

Анализ локальной атомной структуры металл-органического координационного полимера MIL-88a по данным спектроскопии XANES с применением компьютерного моделирования

П. В. Медведев¹⁾, М. А. Солдатов, В. В. Шаповалов, А. А. Терещенко, И. Е. Горбань, А. Г. Федоренко, А. В. Солдатов

Международный Исследовательский Центр “Интеллектуальные материалы”, Южный Федеральный Университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

Поступила в редакцию 18 июня 2018 г.

После переработки 16 июля 2018 г.

В данной работе впервые были получены и проанализированы экспериментальные спектры рентгеновского поглощения вблизи Fe K-края для синтезированного металл-органического координационного полимера MIL-88a (MIL – Materials Institute Lavoisier) до и после активации. Путем проведения теоретического анализа экспериментальных спектров были определены изменения, происходящие в локальной атомной структуре железа при десорбции воды из пор исследуемого материала в процессе активации.

DOI: 10.1134/S0370274X18170071

1. Введение. В настоящее время множество работ посвящено изучению металл-органических координационных полимеров (МОКП) [1–3]. Данные соединения представляют собой кристаллические материалы, состоящие из неорганических (кластеры, содержащие катионы металлов) и органических частей – линкеров (карбоксилаты и фосфонаты, имидазолаты и др.) [1, 4]. Кроме наличия кристаллической структуры, МОКП также обладают и развитой пористой структурой [5]. Практически неограниченные возможности выбора органических и неорганических частей для синтеза позволяют варьировать в широких диапазонах и получать заданные физические и химические свойства новых материалов. Так, например, в процессе синтеза можно получать МОКП с гибким каркасом, подвижность которого проявляется, главным образом, в процессах сольватации и десольватации. Так как полученные в ходе сольвотермального синтеза кристаллиты представляют собой сольватированную форму, содержащую молекулы растворителя, а также продукты реакции, для практического применения необходимо сначала провести десольватацию, или иначе – активацию. Высвобождение молекул растворителя под действием высокой температуры и/или низкого давления из пор гибкого МОКП приводит к изменению параметров кристаллической решетки, взаимной ориентации молекул, а также к изменению объема пор и площади поверхности материала. Такой

процесс обратим и проходит без разрушения материала, что позволяет проводить многократные циклы сольватации/десольватации. Из-за этой особенности МОКП с гибким каркасом называют “дышащими” материалами [6, 7].

Также среди МОКП существует особый подкласс материалов, которые благодаря своему химическому составу обладают крайне низкой токсичностью, что вместе с развитой пористой структурой позволяет использовать их в качестве материала-носителя для адресной доставки лекарств [8–12]. Одним из таких материалов является MIL-88a (MIL – *Materials Institute Lavoisier*), который получается в результате взаимодействия солей трехвалентного железа с фумаровой кислотой. Соединение ионов трехвалентного железа с фумарат-ионами образует гексагональную сингонию (P_{62c}) с химической формулой $Fe_3^{III}O(H_2O)_3\{-O_2C-C_2H_2-CO_2-\}_3 \cdot 19H_2O$ [7] (рис. 1). Первая координационная сфера атомов железа в MIL-88a состоит из шести атомов кислорода, расположенных по октаэдру [6, 7] (рис. 1). $O_{\mu z}$ является общим атомом для трех атомов железа, четыре экваториальных атома $O_{c1}-O_{c4}$ принадлежат карбоксильным группам фумаровой кислоты, а O_w принадлежит, в зависимости от используемого растворителя, либо молекуле воды, либо гидроксильной группе метанола. Вторая координационная сфера включает атомы фумаровой кислоты, а также атомы кислорода, присутствующие в порах воды.

Помимо биомедицинских применений, MIL-88a может также использоваться при получении углей,

¹⁾e-mail: pavelmedvedev1994@gmail.com

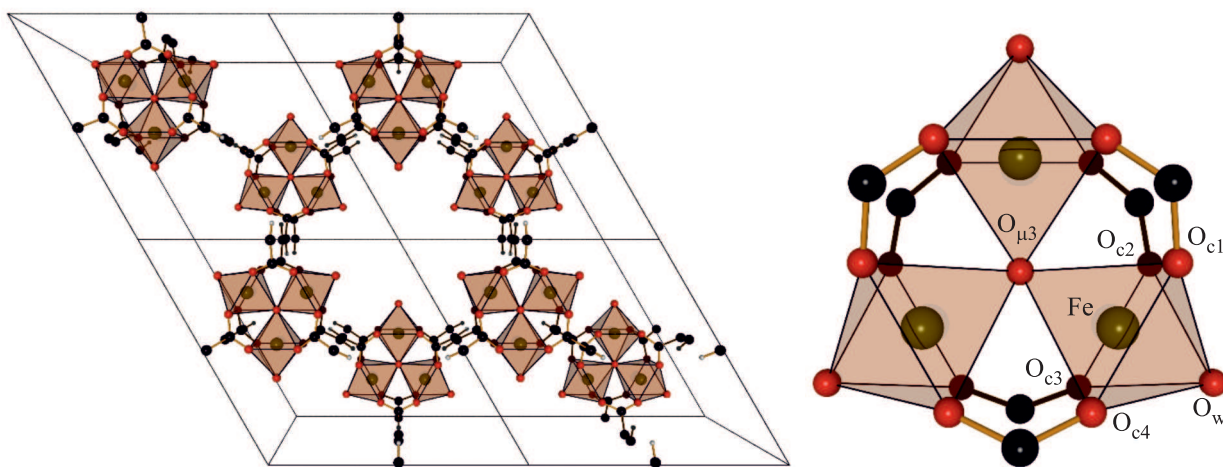


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Суперъячейка MIL-88a $2 \times 2 \times 1$. (б) – Тример железа с обозначением атомов кислорода

допированных наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, для хемоселективного гидрирования нитросоединений [13], частиц Fe_3O_4 с иерархической структурой для создания суперконденсаторов [14, 15], полых микросфер MIL-88a [16], для стабилизации биомолекул [17] и в качестве гетерогенного катализатора в реакциях фотокаталитического окисления [18–20].

Однако, несмотря на обилие публикаций, связанных с потенциальным применением этого МОКП [8–20], до сих пор не были детально изучены изменения в локальном окружении железа, которые происходят при активации. Процесс активации является необходимым этапом перед пропиткой МОКП биологически активными молекулами и напрямую влияет на эффективность дальнейшего присоединения гостевых молекул. Поэтому установление механизма высвобождения гостевых молекул при активации МОКП MIL-88a, а также определение изменений локальной структуры вблизи атомов железа, является важной задачей. Для ее решения были использованы экспериментальные и теоретические методы околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (международный термин – *X-ray Absorption Near Edge Structure* или XANES), которые обладают элементной селективностью и, в отличие от традиционно используемой рентгеновской дифракции, обладают высокой чувствительностью к измерению локальной атомной и электронной структуры вокруг поглощающего атома даже в материалах без дальнего порядка в расположении атомов, что очень важно для наноструктурированных материалов [21, 22].

2. Материалы и методы. На основе описанных ранее методик [4, 23], был проведен гидротермальный синтез MIL-88a. Для увеличения массы по-

лучаемого образца параметры синтеза были модифицированы путем увеличения объема и концентрации реакционной смеси. Шестиводный хлорид железа (III) [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.7781 г, 2.8 ммоль, чистота $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich] растворялся в деионизированной воде (30 мл, Milli-Q, сопротивление $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{см}$ при 25°C), после чего в полученный раствор добавлялась фумаровая кислота ($\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ 0.3248 г, 2.8 ммоль, чистота 99%, Alpha Aesar). Полученный раствор помещался в тefлоновый автоклав объемом 45 мл [Acid Digestion Vessel 4744, Parr Instrument Company] и нагревался до 125°C с помощью магнитной мешалки с нагревом (скорость перемешивания – 200 об/мин). Через 24 ч синтезированные микрокристаллы отделялись в центрифуге от побочных продуктов реакции, непрореагировавших веществ и воды (10000 об/мин, 7260 г, 10 мин, Sigma 3-30KHS), после чего промывались деионизированной водой и высушивались на при температуре 60°C .

Инфракрасные (ИК) спектры были получены в диапазоне $500\text{--}3750 \text{ см}^{-1}$ с помощью ИК спектрометра с преобразованием Фурье ФСМ-1202 (Инфраспек, Россия) методом нахождение с разрешением 2 см^{-1} . Для этого синтезированный образец смешивался с сухим порошком бромида калия, в массовом соотношении 1:100, соответственно, после чего полученная смесь прессовалась в тонкую таблетку массой 200 мг и толщиной 1 мм. Для вычитания фона использовалась такая же таблетка, но из чистого бромида калия.

Дифрактограммы были измерены на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия) с использованием излучения $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Разрешение составляло 0.05° на шаг в интервале $5\text{--}20^\circ$ (2 Тета) с временем экспозиции 0.2 с на шаг. Получе-

ние дифрактограмм производилось в низкофоновой кювете.

Термогравиметрические кривые были получены на приборе STA 449 F5 Jupiter (Netzsch, Германия) в режиме нагрева образца до 200 °С со скоростью 5 °С в минуту. Активация проводилась в корундовом тигле при постоянном обдуве сухой смесью азота и кислорода (объемное соотношение, соответственно, 78:22).

Для определения формы и размера полученных кристаллитов были получены снимки на просвечивающем электронном микроскопе Tecnai G2 BioTwin (FEI Company, США) с ускоряющим напряжением 120 кВ.

Для определения изменений, происходящих в локальной атомной структуре атома железа при десорбции молекул воды из структуры МОКП, для образцов MIL-88a до и после активации были измерены спектры XANES за К-краем железа в энергетическом диапазоне 7050–7200 эВ. Измерения спектров XANES проводились на спектрометре рентгеновского поглощения R-XAS Looper (Rigaku, Япония) в режиме “на прохождение” с использованием кристалла монохроматора Ge (311) ($\Delta E \approx 1.4$ эВ). Интенсивность падающего излучения регистрировалась с помощью ионизационной камеры (Ag, 300 мбар), прошедшего – с помощью сцинтилляционного детектора SC-70. Образцы смешивали с нитридом бора, после чего прессовали в таблетку толщиной 1 мм, которая затем подвергалась активации. Оптимальная масса образца для таблетки диаметром 13 мм была рассчитана в программном комплексе XAFSmass [24]. Активация проводилась при 150 °С в кварцевой ячейке, оснащенной встроенными окнами из каптона – материала, прозрачного в рентгеновском диапазоне. Данная ячейка позволяет осуществлять активацию и рентгеноспектральные измерения образцов в контролируемых условиях среды (температура, давление) [25]. Ячейка с образцом присоединялась с помощью внешней вакуумной линии к форвакуумному насосу для удаления физически адсорбированной воды (результатирующее давление 10^{-6} бар). Время активации составляло 1 ч без учета времени нагрева. После активации ячейка с образцом была охлаждена до комнатной температуры, герметично закрыта, и образец в дальнейшем находился в ячейке при пониженном давлении непосредственно в ходе измерений спектров XANES.

Для расчета теоретических XANES спектров структур MIL-88a использовалась ускоренная версия программного комплекса FDMNES [26]. Методика расчета заключается в решении уравнения

Шредингера с помощью метода конечных разностей на трехмерной сетке точек с шагом 0.2 Å и радиусом 7 Å. Данный подход обладает чувствительностью не только к структурным изменениям непосредственно вокруг атома железа, но и к ориентации линкера относительно тримеров железа. Расчет R-фактора производился по формуле, описанной ниже (1).

$$R_f = \frac{\sum((I_{\text{exp}} - I_{\text{theor}})^2)}{\sum(I_{\text{exp}})^2}, \quad (1)$$

где R_f – R-фактор теоретического спектра, I_{exp} – интенсивность экспериментального спектра в энергетическом диапазоне ($E; E + \partial E$) эВ, I_{theor} – интенсивность теоретического спектра в таком же энергетическом диапазоне.

Нормализация спектров XANES осуществлялась в программном комплексе Demeter [27].

3. Результаты и обсуждение. В опубликованных ранее работах был определен и идентифицирован набор пиков на ИК-спектрах и дифрактограммах, характерный для данного MIL-88a [14, 18, 19]. На колебательном спектре рис. 2) присутствуют пи-

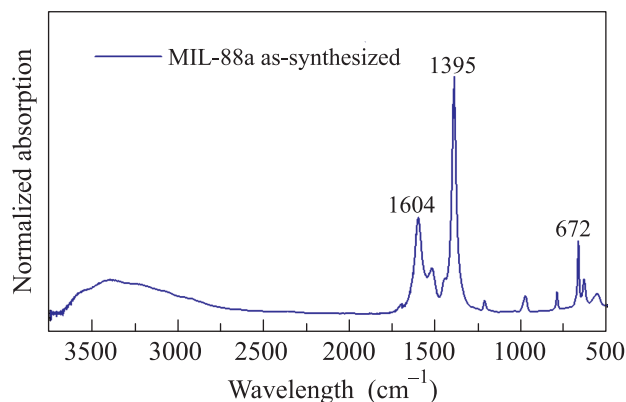


Рис. 2. (Цветной онлайн) ИК-спектр синтезированного образца MIL-88a

ки, унаследованные от фумаровой кислоты и принадлежащие несимметричным (1605 cm^{-1}) и симметричным (1395 cm^{-1}) колебаниям карбоксильной группы, а также колебаниям карбонильной группы (672 cm^{-1}). Кроме них на спектре видна широкая область (3600–2800 cm^{-1}), которая формируется колебаниями воды, адсорбированной каркасом.

На дифрактограмме MIL-88a (рис. 3) наиболее интенсивные рефлексы дают плоскости отражения (100) на 8–9°, (101) на 10–11°, а также (002) на 12–13°. Сразу после синтеза положения пиков на дифрактограмме у разных образцов могут немного отличаться, что связано с крайне высокой гибкостью

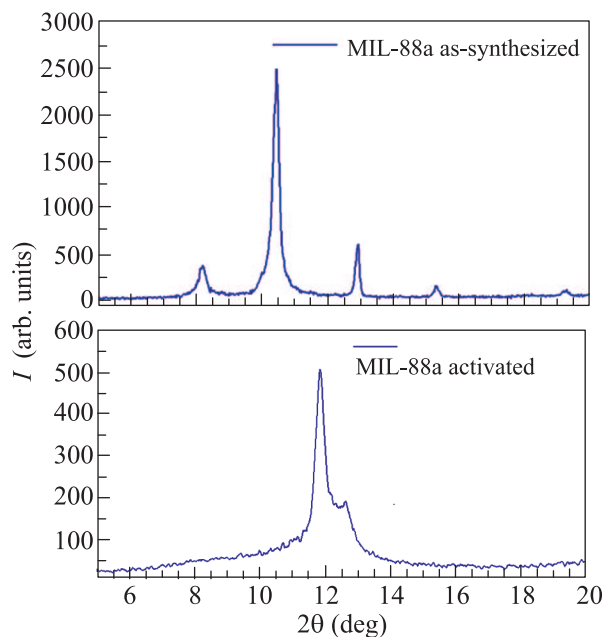


Рис. 3. (Цветной онлайн) Диффрактограммы образца MIL-88a после синтеза и очистки (а) и после активации (б)

каркаса [6, 7] и разным количеством воды, запасенным в его порах, однако после активации с использованием форвакуума ($3 \cdot 10^{-6}$ бар) образцы, полученные в ходе разных синтезов, но при одинаковых условиях, переходят к одной и той же структуре – активированной форме MIL-88a (рис. 3).

На снимках, сделанных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (рис. 4), видно, что синтезированный образец преимущественно состоит из микрокристаллов продолговатой формы со средним размером 4.5 мкм в длину и 1.2 мкм в ширину (рис. 5).

В процессе нагрева образца, сопровождавшегося высвобождением воды из каркаса, образец заметно темнеет, меняя свой цвет со светло-оранжевого до коричневого. Такое изменение цвета можно объяснить изменением локального окружения железа, происходящим в процессе десорбции воды из каркаса. В определенных ранее структурах открытой и активированной форм каркаса MIL-88a [6] было установлено, что при полной активации происходит деформация каркаса, сопровождающаяся изменением параметров элементарной ячейки и взаимного расположения атомов относительно друг друга. Однако, изменение цвета может быть обусловлено также и отсоединением атома кислорода O_w , который может принадлежать молекуле воды или метанола [23] и образовывать связь непосредственно с атомом железа.

В опубликованной ранее работе [7] была определена химическая формула MIL-88a ($Fe_3^{III}O(H_2O)_3\{-O_2C-C_2H_2-CO_2-\}_3 \cdot 19H_2O$), из которой видно, что молекулы воды в первой координационной сфере железа составляют 5.5 % по массе, в то время как другие молекулы воды в порах – 34.5 %. Термогравиметрический анализ (рис. 6) показывает, что при нагреве до 200 °C образец теряет 29.77 % массы. Основная потеря массы происходит при достижении 110–120 °C, после чего потеря массы образца практически останавливается. Если же после промывки сушить образец при температуре выше комнатной, например при 60 °C (рис. 6), то термогравиметрическая кривая такого образца покажет меньшую потерю массы.

Однако, несмотря на то, что активация сопровождается заметной потерей веса, а также изменениями в структуре, при изучении спектров XANES до и после процесса активации (рис. 7) не было замечено значительных изменений. При такой активации не происходит смещения края поглощения и изменения его формы, что говорит о сохранении геометрии окружения железа и степени окисления при десорбции воды.

Для анализа полученных результатов были рассчитаны теоретические XANES спектры различных структурных моделей MIL-88a, которые основаны на более ранних публикациях [6, 7]. Первая пара моделей описывает каркас MIL-88a сразу после синтеза и очистки (рис. 8). Поры материала максимально расширены и содержат атомы кислорода, принадлежащие молекулам воды в порах каркаса. Параметры кристаллической решетки у обеих моделей открытой структуры одинаковы ($a = 13.871 \text{ \AA}$, $b = 13.871 \text{ \AA}$, $c = 12.663 \text{ \AA}$). Первая модель открытой структуры (модель I) представляет собой каркас, в котором атомы кислорода образуют правильные октаэдры вокруг атомов железа. Расстояния от атомов кислорода до железа приблизительно равны (табл. 1). Во второй модели открытой структуры (модель II) октаэдры деформированы и расстояния от вершин октаэдров до центральных атомов железа значительно отличаются.

Вторая пара моделей соответствует активированной форме MIL-88a, когда все гостевые молекулы покидают поры каркаса в процессе активации под действием температуры и вакуума, что приводит к закрытию пор. Модель III содержит тот же набор атомов, что и модель I, а также обладает практически идентичным набором тримеров, но отличается, главным образом, параметрами кристаллической решетки ($a = 9.7798 \text{ \AA}$, $b = 9.7798 \text{ \AA}$, $c = 14.8265 \text{ \AA}$), а также ориентацией молекул фумаровой кислоты

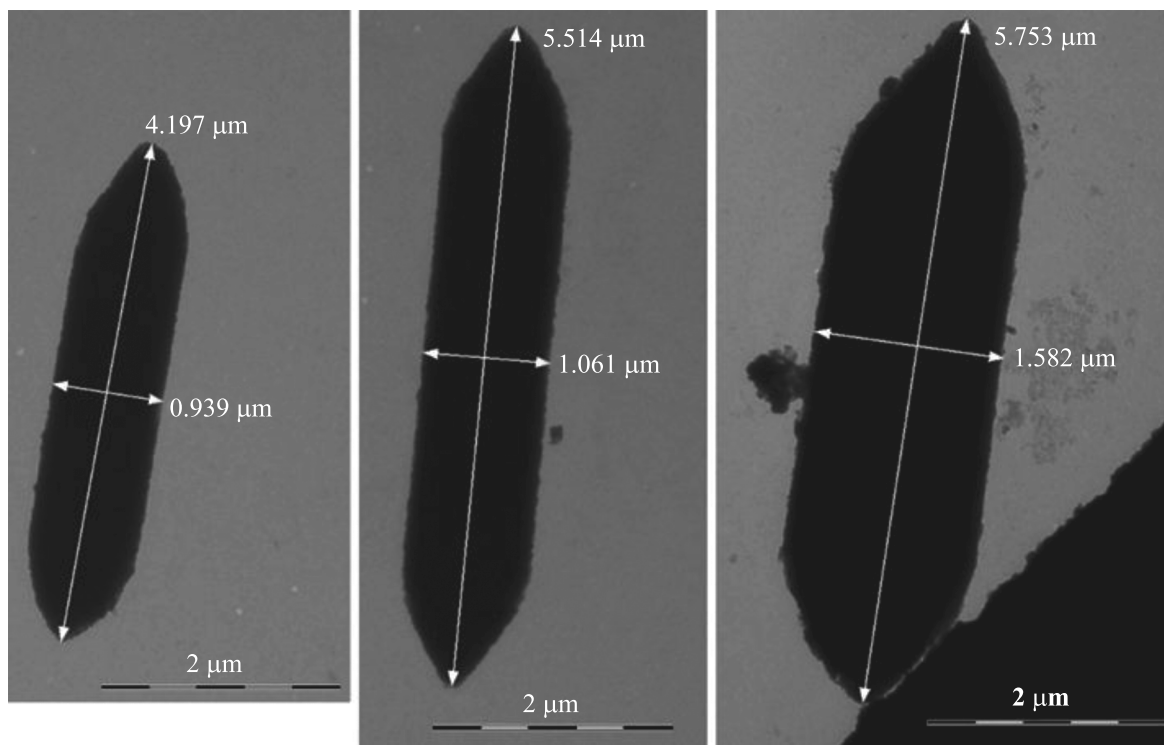


Рис. 4. Снимки ПЭМ синтезированного образца

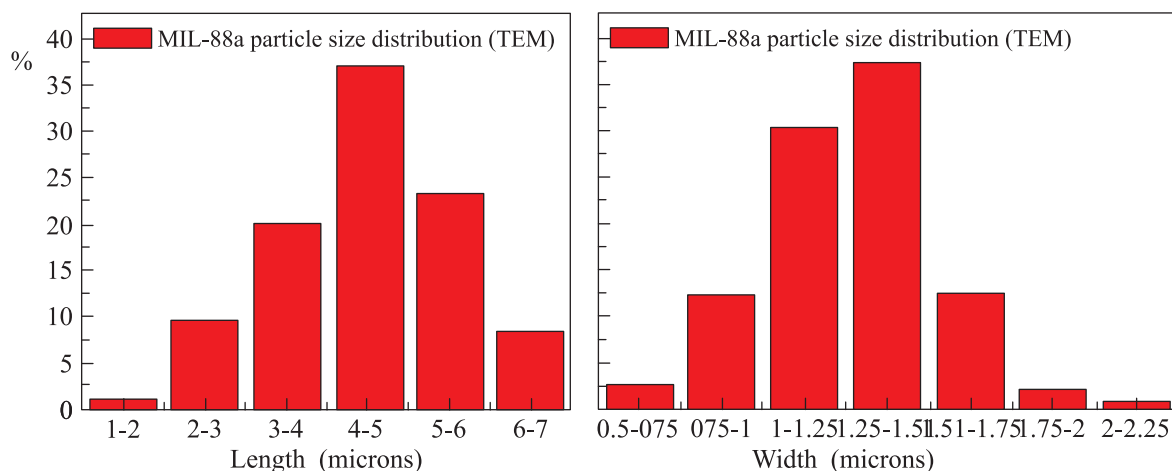


Рис. 5. (Цветной онлайн) Распределение размеров частиц образца MIL-88a по данным ПЭМ

относительно тримеров железа. Модель IV, соответствующая структуре MIL-88a с закрытыми порами, содержит такой же набор атомов, что и модель III, и такие же параметры кристаллической решетки, но отличается отсутствием атома кислорода O_w в первой координационной сфере. С помощью этой модели проверяется предположение, что в процессе активации связь $Fe-O_w$ может разрываться, с последующим уходом молекулы воды из первой координационной сферы железа.

Ввиду того, что профиль спектра поглощения вблизи края чувствителен к расстоянию до ближайших атомов, углам связей, а также атомному номеру, путем анализа теоретических моделей можно установить действительное расположение атомов с высокой точностью – 0.02 \AA [28].

Из сравнения спектров видно, что правильное октаэдрическое окружение формирует профиль края поглощения, схожий с параболой, в то время как деформированный октаэдр разделяет край поглощения

Таблица 1. Расстояния от атомов железа до атомов первой координационной сферы

Связь	Длина связи, Å			
	Модель I	Модель II	Модель III	Модель IV
Fe–O _{μ3}	1.94	1.84	2.01	2.01
Fe–O _w	1.94	1.95	1.91	–
Fe–O _{C1}	1.91	2.13	1.83	1.83
Fe–O _{C2}	1.91	2.21	1.87	1.87
Fe–O _{C3}	1.91	2.13	1.83	1.83
Fe–O _{C4}	1.91	2.21	1.87	1.87

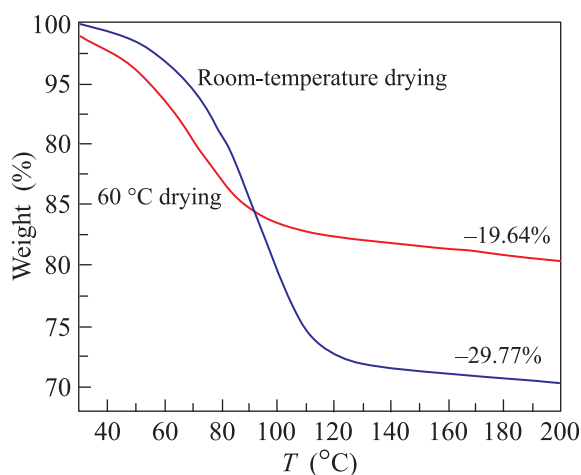


Рис. 6. (Цветной онлайн) Термогравиметрическая кривая образца MIL-88a после синтеза и очистки

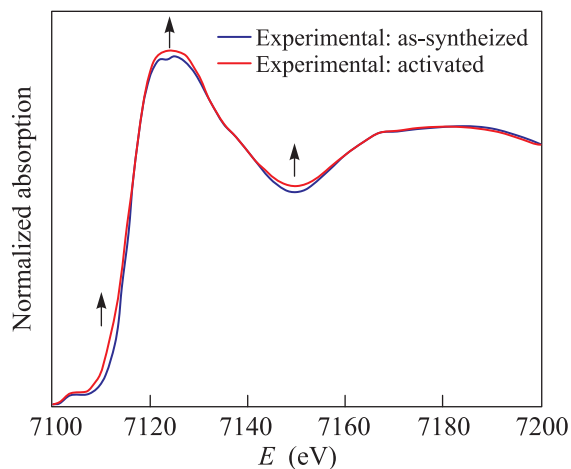


Рис. 7. (Цветной онлайн) Нормализованные спектры XANES образцов MIL-88a до и после активации

на две особенности – наиболее интенсивное поглощение в области 7115–7125 эВ, а также «плечо» в области 7125–7140 эВ. Это приводит к тому, что форма края поглощения на спектре, рассчитанном для структурной модели I, имеет хорошее согласие с экс-

периментальным спектром ($R_f^{\text{Model I}} = 0.033$, по сравнению с $R_f^{\text{Model II}} = 0.510$), но при этом имеет некоторые отличия. Это может означать, что часть образца, который использовался для измерения экспериментального спектра до активации, может иметь некоторые дефекты структуры, либо содержать другие фазы структуры MIL-88a.

Так как при температуре высушивания образцов в 60 °C может происходить частичная активация образцов [19], было предположено, что дополнительной фазой является активированная форма MIL-88a, которая соответствует модели III.

Из сравнения спектров видно, что профиль экспериментального спектра до активации может быть воспроизведен с помощью суперпозиции теоретических спектров, рассчитанных для структурных моделей гидратированной (модель I) и активированной (модель III) форм.

В результате такой суперпозиции можно получить спектр материала, в котором 74 % объема материала будут соответствовать открытой форме MIL-88a, а оставшиеся 26 % – активированному MIL-88a (рис. 9). R-фактор спектра такой комбинации в четыре раза меньше, чем у спектра открытой структуры ($R_f^{\text{SP}} = 0.0088$ у смешанного спектра против $R_f^{\text{Model I}} = 0.0335$), что говорит о лучшем согласии с экспериментом. Такой материал должен представлять собой кристаллиты с Core-Shell структурой, в которой ядро содержит гидратированную форму MIL-88a, а оболочка – активированную. Таким образом, будучи структурой со сжатыми порами, эта оболочка препятствует десорбции молекул воды из внутреннего объема.

4. Заключение. Для полученного в ходе гидротермального синтеза образца металл-органического каркасного полимера MIL-88a были впервые получены экспериментальные спектры XANES до и после активации. Сравнение экспериментальных XANES спектров с теоретическими спектрами для структурных моделей выявило, что очищенный после гидро-

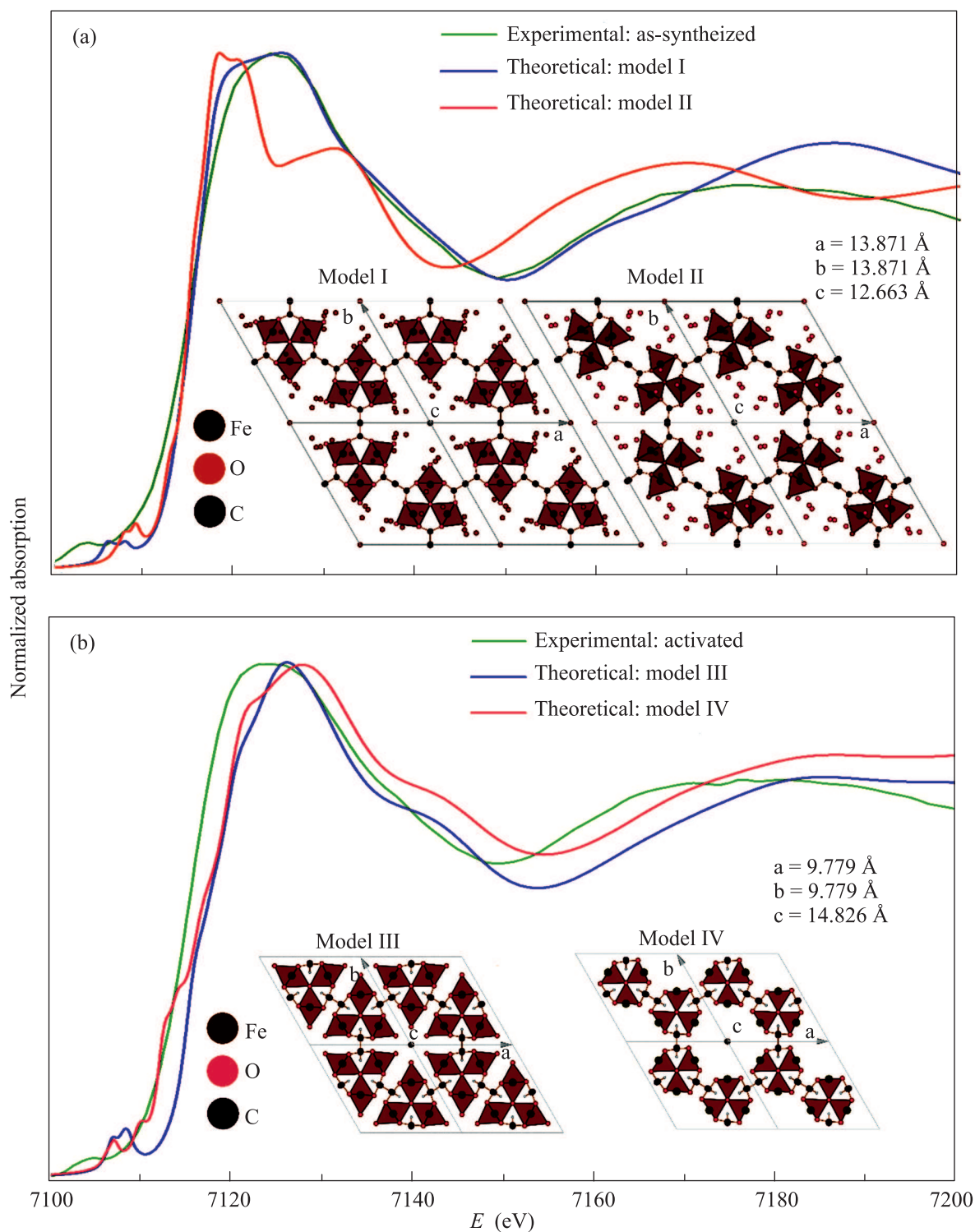


Рис. 8. (Цветной онлайн) (а) – Сравнение спектра XANES измеренного для синтезированного MIL-88a с теоретическими спектрами, рассчитанными для структурных моделей с открытыми порами (модели I и II). На вставке показаны структурные модели для фазы с открытыми порами. (б) – Сравнение спектра XANES измеренного для активированного MIL-88a с теоретическими спектрами, рассчитанными для структурных моделей с закрытыми порами (модели III и IV). На вставке показаны структурные модели для фазы с закрытыми порами

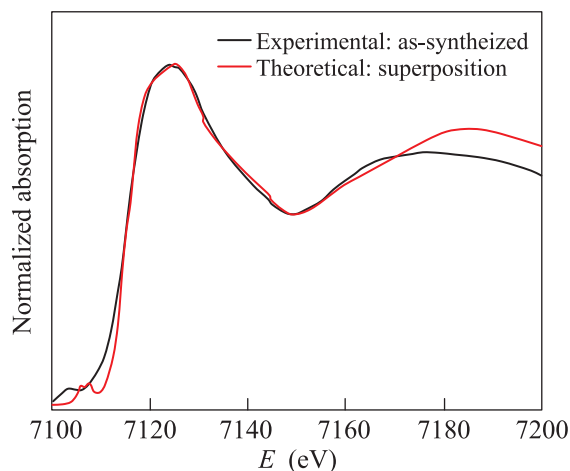


Рис. 9. (Цветной онлайн) Сравнение экспериментально-го спектра MIL-88a с суперпозицией спектров теоретических структур модели I и модели III

термального синтеза и высушенный при 60 °С образец представляет собой кристаллы с Core-Shell структурой. Внутренний объем, составляющий 74 % всего материала, содержит гидратированную форму MIL-88a, в то время как оболочка представляет собой активированную форму. Активация такого материала при 150 °С в течение 1 ч с использованием пониженного давления приводит только к незначительным изменениям интенсивности края поглощения, так как внешний слой препятствует испарению воды из внутреннего объема кристаллитов. При этом не происходит химического сдвига и изменения формы края, что свидетельствует о сохранении локального окружения и степени окисления железа при активации.

Результаты исследований опубликованы в рамках задания # ВнГр-07/2017-08 на выполнение работ в сфере научной деятельности внутреннего гранта ЮФУ “Рентгеноспектральное исследование с использованием исследовательских установок мега-класса (в том числе в режиме *operando*)” и многомасштабное суперкомпьютерное моделирование параметров электронного строения перспективных материалов, включая наноконкомпозиты. М.А. Солдатов выражает благодарность за стипендию Президента РФ для молодых ученых СП-377.2016.4.

1. G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 191 (2008).
2. V.V. Butova, M.A. Soldatov, A.A. Guda, K.A. Lomachenko, and C. Lamberti, *Russ. Chem. Rev.* **85**, 280 (2016).
3. L. Sarkisov, R.L. Martin, M. Haranczyk, and B. Smit, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 2228 (2014).

4. T. Chalati, P. Horcajada, R. Gref, P. Couvreur, and C. Serre, *J. Mater. Chem.* **21**, 2220 (2011).
5. C.V. McGuire and R.S. Forgan, *Chem. Commun.* **51**, 5199 (2015).
6. C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surble, N. Audebrand, Y. Filinchuk, and G. Ferey, *Science* **315**, 1828 (2007).
7. C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surble, N. Audebrand, and G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16273 (2005).
8. C. Tamames-Tabar, D. Cunha, E. Imbuluzqueta, F. Ragon, C. Serre, M.J. Blanco-Prieto, and P. Horcajada, *J. Mat. Chem. B* **2**, 262 (2014).
9. P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P.K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Ferey, R.E. Morris, and C. Serre, *Chem. Rev.* **112**, 1232 (2012).
10. A.C. McKinlay, J.F. Eubank, S. Wuttke, B. Xiao, P.S. Wheadey, P. Bazin, J.C. Lavalley, M. Daturi, A. Vimont, G. De Weireld, P. Horcajada, C. Serre, and R.E. Morris, *Chem. Mat.* **25**, 1592 (2013).
11. P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebric, T. Baati, J.F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.S. Chang, Y.K. Hwang, V. Marsaud, P.N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Ferey, P. Couvreur, and R. Gref, *Nat. Mater.* **9**, 172 (2010).
12. D. Cunha, M. Ben Yahia, S. Hall, S.R. Miller, H. Chevreau, E. Elkaim, G. Maurin, P. Horcajada, and C. Serre, *Chem. Mat.* **25**, 2767 (2013).
13. Y. Li, Y.X. Zhou, X. Ma, and H.L. Jiang, *Chem. Commun.* **52**, 4199 (2016).
14. L. Wang, Y.Y. Zhang, X. Li, Y.Z. Xie, J. He, J. Yu, and Y.H. Song, *Sci Rep.* **5**, 14341 (2015).
15. L. Wang, J. Yu, X.T. Dong, X. Li, Y.Z. Xie, S.H. Chen, P. Li, H.Q. Hou, and Y.H. Song, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 1531 (2016).
16. G.Y. Jeong, R. Ricco, K. Liang, J. Ludwig, J.O. Kim, P. Falcaro, and D.P. Kim, *Chem. Mat.* **27**, 7903 (2015).
17. K. Liang, R. Ricco, C.M. Doherty, M.J. Styles, S. Bell, N. Kirby, S. Mudie, D. Haylock, A. J. Hill, C. J. Doonan, and P. Falcaro, *Nat. Commun.* **6**, 8 (2015).
18. K.Y.A. Lin and S.Y. Chen, *RSC Adv.* **5**, 43885 (2015).
19. K.Y.A. Lin, H.A. Chang, and C.J. Hsu, *RSC Adv.* **5**, 32520 (2015).
20. W.T. Xu, L. Ma, F. Ke, F.M. Peng, G.S. Xu, Y.H. Shen, J.F. Zhu, L.G. Qiu, and Y.P. Yuan, *Dalton Trans.* **43**, 3792 (2014).
21. G. Smolentsev and A. Soldatov, *J. Synchrotron Radiat.* **13**, 19 (2006).
22. А.В. Солдатов, *Соросовский Образовательный Журнал* **12**, 101 (1998).
23. C. Serre, F. Millange, S. Surble, and G. Ferey, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **43**, 6286 (2004).
24. www.cells.es/Beamlines/CLAESS/software/xafsmass.html
25. http://www1.fips.ru/fips_serv1/fips_servlet?DB=RUPM&DocNumber=173869&TypeFile=html

26. S. A. Guda, A. A. Guda, M. A. Soldatov, K. A. Lomachenko, A. L. Bugaev, C. Lamberti, W. Gawelda, C. Bressler, G. Smolentsev, A. V. Soldatov, and Y. Joly, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 4512 (2015).
27. B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537 (2005).
28. Г. Ю. Смоленцев, *Приближение многомерной интерполяции спектров XANES для определения структурных параметров металлоорганических соединений*, Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 Ростов н/Д, 2006 115 с. РГБ ОД, 61:06-1/1273.