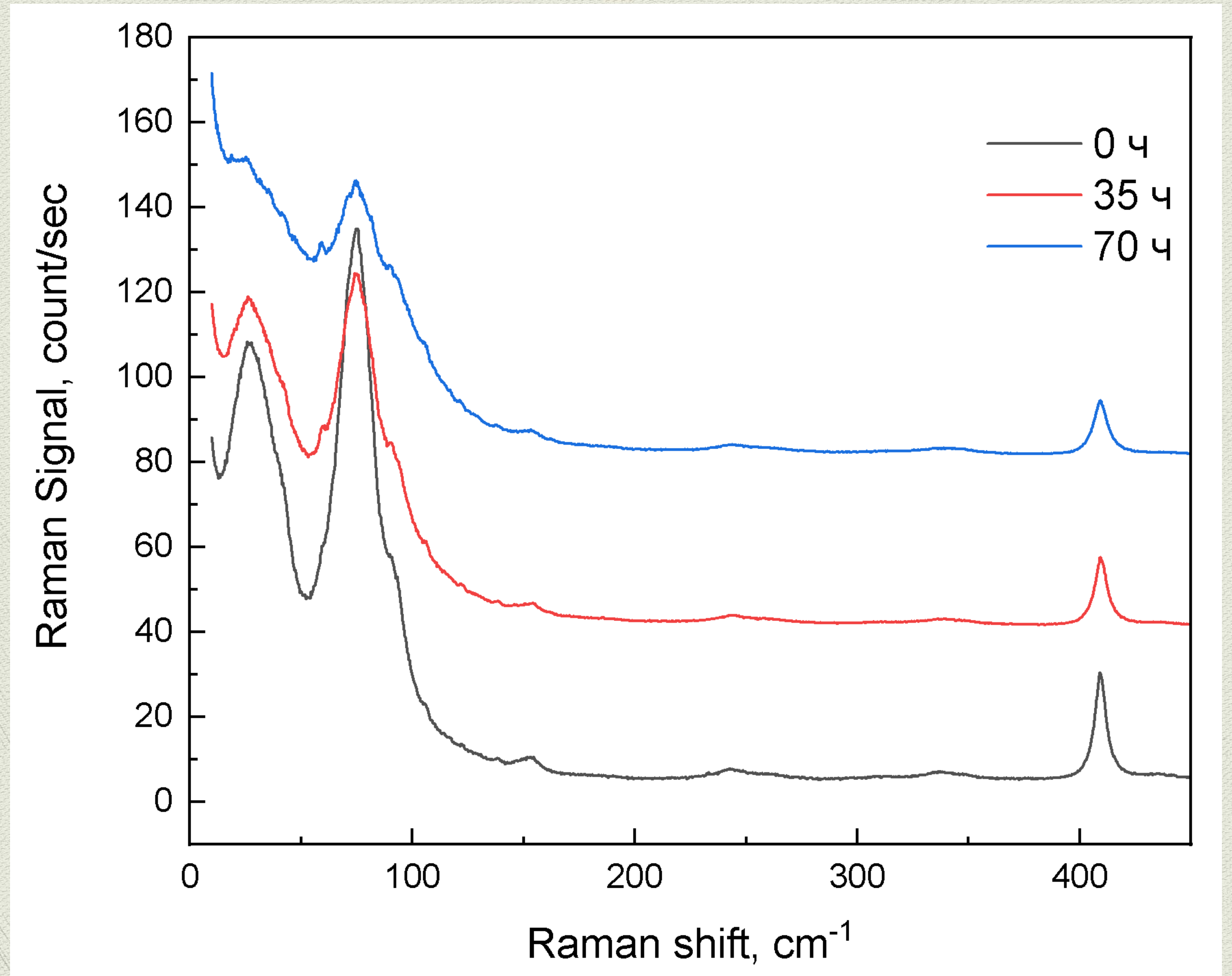
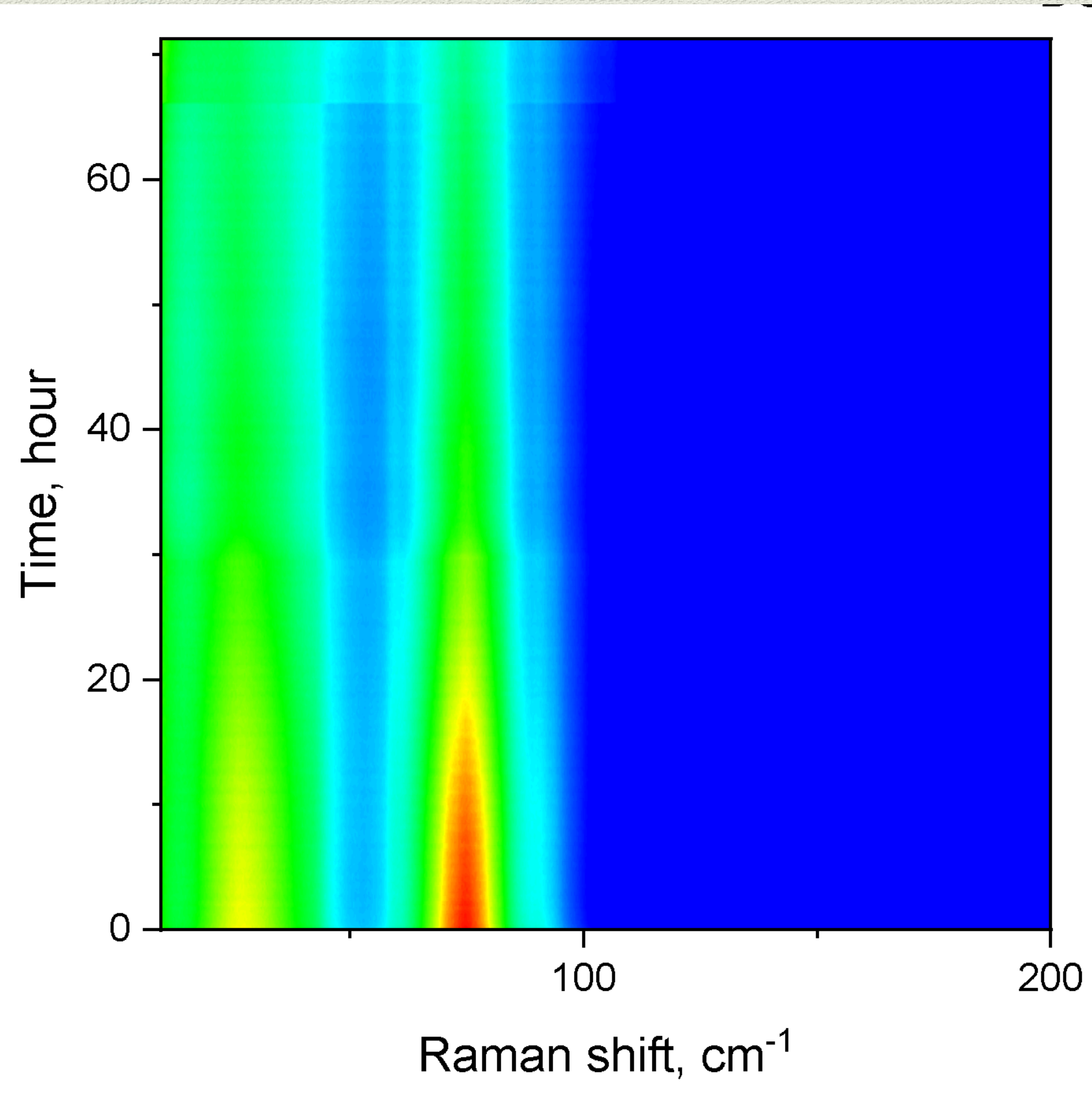


sra (DUT-5)

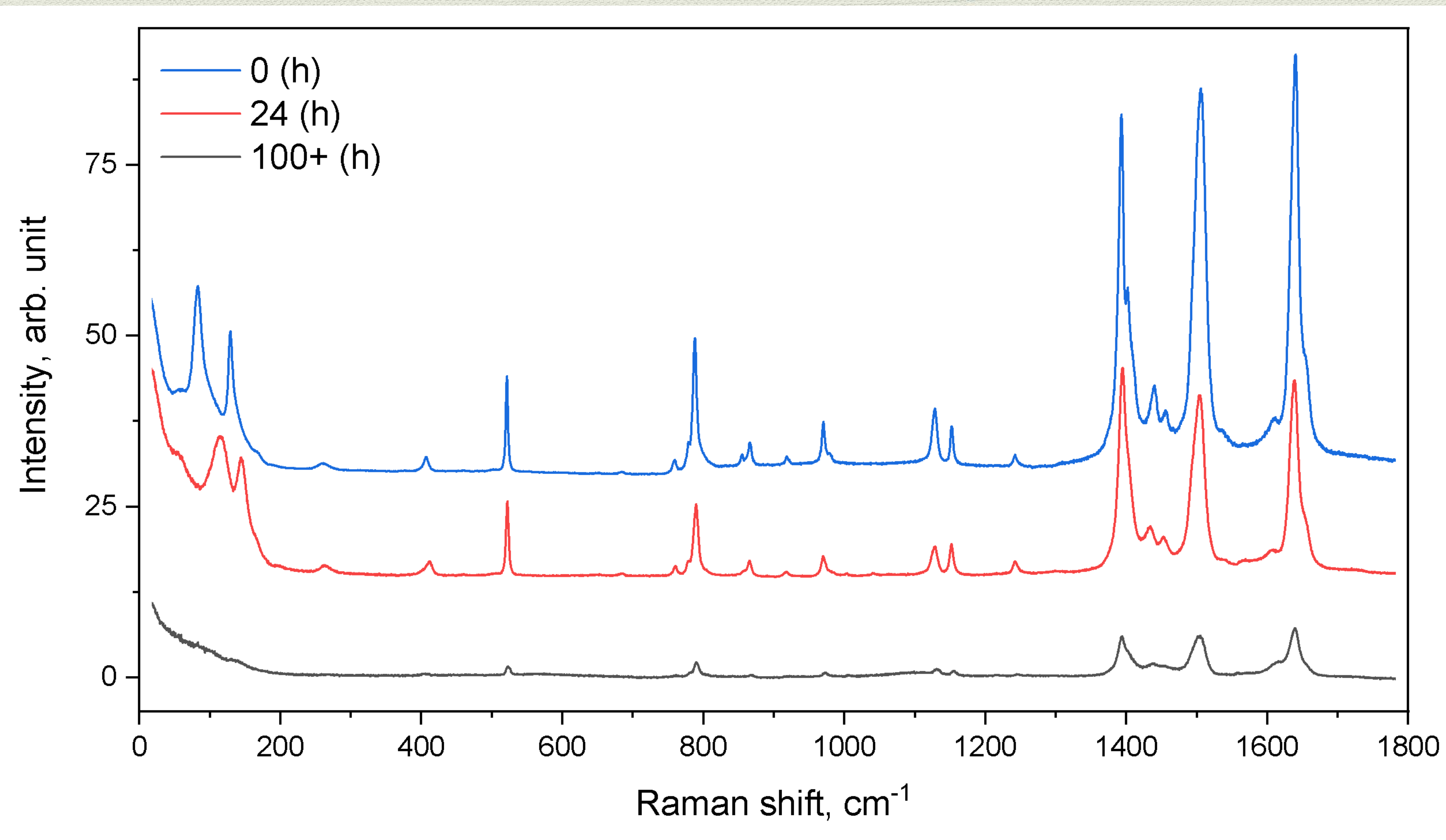
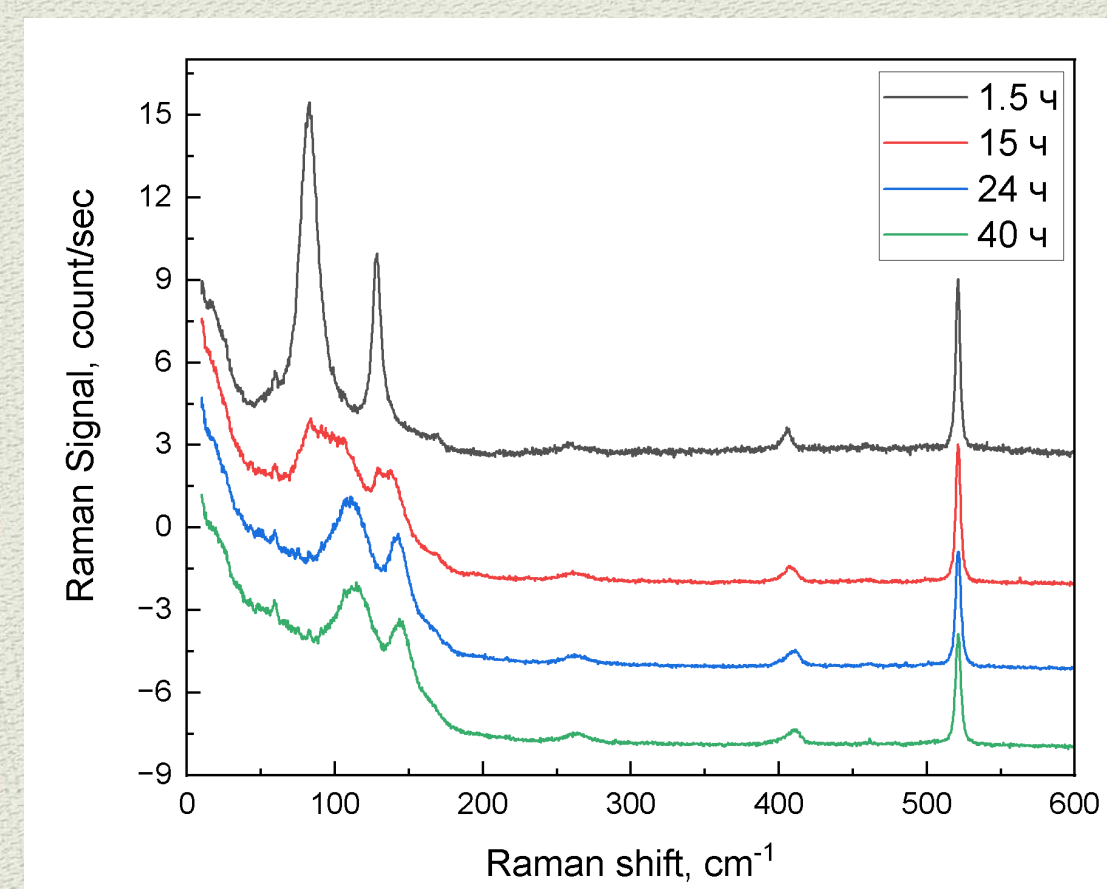
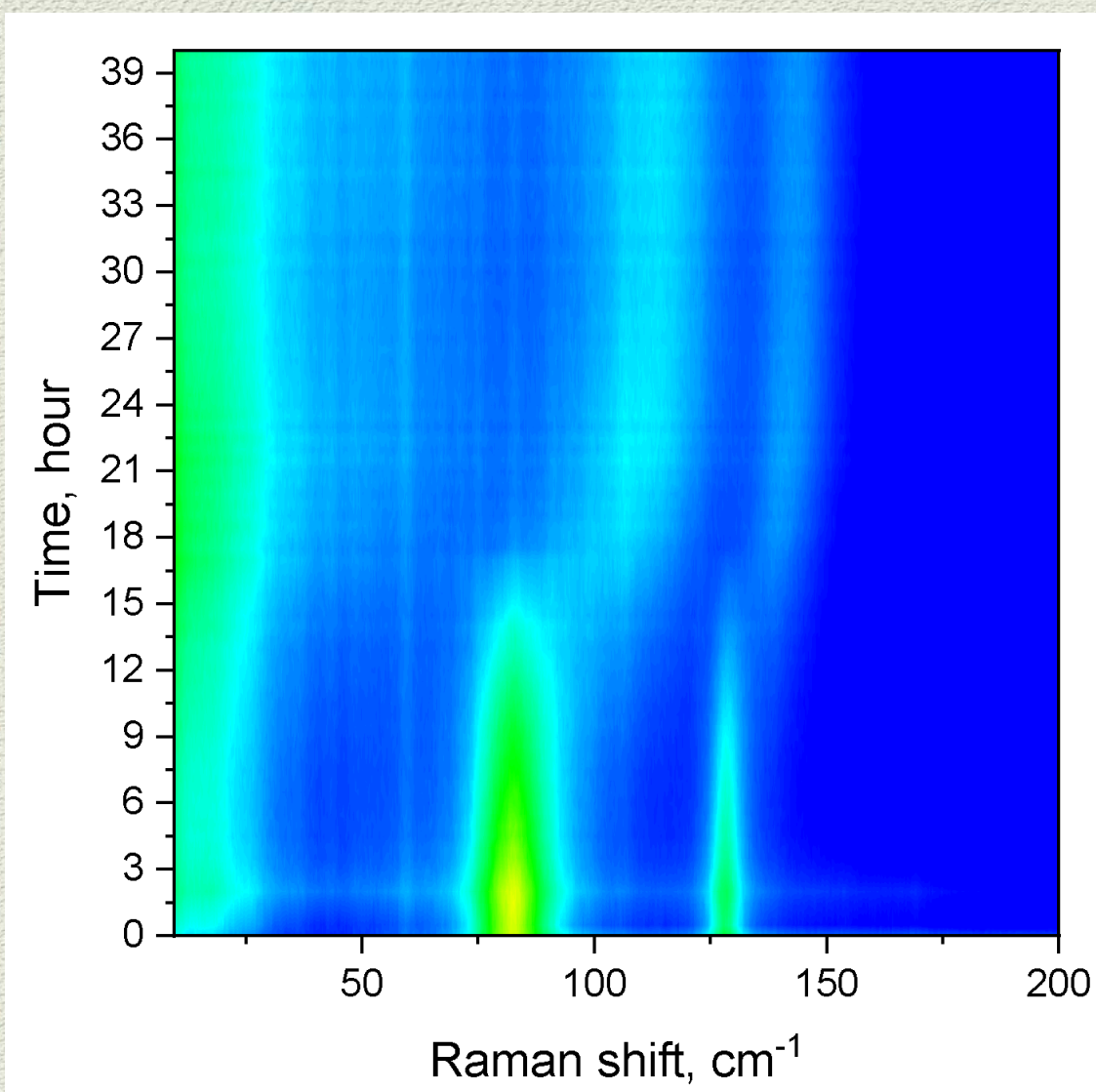
MIL-53(A1)



DUT-5



DUT-4 (A1)



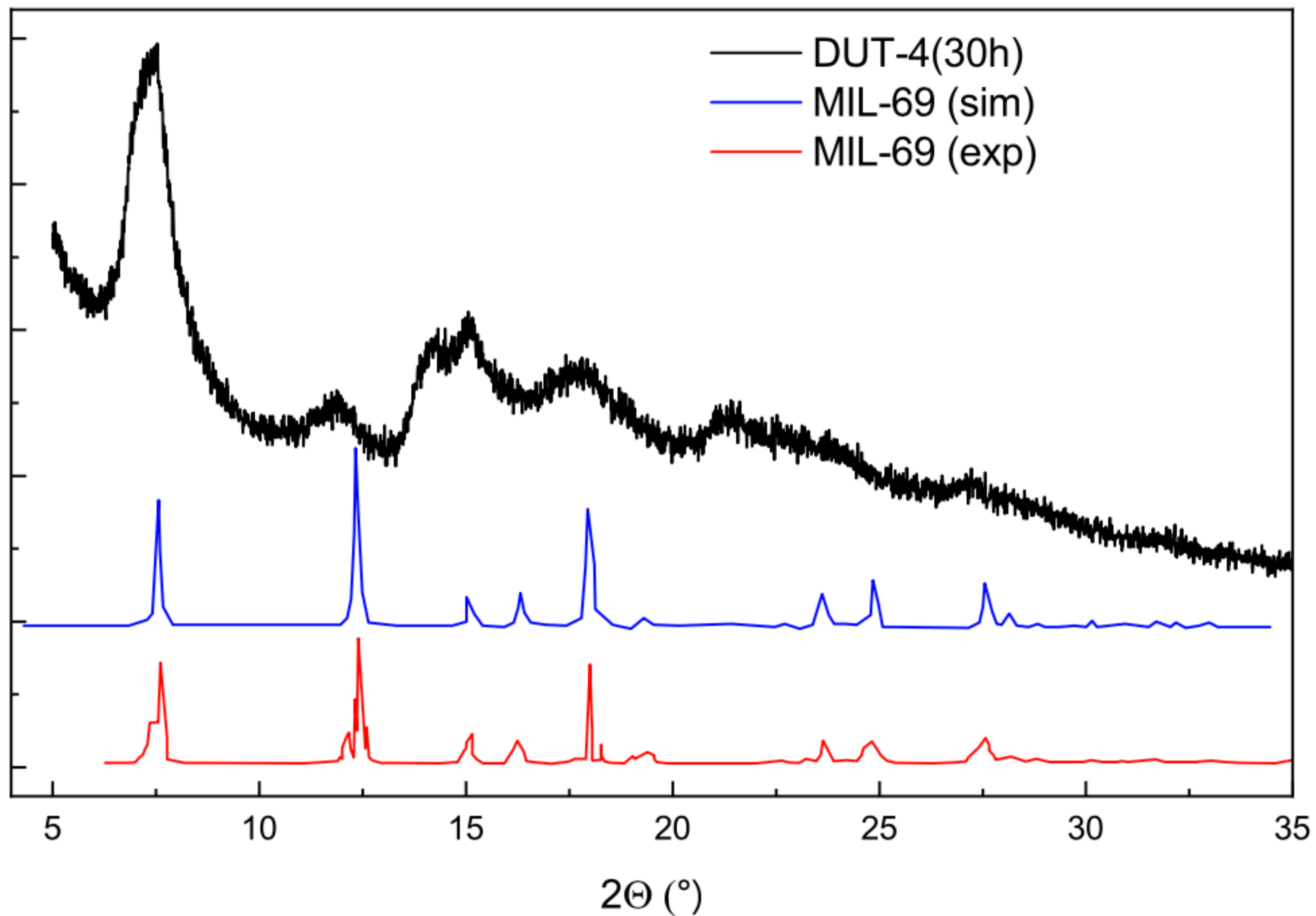


Figure S2: Comparison of modified DUT-4 PXRD data with calculated XRD MIL-69^{S3} and experimental XRD MIL-69.^{S2}

Выводы

Обнаружены характерные низкочастотные моды колебаний DUT-8, служащие индикатором фазы МОК.

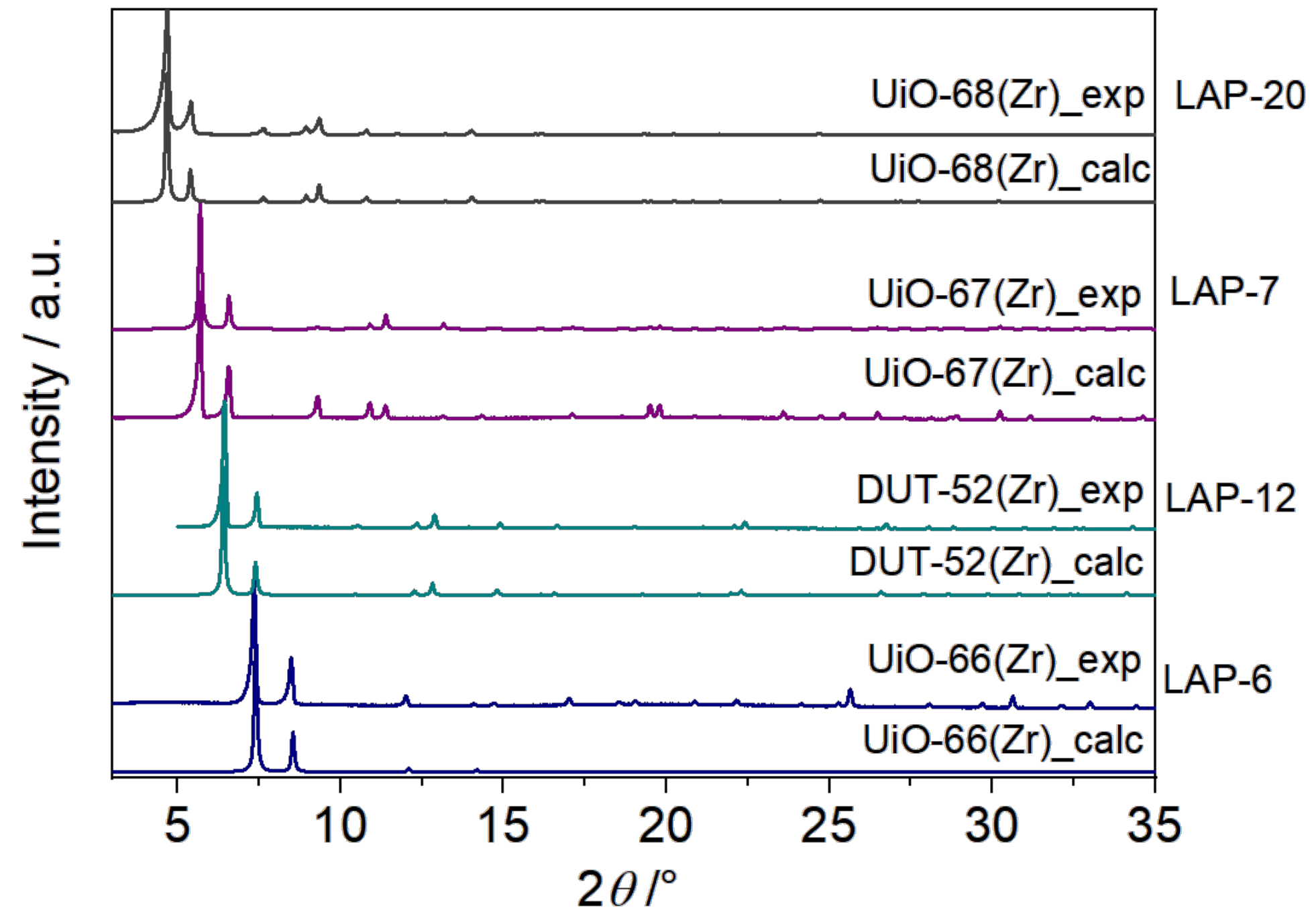
Применяемый метод может быть использован для мониторинга фазовых переходов в переключаемых МОК.

Низкочастотная область важна для контроля стабильности МОК.

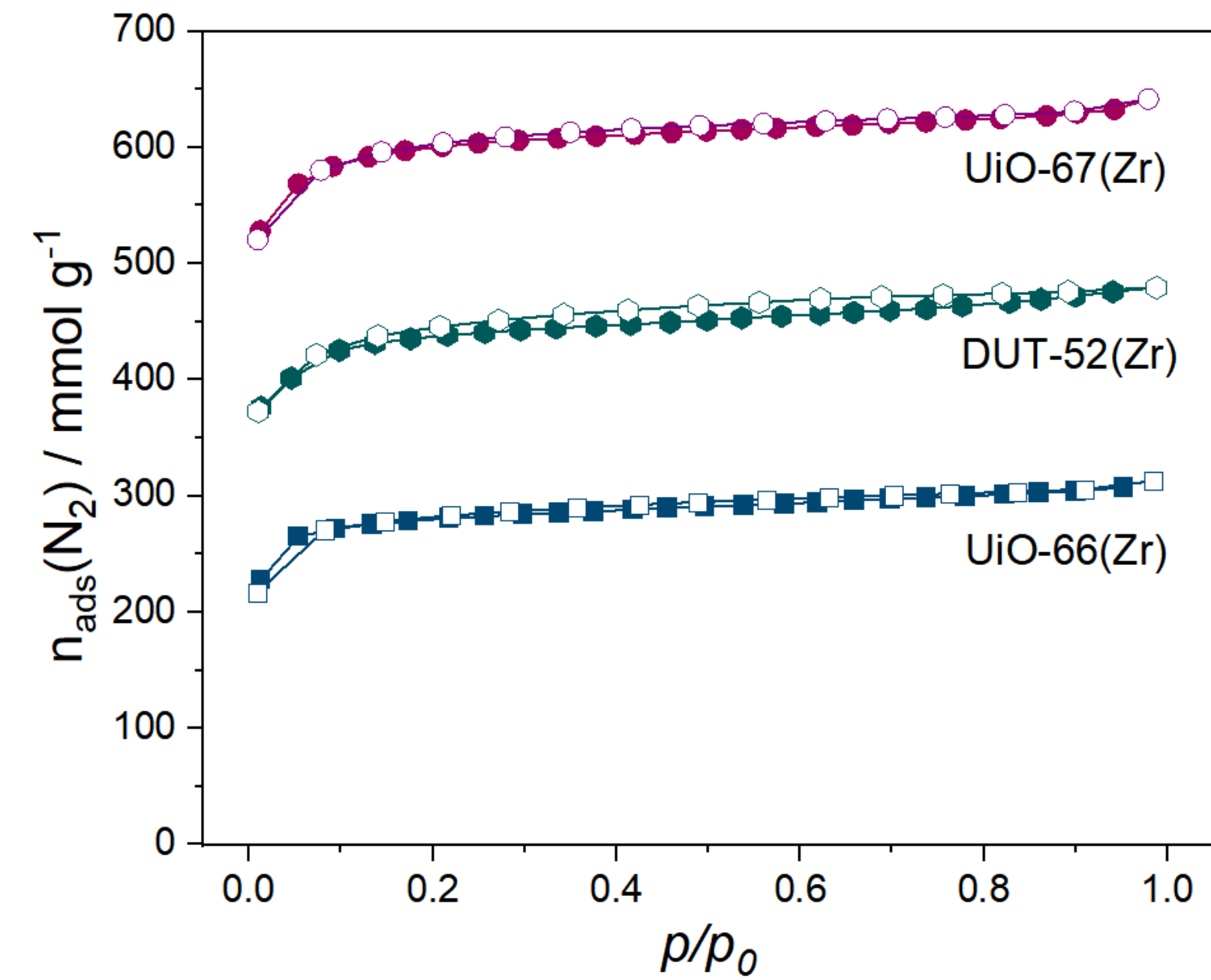
DUT-4 ($C_{48}H_{28}Al_4O_{20}$) belongs to the orthorhombic space group Pnna (symmetry international tables number 52).

$$G_R = 35A_g + 36B_{1g} + 37B_{2g} + 36B_{3g}$$

PXRD patterns



Nitrogen at 77 K



Diamond anvil cell basics

