

БАЙМУРАТОВА РОЗА КУРМАНГАЛИЕВНА

**ТРЕХМЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С
НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ПОЛИАДЕРНЫМИ УЗЛАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ,
СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

Специальность:

1.4.4 – Физическая химия (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2023

Работа выполнена в лаборатории металлополимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук» (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук, заведующая лабораторией
Джардималиева Гульжиан Исаковна

Официальные оппоненты: **Лисичкин Георгий Васильевич**
доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры нефти и органического катализа
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Исаева Вера Ильинична
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов
ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»

Защита диссертации состоится «11» октября 2023 года в 10.00 на заседании диссертационного совета 24.1.108.01 при ФГБУН Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук по адресу: проспект акад. Семенова, д. 1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИЦ ПХФ и МХ РАН и на сайте www.iscr.ac.ru

Автореферат разослан « » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Джабиев Т.С.

Актуальность работы

Получение высокоупорядоченных пористых металл–органических координационных полимеров (МОКП) со стабильными свойствами и высокой удельной поверхностью – способ решения широкого круга актуальных задач, например, хранения и сепарации газовых смесей, селективного гетерогенного катализа и разделения энантиомеров, адсорбции загрязнителей и т.д.

Традиционные методы синтеза МОКП, предполагающие использование высококипящих растворителей (ДМФА, ДМАА, ДМСО и т.д.) и неорганических солей металлов в качестве прекурсора неорганического блока, не позволяют получать структуры заданной топологии, которые определяются функциональностью органических линкеров и координационной химией используемых ионов металлов, что в результате часто приводит к образованию нескольких фаз или аморфизации координационного полимера. Трудность подбора условий, при которых целевой строительный блок формируется «*in situ*» из неорганических солей, низкие выходы целевых продуктов, наличие побочных продуктов, энергоемкость процесса и необходимость использования специального оборудования, делают актуальными поиск и разработку способов получения, обеспечивающих контроль топологии структуры и состава МОКП. Решением проблемы может стать использование «рационального» метода синтеза в ретикулярной химии, предполагающего использование полиядерных молекулярных комплексов с точно известной координационной геометрией в качестве источника вторичных строительных блоков.

Ряд других проблем, которые все еще мало изучены и препятствуют дальнейшему развитию МОКП и их коммерциализации, связан с тенденцией коллапса пористой структуры при удалении из полости гостевых молекул, образованием взаимопроникающих сеток, низкой гидролитической и термической стабильностью. В связи с этим получение перманентно пористых МОКП со стабильными свойствами и комплексное изучение взаимосвязи типа структурообразующих и органических фрагментов с устойчивостью структуры и строением МОКП является весьма важной задачей.

Модульная структурная организация МОКП в сочетании с возможностью управления пространственной архитектурой позволяет создавать центры специфического взаимодействия, действующие одновременно по механизму зарядовой и стерической стабилизации. В связи с этим особый интерес представляет создание новых материалов с улучшенными функциональными характеристиками, а также исследование закономерностей процессов, протекающих на поверхности в процессе адсорбции/катализа. К примеру, введение каталитически–активных наночастиц металлов в пористую структуру МОКП может способствовать созданию инновационных катализаторов, в которых могут быть реализованы уникальные реакционные маршруты и органические каскадные реакции. Следует отметить, что на сегодняшний день такие исследования получили недостаточное развитие. Настоящая работа направлена не только на решение проблем, связанных с созданием каталитических систем гидрирования на основе нового типа пористых материалов, способных эффективно работать в мягких условиях, но и тесно связана с анализом устойчивости каркасной структуры МОКП и состава активных центров, а также с изучением особенностей адсорбции и рассмотрением механизма взаимодействия адсорбата с поверхностью МОКП.

Степень разработанности. Основоположниками «рационального» подхода получения МОКП путем самосборки, исходя из принципов комплементарности и геометрического соответствия, считаются Р. Робсон и Б.Ф. Хоскинс (Австралия). Развитие этого метода, в т.ч. применительно к карбоксилатным МОКП, связано с работами Омара Яги (США), а также С. Китагава (Япония) и М. О'Кифф (США). В России в этом направлении для получения гомохиральных и гетерометаллических МОКП успешно работает команда чл. корр. РАН Федина В.П. Однако рациональный подход синтеза МОКП получил недостаточное развитие для получения изоретикулярно–расширенного семейства МОКП и представленные в литературе работы являются единичными примерами.

Перспективный цикл работ связан с созданием каталитических систем гидрирования на основе нового типа пористых материалов. Кустов Л.М. и его коллеги (Россия) впервые продемонстрировали улучшенные каталитические характеристики наночастиц Pd, нанесенных на пористые матрицы MIL–53 (Al) и имидазолатного ZIF–8, по сравнению с аналогичными катализаторами из диоксида кремния и оксида алюминия. Pd/Pt иммобилизованные катализаторы были получены на основе мезопористых ароматических каркасов PAF–30 с алмазоподобной упорядоченной структурой. Вместе с тем изоретикулярно–расширенные МОКП с неорганическими гексаядерными узлами циркония ранее не использовались в качестве носителя–стабилизатора наночастиц Pd.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью работы являлось получение изоретикулярных МОКП с неорганическими полядерными (би–, три– и гексаядерными) узлами и установление влияния типа структурообразующих и органических фрагментов на их строение, физико–химические и функциональные свойства.

Для достижения цели решались **следующие задачи:**

1. Разработка и развитие методов синтеза, обеспечивающих контроль топологии структуры и состава для получения изоретикулярно–расширенных МОКП с неорганическими полядерными (би–, три– и гексаядерными) узлами.
2. Комплексное изучение взаимосвязи состава, строения и физико–химических свойств в ряду МОКП на основе Cu(II), Fe(III), Zr(IV) и органических кислот: бензол–1,3,5–трикарбоновой, 1,4–бензолдикарбоновой, 2–аминобензол–1,4–дикарбоновой, транс,транс–2,4–гексадиендиовой, 2–метиленбутандиовой и 2,6–нафталиндикарбоновой кислоты.
3. Оценка влияния типа неорганического блока, длины и функциональности органических фрагментов на структурные характеристики и термическую стабильность МОКП.
4. Определение кинетических закономерностей и термодинамических характеристик процесса адсорбции органических красителей, протекающего на поверхности полученных МОКП.
5. Создание новых палладиевых каталитических систем на основе пористой матрицы МОКП и изучение каталитических свойств полученных гибридных материалов в реакциях селективного гидрирования непредельных соединений.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые предложен и развит низкотемпературный подход к получению изоретикулярно–расширенных МОКП с использованием предсинтезированных

полиядерных комплексов железа/циркония в качестве источников вторичных строительных блоков.

2. С применением разработанного подхода синтезированы и охарактеризованы новые пористые МОКП на основе метиленбутандиовой кислоты и ионов Fe(III)/Zr(IV).

3. Продемонстрированы высокая активность, селективность и стабильность действия каталитических систем гидрирования на основе МОКП, состоящих из оксо–центрированных комплексов циркония, в реакциях жидкофазного гидрирования фенилацетилена и аллилового спирта.

4. Впервые показано, что использование хелатирующего лиганда 4'–фенил–2,2':6',2''–терпиридина (Phtrpy) позволяет получать кристаллические цепочечные МОКП со стэкинг–стабилизацией. Установлен переход исходного биядерного ацетатного комплекса меди(II) в мооядерный, а также цис–транс изомеризация малеинового лиганда под действием сильного хелатирующего Phtrpy.

5. Установлена обратимость окислительно–восстановительных процессов в изоретикулярно–расширенном семействе МОКП на основе трехъядерных оксо–комплексов железа и ароматических кислот.

Основные научные результаты, полученные в ходе исследования, выносимые на защиту, заключаются в следующем:

1. Разработаны методы синтеза и активации и установлена взаимосвязь состава и физико–химических свойств для изоретикулярно–расширенных МОКП с использованием комплексов железа/циркония в качестве источников вторичных строительных блоков;

2. Показана принципиальная возможность использования синтезированных МОКП в качестве гетерогенных селективных катализаторов в реакции гидрирования непредельных соединений;

3. Продемонстрировано, что рациональный дизайн, заключающийся в направленном выборе органических лигандов (использование жестких ароматических фрагментов и сильных хелатирующих лигандов) и типа неорганического узла (использование многоядерных кластеров, повышенный заряд катиона), позволяет увеличить термическую стабильность МОКП;

4. Установленные кинетические закономерности и термодинамические характеристики процесса адсорбции органических красителей, протекающих на поверхности полученных МОКП, составляют основу их практического применения в качестве эффективных адсорбентов органических загрязнителей;

5. Результаты исследования магнитных и электрохимических свойств МОКП в ряду органических лигандов и железа(III).

Теоретическая и практическая значимость. Предложен низкотемпературный способ получения, обеспечивающий контроль топологии структуры и состава для получения изоретикулярно–расширенных МОКП с неорганическими полиядерными (би–, три– и гексаядерными) узлами. Установлена взаимосвязь состава, строения и физико–химических свойств МОКП с неорганическими полиядерными (три– и гексаядерными) узлами, что позволяет осуществлять целенаправленный контроль структуры, топологии и функциональных свойств МОКП. Установлены закономерности зависимости термической стабильности МОКП в ряду Cu(II), Fe(III), Zr(IV) от типа, длины и функциональности органических фрагментов. Выявлено антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами Fe³⁺ и Fe²⁺ в неорганическом блоке

МОКП. Высокая каталитическая активность, селективность действия и стабильность работы в повторных циклах гидрирования палладий–нанесенных МОКП (Pd/МОКП), состоящих из оксо–центрированных комплексов циркония, свидетельствуют об их перспективности использования в качестве гетерогенных катализаторов для низкотемпературных процессов очистки нефтеорганического сырья от ацетиленовых производных или селективного гидрирования непредельных спиртов.

Методология и методы исследования. Данная работа выполнена в области синтетической химии МОКП. Синтез целевых МОКП проводили с помощью обменных реакций монотопных лигандов в предсинтезированных или «in situ» сформированных монометаллических полиядерных карбоксилатных комплексов на политопный (ди– и трикарбоксилатный) с формированием заданной структуры и топологии. Ключевой особенностью предложенных подходов являлось использование нетоксичных растворителей и низкой температуры синтеза. Синтетическая стратегия состояла в направленном дизайне и характеристике получаемых МОКП с помощью комплекса современных физико–химических методов исследования, включая идентификацию и анализ молекулярной и кристаллической структуры МОКП методами РСА и РФА, получение информации о микроструктуре и морфологии с привлечением электронной микроскопии и дифракции, о спиновом состоянии атомов железа в трехъядерном остове МОКП и их ближайшем окружении методами РФЭС и мессбауэровской спектроскопии; специальное внимание уделялось анализу текстурных характеристик МОКП с использованием низкотемпературной адсорбции азота, а также методам термического анализа для оценки термической стабильности МОКП. Для исследования адсорбционной способности МОКП и расчетов термодинамических параметров адсорбции использовались классические подходы, предполагающие протекание адсорбции по типу хемо– и/или физической сорбции.

Соответствие паспорту научной специальности. Область исследования соответствует пунктам 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств», 7. «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов», 8. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» паспорта специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Степень достоверности и апробации результатов. Основные положения и выводы диссертации были представлены в форме устных или стендовых докладов на международных и всероссийских научно–практических конференциях: на 18–м Международном симпозиуме IUPAC по макромолекулярным комплексам металлов (ММС–18, г. Москва, 10–13 июня 2019 г., диплом III степени); XXXVI Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (г. Москва, 17–21 марта 2019 г.); XV международной научно–практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, 3–7 июня 2019 г.); V междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, 30 октября – 1 ноября 2019 г.); VIII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры в стратегии научно–технического развития РФ «Полимеры–2020» (9–13 ноября 2020 г., онлайн); XXVII Международном молодежном научном форуме «Ломоносов–2020» (10–27 ноября 2020 г., онлайн); VI междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые

материалы и перспективные технологии» (г. Москва, 23–26 ноября 2020 г.); международном симпозиуме «International Webinar on Nanoscience and Nanotechnology–2020» (IWNN–2020, онлайн, 27–29 ноября 2020 г., диплом I степени); XXVIII Международном молодежном научном форуме «Ломоносов–2021» (г. Москва, 12–23 апреля 2021 г.); XVII Международной научно–практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, 5–10 июля 2021 г., диплом I степени); XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (с. Ольгинка, 3–8 октября 2021 г.); Всероссийской школы молодых ученых "Научные школы большой химической физики" (г. Черноголовка, 29 ноября – 3 декабря 2021 г.); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов–2022» (г. Москва, 11–22 апреля 2022 г.), XVIII международной научно–практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (п. Эльбрус, 4–9 июля 2022 г.).

Степень достоверности и обоснованности результатов обеспечивается выполнением работы и физико–химических методов анализа с привлечением комплекса современного оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН, воспроизводимостью экспериментов и сопоставимостью результатов с данными работ других авторов для подобных систем, признанием работ лучшими на международных конференциях и прохождением при публикации статей независимых экспертиз и рецензирования в высокорейтинговых журналах. Работа входила в план научно–исследовательских работ лаборатории металлополимеров Отдела полимеров и композиционных материалов по теме «Комплексные фундаментальные исследования новых процессов получения конструкционных и функциональных полимеров, олигомеров и создания высокоэффективных каталитических систем для этих процессов». По материалам диссертации получен и успешно выполнен проект РФФИ (№ 20–33–90182) по конкурсу «Аспиранты» (2020–2022 гг.).

Публикации. Опубликовано 22 печатные работы, включая 7 статей в журналах, индексируемых Scopus, из них 6 рекомендованных ВАК и 1 по материалам конференции, и 15 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора. Автор провел самостоятельно анализ и систематизацию литературных данных о МОКП. Диссертантом самостоятельно выполнялись разработка методик синтеза и активации, эксперименты по синтезу и активации пористых МОКП, каталитических систем на основе пористой матрицы МОКП, проведение реакции гидрирования на полученных катализаторах, регистрация и интерпретация ИК–спектров, ДСК и ТГА данных. Работы по изучению адсорбционной способности выполнены совместно с к.х.н. Жинжило В.А., магнитных свойств –к.ф.–м.н. Дмитриевым А.И., электрохимических свойств –к.х.н. Баймуратовой Г.Р. Измерения удельной поверхности проведены к.х.н. Кнерельман Е.И. и инж. Куркиной Е.А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Определение массовой доли С, Н, N выполнены инж. Гусевой Г.В, а Fe,Cu – к.х.н. Ивановым А.В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). РФА и РСА образцов проводили в лаборатории структурной химии ФИЦ ПХФ и МХ РАН (к.х.н. Корчагин Д.В. и к.ф.–м.н. Шилов Г.В.). ПЭМ исследования выполнялись в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (к.ф.–м.н. Васильев А.Л.).

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи исследования, раскрыта степень новизны, основные положения и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава представляет собой анализ и систематизацию литературы, посвященной синтезу и свойствам МОКП с неорганическими полиядерными узлами. В литературном обзоре кратко описано развитие области МОКП, отмечены общие сведения о МОКП, рассмотрены основы целенаправленного дизайна трехмерных МОКП с неорганическими полиядерными узлами. В главе проанализированы преимущества и недостатки основных способов получения МОКП, кратко рассмотрены их основные функциональные свойства, проведен подробный анализ последних достижений в области получения каталитических систем гидрирования и адсорбентов с использованием пористой матрицы МОКП.

Во второй главе описаны методики синтеза МОКП и методики физико-химических исследований, использованных в работе. Содержание C, H, N определяли с помощью элементного анализатора Vario EL cube (Elementar GmbH), а Cu, Fe – методом атомно-адсорбционной спектроскопии (AAS-3, Zeiss). Удельную поверхность образцов, распределение пор по размерам и равновесные величины адсорбированного объема метана определяли на сорбционном анализаторе (Quadrachrome SI-MP, Quantachrome) статическим объемметрическим методом. Термическую стабильность и фазовые превращения изучали методами ДСК (Mettler toledo DSC822e, Mettler Toledo) и ТГА (TGA/SDTA851e, Mettler Toledo). Идентификацию функциональных групп и типа координации карбоксилат-ионов проводили на ALPHA ИК-спектрометре (Bruker Optik GmbH, Германия). Фазовый состав образцов исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Aeris Benchtop (излучение – $\text{CuK}\alpha$, $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54060 \text{ \AA}$) и ДРОН-УМ-2 (излучение – $\text{CoK}\alpha$, $\lambda_{\text{Co}} = 1.7902 \text{ \AA}$). Морфологию композитов и распределение наночастиц исследовали методами ПЭМ (Tecnaï G2 30, FEI, США), РЭМ JSM-7401F (JEOL, Япония) и СЭМ (Zeiss LEO SUPRA 25). Концентрацию остаточного красителя в адсорбционных экспериментах измеряли с помощью УФ спектрометра Cary 50 (Varian). Расход водорода в опытах гидрирования фиксировали с помощью калиброванного ресивера с водяным затвором. Для проведения электрохимических исследований МОКП-электрод готовили путем смешивания состава: 80 масс. % активного вещества МОКП, 10 масс. % токопроводящей сажи и 10 масс. % связующего на основе поливинилиденфторида (ПВДФ), который растворяли в N-метилпирролидоне (НМП). Сборку ячеек Li//МОКП проводили в герметичном боксе, заполненный аргоном MBraun (Германия) в корпусах типоразмера CR2032 с использованием ПП сепаратора, куда заливали электролит. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) в ячейках Li//МОКП снимали на потенциостате Potentiostat P-2X (Elins, Россия) при скорости развертки 1 мВ/с. Электрохимическое тестирование разряд-зарядных характеристик Li//МОКП ячеек с электролитами проводили в гальваностатическом режиме на приборе BTS 5V10mA (Shenzhen Neware Electronic Co., Китай) при плотности тока 100 мА/г в интервале напряжений 0.001–0.7 В.

Глава III. Результаты и их обсуждение

3.1. Исследование влияния методики синтеза, а также способа активации координационного полимера на его структуру и функциональные свойства

На начальном этапе исследований оценено влияние методики синтеза, а также способа активации на структуру и функциональные свойства МОКП, в частности на сорбционную способность метана при нормальном давлении и температуре. В качестве объекта исследования выбрана система тримезината меди(II), а неорганическим прекурсором – биядерный ацетат меди(II), в котором рост регулярной периодической структуры может идти по нескольким направлениям: за счет координации N–донорных лигандов в аксиальном положении или через замещение монокарбоксилатного лиганда. Показано, что с повышением температуры сольвотермального синтеза с 50 до 120°C при неизменном времени процесса и соотношении реагентов происходит образование побочных продуктов и частичная аморфизация целевого продукта (**рис. 1**). Так, на рентгенограммах присутствует кристаллическая фаза тримезината меди(II) с характерными рефлексами при $2\theta \approx 6.5^\circ$ (200), 9.45° (220), 11.65° (222) и 13.36° (400), а с повышением температуры появляются дифракционные пики, соответствующие побочным продуктам: Cu_2O (PDF № 74–1230) при $2\theta \approx 36.5^\circ$, 42.5° и CuO (PDF № 48–1548) при $2\theta \approx 35.5^\circ$, 38.7° и 48.7° . Смещение характеристических рефлексов можно объяснить склонностью лиганда к стэкинг–взаимодействию, образованием взаимопроникающих структур, а также координацией гостевых молекул в ближней сфере меди. В этом аспекте предложенный низкотемпературный способ синтеза в водном растворе с использованием гидроксида калия позволяет получать за короткое время (1 ч) чистый кристаллический продукт с высоким выходом (95.5%). Для образца, полученного в сверхкритических условиях (CO_2 , 70 бар, 40°C), основные рефлекс соответствуют топологии pto.

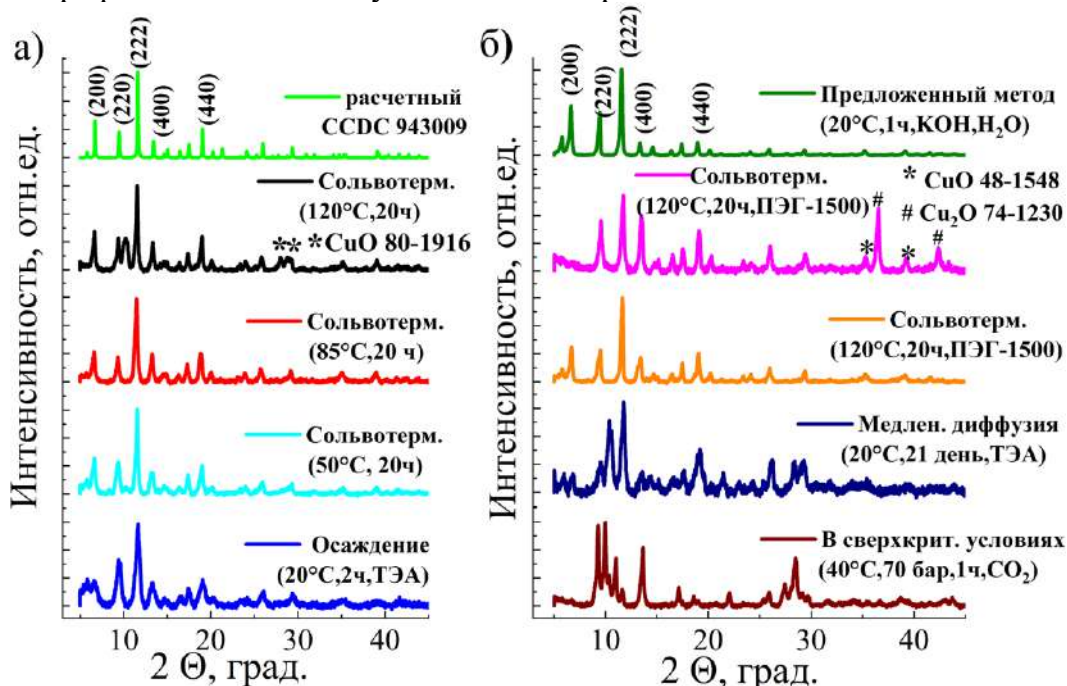


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов тримезината меди (II) (а,б) в сравнении с расчетным (CCDC 943009)

Методами ДСК и ТГА обнаружено, что в ходе нагрева образцов не происходит каких-либо фазовых переходов и трансформаций, а наблюдаемые

эндоэффекты соответствуют трем этапам разложения тримезината меди(II). ТГА полученных образцов свидетельствует об устойчивости структуры каркаса до 300–340°C. Методом низкотемпературной адсорбцией азота показано, что получаемые МОКП на основе тримезината меди(II) имеют изотермы I типа, присущие микропористым структурам.

Как видно из **табл. 1**, повышение температуры также ухудшает текстурные характеристики, что, в свою очередь, сказывается на величине адсорбированного объема метана, приведенного к 1 г сорбента при н.у., при этом объем сорбированного метана коррелирует со значением удельной поверхности образца. Установлено, что использование при активации абсолютного этанола или метанола вместо общепринятого хлористого метилена CH_2Cl_2 приводит к полному удалению ДМФА из сетки МОКП и к более высоким значениям удельной поверхности (образец 1), при этом термостабильность таких образцов снижается на 70°C.

Таблица 1 – Удельная поверхность, средний радиус, объём пор и объемная плотность аккумулялирования метана образцами тримезината Cu(II)

№	Способ получения	$S_{\text{уд.}}$ $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний радиус пор, Å	Адсорбция метана, $\text{см}^3/\text{г}$	
					296 К	233 К
1	Предложенный способ (20°C, 1 ч, H_2O)	1495*	0.7	9.3	20	66.5
2	Медл. диффузия (20°C, ТЭА, 21 день)	1348	0.7	14.4	17.5	59.3
3	Сольвотерм. (85°C, ПЭГ–1500, 20ч.)	830	0.9	28.3	13.0	40.7
4	Осаждение (20°C, ТЭА, 2 ч)	646	0.7	26.9	13.1	20.9
5	Сольвотерм. (120°C, 20ч)	600	0.7	29.8	12.5	19.3
6	Сольвотерм. (85°C, 20ч)	444	0.7	31.8	9.4	25.1
7	Сольвотерм. (50°C, 20ч)	215	0.7	27.4	1.4	–
8	В сверхкр. условиях (40°C, 70бар, 1ч, CO_2)	24	0.3	15.6	0.8	–
Активированный уголь марки (АГ–3)		750	0.6	14.2	13.6	13.6
* поверхность по Ленгмюру 1746 $\text{м}^2/\text{г}$						

Таким образом, показано, что ретикуляция структурных единиц одной и той же геометрии и связываемости в разных условиях способна приводить не только к разным топологическим каркасам (tbo или pto)¹, но и к образованию побочных продуктов реакции, что в свою очередь влияет на текстурные характеристики и, в целом, функциональные свойства целевого МОКП. Предложен эффективный низкотемпературный способ получения МОКП с высокой удельной поверхностью.

¹(3,4) – связная трехмерная координационная сеть: tbo–типа «скрученный борацит»; pto–решетка типа оксида платины Pt_3O_4

3.2. Координационные полимеры на основе малеиновой кислоты и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина

Добавление координирующего хелатирующего лиганда позволяет осуществлять целенаправленное конструирование МОКП благодаря блокировке возможности роста структуры в определенном направлении, и тем самым позволяет создавать принципиально новые расширенные супрамолекулярные системы различной архитектуры с точки зрения процессов самоорганизации металл-лиганд. С применением разработанных подходов синтезированы и охарактеризованы новые цепочечные изоретикулярные МОКП меди(II) (**CuMaleatePhtry**) и цинка(II) (**ZnMaleatePhtry**), трехмерная структура которых стабилизирована за счет π - π -стэкинг взаимодействий хелатирующих лигандов 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина (**Phtry**), межмолекулярных водородных связей, а также многочисленных ван-дер-ваальсовых контактов. Фенильные заместители Phtry лежат почти в одной плоскости, углы между фенильным и связанным с ним пиридиновыми циклами составляют ~ 10 и 6° для CuMaleatePhtry и $\sim 9^\circ$ для ZnMaleatePhtry. Связи М-Н с центральными пиридиновыми кольцами терпиридинового лиганда несколько короче, чем с концевыми связями М-Н.

Структуры МОКП, установленные с помощью РСА, показаны на **рис. 2**. Получены цепочечные МОКП со стэкинг-укладкой, в которых ионы металлов пятикоординированы и имеют квадратно-пирамидальное окружение, что свойственно для терпиридиновых комплексов. Исходный биядерный ацетатный комплекс меди(II) становится мооядерным под действием сильного хелатирующего Phtry в полученном МОКП (**рис. 2а**).

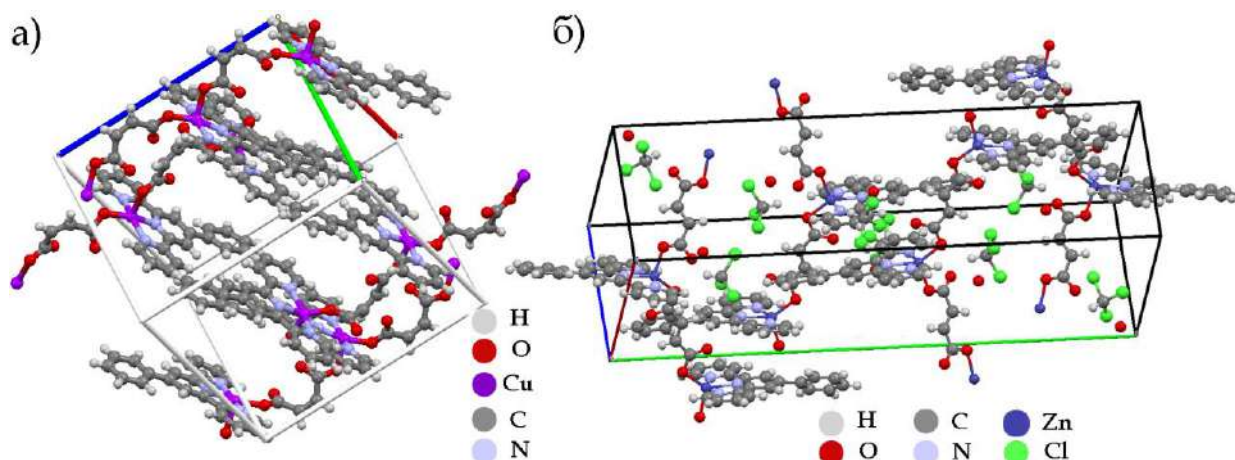


Рисунок 2 – Элементарная ячейка координационного полимера CuMaleatePhtry (а) и ZnMaleatePhtry (б)

Анализ термического поведения показал, что координационный полимер ZnMaleatePhtry более устойчив (декарбоксилирование свыше 340°C), чем CuMaleatePhtry (начало деградации 220°C), что может быть обусловлено наблюдаемой цис-транс-изомеризацией малеинового лиганда (**рис.2б**). Для полученных МОКП наблюдаются высокие температуры потери массы координированных молекул 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина (340 – 450°C) ($m/z=80,94$), указывающие на сильное координационное взаимодействие между ионами металлов и хелатирующим лигандом.

Таким образом, впервые показано, что использование тритопного хелатирующего лиганда Phtry позволяет получать новые супрамолекулярные

системы цепочечных МОКП со стэкинг–стабилизацией. Методом РСА установлена цис–транс–изомеризация малеинового лиганда при формировании МОКП на основе ZnMaleatePhtry. Показано, что исходный биядерный ацетатный комплекс меди(II) переходит в мооядерный под действием Phtry при получении CuMaleatePhTry.

3.3. Состав, строение и свойства координационных полимеров на основе $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$

МОКП на основе оксо–центрированных комплексов железа(III) и поликарбоксилатных лигандов (бензол–1,3,5–трикарбоновой (**БТК**), 1,4–бензолдикарбоновой (**ТФК**), 2–аминобензол–1,4–дикарбоновой (**ТФК–NH₂**), транс, транс–2,4–гексадиендиовой (муконовой, **МК**), метилиденбутандиовой (итаконовой, **ИТК**) и 2,6–нафталиндикарбоновой (**НДКК**) кислоты) получены низкотемпературным обменным методом. Структура кислот приведена на **рис. 3**.

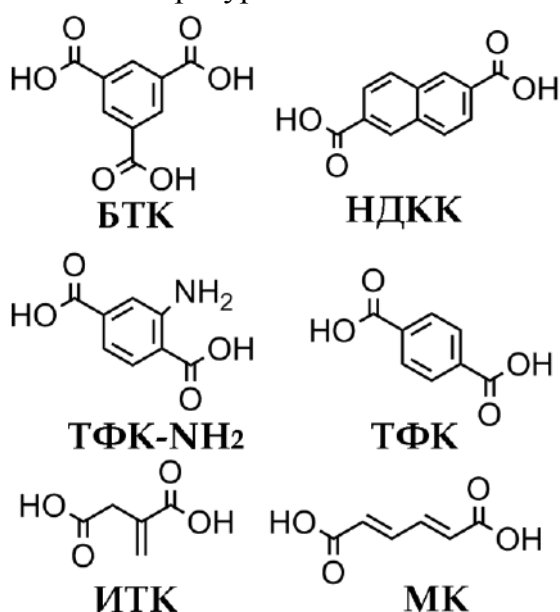


Рисунок 3 – Структура органических кислот и их условные обозначения

На первом этапе был синтезирован источник неорганических вторичных строительных блоков – трехъядерный оксоацетат $\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6\text{OOCCH}_3$, затем остатки уксусной кислоты в нем обменивались на соответствующие поликарбоксилатные линкеры. Состав и фазовая чистота полученных соединений подтверждались результатами элементного анализа и РФА. Высокоспиновое состояние железа ($S = 5/2$) подтверждено Мессбауэровской спектроскопией (IS, мм/с: 0.25 ± 0.01 ; QS, мм/с: 0.6 ± 0.03).

Практическое применение МОКП зависит от температурных границ их термической стабильности. Данные по термической стабильности полученных МОКП приведены в **табл. 3**.

Таблица 3 – Термические свойства синтезированных МОКП на основе $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$

Образец	Данные ТГА					Данные ДСК	Остаток при 600°C, масс. %
	T _{5%} , °C	T _{10%} , °C	T _{20%} , °C	T _{30%} , °C	T _{max} , °C	Пик, °C	
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$	134	209	385	444	463	93.3 (min)	48.25
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК–NH}_2)_3$	160	210	335	413	346;451	75.7°C (min)	53.89
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$	226	279	337	428	185;338	288.3 (max)	63.30
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$	173	255	319	382	285;328	179.2(min) 282.1 (max)	61.87
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{НДКК})_3$	174	297	437	482	309;480	82.4°C (min)	59.40
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{БТК})_3$	121	174	232	334	215;464	93.7°C (min)	44.80

Термическая деструкция полученных МОКП происходит как минимум в три стадии с незначительными эндоэффектами на ДСК. На первом этапе разложения, протекающем при нагреве образцов от 35 до 140–200 °С, происходит отщепление как физически адсорбированных, так и координированных гостевых молекул воды ($m/z=17$; $m/z=18$). Разложение, наблюдаемое в диапазоне 260–360 °С, может быть отнесено к началу декарбоксилирования органического линкера. Дальнейшая потеря массы образца соответствует более глубокому разложению каркаса МОКП. ДТА полученных образцов свидетельствуют об устойчивости структур каркаса до 260–300 °С. Установлено, что при использовании в качестве органического связующего звена бензол–производных дикарбоновых кислот термическая стабильность возрастает в ряду: ТФК–NH₂ < ТФК < НДКК.

В соответствии с данными ИК–спектроскопии МОКП демонстрируют сильные и широкие полосы поглощения в диапазоне 2800–3600 см^{–1}, соответствующие валентным колебаниям ОН групп молекул как физически адсорбированной, так и кристаллизационной воды. Валентные колебания группы =C–Н в молекулах органических лигандов обнаруживаются в спектрах при 2950–2640 см^{–1} с максимальной интенсивностью при 2925–2855 см^{–1}. Дублет, проявляющийся в диапазоне от 3300 до 3400 см^{–1} в спектре Fe₃O(ТФК–NH₂)₃, отнесен к асимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_s) валентным колебаниям аминогруппы, а валентные и деформационные колебания C–N связи наблюдаются при 1378 и 1252 см^{–1}, соответственно. Валентные асимметричные и симметричные колебания группы COO[–] наблюдаются при 1570–1541 и 1444–1381 см^{–1}. Ион карбоксилата связывается с катионом металла в бидентантном режиме ($\Delta\nu = \nu_{as}(\text{COO}) - \nu_s(\text{COO}) \leq 160 \text{ см}^{-1}$). Полоса валентного колебания связи металл–кислород регистрируется в области 546–464 см^{–1}.

С помощью низкотемпературной адсорбции азота показано, что МОКП демонстрируют значения удельной поверхности $S_{уд} = 75\text{--}512 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 4), при этом все МОКП, кроме тримезината и итаконата железа(III), имеют изотерму IV типа с петлей гистерезиса, обусловленную капиллярной конденсацией, происходящей в мезопорах, и ограничением поглощения в диапазоне высоких значений P/P_0 (рис. 4а).

Анализ дифференциального распределения пор по радиусам (рис. 4б) показал, что введение аминогруппы в структуру органического линкера приводит к увеличению среднего диаметра пор с 26.0 до 67.7 Å и объема пор, определенного при 0.99 P/P_0 , с 0.34 до 0.65 см³/г, при этом уменьшая поверхность с 303 до 191 м²/г, соответственно. Полученные данные удельной поверхности в несколько раз превосходят значения для образцов, получаемых в ДМФА.

Таблица 4 – Удельная поверхность, средний диаметр и объем пор МОКП на основе [Fe₃O(CH₃COO)₆(H₂O)₆]OOCCH₃

Образец	$S_{уд, BET}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{пор}^*, \text{ см}^3/\text{г}$	Средний диаметр поры, Å
Fe ₃ O(БТК) ₃	168	0.28	25.8
Fe ₃ O(МК) ₃	512	0.48	18.8
Fe ₃ O(ТФК) ₃	303	0.34	26.0
Fe ₃ O(ТФК–NH ₂) ₃	191	0.65	67.7
Fe ₃ O(ИТК) ₃	75	0.07	17.7
Fe ₃ O(НДКК) ₃	209	0.22	35.7
* $V_{пор}$ – объем поры при 0.99 P/P_0			

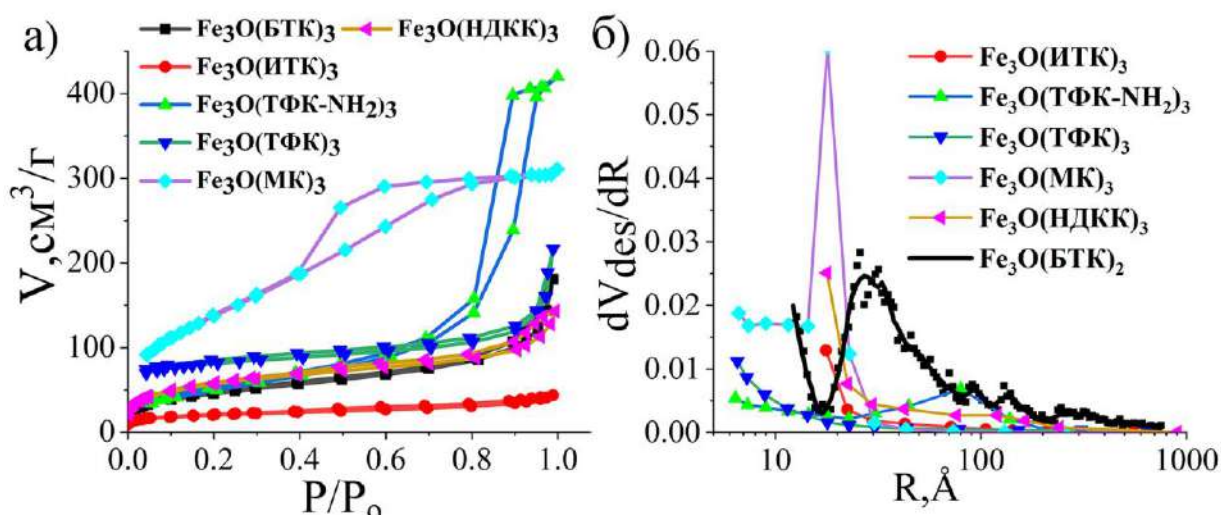


Рисунок 4 – Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и дифференциальное распределение пор (б) для МОКП на основе $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$

С помощью РФА было установлено, что полученные МОКП с использованием дитопных лигандов НДКК, ТФК и ТФК– NH_2 представляют собой изоретикулярные каркасы типа MIL–88В (топология asc^2 , CCDC 2088535) без каких–либо других примесных фаз (рис. 5). Для МОКП на основе БТК профиль кривой схож с MIL–101 (топология mtn^3 , CCDC 605510), представляющий собой трехмерный МОКП, в котором октаэдрические кластеры железа(III) связаны между собой молекулами органического линкера.

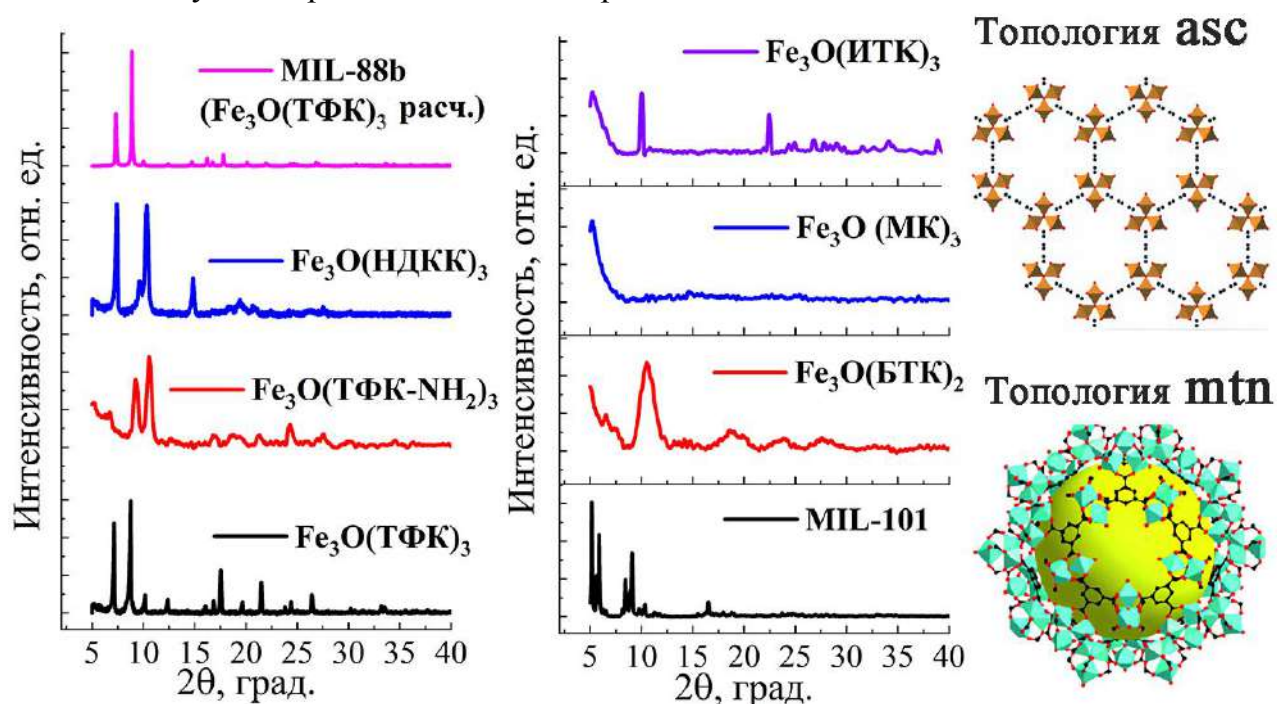


Рисунок 5 – Рентгеновские дифрактограммы МОКП на основе $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$

² Топология вида подрешетки атомов As в хорошо известном минерале NiAs (никколит)

³ Топология, в которой супертетраэдры объединяются через вершины в цеолитоподобную структуру

Кристаллическая структура МОКП $\text{Fe}_3\text{O}(\text{НДКК})_3$ подтверждена с помощью РСА (рис. 6).

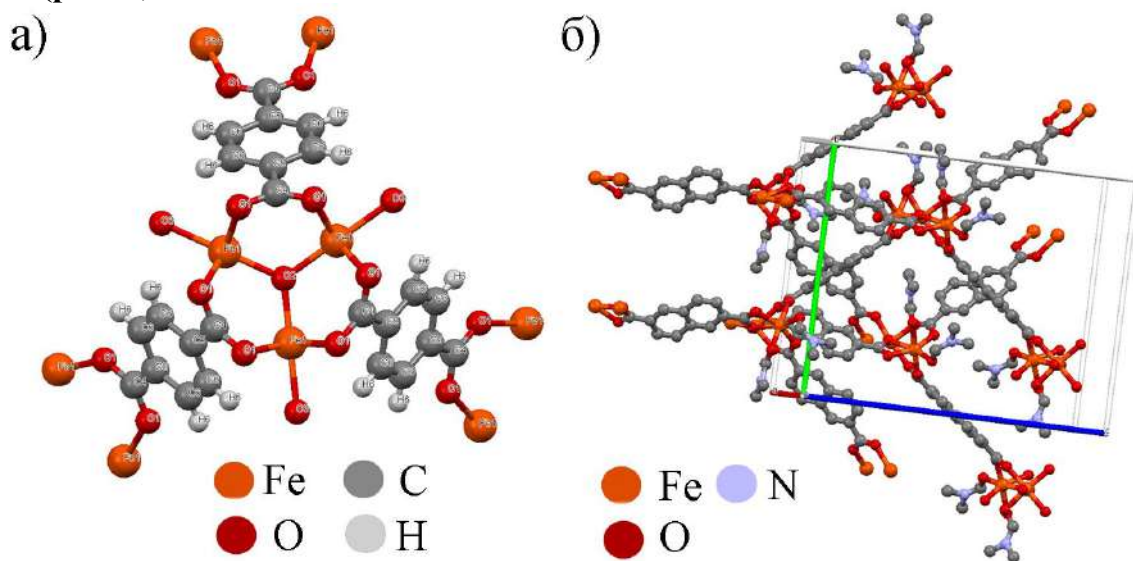


Рисунок 6 – Структура элементарного звена МОКП $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ согласно CCDC 2088535 (а) и кристаллическая структура МОКП $\text{Fe}_3\text{O}(\text{НДКК})_3$ (б)

В полученном координационном полимере атомы железа координируются карбоксилатными группами двумя разными способами: мостиковым и бидентантным, с образованием линейного трехъядерного кластера. Центральный атом железа связан в экваториальной плоскости с четырьмя атомами кислорода, где длины связей $\text{Fe}-\text{O}$ находятся в пределах 2.167(4)–2.195(4) Å, что предполагает наличие искаженных октаэдрических ионов железа. Концевые атомы Fe демонстрируют псевдооктаэдрическое координационное окружение. Между кольцами нафталиндикарбоновых остатков в каждом неорганическом узле присутствуют стэкинговые взаимодействия (3.49 Å).

3.3.1. Адсорбционные свойства МОКП на основе оксо–центрированного комплекса $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$

Адсорбционные способности полученных МОКП на основе оксо–центрированных комплексов железа(III) изучены по отношению к водным растворам конго красного (CR) и метиленового синего (МВ) в интервале температур 10–35°C. Показано, что степень адсорбции красителей для сорбентов быстро увеличивается в начальный период адсорбции, что приводит к быстрому достижению равновесия. $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$ наиболее эффективно удаляют из раствора краситель анионного типа (CR). Удаление красителя свыше 80% в концентрации 20 мг/л наблюдается уже через 10 мин от начала адсорбции. Самая медленная скорость адсорбции наблюдается при удалении из раствора МВ при температуре 10°C, причем наличие аминогруппы в составе органического звена каркаса замедляет скорость адсорбции, но способствует более эффективному извлечению данного типа красителя. Максимальные адсорбционные емкости для двух типов красителей CR и МВ для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ составили 844 и 150 мг/г, а для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$ 384 и 215 мг/г, соответственно. Показано, что процесс адсорбции при исследуемой начальной концентрации красителя наиболее точно описывается изотермой адсорбции Ленгмюра, а кинетика адсорбции – уравнением псевдвторого порядка, что может говорить о лимитирующем вкладе химических

реакций в процесс. Константы скорости адсорбции псевдовторого порядка и равновесные значения адсорбции, рассчитанные графически, приведены в **табл. 5**.

Таблица 5 – Константы скорости адсорбции и равновесные значения адсорбции для разных температур

Адсорбент	Краситель	Т, К	Псевдовторой порядок	
			$k_2, 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$q_e \text{ (расч.)}, \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$	MB	283	1.29 ± 0.04	32 ± 1
		293	4.5 ± 0.7	29.8 ± 0.7
		308	4.9 ± 0.4	33.6 ± 0.6
	CR	283	3.6 ± 0.8	41 ± 2
		293	9 ± 3	40 ± 1
		308	53 ± 23	40 ± 0.4
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$	MB	283	0.85 ± 0.01	37 ± 4
		293	10.5 ± 0.6	36.7 ± 0.1
		308	11 ± 2	37.6 ± 0.5
	CR	283	3.8 ± 0.4	42 ± 1
		293	4.4 ± 0.5	41.2 ± 0.8
		308	15 ± 3	39.2 ± 0.6
Адсорбент	Краситель	Т, К	Псевдопервый порядок	
			$k_1, 10^{-3} \cdot \text{мин}^{-1}$	$q_e \text{ (расч.)}, \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$	MB	283	17.6 ± 0.6	1.34 ± 0.05
		291	17.5 ± 0.8	1.32 ± 0.04
		308	17 ± 2	1.32 ± 0.04
	CR	283	10.5 ± 0.7	1.18 ± 0.03
		291	15 ± 2	1.23 ± 0.02
		308	9 ± 1	1.35 ± 0.04
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$	MB	283	13.5 ± 0.7	3.77 ± 0.05
		291	37 ± 4	8.12 ± 0.07
		308	29 ± 3	9.9 ± 0.1
	CR	283	14.8 ± 0.5	1.21 ± 0.03
		291	33 ± 6	4.20 ± 0.05
		308	26 ± 4	8.7 ± 0.1

$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$ наиболее эффективно удаляют из раствора краситель катионного типа (MB), что может быть обусловлено преобладанием на поверхности отрицательно заряженных концевых групп непредельных карбоновых кислот. Обнаружено, что степень извлечения красителя свыше 95% при концентрации 20 мг/л в интервале 10–35°C наблюдается уже через 5–7 мин от начала адсорбции. С повышением температуры степень извлечения CR уменьшается с 90 до 75%. Адсорбционная емкость в отношении конго красного и метиленового синего для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$ составила 165 мг/г и 332 мг/г, для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$ 105 мг/г и 240 мг/г. Показано, что для этих систем процесс адсорбции описывается моделью псевдопервого порядка, согласно которой плёночная диффузия контролирует скорость адсорбции (**табл.5**). Найденные значения термодинамических параметров приведены в **табл. 6**. Самопроизвольный характер процесса адсорбции подтверждают отрицательные значения изменения свободной

энергии. Следует отметить, что при адсорбции CR на $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$ и MB на $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$ значение ΔG увеличиваются с повышением температуры, что обусловлено увеличением вклада процесса десорбции. Увеличение энтропии может служить доказательством протекания химического взаимодействия и роста общего числа адсорбционных центров, и их доступностью⁴.

Таблица 6 – Термодинамические параметры процесса адсорбции

Адсорбент	Краситель	T, К	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль*К)
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$	MB	283	-1.9	13.1±1.3	53±4
		293	-2.4		
		308	-3.2		
	CR	283	-9.7	6.2±0.8	56±5
		293	-10.2		
		308	-11.1		
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$	MB	283	-4.5	15.6±0.4	71±4
		293	-5.2		
		308	-6.3		
	CR	283	-8.0	3.6±0.5	41±2
		293	-8.4		
		308	-9.1		
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$	MB	283	-6.1	6.8±0.2	46±1
		291	-6.5		
		307	-7.2		
	CR	283	-3.0	-5.0±0.5	-7±2
		291	-2.9		
		307	-2.8		
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$	MB	283	-6.6	-13.4±1.7	-24±6
		291	-6.4		
		307	-6.0		
	CR	283	-4.8	11.4±0.6	57±2
		291	-5.3		
		307	-6.1		

Для анализа экспериментальных данных адсорбции красителей строили изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха в линейной форме, из которых графически определяли значения параметра Ленгмюра (K_L), максимальных величин адсорбции монослоя (q_{\max}) и постоянных Фрейндлиха (K_F) и n_F . Параметры Ленгмюра K_L возрастают с увеличением температуры (0.19–1.63), кроме случаев адсорбции CR на $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$ и MB на $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$. По-видимому, в этом случае в исследуемом интервале температур начинает преобладать десорбция красителей. Результаты, полученные с помощью изотермы Фрейндлиха, показывают, что значения K_F и n_F уменьшаются и увеличиваются с повышением температуры, соответственно для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$. Для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$ значения K_F незначительно меняются от температуры, а отклонение от линейности изотермы

⁴ Но Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. // Separ. Purif. Rev. – 2000. – Т. 29. – С. 189–232.

(nF) принимает весомые значения, что может быть обусловлено неоднородностью активных центров в адсорбенте, а также несоответствием используемой модели для описания.

3.3.2. Магнитные и электрохимические свойства синтезированных МОКП на основе оксо–центрированного комплекса $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$

Известно, что трехъядерные карбоксилатные кластеры железа являются потенциальными строительными блоками для создания новых магнитных материалов со спиновой фрустрацией, поэтому отдельный цикл работ был посвящён изучению магнитных свойств изоретикулярно–расширенных МОКП на основе оксо–центрированных комплексов железа(III). Зависимость магнитного момента от температуры $M(T)$ измерена в диапазоне температур $T = 2\text{--}300\text{ K}$ в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 5\text{ kOe}$.

Значение эффективных магнитных моментов трехъядерных спиновых кластеров МОКП, состоящих из ионов Fe^{3+} ($S = 5/2$), при комнатной температуре составляет $\mu_{\text{eff}} = 6.0\text{--}6.6\text{ }\mu_B$ (рис. 7б). Это значение заметно ниже величины $\mu_{\text{eff}} = 10,2\text{ }\mu_B$ для случая трех не взаимодействующих ионов Fe^{3+} с $S = 5/2$, что указывает на антиферромагнитные обменные взаимодействия внутри кластера.

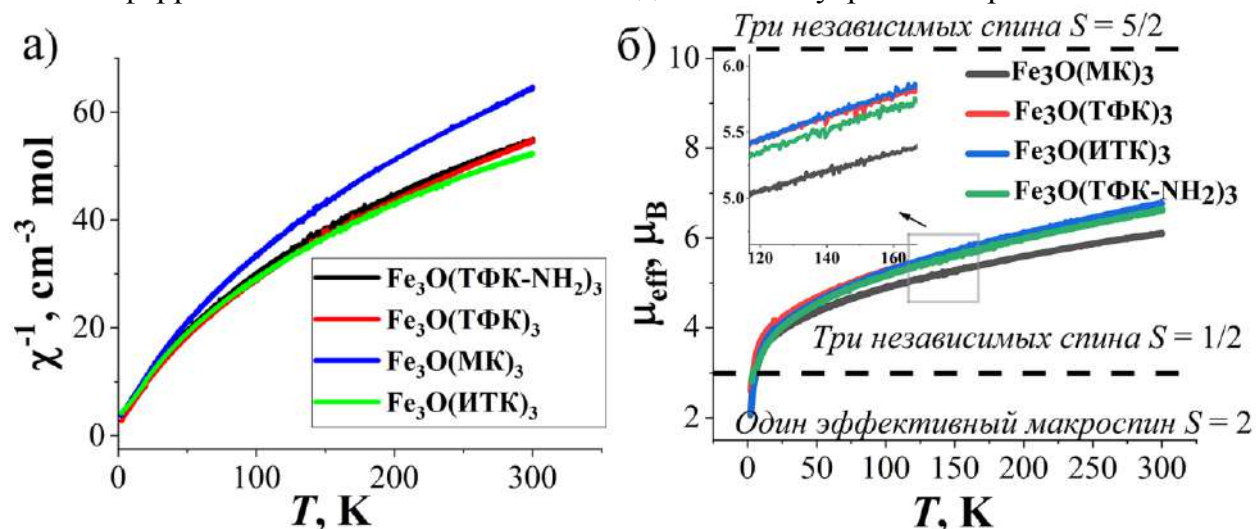


Рисунок 7 – Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} (а) и эффективного магнитного момента μ_{eff} (б). Пунктирными горизонтальными линиями показаны расчетные значения для трех не взаимодействующих ионов Fe^{3+} с $S = 5/2$ и $S = 1/2$, а также суммарного эффективного спина $S = 2$, отвечающему всему кластеру.

Из аппроксимации законом Кюри–Вейсса высокотемпературной части зависимостей $\chi^{-1}(T)$ (рис. 7а) были определены значения констант Кюри и констант Вейсса (табл. 7). Для всех образцов наблюдаются ненулевые значения констант Вейсса (θ), что, как правило, может быть вызвано обменными взаимодействиями в неорганическом трехъядерном блоке между ионами железа. Отрицательные значения констант Вейсса (θ) указывают на преимущественно антиферромагнитный обмен. Наибольшая константа Вейсса наблюдается для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$ (образец с $S_{\text{БЭТ}} = 512\text{ m}^2/\text{г}$).

На кривых ЦВА (рис. 8) наблюдается пики в анодной и катодной областях, при этом расстояние между пиками составляет 0.5 В. Пики могут быть отнесены к паре окислительно–восстановительных процессов, относящихся к преобразованию

между Fe^{2+} и Fe^{3+} , в которых пики окисления и восстановления локализуются при 1.11 и 0.71 В, соответственно, согласно литературным данным. Ресурсные электрохимические испытания показали, что ячейка $\text{Li}/\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ имеет высокую разрядную емкость на первых циклах (900–300 мА/г). После 10 цикла разрядная емкость стабилизируется и равна 227 мАч/г, что практически соответствует теоретическому значению емкости данного МОКП.

Таблица 7– Значения констант Кюри и констант Вейсса для синтезированных образцов координационных полимеров

Образец	Аппроксимация функцией Кюри–Вейсса		
	Константа Кюри (С)	Константа Вейсса (Θ), К	Коэффициент детерминации, R^2
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$	7.58 ± 0.01	-189 ± 0.5	0.99
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$	9.16 ± 0.01	-202 ± 1.0	0.99
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$	10.26 ± 0.02	-262 ± 0.9	0.99
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$	10.04 ± 0.02	-229 ± 1.1	0.99

Таким образом, предложен низкотемпературный подход получения мезопористых МОКП на основе полиядерного комплекса $\text{Fe}(\text{III})$ и органических многоосновных кислот. На основе кинетических уравнений псевдвторого и псевдопервого порядка рассчитаны константы скорости адсорбции и равновесные значения адсорбции. Впервые изучены зависимости магнитного момента от температуры $M(T)$ и напряженности магнитного поля $M(H)$ для изоретикулярно-расширенной серии МОКП на основе оксо-центрированных комплексов железа(III). Показано снижение величины эффективных магнитных моментов, указывающее на антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} в неорганическом блоке МОКП.

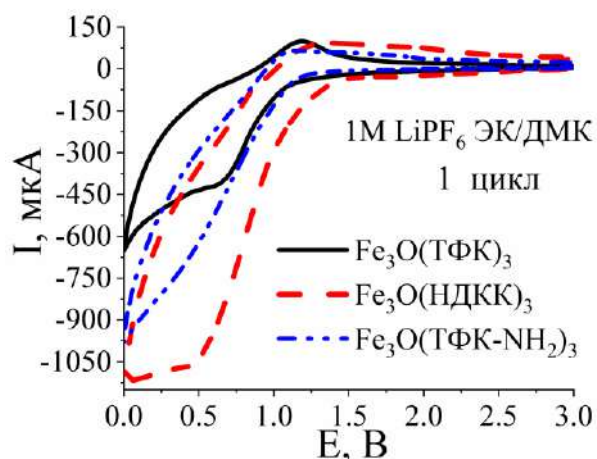


Рисунок 8 – ЦВА ячеек $\text{Li}/\text{МОКП}$ с 1М LiPF_6 в смеси ЭК/ДМК (1:1) в диапазоне 0.01–3.0, скорость 1мВ/с

3.4. Состав и свойства координационных полимеров на основе оксо-центрированных комплексов циркония(IV)

Успешно продемонстрированная низкотемпературная концепция рационального синтеза пористых МОКП на основе полиядерных комплексов железа была развита для получения МОКП, неорганическим узлом которых выступал шестиядерный оксогидроксокарбоксилатный кластер типа $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{RCOO})_{12}]$. Строение и фазовая чистота полученных МОКП подтверждены результатами элементного анализа и РФА (рис. 9). Узкие дифракционные максимумы свидетельствуют о преимущественно кристаллическом фазовом состоянии полученных МОКП.

Брэгговское отражение с центром около $2\theta \approx 7^\circ$ соответствует плоскости отражения (111) триклинного типа решетки топологии fcu⁵.

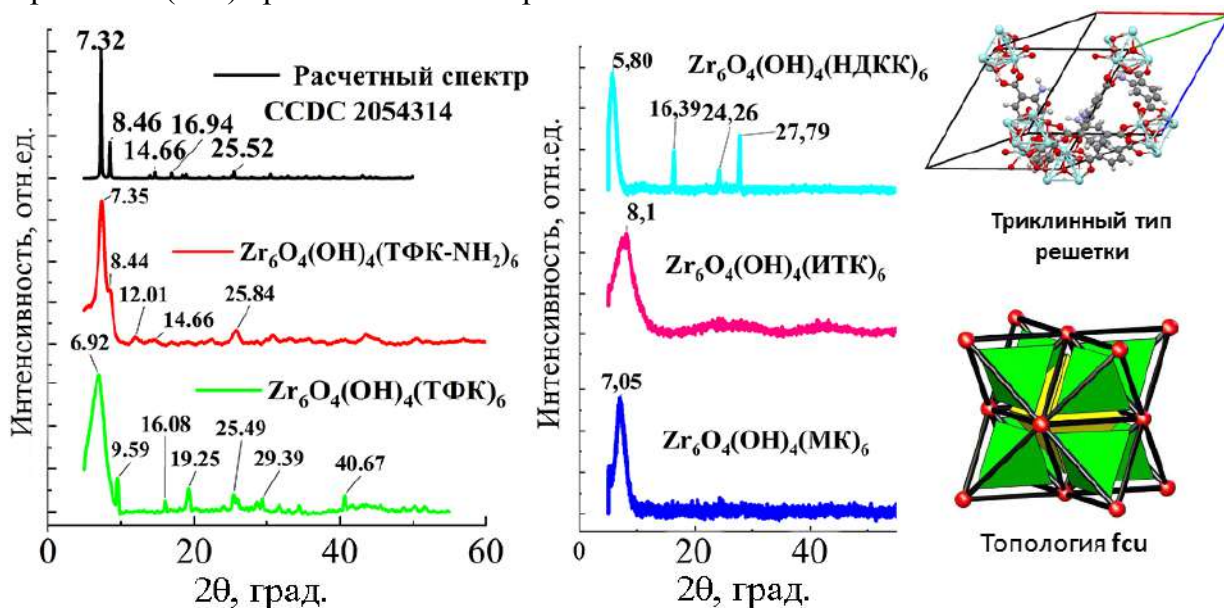


Рисунок 9 – Рентгеновские дифрактограммы полученных МОКП

Данные ИК-спектроскопии подтвердили предположения о структуре полученных полимеров. Симметричные валентные колебания карбонильной группы C=O проявляются в области $1620\text{--}1550\text{ см}^{-1}$, асимметричные при $1474\text{--}1415\text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 140\text{--}150\text{ см}^{-1}$), пики, соответствующие валентным колебаниям Zr–O связи, – в интервале $507\text{--}480\text{ см}^{-1}$.

В табл. 8 и на рис. 10 (а,б) приведены результаты низкотемпературной адсорбции азота образцов МОКП на основе оксо-центрированных комплексов циркония.

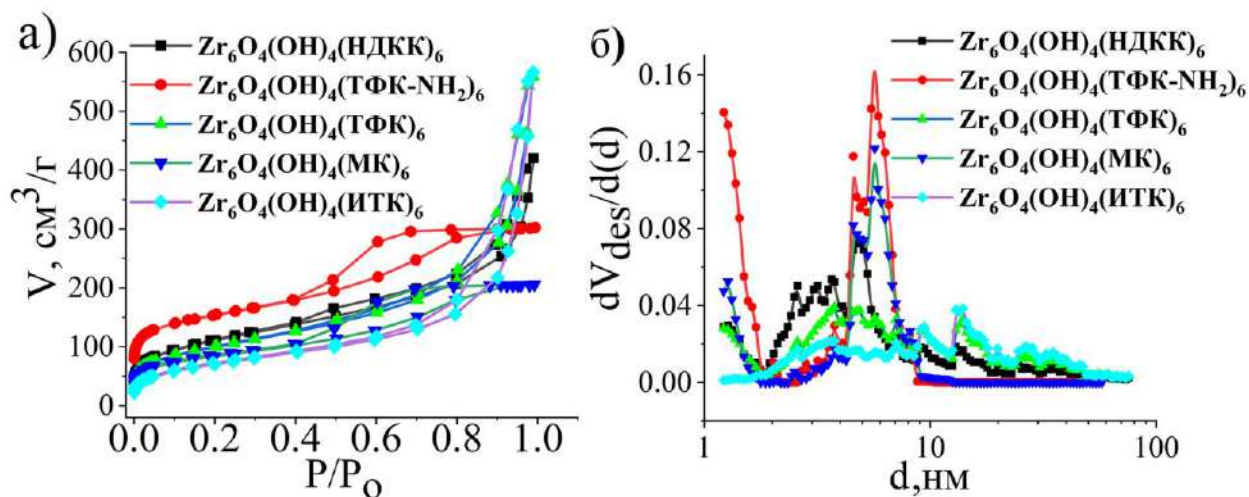


Рисунок 10 – Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и дифференциальное распределение пор по диаметрам (б) для полученных МОКП

Полученные МОКП демонстрируют значения удельной поверхности $S_{\text{уд}} = 260\text{--}560\text{ м}^2/\text{г}$ по БЭТ. Видно, что полученные МОКП имеют участки S-образной

⁵ Прimitивная кубическая топология, в которой на каждой грани куба присутствует еще по одному узлу

изотермы адсорбции, свидетельствующие о протекании полимолекулярной адсорбции в мезопористых системах. Как и в случае оксо-центрированных комплексов железа, введение аминогруппы увеличивает диаметр поры. Наблюдаемые петли гистерезиса характерны для материалов со щелевидной формой пор.

Таблица 8 – Удельная поверхность, объем и средний диаметр пор образцов, МОКП на основе оксо-центрированных комплексов Zr(IV)

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$ (при $P/P_0=0.99$), $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр поры, нм	t метод	
				$S_{\text{микро}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{внеш}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{МК})_6$	302.4	0.32	4.63	73.1	228.5
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_6$	558.9	0.47	5.68	257.0	302.0
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК})_6$	359.6	0.86	3.78	39.1	320.5
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$	400.0	0.65	4.73	64.8	335.1
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ИТК})_6$	261.3	0.88	13.90	16.5	244.9

Данные ТГА (**табл. 9**) подтверждают, что характер разложения Zr_6O_4 -МОКП такой же, как у Fe_3O -МОКП, но изменение неорганического катиона с Fe(III) на Zr(IV) значительно повышает термическую стабильность. Так, например, максимальные скорости разложения МОКП на основе метилиденбутандиовой кислоты наблюдаются при 284 и 433°C, соответственно. Термическая стабильность у МОКП, содержащих жесткие фрагменты ароматических производных дикарбоновых кислот, выше, чем у МОКП, построенных из непредельных дикарбоновых кислот алифатического строения.

Таблица 9 – Термические свойства МОКП на основе оксо-центрированных комплексов Zr(IV)

Образец	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{20\%}$, °C	$T_{30\%}$, °C	T_{max} , °C	Остаток при 600°C, масс. %
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$	365	380	395	405	543	36.52
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_6$	112	146	272	433	364	64.87
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК})_6$	235	285	308	318	330	35.87
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ИТК})_6$	125	222	380	433	418	58.57
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{МК})_6$	114	146	332	422	398	59.13

Развитые площади поверхности полученных МОКП и мезопористая структура позволяют рассматривать МОКП в роли перспективного гетерогенного носителя – стабилизатора наночастиц Pd, поэтому отдельный цикл работ был посвящен исследованию каталитических свойств получаемых МОКП в реакциях гидрирования непредельных соединений. Показано, что введение наночастиц Pd не влияет на профиль кривой РФА и термическую стабильность матрицы носителя. В случае использования в качестве органического лиганда ТФК-NH₂ наблюдали образование комплекса палладия с аминогруппой, что подтверждается в ИК спектре смещением полосы валентных колебаний C-N, присущей ароматическим аминам при 1250 см⁻¹, в область 960–950 см⁻¹. В результате этого последующее восстановление наночастиц Pd происходило преимущественно только в порах МОКП на внутренней поверхности катализатора Pd/ $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_6$, что

согласуется с результатами картирования участков поверхности на Pd,C,Zr с помощью ПЭМ (рис. 11б).

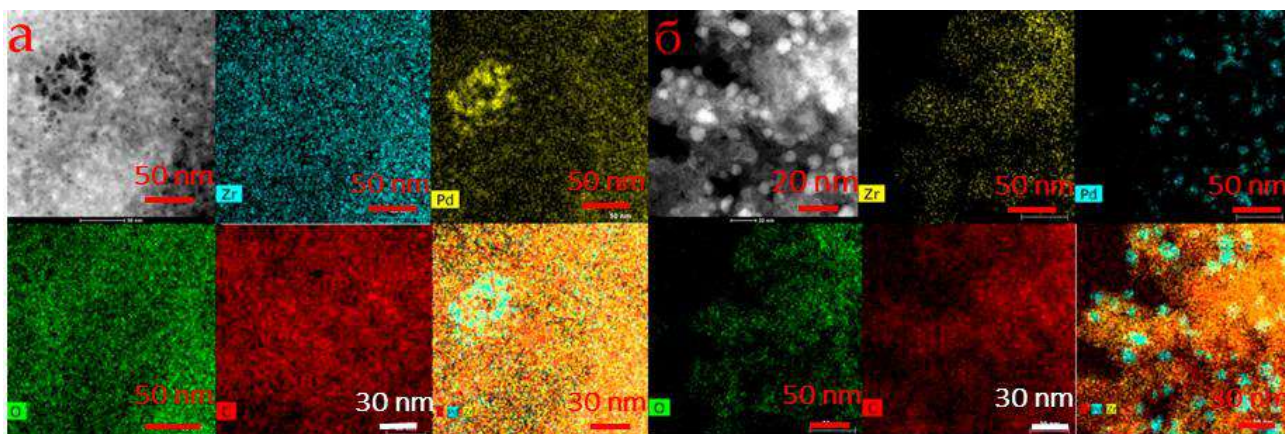


Рисунок 11 – Картирование поверхности катализатора по элементам (O, C, Zr и Pd) а) $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{TFK-NH}_2)_6$; б) $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{TFK})_6$

На основе анализа микрофотографий ПЭМ были построены диаграммы распределения наночастиц Pd. Наночастицы распределены однородно по поверхности катализатора $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{TFK})_6$, имеют сферическую форму и размеры от 10 до 14 нм; в случае $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{TFK-NH}_2)_6$ – 2–10 нм, а $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$ – 5–9 нм. Сопоставление микрофотографий ПЭМ–изображения поверхности катализаторов показывает, что морфология поверхности катализатора $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{TFK})_6$ имеет более рыхлую структуру. В промежутках между блоками из агрегатов можно увидеть системы каналов пор (рис. 12).

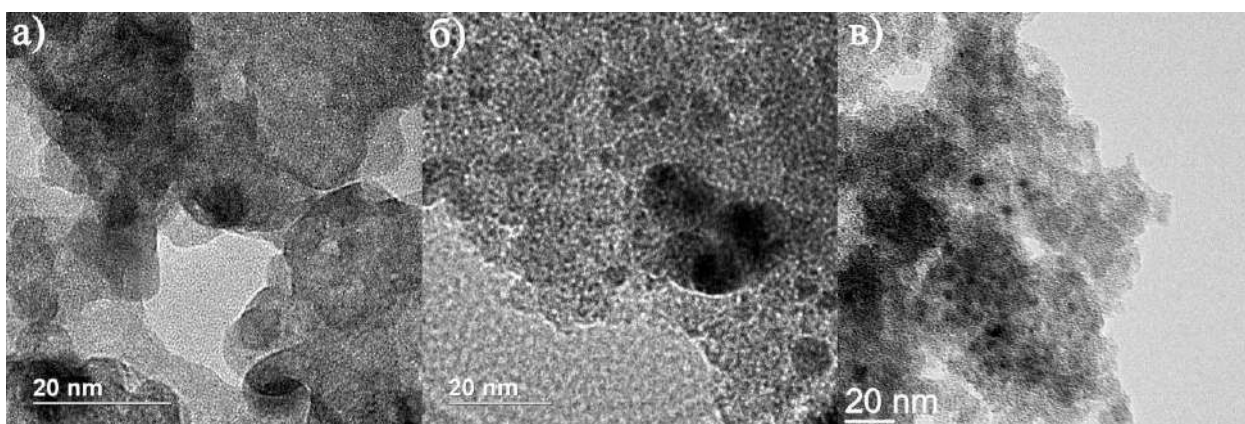


Рисунок 12 – ПЭМ–изображение поверхности катализаторов $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{TFK})_6$ (а), $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{TFK-NH}_2)_6$ (б) и $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$ (в)

При гидрировании циклогексена было показано, что каталитические системы, в качестве носителя которых используются мезопористые МОКП типа $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{TFK})_6$ и $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$, демонстрируют начальные скорости гидрирования циклогексена, превышающие, а в случае $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{TFK-NH}_2)_6$ – сопоставимые со скоростями гидрирования промышленного аналога Pd/C. В связи с этим следующим этапом анализа каталитических свойств полученных систем стало исследование гидрирования фенилацетилена (ФА) и аллилового спирта (АС). Селективное гидрирование фенилацетилена, содержащегося в мономерном сырье стирола, является необходимым процессом для получения полистирола высокого качества.

При гидрировании ФА (рис. 13) наименьшие скорости гидрирования наблюдаются у $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_6$. По-видимому, это связано с локализацией Pd преимущественно в порах МОКП, т.е. наименьшей доступностью активных центров Pd. Следует отметить, что при проведении реакции в повторных циклах именно $\text{Pd}/\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_6$ работает стабильно без снижения скорости гидрирования. Скорости гидрирования $\text{Pd}/\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК})_6$ и $\text{Pd}/\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$ снижаются с каждым последующим циклом. Так, в пятом цикле гидрирования ФА скорость гидрирования этих систем снизилась на 50 и 40% от 1 цикла, соответственно.

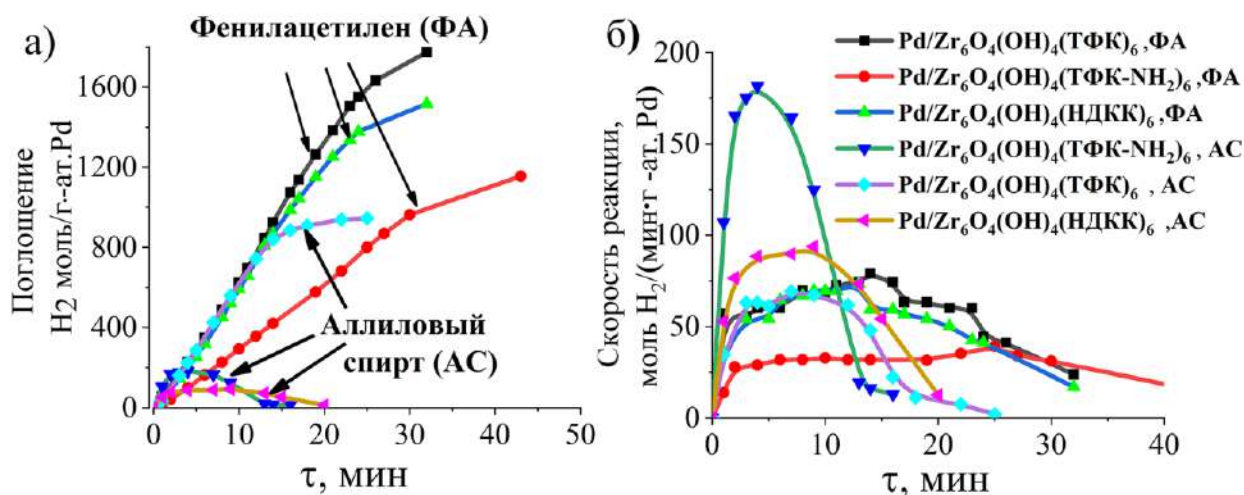


Рисунок 13 – а) Зависимости расхода водорода от времени в повторных циклах при гидрировании фенилацетилена и аллилового спирта; б) Скорость расходования H_2 в повторных циклах (масса навески катализатора – 0.05 г, температура 40°C , давление H_2 – 0.1 МПа, растворитель – этанол, объем субстрата – 0.25 мл).

Для определения селективности были проведены эксперименты гидрирования смеси фенилацетилена и стирола при мольном соотношении стирол:ФА = 3:2. Показано, что $\text{Pd}/\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$ гидрирует с 90% селективностью сначала ФА в стирол, затем в смеси появляется незначительное количество этилбензола (рис. 14).

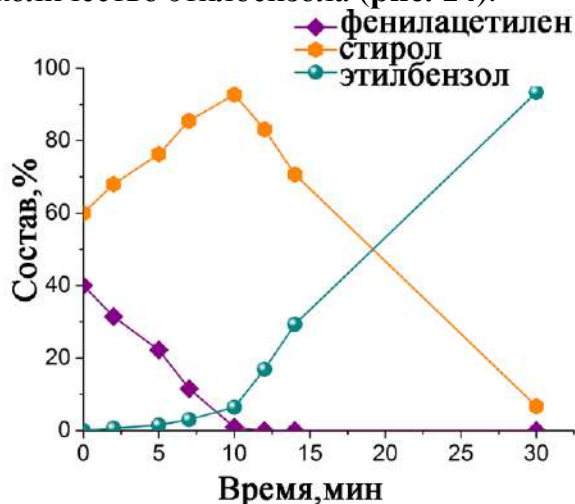


Рисунок 14 – Зависимость состава реакционной смеси от времени при гидрировании смеси ФА и стирола при мольном соотношении стирол: ФА = 3:2 (масса навески $\text{Pd}/\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$ – 0.05 г, температура 40°C , давление H_2 – 0.1 МПа, растворитель – этанол, объем субстрата – 0.25 мл).

Гидрирование органических соединений при низких температурах, таких как аллиловый спирт или его производных, интересно с точки зрения оценки способности катализатора осуществлять выбранное селективное превращение,

поскольку возможно несколько направлений реакции: 1) восстановление до соответствующих спиртов; 2) изомеризация в предельные или ненасыщенные альдегиды; 3) гидродеоксигенирование в углеводороды. Обнаружено, что селективность по пропанолу рассматриваемых катализаторов составляла 72–78% при конверсии АС 100%, селективность по стиролу около 94% при конверсии ФА 75–86%. Показано, что скорости гидрирования АС $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК-NH}_2)_6$ в два раза выше, чем у других систем. Кроме того, скорость в последующих циклах несколько возрастает, т.е. наблюдается так называемая «разработка» катализатора, в то время как скорости гидрирования в системах $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК})_6$ и $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$ снижаются с каждым последующим циклом. Так, в пятом цикле гидрирования АС скорость гидрирования этих систем снизилась на 50 и 35% от 1 цикла, соответственно.

ВЫВОДЫ

1. Впервые предложен низкотемпературный подход получения мезопористых металл–органических координационных полимеров (МОКП) с использованием полиядерных комплексов железа(III)/циркония(IV) в качестве источников вторичных строительных блоков. Синтезированы и охарактеризованы новые МОКП на основе 2–метиленбутандиовой кислоты. Показано, что полученные изоретикулярные МОКП являются пористыми и имеют развитую удельную поверхность.

2. Впервые обнаружено, что использование хелатирующего лиганда 4'–фенил–2.2':6',2''–терпиридина позволяет получать кристаллические цепочечные МОКП со стэкинг–стабилизацией. Показано, что исходный биядерный ацетатный комплекс меди(II) становится моноядерным под действием сильного хелатирующего 4'–фенил–2.2':6',2''–терпиридина. Методом РСА установлена цис–транс–изомеризация малеинового лиганда при формировании МОКП на основе Zn(II) .

3. Установлено, что введение аминогруппы в структуру органического линкера для изоретикулярных МОКП приводит к увеличению среднего радиуса пор. Обнаружено значительное увеличение термической стабильности МОКП при замене Fe(III) на Zr(IV) , а также при использовании ароматических производных дикарбоновых кислот в качестве органических фрагментов.

4. Показано, что железосодержащие мезопористые МОКП проявляют эффективную способность удаления органических красителей. Сорбционная емкость составляет 105–844 мг/г, что превосходит большинство известных значений для МОКП.

5. Показана обратимость окислительно–восстановительных процессов, протекающих в трехъядерном кластере железосодержащего МОКП. Координационный полимер на основе терефталевой кислоты проявляет стабильную разрядную емкость на уровне 227 мАч/г, что позволяет рассматривать такие системы в качестве активного материала в литий–ионных аккумуляторах.

6. Получены и охарактеризованы новые Pd–содержащие гетерогенные катализаторы жидкофазного гидрирования на основе гексаядерных оксокомплексов Zr(IV) , обладающие высокой активностью, селективностью и стабильностью, перспективные для удаления ацетиленовых примесей в производстве олефиновых мономеров.

ПУБЛИКАЦИИ

Статьи:

1. **Baimuratova R.K.** Metal–Organic Coordination Polymers Based on Copper: Synthesis, Structure and Adsorption Properties / R.K. Baimuratova, N.D. Golubeva, G.I. Dzhardimalieva, G.I. Davydova, E.I. Knerelman // *Key Engineering Materials*. – 2019. – Vol. 816. – P. 108–113; DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.816.108.

2. **Baimuratova R.K.** Coordination polymers based on *trans*, *trans* –muconic acid: synthesis, structure, adsorption and thermal properties / R.K. Baimuratova, G.I. Dzhardimalieva, N.D. Golubeva, N.N. Dremova, A.V. Ivanov // *Pure and Applied Chemistry*. – 2020. – Vol. 92. – № 6. – P. 859–870; DOI: 10.1515/pac-2019-11084.

3. Dzhardimalieva G.I. Synthesis of Copper(II) Trimesinate Coordination Polymer and Its Use as a Sorbent for Organic Dyes and a Precursor for Nanostructured Material / G.I. Dzhardimalieva, **R.K. Baimuratova**, G.I. Davydova, S.E. Kudaibergenov, O.V. Kharissova, V.A. Zhinzhiro, I.E. Uflyand // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – № 5. – P. 1024; DOI:10.3390/polym12051024.

4. **Baimuratova R.K.** Metal–Containing Monomers Based on Copper and Zinc Salts of Unsaturated Acids and Pendent 4–phenyl–2,2':6',2''–terpyridine Ligands: Synthesis, Characterization and Thermal Properties / R.K. Baimuratova, G.I. Dzhardimalieva, V.A. Zhinzhiro, K.A. Kydralieva; I.E. Uflyand // *Key Engineering Materials*. – 2020. – V. 869. – P. 119–128; DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.816.108.

5. **Baimuratova R.K.** Synthesis and Catalytic Activity in the Hydrogenation Reaction of Palladium–Doped Metal–Organic Frameworks Based on Oxo–Centered Zirconium Complexes / R.K. Baimuratova, A.V. Andreeva, I.E. Uflyand, G.V. Shilov, F.U. Bukharbayeva, A.K. Zharmagambetova, G.I. Dzhardimalieva // *Journal of Composites Science*. – 2022. – Vol. 6. – № 10. – P. 299; DOI:10.3390/jcs6100299.

6. **Баймуратова Р.К.** Низкотемпературный синтез металл–органических координационных полимеров на основе оксо–центрированных комплексов железа, магнитные и адсорбционные свойства / Р.К. Баймуратова, В.А. Жинжило, И.Е. Уфлянд, А.И. Дмитриев, М.В. Жидков, Н.С. Ованесян, Г.Д. Кугабаева, Г.И. Джардималиева // *Журнал физической химии* –2023. – Т. 97. – №. 4. – С. 543–558; DOI: 10.31857/S0044453723040064.

Статья в материалах конференции:

1. Dzhardimalieva G. I. Metallopolymer hybrid nanocomposites: Preparation and structures / G.I. Dzhardimalieva, N.D. Golubeva, L.M. Bogdanova, V.I. Irzhak, **R.K. Baimuratova**, V.A. Shershnev, G.I. Kugabaeva, K.A. Kydralieva, M. Zarelli // *Materials Today: Proceedings* – 2021. – Vol. 34. – P. 366–369; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.444>

Тезисы докладов:

1. **Баймуратова Р.К.**, Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Джардималиева Г.И. Исследование адсорбционных и каталитических свойств материалов на основе координационных полимеров // Сб. трудов пятого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». –2019. – С.59–61. ISBN 978–5–6043996–2–0.

2. **Баймуратова Р.К.**, Голубева Н.Д., Давыдова Г.И., Кнерельман Е.И., Джардималиева Г.И. Металлорганические координационные полимеры на основе меди: получение. структура и адсорбционные свойства / Сб. трудов XV международной научно–практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». –2019.– С.66–70. ISBN 978–5–907150–19–5.

3. **Baimuratova R.K.**, Golubeva N.D., Dzhardimalieva G.I., Davydova G.I., Knerelman E.I. Coordination polymers based on copper and zinc carboxylates: structure and functional properties//Book of abstracts 18th IUPAC International symposium on Macromolecular–Metal Complexes (MMC–18). –2019. –С.70–71. ISBN 978–5–98597–404–1.

4. **Баймуратова Р.К.**, Голубева Н.Д., Давыдова Г.И., Кнерельман Е.И., Ляхович А.М., Джардималиева Г.И. Гибридные полимер–иммобилизованные наночастицы Pd и Cu:

получение и каталитические свойства. // Сб. трудов XXXVI Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике. – 2019. –С.109. ISBN 978–5–91556–506–6.

5. **Баймуратова Р.К.**, Джардималиева Г.И., Кыдралиева К.А., Шарапова М.В. Металлорганические координационные полимеры на основе оксо–центрированных комплексов железа: синтез и функциональные свойства // Сборник тезисов VIII всероссийской каргинской конференции «Полимеры в стратегии научно–технического развития РФ «Полимеры–2020».–2020.–N.8.– С. 270. – ISBN: 978–5–6043721–3–5.

6. **Баймуратова Р.К.**, Шарапова М.В. Координационные полимеры на основе оксо–центрированных комплексов железа как потенциальные гетерогенные носители лекарственных препаратов // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ–2020». [Электронный ресурс]. – 2020.–ISBN 978–5–317–06417.

7. **Баймуратова Р.К.**, Джардималиева Г.И., Кыдралиева К.А., Иванов А.В. Палладиевые наночастицы внедренные в пористую матрицу координационных полимеров: получение и каталитические свойства в реакции гидрирования непредельных соединений // Сб. трудов VI междисциплинарного научного форума «Новые материалы и перспективные технологии». г. Москва –2020.–С.478–479. ISBN 978–5–6043996–2–7.

8. **Баймуратова Р.К.**, Андреева А.В., Джардималиева Г.И., Куркина Е.А. Гетерогенные катализаторы гидрирования на основе пористой матрицы координационных полимеров // Сб. трудов XVII Международной научно–практической конференции. –2021. –С.15. ISBN 978–5–907150–83–6.

9. Андреева А.В., **Баймуратова Р.К.**, Джардималиева Г.И. Конструирование и каталитическая активность Pd иммобилизованных гетерогенных катализаторов на основе пористой матрицы координационных полимеров // Сборник тезисов Всероссийской школы молодых ученых «Научные школы большой химической физики»–. 2021.– С.39–40. ISBN 978–5–6044508–6–4.

10. **Баймуратова Р.К.**, Шарапова М.В., Жинжило В.А., Уфлянд И.Е. Джардималиева Г.И. Исследование адсорбционных свойств координационных полимеров на основе оксо– центрированных комплексов железа и циркония // Сборник тезисов Всероссийской школы молодых ученых. –2021.–С.48–49. ISBN 978–5–6044508–6–4.

11. Жинжило В.А., **Баймуратова Р.К.**, Уфлянда И.Е., Джардималиева Г.И. Твердофазная экстракция органических красителей и антибиотиков сорбентами на основе металлоорганических каркасных структур // Сборник тезисов XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. –2021. –С.71. ISBN 978–5–6045474–2–7.

12. **Баймуратова Р.К.**, Шарапова М.В. Исследование процесса твердофазной экстракции органических красителей координационными полимерами на основе оксо–центрированных комплексов железа и циркония // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов–2022» [Электронный ресурс]. –2022. ISBN 978–5–00204–190–9.

13. Андреева А.В., **Баймуратова Р.К.** Получение и каталитическая активность в реакции гидрирования координационных полимеров на основе оксо–центрированных комплексов циркония // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов–2022 [Электронный ресурс] –2022. – ISBN 978–5–00204–190–9.

14. Андреева А.В., **Баймуратова Р.К.**, Бухарбаева Ф.У., Жармагамбетова А.К., Джардималиева Г.И. Получение и каталитическая активность в реакции гидрирования координационных полимеров на основе оксо–центрированных комплексов циркония // Материалы XVIII Международной научно–практической конференции. – 2022. – С.26. ISBN 978–5–907499–66–9.

15. **Баймуратова Р.К.**, Андреева А.В., Куркина Е.А., Шилов Г.В., Уфлянд И.Е., Джардималиева Г.И. Пористые координационные полимеры на основе оксоцентрированных комплексов железа и циркония: строение и функциональные свойства// Материалы XVIII Международной научно–практической конференции. – 2022. – С.40. ISBN 978–5–907499–66–9.