

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ФИЦ ПХФ И МХ РАН)

На правах рукописи

Баймуратова Роза Курмангалиевна

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

1.4.4. – физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Джардималиева Г.И.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1.1 Металл –органические координационные полимеры	15
1.1.1 Основные представления и термины, классификация.....	15
1.1.2. Стабильность металл–органических координационных полимеров	18
1.1.3 Основы макромолекулярного дизайна металл–органических координационных полимеров.....	21
1.2 Основные методы получения и активации металл–органических координационных полимеров	29
1.2.1 Низкотемпературные методы синтеза	30
1.2.2 Сольвотермальный синтез	31
1.2.3 Микроволновой метод получения.....	32
1.2.4 Синтезы с применением ультразвука	33
1.2.5 Электрохимический синтез.....	34
1.2.6 Механохимические синтезы	36
1.2.7 Активация металл–органических координационных полимеров.....	37
1.3 Основные области применения координационных полимеров	40
1.3.1 Хранение и сорбция газа	40
1.3.2 Катализ	41
1.3.3 Адсорбция загрязняющих веществ	47
1.4 Основные выводы по разделу и постановка цели исследования.....	49
ГЛАВА II ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	52
2.1. Физико–химические свойства исходных реагентов.....	52
2.2. Экспериментальное оборудование и методики исследования.....	55
2.2.1 Методы характеристики получаемых координационных полимеров	55
2.2.2 Методика определения адсорбционной способности по метану	57
2.2.3 Методика определения адсорбционной способности.....	58
2.2.4 Исследование изотерм адсорбции.....	58

2.2.5. Определение термодинамических параметров адсорбции красителей	60
2.2.6 Методы исследования электрохимических свойств	60
2.3 Методики синтеза координационных полимеров	61
2.3.1 Синтез координационных полимеров на основе малеиновой кислоты и 4'-фенил-2,2':6', 2''-терпиридина.....	62
2.3.2 Методика получения координационных полимеров на основе оксоцентрированного комплекса циркония (IV).....	65
2.4.2. Методика получения координационных полимеров на основе оксокластера Fe(II)/(III).....	67
2.4.3 Исследование влияния методики синтеза, а также способа активации координационного полимера на его структуру и функциональные свойства	70
2.4.4 Синтез Pd- содержащих гетерогенных катализаторов.....	73
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ	75
3.1 Исследование влияния методики синтеза, а также способа активации координационного полимера на его структуру и функциональные свойства	75
3.1.2 Выводы по разделу 3.1	85
3.2 Координационные полимеры на основе малеиновой кислоты и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина	85
3.2.1 Основные выводы по разделу 3.2.....	94
3.3 Состав и свойства координационных полимеров на основе оксоцентрированных комплексов железа	95
3.3.1 Адсорбционные свойства координационных полимеров.....	106
3.3.2 Магнитные свойства координационных полимеров.....	118
3.3.3 Электрохимические свойства координационных полимеров	126
3.3.4 Основные выводы по разделу 3.3.....	131
3.4 Состав и свойства координационных полимеров на основе оксоцентрированных комплексов циркония.....	132
3.4.1 Основные выводы по разделу 3.4.....	138

3.4.2 Исследование каталитических свойств полученных координационных полимеров в реакциях гидрирования непредельных соединений	139
3.4.3. Основные выводы по разделу 3.4.....	153
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	154
ВЫВОДЫ.....	157
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	158

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- БТК – бензол–1,3,5–трикарбоновая (тримезиновая) кислота
- ДММА- N,N-диметилацетамид
- ДМСО- диметилсульфоксид
- ДМФА- N,N-Диметилформамид
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ИК– инфракрасная спектроскопия
- ИТК– 3–карбоксибут–3–еновая (итаконовая) кислота
- КП-координационный полимер
- МА– цис–бутендиовая (малеиновая) кислота
- МК – (2E,4E)–гекса–2,4–диендиовая (муконовая) кислота
- МОКП– металл–органические координационные полимеры
- НДКК– 2,6–нафталиндикарбоновая кислота
- НМП-N-метилпирролидон
- ПВДФ – поливинилиденфторид
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- РФА – рентгенофазовый анализ
- СБУ–(SBU с.англ. Secondary building unit)– вторичная структурная единица
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ТГА – термогравиметрический анализ
- ТФК – 1,4–бензолдикарбоновая (терефталевая) кислота
- ТФК–NH₂ – 2–аминобензол–1,4–дикарбоновая (2–аминотерефталевая) кислота
- ТЭА– триэтиламин
- ЦВА–циклическая вольтамперограмма
- MOFs, МОКС – (с англ. Metal–organic frameworks) – металл–органические каркасные структуры, подкласс координационных полимеров

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. 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 [1,2], селективного гетерогенного катализа и разделения энантиомеров [3], адсорбции загрязнителей [4,5] 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 все возможные топологии, которые определяются функциональностью органических линкеров и координационной химией используемых ионов металлов, что в результате часто приводит к получению нескольких фаз или аморфизации координационного полимера. Трудность подбора условий, при которых целевой строительный блок формируется «*in situ*» из неорганических солей, низкий выход целевого продукта, наличие побочных продуктов, энергоемкость процесса и необходимость использования специального оборудования делают актуальным поиск и разработку способов получения МОКП, обеспечивающих контроль топологии структуры и состава. 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 [6–9]. Рациональный выбор геометрии строительных блоков (типа металла и его хелатное окружение, типа органического линкера, его функциональности и размера), а также возможности иерархического объединения нескольких координационных сетей в одну систему является мощной концептуальной основой для создания пористых материалов predetermined topology, открывая неограниченные возможности для молекулярного дизайна и позволяя тем самым осуществлять контроль на молекулярном уровне, как размера и формы пор будущего материала, так и функциональных свойств.

Ряд других проблем, которые все еще мало изучены и препятствуют дальнейшему развитию координационных полимеров и их коммерциализации, связан

с тенденцией коллапса пористой структуры при удалении из полости гостевых молекул [10,11], образованием взаимопроникающих сеток, низкой гидролитической и термической стабильностью [12,13]. В связи с этим получение «перманентно»¹ пористых металл-органических координационных полимеров со стабильными свойствами и комплексное изучение взаимосвязи типа структурообразующих и органических фрагментов с устойчивостью структуры и строением МОКП является весьма важной задачей.

Поскольку модульная структурная организация в сочетании с возможностью управления пространственной архитектурой, позволяет создавать центры специфического взаимодействия, действующие одновременно по механизму зарядовой и стерической стабилизации, то особый интерес представляет создание новых материалов с улучшенными функциональными характеристиками, а также исследование закономерностей процессов, протекающих на поверхности в процессе адсорбции/катализа [14–17]. К примеру, введение каталитически-активных наночастиц металлов в пористую структуру МОКС может способствовать созданию инновационных катализаторов, в которых могут быть реализованы уникальные реакционные маршруты и органические каскадные реакции. Следует отметить, что в настоящее время такие исследования получили недостаточное развитие. Поэтому данная работа направлена как на решение проблем, связанных с созданием каталитических систем гидрирования на основе нового типа пористых материалов, способных эффективно работать в мягких условиях, так и тесно связана с анализом устойчивости каркасной структуры координационного полимера 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, основываясь на принципах комплементарности и координационной геометрии, считаются Р.Робсон и Б.Ф. Хоскинс [18,279]. Развитие этого метода, в т.ч. применительно к карбоксилатным МОКП, связано с работами Омара Яги (США) [8], а также С. Китагава (Япония) [19] и М. О'Кифф (США) [20]. В России в этом направлении для получения гомохиральных и гетерометаллических

¹ Пористость, проявляющаяся после удаления молекул гостей из структуры МОКП

МОКП успешно работает команда чл. корр. РАН Федина В.П. [21]. Однако рациональный подход синтеза МОКП получил недостаточное развитие для получения изоретикулярно–расширенного семейства пористых координационных полимеров 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. [22] и его коллеги (Россия) впервые продемонстрировали, что наночастицы Pd, нанесенные на пористые матрицы MIL–53 (Al) и имидазолатного ZIF–8, проявляют улучшенные каталитические характеристики по сравнению со своими аналогами из диоксида кремния и оксида алюминия. Получены катализаторы на основе наночастиц палладия и платины, иммобилизованных в порах мезопористых ароматических каркасов PAF–30 с алмазоподобной упорядоченной структурой [23]. Вместе с тем изоретикулярно–расширенные координационные полимеры с неорганическими гексаядерными узлами циркония в качестве носителя ранее не использовались.

Таким образом, разработка способов получения высокоупорядоченных пористых материалов, обеспечивающих контроль топологии структуры и состава, а также исследование влияния типа структурообразующих и органических фрагментов на строение, физико–химические и функциональные свойства МОКП являются актуальными проблемами, решение которых позволило бы контролировать более эффективно доступность порового пространства и функциональные возможности каркаса координационного полимера.

Цели и задачи диссертационной работы

Цель работы. Получение изоретикулярных координационных полимеров с неорганическими полиядерными (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 координационных полимеров с неорганическими полиядерными (би–, три– и гексаядерными) узлами.
2. Комплексное изучение взаимосвязи состава, строения и физико–химических свойств 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-нафталин-дикарбоновой кислоты.

3. Оценка влияния типа неорганического блока, длины и функциональности органических фрагментов на структурные характеристики и термическую стабильность координационных полимеров.

4. Определение кинетических закономерностей и термодинамических характеристик процесса адсорбции органических красителей, протекающего на поверхности полученных координационных полимеров.

5. Создание новых палладиевых каталитических систем на основе пористой матрицы координационных полимеров и изучение каталитических свойств полученных гибридных материалов в реакциях селективного гидрирования непредельных соединений.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

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. Продemonстрировано, что каталитические системы гидрирования на основе МОКП, состоящих из оксо-центрированных комплексов циркония, с высокой активностью, селективностью и стабильностью восстанавливают в реакциях жидкофазного гидрирования фенилацетилен и аллиловый спирт до стирола и пропанола, соответственно.

4. Впервые показано, что использование хелатирующего лиганда 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина (Phtpy) позволяет получать кристаллические цепочечные МОКП со стэкинг-стабилизацией, в то же время исходный биядерный ацетатный комплекс меди(II) переходит в моноядерный под действием сильного хелатирующего Phtpy в получаемом МОКП.

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 изоретикулярно-расширенных металл-органических координационных полимеров 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 координационных полимеров, составляют основу их практического применения в качестве эффективных адсорбентов органических загрязнителей;

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

Теоретическая и практическая значимость. Предложен низкотемпературный подход, обеспечивающий контроль топологии структуры и состава для получения изоретикулярно-расширенных координационных полимеров с неорганическими полиядерными (би-, три- и гексаядерными) узлами. Установлена взаимосвязь состава, строения и физико-химических свойств изоретикулярно-расширенных координационных полимеров с неорганическими полиядерными (три- и гексаядерными) узлами, что позволяет осуществлять целенаправленный контроль структуры, топологии и функциональных свойств МОКП. Установлены

закономерности зависимости термической стабильности координационных полимеров в ряду Cu(II), Fe(III), Zr(IV) от типа, длины и функциональности органических фрагментов. Выявлено антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} в изоретикулярно–расширенном семействе координационных полимеров на основе трехъядерных оксо–комплексов Fe(III). Высокая каталитическая активность, селективность действия и стабильность работы в повторных циклах гидрирования палладий нанесенных координационных полимеров, состоящих из оксо–центрированных комплексов циркония, свидетельствуют об их перспективности 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 металл–органических координационных полимеров. Синтез целевых координационных полимеров проводили с помощью обменных реакций монотопных лигандов предсинтезированных или «in situ» сформированных монометаллических полиядерных карбоксилатных комплексов карбоксилатов 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 металл–органических координационных полимеров 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 методом 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, что адсорбция может протекать по типу хемо– и/или физической сорбции [24].

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 2022г.).

Степень достоверности и обоснованности результатов обеспечивается выполнением работы и физико–химических методов анализа с привлечением комплекса современного оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН, независимой экспертизой и рецензированием статей в высокорейтинговых журналах, признанием работ лучшими на международных конференциях, воспроизводимостью экспериментов и сопоставимостью полученных результатов с данными работ других авторов для схожих систем. Проведенные исследования были частью плана НИР 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». Полученные результаты диссертации также частично были апробированы в результате выполнения проекта РФФИ (№ 20–33–90182) по конкурсу «Аспиранты» (2020–2022 гг.).

Публикации. В ходе выполнения диссертации было опубликовано 22 печатные работы, в том числе 7 статей в журналах, индексируемых Web of Science/Scopus и рекомендованных ВАК и 15 тезисов докладов, напечатанных в сборниках материалов международных и всероссийских конференций.

Личный вклад автора. Автор провел самостоятельно анализ и систематизацию литературных данных о металл–органических координационных полимерах. Диссертантом самостоятельно выполнялась разработка методик синтеза и активации, эксперименты по синтезу и активации пористых металл–органических каркасов, 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 – 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.). ПРЭМ исследования выполнялись в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (к.ф.-м.н. Васильев А.Л.).

Структура и содержание работы. Данная диссертация изложена на 179 страницах и включает в себя введение, три главы (обзор литературы, экспериментальную часть, основные результаты исследования и их обсуждение), список сокращений и условных обозначений, список литературы из 302 наименований. Диссертация содержит 32 таблицы, 83 рисунка, частные выводы по разделам и общие выводы по проделанной работе.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Металл –органические координационные полимеры

1.1.1 Основные представления и термины, классификация

Впервые четкая классификация быстро развивающегося нового класса соединений была предложена группой специалистов ИЮПАК лишь в 2013 году [25]. Так, *координационный полимер* – это координационное соединение с многократно повторяющимися скоординированными звеньями, распространяющимися в одном, двух или трех направлениях (рисунок 1.1).

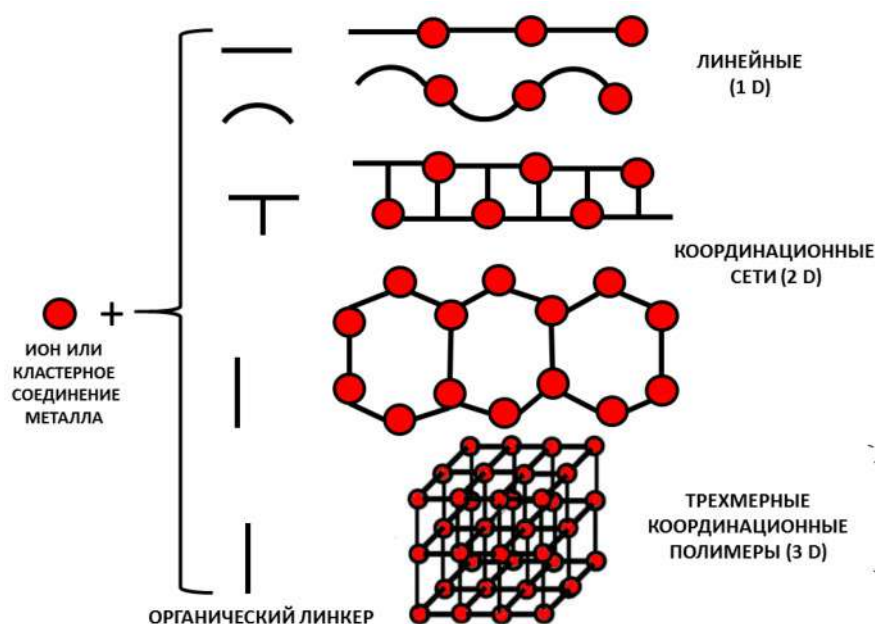


Рисунок 1.1– Структурная классификация координационных полимеров

Опираясь на предложенную классификацию, можно считать, что, *координационные сети* – это подгруппа координационных полимеров, распространяющихся в двух направлениях (n–p, вдоль оси *x*у или *yz*) чередованием повторяющихся скоординированных звеньев. Главным отличием от одномерных полимеров является наличие поперечных связей между двумя или более отдельными цепями.

Пример координационной сети на основе чередующихся кластеров $[\text{MoOS}_3\text{Cu}_3]$, сшитых 4,4'-бипиридиновыми мостиками показан на Рисунок 1.2, катионы тетрабутиламмония и молекулы анилина в кристаллической решетке, расположенные между 1D цепями не показаны, расстояние между соседними параллельными цепями составляет 9,9 Å [26].

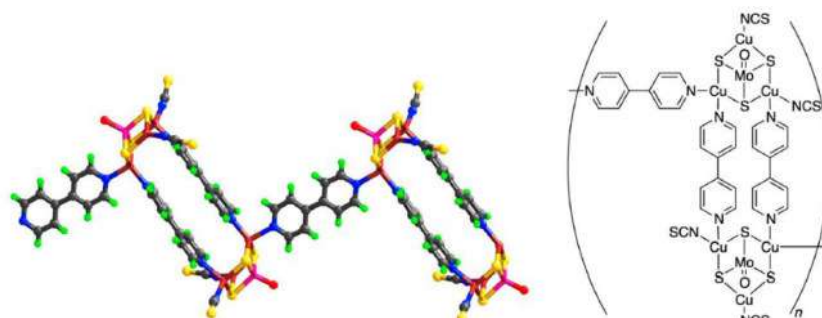


Рисунок 1.2– Пример координационной сети со сшиванием петлями; Мо–лиловый; Cu–коричневый; N–синий, С–серый; О–красный; Н–зеленый [1]

Металл–органические каркасные структуры (англ. MOF, МОКС) по доработанной терминологии стали подклассом *координационных сетей*, содержащие потенциальные пустоты; в узлах структур расположены скоординированные ионы металлов или их кластеры, связанные между собой органическими лигандами [27]. Эта формулировка, в отличие от первоначальной, учитывает тот факт, что многие МОКС являются динамическими системами, и в зависимости от внешних факторов (температуры, давления, атмосферной влаги и т.п.) в структуре таких систем могут происходить изменения, приводящие к изменениям перманентной пористости [28]. Вследствие этого не каждый МОКС является кристаллическим соединением.

Японский химик S. Kitagawa предложил классифицировать координационные полимеры по хронологии развития [29]. Согласно этой классификации структура координационных полимеров первого поколения разрушается при удалении гостевых молекул из координационной решетки.

Это явление может быть объяснено двумя различными факторами:

а) использование нейтральных N–донорных линкеров на основе органических нитрилов или пиридина в координационных сетях первого поколения привело к образованию структур, удерживаемых вместе относительно слабыми координационными связями;

б) отсутствие жесткости в координационной геометрии монометаллических узлов приводило к низкой термической и структурной стабильности сетей, потому как в отсутствие молекул гостя создавалась излишняя подвижность структурных элементов и каркас разрушался [30].

Материалы второго поколения имеют прочный и жесткий каркас, который сохраняет свою кристалличность при отсутствии гостя. Координационные полимеры

второго поколения появились в 1998 году, когда Yaghi O. и его сотрудники сообщили о возможности использования заряженных карбоксилатных фрагментов для связывания комплексов металлов при создании «перманентно»² пористых структур [31]. В принципе, они продемонстрировали, что можно адаптировать подход, предложенный Робсоном, для создания обширных семейств соединений с конкретными структурными топологиями [32]. Использование таких линкеров имело два важных преимущества. Так, повышенная прочность ионной связи приводила к более высокой термической и химической стабильности каркаса, а заряд линкера нейтрализовывал заряд металлических центров, что в свою очередь препятствовало формированию ионных сетей и необходимости заполнения пор противоионами [33].

Наконец, материалы третьего поколения могут претерпевать структурную перестройку при удалении молекул гостя и других внешних воздействиях, таких как температура, свет, давление и электромагнитные поля [34]. Иногда такие металл–органические координационные полимеры с динамической структурой называют еще и гибкими (англ. flexible). Среди удивительных свойств – так называемые явления дыхания и набухания в зависимости от взаимодействия хозяина и гостя (Рисунок 1.3) [35].

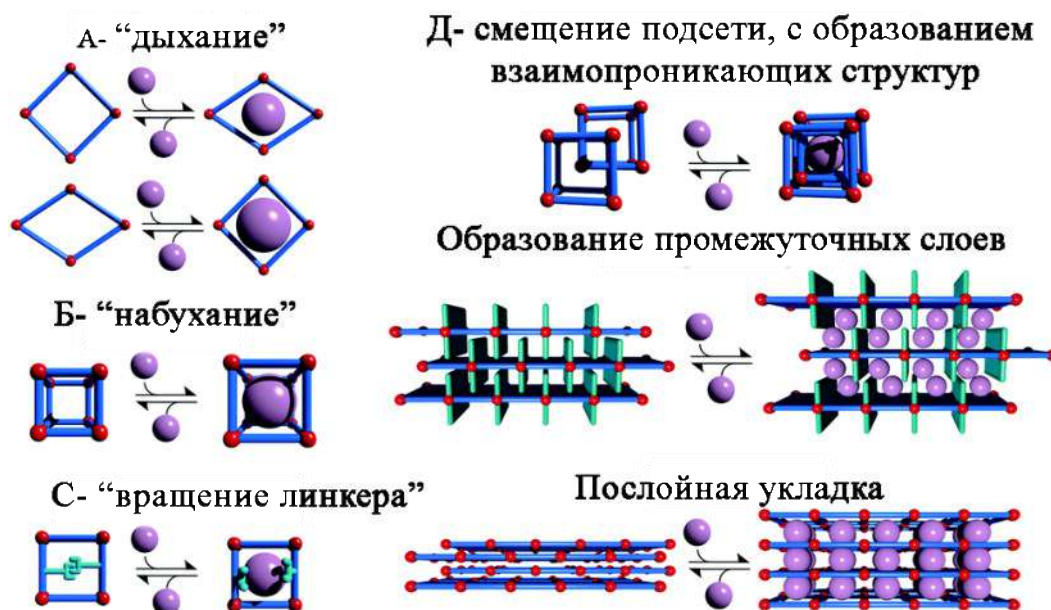


Рисунок 1.3 – Эффекты гибкого поведения каркаса МОКС при введении молекул гостя с изменением объема элементарной ячейки (А и Б) и без изменения (С и Д) [34]

² Пористость после удаления гостевых молекул из каркаса металл–органического координационного полимера

Как видно из рисунка 1.3, гибкое поведение также оказывает влияние на супрамолекулярную организацию, например, послойную укладку, образование промежуточных слоев или взаимопроникающих структур.

Термин *вторичная структурная единица* (SBU) изначально использовался в качестве интеллектуального инструмента при описании цеолитов, где первичные строительные единицы (то есть тетраэдры) образуют более крупные периодически повторяющиеся структурные совокупности. Начиная с 2000-х годов, по инициативе Робсона, Яги, и т.д. такой же подход вторичных структурных единиц стал применяться в структурном дизайне металл–органических каркасов. Только в случае этих соединений, вторичная структурная единица не ограничивается SBUs, известными из молекулярной химии; SBUs, которые не имеют молекулярного аналога, как например большие кольцеобразные вторичные структурные единицы $\text{Al}_8(\text{OH})_8(\text{HCOO})_4(-\text{COO})_{12}$ [36] и $\text{Be}_{12}(\text{OH})_{12}(-\text{COO})_{12}$ [37] и одномерные стержневые вторичные структурные единицы [38] также уже используются при получении твердотельных структур координационных полимеров. Разумный выбор SBUs и линкеров при получении MOFs, называющийся *ретикулярным синтезом* (также «Подходом с контролируемым SBU»)[8], привел к появлению MOFs со сверхвысокой пористостью [36,39,40]. Ретикулярный синтез предполагает приготовление комплексного соединения определенного пространственного строения, которое содержит необходимый узел решетки, затем обмен лигандов узла на соответствующие линкеры, которые будут соединять эти узлы в решетке. В этом случае выбор растворителя имеет решающее значение в сохранении узла [7].

1.1.2. Стабильность металл–органических координационных полимеров

Под *химической стабильностью* МОКП понимают способность материала выдерживать химическую обработку различными соединениями без каких-либо значительных изменений в его структуре [12]. Как правило химическую стабильность оценивают, подвергая МОКП воздействию жидкими или газообразными химическими средами, после чего проводится рентгеновский дифракционный анализ для проверки сохранности структуры материала [41,42]. Считается, что прочность координационной связи отвечает за термодинамический фактор химической

стабильности, помимо прочего важны особенности строения каркаса, каркас–каркасное взаимодействие, а также внешняя координационная среда [43].

Прочность связей можно предсказать, применив принцип жестких и мягких кислот и оснований Пирсона (ЖМКО) [44]. Согласно принципу ЖМКО химически устойчивые МОКП могут быть получены путем связывания жестких оснований (например, карбоксилатных лигандов) с ионами металлов высокой валентности (Ti(IV), Zr(IV), Al(III), Fe(III) и Cr(III)), либо путем сборки мягких оснований (к которым можно отнести, имидазолатные, пиразолатные, триазолатные и тетразолатные лиганды) с ионами мягких двухвалентных металлов (Zn(II), Cu(II), Mn(II) и др.). Прочность связи металл–лиганд (M–L) увеличивается с повышением заряда катиона металла и уменьшается с увеличением ионного радиуса [45].

Такие факторы, как длина связи, основность лиганда (чем более основной лиганд, тем прочнее будет связь металл–лиганд [46]) и координационное число металлического центра, напрямую влияют на прочность связи металл–лиганд, которая в конечном итоге влияет на результирующую структурную стабильность в химических средах [47].

МОКП, содержащие 6–координированные (обычно октаэдрические) ионы металлов, демонстрируют более высокую гидротермальную стабильность, чем те, которые содержат 4–координированные (обычно тетраэдрические) ионы металлов [48]. Одним из вероятных объяснений этой наблюдаемой тенденции является большее количество пространства доступного для взаимодействия молекул воды с тетраэдрически координированным металлом, чем с металлом с октаэдрической координацией.

В кислой среде разрушение МОКП в основном вызвано конкуренцией протонов и ионов металла за взаимодействие с органическим лигандом [49]. В основной среде основной движущей силой разложения МОКП является замещение органических лигандов гидроксид–ионами [50]. Поэтому координационные полимеры на основе ионов высоковалентных металлов и карбоксилатных лигандов довольно стабильны в кислотах, но менее устойчивыми в основаниях. С другой стороны, МОКП на основе ионов мягких двухвалентных металлов и азолатных лигандов являются более стабильными в основном растворе и довольно неустойчивыми в кислотах [13].

Термическая стабильность координационного полимера — это способность данного материала выдерживать термическую обработку без каких-либо значительных изменений в его структуре. Термическая деградация МОКП в большинстве случаев является результатом разрушения связи метал/кластер – лиганд, сопровождаемого или следующего за сгоранием линкера [51]. Как следствие, термическая стабильность обычно связана с прочностью связи метал/кластер – лиганд. Использование симметричных линкеров с более высокими валентными металлическими центрами, такими как Ln(III), Al(III), Zr(IV) и Ti(IV), повышает термическую стабильность за счет увеличения прочности связи металл–лиганд [52,53]. Повысить термическую стабильность также можно изменением состава и длины линкера. Как правило, линкер должен быть коротким, не должен содержать функциональных групп, способных координировать металл, по крайней мере, в непосредственной близости от металлических узлов [54].

Таким образом, МОКП которые обладают относительно высокой температурой разложения, как правило, не имеют растворителя, координированного с неорганическим узлом [55], содержат неорганические цепочки или плоскость, а не узлы в решетке и состоят из высоко валентных ионов металлов.

Термическую стабильность можно оценить с помощью термогравиметрического анализа или дифференциально–сканирующей калориметрии, когда при нагревании образца регистрируется потеря массы или тепловой эффект (экзотермический или эндотермический), указывающий на разложение и изменение структуры [56,57]. Следует отметить, что одних этих данных недостаточно для определения термической стабильности материала. Рентгеновские дифракционные исследования, проведенные на МОКП после или во время термической обработки, могут дать информацию о том, сохранилась ли структура [58].

Механическая стабильность МОКП — это способность данного материала противостоять внешним силам. Методы определения механической стабильности МОКП аналогичны тем, которые используются в материаловедении. Помимо фундаментального значения, понимание механических свойств (например, модуль объемной упругости, модуль сдвига, модуль Юнга, линейная сжимаемость и коэффициент Пуассона) влияет на успешный переход этих материалов от

академического интереса к промышленному применению. Показана, обратная зависимость между пористостью МОКП и модулем упругости [59], других более надежных взаимосвязей между структурой и свойствами, такими как размерность линкеров или тип иона пока выявлено не было.

Среди наиболее удивительных явлений, наблюдаемых в литературе, – фазовые переходы, вызванные давлением [60,61]. В этом случае давление позволяет получить новые структуры с желаемыми свойствами, а не действует только как разрушительная сила, приводящая к аморфизации.

Поскольку МОКП, которые получают традиционными синтетическими методами, обычно представляет собой сыпучий порошок с низкой плотностью упаковки, то MOFs могут быть либо синтезированы *in situ*, либо уплотнены для придания формы в тонкие пленки, гранулы, монолит и гели [62], однако это может привести к уменьшению площади поверхности и объёма пор [63].

Архитектурная стабильность — это способность металл–органического каркаса сохранять свою структурную целостность в отсутствие гостевых молекул. Она может быть доказана путем удаления растворителя из пор МОКП и последующего изучения его кристаллической структуры и пористости [64].

1.1.3 Основы макромолекулярного дизайна металл–органических координационных полимеров

Поскольку существует крайне острая потребность человечества в управлении материалами на молекулярном уровне с целью получения материалов с заданной морфологией, а значит, с необходимыми функциональными свойствами, то подход, называемый «ретикулярным синтезом», введенный в область MOFs, и позволяющий управлять способностью связывания и конфигурацией органических и неорганических строительных блоков и, тем самым, приводящий к MOFs с предопределенными топологиями, сыграл одну из ключевых ролей в развитии химии металл–органических координационных полимеров [6,65].

Подход целенаправленного дизайна материала с заданной функциональностью и предсказуемой топологией из дискретных структурных единиц (с англ. Secondary building units, SBUs) путем самосборки, исходя из принципов комплементарности и геометрического соответствия был впервые предложен Р.Робсоном и Б.Ф.

Хоскинсом[66]. Затем группы Заворотько [67] и Китагава [8,19] предложили использовать 4,4'-бипиридин вместо нитрилов в образовании координационных сетей с переходными металлами, такими как ионы Zn(II), Cu(II), Ni(II) и Co(II). Использование данного подхода применительно к карбоксилатным лигандам предложил Омар Яги со своими сотрудниками, что в свою очередь стало неоспоримым импульсом к дальнейшему развитию области координационных полимеров [68,69]. Среди наших соотечественников оригинальный рациональный подход к синтезу гомохиральных пористых координационных полимеров был продемонстрирован член-корр. РАН В. П. Фединым с сотр, заключающийся в использовании двух органических лигандов – один, из которых несет хиральные центры и участвует в образовании двумерного слоя координационного полимера, а второй, используется как жесткий линкер для связывания слоев между собой [14,21].

Следует отметить, что система организации и номенклатура, чтобы облегчить конструирование координационных полимеров стала появляться относительно недавно [70]. Был введен и развит специальный раздел – ретикулярная химия (от лат. *reticulum* означает имеющий форму сетки или сетеобразный)– наука о связывании дискретных структурных единиц (молекул и кластеров) крепкими связями для создания протяженных, организующихся в определенном порядке кристаллических твердых структур [71,72].

Согласно стратегии предложенного типа – ретикулярному синтезу, проектирование MOFs с заранее намеченными топологиями начинается с определения химических строительных блоков (рисунок 1.4), необходимых для построения выбранной сети [8,73].

Изменяя не только тип иона металла, но и степень окисления и состав хелатного окружения, можно обеспечить различное пространственное строение неорганического блока: линейную, тригональную, тетраэдрическую, квадратную плоскость, квадратную пирамиду, тригональную бипирамиду, октаэдрическую, тригональную призму, пятиугольную бипирамиду и искаженные формы этих геометрий и т.д. [20,74,75] (рисунок 1.5).

Полиядерная структура вторичных структурных единиц (SBU) также позволяет заменять одну или несколько металлических составляющих без изменения общей структуры каркаса [76]. Это явление хорошо известно в геологии, поскольку

минералы редко встречаются в чистой фазе и посторонние ионы сопоставимого размера и заряда включаются в структуру хозяина.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ

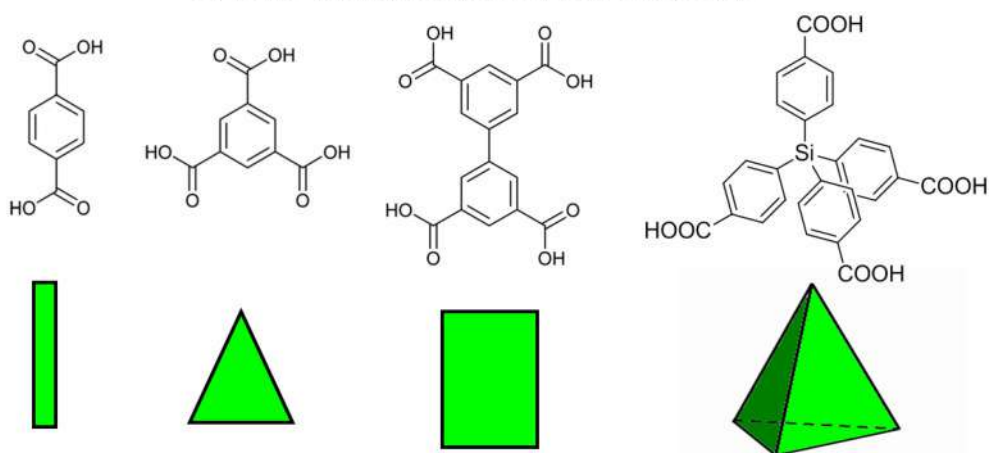


Рисунок 1.4 – Типы органических блоков для построения координационных полимеров и их вторичная конфигурация согласно подходу SBU

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВТОРИЧНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ	БИАДЕРНЫЕ БЛОКИ	ЛИНЕЙНЫЕ БЛОКИ	ТРЕУГОЛЬНЫЕ БЛОКИ	ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ БЛОКИ	ШЕСТИАДЕРНЫЕ БЛОКИ
ОБЩАЯ ФОРМУЛА	$M_2(RCOO)_4(L)_2$	$M_{2x}(OH_2)_{2x}(COO)_x$	$M_3O(RCOO)_6L_3$	$M_4O(COO)_6$	$M_6O_4(OH)_{10}(COO)_6$
ВИД УЗЛА	Плоский квадрат	Октаэдр	Треугольный узел или тригональная призма	Октаэдр	Искаженная прямоугольная призма
ПРЕДСТАВИТЕЛИ	ацетаты металлов ($M^{2+}=Cu, Cr, Mo, Ru, Rh$ и др.) 	слоистые двойные гидроксиды ($M^{2+}=Zn, Co, Ni, Mn, Fe$ и Cu) 	основные ацетаты металлов ($M^{3+}=Fe, Cr, V, Ru, Mn, Co$ и др.) 	основной ацетат $Zn(II), Co(II), Be(II)$ 	шестиадерный оксо-гидроксо комплекс $Zr(IV)$

Рисунок 1.5 – Наиболее доступные неорганические строительные блоки для построения координационных полимеров и их вторичная конфигурация согласно подходу SBU

Чаще всего гетерометаллические МОКП получают прямым взаимодействием органических линкеров с гетерометаллическими прекурсорами [77–79], но реакции ионного обмена металлов также были описаны для различных типов вторичных структурных единиц, и они позволяют формировать металл–органические каркасные

структуры путем объединения более одного типа SBU в одной структуре MOF, следуя «подходу с несколькими SBUs» [80,81] (рисунок 1.6). Названные MIL-семейством (Materials Institute Lavoisier /Материалы Института Лавуазье), железо-карбоксилатные МОКП считаются одной из наиболее адаптированных групп МОКП для биоиспользования, а цирконий-карбоксилатные МОКП UIO (University of Oslo/ Материалы Университета Осло) для катализа.

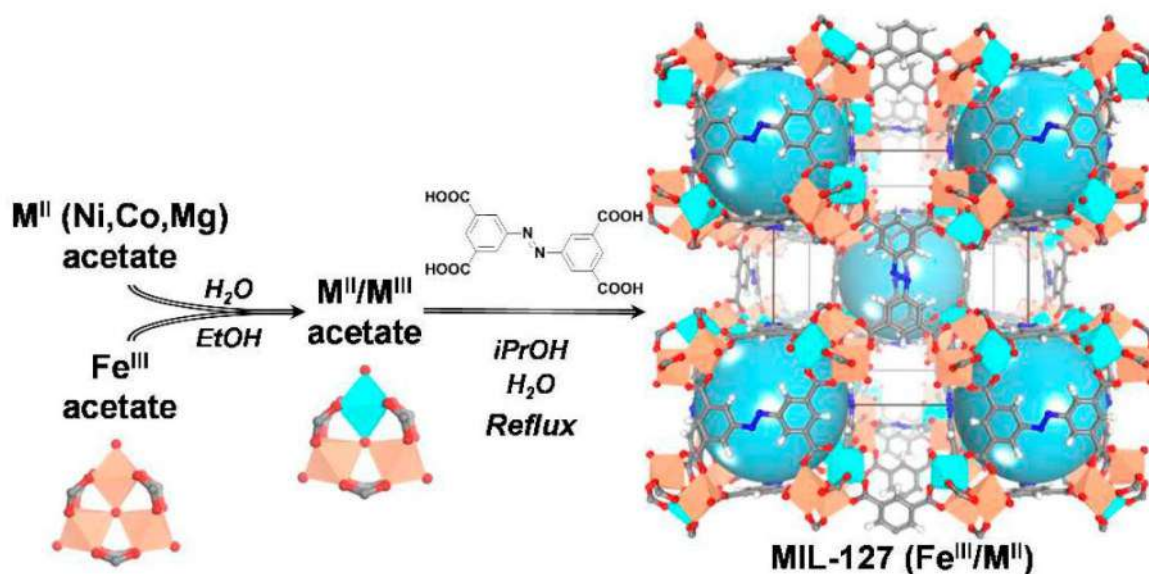


Рисунок 1.6 – Схематическое представление подхода SBU для получения гетерометаллического MIL–127 [79]

Следует отметить, что до настоящего времени не было создано концептуальной основы для использования ионного обмена металлов в качестве общего метода, и были предложены только приблизительные рекомендации:

- 1) Вторичные структурные единицы, которые подвергаются катионному обмену, часто являются координационно ненасыщенными;
- 2) Вторичные структурные единицы, построенные из координационно насыщенных металлов, могут подвергаться реакциям ионного обмена металлов, если связь М–О термодинамически нестабильна или кинетически подвижна [82];
- 3) Структура чистого MOF может влиять на скорость ионного обмена. В основном это связано с легкостью структурной деформации в процессе обмена;
- 4) Закономерности ионного обмена металлов установлены не полностью; однако экспериментальные наблюдения показывают, что ионы Cu²⁺ замещают большинство других переходных металлов второго ряда и что Mn²⁺, Cd²⁺ и Pb²⁺

демонстрируют более высокие скорости обмена, чем Cu^{2+} [83]. Такие обменные реакции были изучены для вторичных структурных единиц типа гребного колеса $\text{M}_2(-\text{COO})_4$, демонстрируя тенденцию аналогичной устойчивости ряда Ирвинга–Уильямса [84].

Таким способом возможно создание уникального координационного окружения для встроенных в кристаллическую решетку ионов металлов, что не может быть осуществлено в молекулярных комплексах или цеолитах, что в свою очередь может быть полезно для осуществления тандемного катализа или катализировать два независимых процесса в рамках одной каталитической платформы.

Одной из важных проблем в макромолекулярном дизайне металл–органических координационных полимеров является описание химической структуры. Из кристаллографии известно, что структуры кристаллических соединений часто могут быть абстрагированы как периодические сети, которые представляют собой особые виды периодических графов [85]. Быстрое развитие химии металл–органических каркасов привело к осознанию того, что кристаллические материалы могут быть собраны из четко определенных простых геометрических форм – молекулярных кластеров (а не из отдельных атомов) [86].

Многие из наиболее часто встречающихся сетей собраны в базе данных ретикулярной химии (с англ. RCSR) с возможностью поиска и описываются широко используемыми символами ретикулярной химии [20]. Структурные единицы с двумя точками протяженности называют «звеньями», а с тремя или более точками протяженности – «узлами». Эти звенья и узлы формируют простую сеть, которую невозможно отличить друг от друга между вершинами одинаковой связываемости, но разной геометрии [87,88]. Для заданного набора строительных блоков наиболее вероятными могут быть реберно–транзитивные сети, которые называются «топологией по умолчанию» (рисунок 1.7) [6].

На рисунке 1.7 все реберно–транзитивные сети для двоичных комбинаций линкера и SBU геометрии, часто встречающиеся в химии MOF, показаны в развернутой форме, а возможные нереберно транзитивные сети перечислены в светло–серых полях.

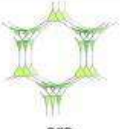








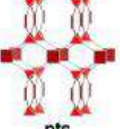

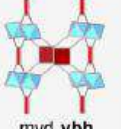




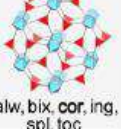




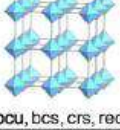


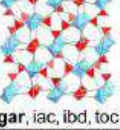



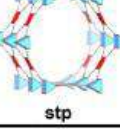
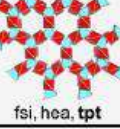

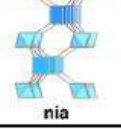
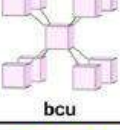
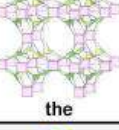
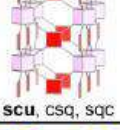
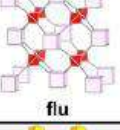
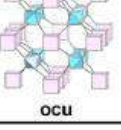
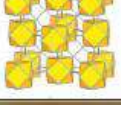

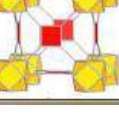
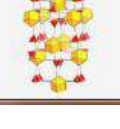
Building unit 1 \ Building unit 2	2-c Linear	3-c Triangle	4-c Square	4-c tet	6-c Hexagon	6-c oct
3-c Triangle	 srs	 bwt, pyo , srs-b, ths-b	 fjh, fmj, gee, iab, yac, yao	 asn, ept , ofp	 cys , dnf*	 anh, ant , apo, brk, cep*, cml, czz, eea, qom, rti, tsx, zzz
4-c Square	 nbo , lvt, rhr	 pto , tbo	 cev, cdl, cdm, cdn, cds, cdz, mot , muo, qdl, qzd, ssd, sse, ssf, sst	 pts	 nts	 myd , ybh
4-c tet	 dia , lcs, qtz, sod	 bor , ctu	 fgl, mog, pds, pth , pti, ptr, ptt	 bni, byl, cag, cbt, coe, crb, fel, icm, kea, lon, pcl, qtz-b, sca, tpd, ucn	—	 alw, bix, cor , ing, spl, toc
6-c Hexagon	 hxg	 cys , dnf	 she	—	 hxg-b	—
6-c oct	 pcu , bcs, crs, reo	 pyr , spn	 soc	 gar , iac, ibd, toc	—	 pcu-b , bcs-b
6-c trp	 lcy , acs	 ceq, dag, fmz, hwx, moo, sab, sit , ydq	 stp	 fsi, hea, tpt	 htp	 nia
8-c cub	 bcu	 the	 scu , csq, sqc	 flu	—	 ocu
12-c					—	—

Рисунок 1.7 – Чередование соответствующих строительных блоков для получения реберно–транзитивных сетей. Идентификатор указанной сети отображается жирным шрифтом, если существует более одной топологии сети [6].

Эта иллюстрация подтверждает достоверность утверждения о том, что структурное разнообразие, встречающаяся в химии MOF, в значительной степени возникло из-за широкого разнообразия доступных геометрий SBU и что, выбирая должным образом формы и размеры строительных блоков, можно достичь определенные структуры. В случаях, когда может существовать несколько топологий

сети, либо локальная симметрия строительных элементов (например, торсионные и двугранные углы), либо сравнение максимальной вложенности симметрии и топологической плотности помогает определить, какая сеть, скорее всего, сформируется из данного набора строительных блоков.

Таким образом, согласно макромолекулярному дизайну, очевидно, что используя линейный линкер (например, терефталевая кислота) и определенной геометрии неорганический кластер можно получить predetermined topology каркаса (рисунок 1.8). При этом каждая топология каркаса будет иметь свой характерный размер пор и удельную поверхность [77].

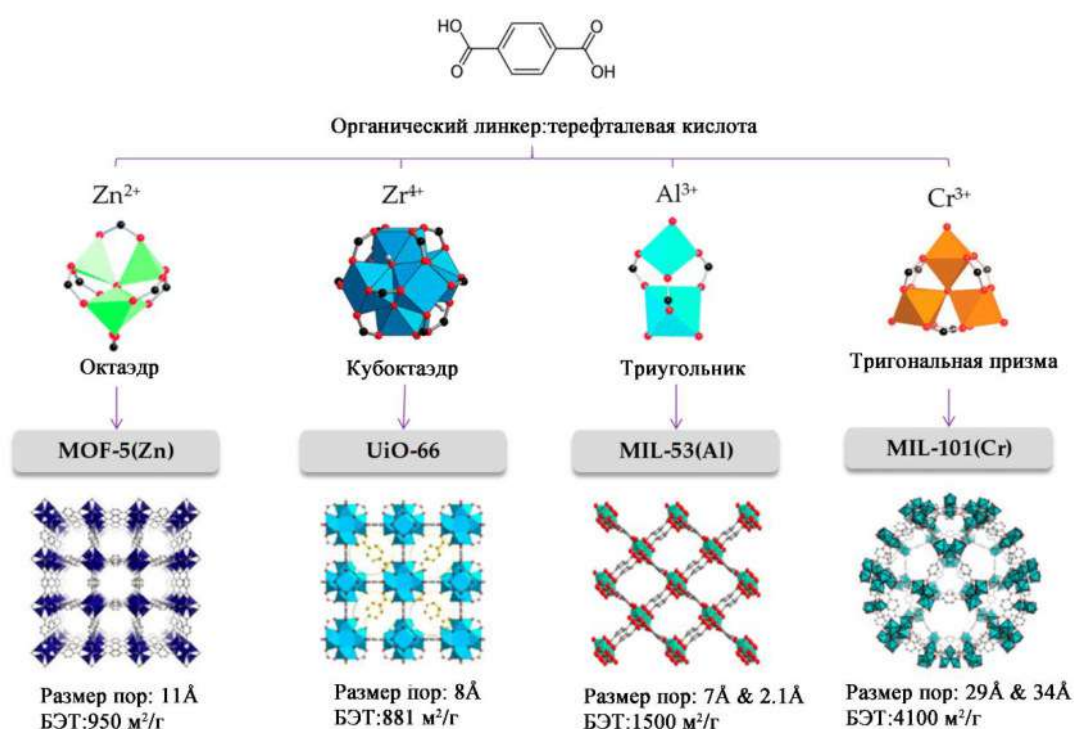


Рисунок 1.8 – Демонстрация рационального подхода выбора координационной геометрии неорганического блока для получения МОКП [89]

Более того, ретикуляция структурных единиц одной и той же геометрии и связываемости, но разных размеров приводит к «изоретикулярным» каркасам, то есть каркасам с одинаковой топологией, но с разными размерами или функциональностью. «Изоретикулярный принцип» обеспечивает мощную концептуальную основу для расширения размера пор, сохраняя лежащую в основе топологию MOF и, до определенной степени, их предсинтетическую изоретикулярную функционализацию (рисунок 1.9). Изоретикулярное расширение и функционализация MOFs впервые были описаны для MOF-5 [90]. Было показано, что, используя удлиненные линейные

дифенильные линкеры, могут быть получены изоретикулярные расширенные аналоги MOF-5 с диаметром пор до 28,8 Å {IRMOF-16, $Zn_4O(TPDC)_3$; TPDC = [1,1':4',1''-терфенил]-4,4''-дикарбоксилат}. Таким же образом, как описано выше, функционализированные линкеры, содержащие группы NH_2 , $-Br$, $-OR$ ($R = C_3H_7$, C_4H_9), использовали для получения изоретикулярно-функционализированных аналогов MOF-5 [91].

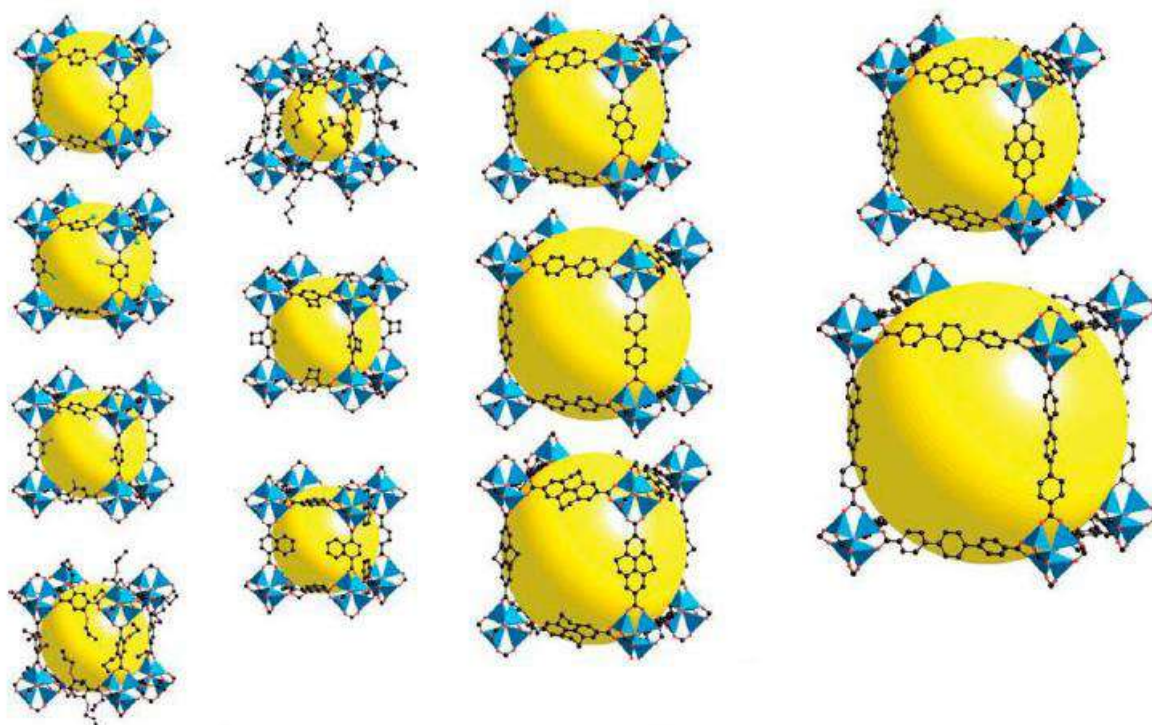


Рисунок 1.9 – Серия изоретикулярных координационных полимеров с общим названием подгруппы – IRMOF на основе разных дикарбоксилатных линкеров [90]

Можно заключить, что априорный синтез MOFs требует выполнения всех следующих условий:

1) Химия иона металла, используемого для образования конкретного вторичного строительного блока, хорошо понятна, и образование определенной конфигурации блока можно спрогнозировать. Это требование важно, потому что незначительные изменения в условиях синтеза могут привести к образованию различных типов геометрий вторичного строительного блока (SBU);

2) Комплекция органического линкера должна оставаться неизменной во время синтеза, а его специфические функциональные возможности не должны мешать формированию целевого SBU;

3) Условия реакции должны допускать обратимое образование каркаса, исправление ошибок и, следовательно, образование упорядоченного кристаллического материала;

4) Если структурообразующий агент не используется, то ретикуляция строительных блоков направляется на желаемую структуру «по умолчанию» благодаря направленности и жесткости, присущей отдельным строительным элементам.

Таким образом, применяя описанные выше подходы молекулярного целенаправленного дизайна координационных полимеров, можно обеспечить условия для протекания стерео или хемоселективного молекулярного взаимодействия молекул гостя и трехмерного каркаса, а значит и управлять процессом молекулярной адсорбции или сепарации определенного размера молекул, а также создавать специфичные сайты для связывания субстратов, формируя определенные переходные состояния для протекания реакций внутри пор.

1.2 Основные методы получения и активации металл–органических координационных полимеров

Очевидно, что становление металл–органических каркасных структур коммерчески жизнеспособными перспективными материалами во многом определяется оптимизацией процесса получения таких систем.

Общий дизайн МОКС с ожидаемой топологией структуры, даже простая функционализация существующих МОКС для целевых применений, становится очень сложной задачей из-за непредсказуемого образования неорганических строительных блоков в методах *in situ* [92]. В результате этого часто при синтезах МОКП наравне с целевыми соединениями наблюдается образование смешанных фаз координационных полимеров, присутствие поликристаллических или даже аморфных продуктов взаимодействия [93], которые не только создают проблемы при определении структуры, но также влияют на свойства.

Современные методы синтеза МОКП разнообразны и могут основываться на различных процессах, но традиционными способами проведения являются осадительные или обменные реакции при разной температуре, осуществляемыми методами медленной диффузии [94] или сольвотермальными синтезами [95]. Альтернативные пути получения подразумевают использование не конвективного

нагрева, а других типов источников энергии для ввода энергии в систему. Среди таких методов можно выделить электрохимические [96,97], механохимические [98,99], микроволновой метод нагрева [100], синтез с использованием ультразвукового [101,102] излучения, а также методы при их совместном использовании [103,104]. Практическое применение МОКП расширяет и тот факт, что такие материалы получают также в виде пленок [105], мембран [106]. Используют стандартные подходы для этих целей, включая технику Ленгмюра–Блоджетт [107,108], сборку заранее полученных координационных полимеров на поверхности подложки [109] и т.д. О сущности, преимуществе и недостатках большинства методов мы поговорим подробнее.

1.2.1 Низкотемпературные методы синтеза

В большинстве ранних работ координационные полимеры синтезировали лишь при низких температурах медленно путем диффузии депротонирующего агента триэтиламина (ТЭА) в реакционную смесь, что хорошо прослеживается в работах Хоскинса [18] и Яги [110].

Такими способами выращивают простые молекулярные или ионные кристаллы. Преимущество таких методов заключается в том, что, меняя условия протекания реакции, можно легко управлять скоростью зарождения и роста кристаллов [111]. Главным условием выращивания кристаллов из прозрачных растворов – необходимо концентрацию реагентов подобрать таким образом, чтобы превышалась критическая концентрация зародышеобразования. Обычно это достигается путем изменения температуры или испарением растворителя [112]. После образования частиц, превышающих критический радиус, происходит рост кристаллов. Такие методы, как испарение растворителя из раствора реагентов, расслоение растворов или медленная диффузия реагентов друг в друга, приводят к градиентам концентрации, которые и позволяют формировать металл–органические структуры [113–116]. Такое возможно из-за того, что кристаллизация некоторых металл–органических каркасов способна протекать в короткие сроки. Создание градиента концентрации также возможно с использованием температуры в качестве переменной: путем применения температурного градиента или медленного охлаждения реакционной смеси. Часто

этими методами получают крупные кристаллы, пригодные для определения структуры [117].

1.2.2 Сольвотермальный синтез

Согласно Рабенау сольвотермальный синтез – это синтез, происходящий в закрытых сосудах при аутогенном давлении выше температуры кипения растворителя или смеси растворителей [118]. Синтез осуществляют обычно в герметичных реакторах с тефлоновым вкладышем под давлением выше атмосферного. Реакционную смесь нагревают до точки кипения растворителя, как правило это от 80 до 220°C, а время проведения синтеза обычно составляет от нескольких часов до нескольких дней [97,119]. Причем при выбранной температуре синтеза не должно происходить разложения органического линкера, а его специфические функциональные возможности не должны мешать формированию целевого вторичного строительного блока [120]. Основной целью синтеза является установление условий синтеза, которые приводят к получению кристаллического продукта из горячего маточного раствора. При проведении сольвотермального синтеза в качестве реакционной среды используют координирующие органические растворители (N,N'–диалкилформамиды, ДМСО, N-метилпирролидон, ацетонитрил, этанол/метанол). К гидротермальной разновидности сольвотермального синтеза относят процессы, в которых в качестве растворителя выступает вода. Важно обеспечивать растворимость лиганда в выбранном растворителе, а также правильно подобрать температуру проведения реакции, концентрации исходных соединений и pH раствора [121]. Данный метод получения уступает в скорости проведения микроволновому и электрохимическим методам. К главным преимуществам метода можно отнести: – увеличение растворимости компонентов; – уменьшение времени реакции в среднем до 20–24 ч. в зависимости от получаемого соединения; – образование микрокристаллов, пригодных для дальнейшего практического использования; – возможность масштабирования по аналогии с производством цеолитоподобных структур. Основными недостатками метода являются: – использование специального оборудования; – получаемая структура не всегда пригодна для кристаллографического исследования; – использование неэкологичных растворителей; – энергоемкость и длительность процесса [122].

Очень часто сольвотермальный синтез включает реакции, формирующие лиганд *in situ* в реакционной среде. Яркими примерами таких реакций является гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот, органических нитрилов и альдегидов в соответствующие карбоксилаты [123], расщепления этиленовых углерод–углеродных связей (например, в ацетонитриле происходит образование *in situ* цианидного лиганда) и 1,3,4-оксадиазольных углерод–азотных/углерод–кислородных связей [124], расщепления и образование дисульфидных связей, замещения ароматических групп, а также декарбоксилирование ароматических карбоксилатов [125]. Текущий прогресс демонстрирует важный потенциал таких реакций в кристаллоинженерии функциональных координационных соединений некоторых необычных органических лигандов, которые трудно получить с помощью традиционных методов.

1.2.3 Микроволновой метод получения

Микроволновое излучение — это разновидность электромагнитного излучения, которое находится между радиоволнами и инфракрасными частотами с относительно большими длинами волн от 1 мм до 1 м. Вращение диполя полярных молекул, приводящая к межмолекулярному трению, и ионная проводимость являются двумя основными механизмами передачи энергии от магнетрона нагреваемому веществу [126,127].

Таблица 1.1 – Условия микроволнового синтеза, используемые при получении соответствующих МОКС

Аббревиатура MOF	Формула	Мощность (Вт)	Температура (°C)	Время реакции (мин)	Ссылка
MOF-5	$[\text{Zn}_4\text{O}(\text{ТФК})_3]$	1000	95–135	10–60	[134]
HKUST-1	$[\text{Cu}_3(\text{БТК})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	300	150–220	1–240	[135]
MIL-101	$[\text{Cr}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ТФК})_3]$	300	220	15	[136]
MIL-53(Fe)	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{ТФК})]$	300	100	60	[137]
MIL-88B	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3]$	200	150	15	[138]
MOF-74(Mg)	$\text{Mg}_2(\text{ДОТФК})$	300	100	90	[139]

*ДОТФК–2,5– диокситерефталат, БТК–1,3,5–бензолтрикарбоновая кислота

Микроволновой метод нагрева, часто применяемый в органической химии, хорошо зарекомендовал себя в качестве простого, недорогого и эффективного метода с точки зрения уменьшения времени реакции и энергии, затраченной на процесс [102]. Поэтому на сегодняшний момент был проведен уже ряд исследований применимости этого метода и в области координационных полимеров (таблица 1.1).

Сообщается о следующих преимуществах: ускорении зародышеобразования, фазоселективной кристаллизации, уменьшения размера кристалла в синтезе [128]. Первый микроволновой синтез металл–органических каркасных структур был использован для получения Cr–MIL–100 [129]. Соединение было синтезировано за 4 ч при температуре 220 ° С при облучении СВЧ–излучением с выходом 44%, что сравнимо с сольвотермальным синтезом. Заметное сокращение времени синтеза при неизменном выходе, уменьшение размера кристаллов, узкое распределение получаемых частиц, обеспечиваемое микроволновой обработкой, отмечается в большинстве исследований [130,131]. Сообщаются синтезы с помощью микроволнового излучения, протекающие за несколько минут с высокой фазовой чистотой кристаллического материала и высоким выходом [132,133].

1.2.4 Синтезы с применением ультразвука

Область использования звуковых волн расширяется год за годом, поскольку ультразвук (20 кГц –10 МГц) прост и недорог в эксплуатации, к тому же увеличивает скорости многих химических реакций. Сонохимический³ процесс в жидкостях основан на образовании, инерционном росте и коллапсе пузырьков, также известном как *ультразвуковая кавитация* [140], т.е. эффект ультразвука не проявляется в результате прямого взаимодействия между химическими веществами и звуковыми волнами, а скорее в результате физического явления акустической кавитации. Экстремальные переходные условия, возникающие во время акустической кавитации, позволяют формировать уникальные материалы, а также позволяют синтезировать при комнатной температуре соединения, которые в противном случае потребовали бы высоких температур, высокого давления или длительного времени реакции. Когда жидкость облучается ультразвуком высокой интенсивности, могут происходить

³ Сонохимия –область химии, занимающейся изучением воздействия акустического поля на химические реакции

химические реакции, требующие высоких энергий активации [141]. Ультразвук также влияет на процесс кристаллизации за счет увеличения зародышеобразования, увеличения массопереноса к поверхности кристалла и сонофрагментации более крупных кристаллов в мелкие и однородные по размеру [142]. Первый сонохимический синтез MOF был проведен на $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$ [143]. Короткое время реакции приводило к сферическим частицам размером в диапазоне 100–200 нм. При получении MOF-5 было показано, что можно регулировать фазовую частоту и размер кристаллов в зависимости от приложенной мощности [144]. Некоторые исследователи также сообщают о влиянии уровня мощности ультразвука на катенацию/каркасное взаимопроникновение [145]. Сонохимический синтез для получения HKUST-1 [146], MOF-177 [147], Fe-MIL-53 [148] также были успешно проведены. Систематические исследования показывают, что размер частиц увеличивается в зависимости от концентрации, времени реакции и температуры, а также скорость кристаллизации увеличивается с увеличением pH [149]. Основным недостатком сонохимических синтезов, является плохая масштабируемость процесса.

1.2.5 Электрохимический синтез

Способ электрохимического получения кристаллического пористого металлического органического каркасного материала, содержащего по меньшей мере одно бидентатное органическое соединение впервые было продемонстрировано сотрудниками фирмы BASF [150].

Суть процесса заключается в том, что материал анода изготавливается из необходимого металла для построения каркаса, и в процессе синтеза ион металла вводится в реакционную систему анодным окислением, т.е. «жертвенный анод» частично растворяется в ходе процесса (рисунок 1.10, случай А). Растворитель, расстояние между пластинами, проводящая соль, катодное деполяризационное соединение и накладываемая сила тока должны быть адаптированы к каждому конкретному получаемому соединению [151]. Помимо анодного растворения, на сегодняшний день восстановительный электросинтез, метод основанный на электрохимическом генерировании «зондового» агента на поверхности катода, такого как ионы нитрата или перхлората (рисунок 1.10, случай В)[153]; биполярный электросинтез (BPES) –метод электроосаждения, при котором проводящий объект

находится в фоновом электролите под градиентом потенциала (рисунок 1.10, случай С) [154]; метод электрофоретического осаждения, в котором коллоидные или заряженные частицы MOF в неполярном растворителе движутся к проводящей подложке с противоположным зарядом благодаря наличию высокого электрического поля (рисунок 1.10, случай D)[155]; гальваническое замещение, в котором активная металлическая подложка (например, медь) находится в контакте с раствором, содержащим ионы относительно благородного металла (например, серебра) и из-за разницы между восстановительным потенциалом благородных и активных металлов благородный металл восстанавливается, а активный металл окисляется и дает электроны для катодной реакции (рисунок 1.10, случай E)[156] также встречаются.

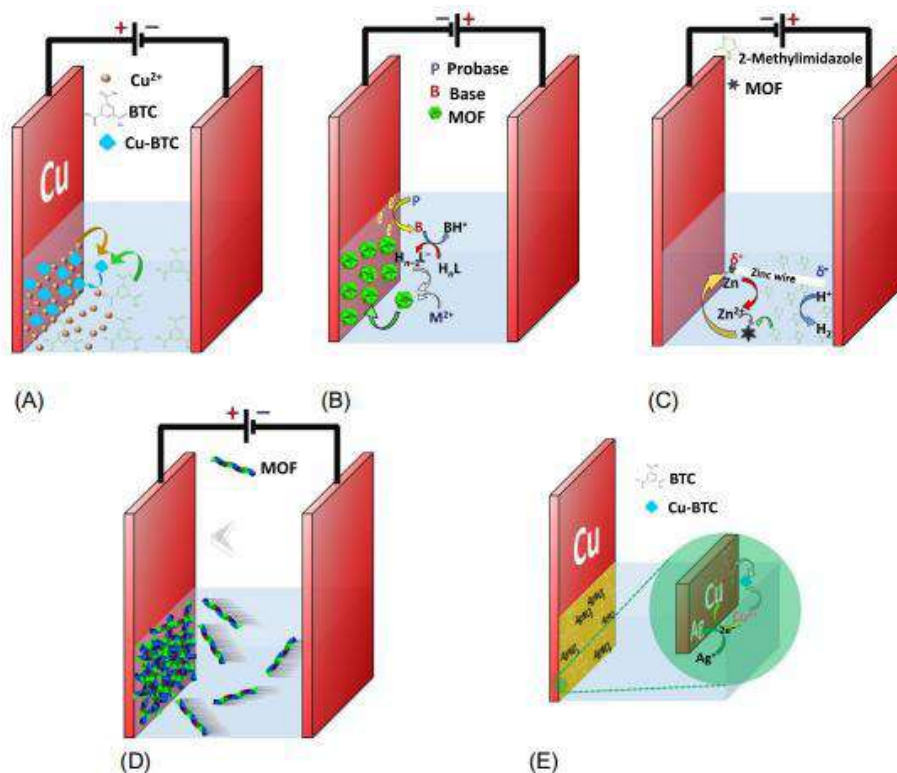


Рисунок 1.10 – Электрохимический синтез MOFs: (A) анодное растворение; (B) восстановительный электросинтез; (C) биполярный электросинтез; (D) электрофоретическое осаждение; (E) гальваническое замещение [152].

Преимуществами электрохимических синтезов является масштабируемость, причем не нужно использовать растворы солей металлов, которые будут вызывать коррозию при масштабировании. Было замечено, что размер кристалла можно настроить в широком диапазоне (2–50 мкм) путем простых изменений условия синтеза. Так, например, увеличение напряжения от 2,5 В до 25 В обеспечивает более

высокую концентрацию ионов металлов вблизи поверхности кристалла и способствует росту более мелких кристаллов, что и следует из теории нуклеации. С другой стороны, добавление, например, воды в реакционную смесь замедляет образование кристаллов и дает более крупные кристаллы [157].

1.2.6 Механохимические синтезы

При механохимическом синтезе происходит механическое разрушение внутримолекулярных связей, сдвиги атомов от равновесного положения в узлах решетки в неустойчивые позиции, изменения длины связи и углов, а в некоторых случаях возбуждение электронной подсистемы с последующим химическим превращением [158]. Механохимия имеет долгую историю в синтетической химии (первобытный человек использовал трение, чтобы развести огонь), но сравнительно недавно она начала использоваться для образования фармацевтически активных сокристаллов, в неорганической химии твердого тела и в полимерной химии [159]. Её использование для синтеза координационных полимеров впервые было сообщено в 2006 году [160]. Интерес к таким типам синтезов кроется в том, что они экологически безопасные, к тому же могут приводить к количественным выходам за короткое время. Кроме того, показано, что в некоторых случаях исходные соли металлов могут быть заменены оксидами металлов, что приводит к образованию воды в качестве только побочного продукта [98,161]. Механохимическая методология признана эффективной стратегией синтеза стабильных металл–органических каркасов. Этот подход позволил получить монодисперсные модифицированные серой нанокристаллы ZIF–8 с ромбододекаэдрической морфологией [162].

Отсутствие растворителей в механохимическом методе позволяет увеличить эффективность использования энергии/времени по сравнению с традиционным сольвотермическим подходом. Этот метод также позволяет избежать нескольких недостатков методов синтеза МОКП с использованием растворителей, таких как улавливание растворителей внутри каналов каркаса, что требует дополнительной стадии активации, которая часто приводит к коллапсу каркаса [163,164]. Тем не менее, обеспечение полноты реакции, поддержание определенных показателей пор (размер, форма и распределение) исходного МОКП и обеспечение последовательного приложения механической силы по всей реакционной смеси являются критическими

моментами, которые необходимо учитывать при использовании этого подхода. Точно так же постоянство размера и формы полученного кристалла сильно варьируется в зависимости от силы и продолжительности измельчения, что приводит к проблемам воспроизводимости этого метода [165].

1.2.7 Активация металл–органических координационных полимеров

Поскольку обычно координационные полимеры кристаллизуют из растворов, а плотные структуры более стабильны с термодинамической точки зрения, то при синтезе МОКП наблюдается инкапсуляция чужеродных молекул (воды, непрореагировавших соединений и особенно органических растворителей). Так как различные молекулы–гости взаимодействуют с каркасом хозяина с разной прочностью, подходящие и эффективные методы активации, которые не приводят к нарушению структурной целостности МОКП, имеют решающее значение для реализации максимальной площади поверхности и объема пор, особенно для МОКП с относительно слабой связью узел–линкер или большими порами [166].

Традиционным способом активации является удаление из пор растворителя или других молекул–гостя простой термообработкой в вакууме (рисунок 1.11), т.е. такой же стратегией, которую обычно используют для активации цеолитов и углей [11].

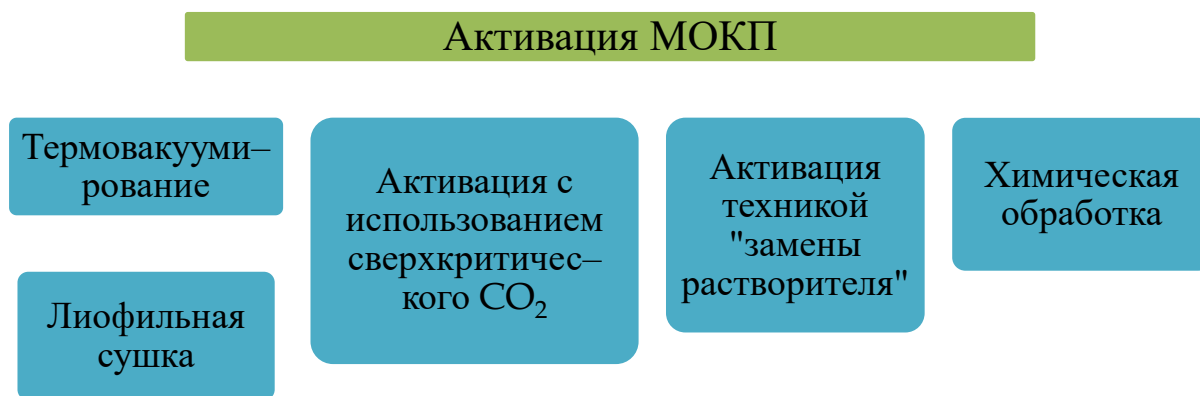


Рисунок 1.11 – Основные способы очистки пор координационных полимеров

Данный метод активации применим лишь для термически и химически стабильных МОКП типа Cr–MIL–101 [167], и UiO–66 (UiO – University of Oslo) [168]. Так как, когда образец претерпевает фазовое превращение жидкости в газ, возникают значительное поверхностное натяжение и капиллярные силы, которые не могут быть компенсированы умеренными силами координационных связей во многих МОКС, что

приводит для большинства пористых координационных полимеров к коллапсу структуры и потере кристалличности [169].

Одной из альтернативных и эффективных стратегий активации МОКС является замена высококипящего растворителя (например, ДМФА), необходимого для синтеза, на растворитель с более низкой температурой кипения (например, CHCl_3) с последующей более мягкой активацией в вакууме. Такой процесс активации называют активация заменой растворителя (с англ. solvent-exchange technique) [170]. Растворители с более низкой температурой кипения имеют более слабые межмолекулярные взаимодействия и, следовательно, минимизируют поверхностное натяжение и капиллярные силы в процессе активации.

Сверхкритические жидкости (СКЖ) обладают рядом специфических физических, химических и токсикологических преимуществ в качестве альтернативных растворителей для производства функциональных пористых материалов [171]. Метод сушки и активации с использованием сверхкритического CO_2 (scCO_2) является эффективным подходом для синтеза и улучшения структурообразования и кристаллизации пористых металл-органических материалов [172]. Отсутствие поверхностного натяжения и капиллярного напряжения в условиях сверхкритического флюида формирует наноструктурированные материалы без разрушения тонкой сети пор. Этот метод также увеличивает площадь внутренней поверхности этих материалов [173]. Кроме того, scCO_2 может преодолеть ограничения диффузии и массопереноса обычных растворителей и может вводить значительные количества целевых материалов в поры [174].

Процедуры сублимационной сушки, которые обычно используются для сушки биологических материалов, могут быть применены к предварительной обработке образцов МОКП при подготовке к экспериментам по адсорбции [175]. В экспериментах по лиофильной сушке включенные молекулы растворителя подвергаются сублимации (т.е. прямому превращению твердого тела в газ без прохождения через жидкую фазу). В результате, каркас МОКП не будет подвергаться вредному воздействию поверхностного натяжения растворителя в процессе сублимационной сушки. Так, в работе [176] показано, что лиофильная сушка существенно увеличивает значения удельной поверхности по сравнению с традиционным термовакuumированием. После промывки последовательно MeOH ,

CH_2Cl_2 и бензолом, трех циклов замораживания–размораживания, лиофильной сушки в динамическом вакууме с последующим нагреванием в вакууме при 60°C поверхность МОКП, определенная по Ленгмюру, составила $1725 \text{ м}^2/\text{г}$, что в три раза больше, чем у обычного вакуумно–высушенного образца.

В то время как гостевые молекулы растворителя в порах могут быть удалены с помощью вышеупомянутых методов активации, некоторые остаточные вещества, такие как модуляторы (например, бензойная кислота, уксусная кислота), могут оставаться связанными с металлическими узлами МОКП, предотвращая их удаление обычными активационными методами [177].

В таком случае требуется дополнительная химическая предварительная обработка, чтобы освободить некоторое поровое пространство и получить полный доступ к внутреннему поровому пространству и металлическим центрам МОКП. Несколько исследований показали, что высокая температура ($200\text{--}250^\circ\text{C}$) в динамическом вакууме может удалить остаточные связанные модуляторы, как правило, это модуляторы с низкой температурой кипения, такие как муравьиная, трифторуксусная и уксусная кислоты [178,179]. Предварительная обработка разбавленной соляной кислотой перед стандартной термической активацией оказалась успешной для активации мезопористых MOF на основе циркония, таких как PCN–222 и NU–1000 [180,181]. Mondloch и другие выявили роль HCl в отщеплении координированной бензойной кислоты от узлов с помощью 1H ЯМР и инфракрасной спектроскопии диффузного отражения с преобразованием Фурье (DRIFTS). Позже этот метод был применен для активации MOF, таких как NU–901 [182], NU 1200 [183], NU –1010 и PCN–608–OH [184]. Этот метод также применим для удаления скоординированных модуляторов в других MOFs на основе Zr (IV) благодаря их стабильности в разбавленных кислых условиях.

Таким образом, можно заключить, что распространенным последствием неправильной активации является коллапс каркаса. Чтобы гарантировать сохранение целостности структуры и полную активацию образцов, экспериментальные результаты (площадь поверхности и объем пор) следует сравнивать с результатами моделирования, основанными на монокристаллических структурах или других подобных каркасах. Меньшая, чем ожидалось, площадь БЭТ и/или пониженная

кристалличность после активации (судя по РФА) часто могут указывать на неполную активацию или структурный коллапс.

1.3 Основные области применения координационных полимеров

1.3.1 Хранение и сорбция газа

Разработка альтернативных экологически-чистых видов топлива для снижения антропогенных выбросов CO_2 при сжигании ископаемого топлива с одной стороны, к тому же желание уменьшить сильную зависимость от сырой нефти с другой стороны заставляет ученых всего мира работать над получением перспективной технологии, позволяющей достигать высокие объемные плотности энергии.

Способ хранения газа в адсорбированном состоянии – ANG технология, быстро развивающаяся технология, которая сочетает в себе гораздо более низкие давления, чем те, которые необходимы для сжатого природного газа (КПГ) и может достигаться при комнатной температуре, в отличие от сжиженного природного газа (СПГ). Разработка эффективных адсорбирующих материалов является ключом к успеху технологии ANG, с этих точек зрения MOFs, имеющие уникальную микропористую структуру для введения молекул в их поры, потенциальные кандидаты для хранения и сепарации газовых смесей. В 1997 году Китагава и его сотрудники впервые сообщили о сорбции метана на пористых координационных полимерах $[\text{Co}_2(4,4'\text{-бипиридин})_3(\text{NO}_3)_4]$ под высоким давлением [185]. Затем группа Яги в 2002 году исследовали возможности хранения метана в серии изоретикулярных материалов MOF-5 [90]. После этих ранних исследований последовало множество примеров, демонстрирующих уникальные значения высокой адсорбции метана, углекислоты, водорода в пористых координационных полимерах. Так, например, для двух новых металл-органических каркасов на основе алюминия наблюдается максимальная объемная емкость по метану; для MOF-519 она составляет 200 и 279 $\text{см}^3/\text{см}^3$ при 298 К и 35, и 80 бар соответственно, а объемная емкость MOF-520 - 162 и 231 $\text{см}^3/\text{см}^3$ в тех же условиях [36].

Как правило, традиционные цеолиты демонстрируют поглощение метана ниже 100 $\text{см}^3/\text{см}^3$ (STP) (стандартная температура и эквивалентный по давлению объем метана на объем адсорбирующего материала; STP: $T = 273,15$ К, $P = 101,325$ кПа), в

то время как большинство пористых углеродных материалов показывают поглощение метана в диапазоне 50–160 см³/см³ (STP) [186].

1.3.2 Катализ

Возможность рационального дизайна МОКП исходя из принципов комплементарности и геометрического соответствия [187] и последующего синтеза путем самосборки создает уникальные возможности конструирования пространства нанореактора, стенки которого декорированы функциональными группами различной химической природы оптимальным образом для протекания выбранного селективного превращения [188]. К тому же комбинирование нескольких металлов в структуре будущего гетерогенного носителя позволяет дополнительно тонко осуществлять контроль над электронной структурой всей системы, а значит всем набором физико–химических и функциональных свойств получаемого материала.

Наиболее изученными каталитическими превращениями с участием металл–органических координационных полимеров являются реакции ионного обмена лиганда, линкера и металла, реакции замещения, функционализация органической основы постсинтетическими методами и каталитическое превращение гостевых молекул [15,91,189].

Каталитические системы на основе МОКП, продемонстрированные на сегодняшний день, могут быть условно поделены на три типа: 1) катализаторы с каталитическими доменами на неорганических узлах координационного полимера, 2) катализаторы, каталитические узлы которых иммобилизованы на органических линкерах, и 3) катализаторы, каталитические центры которых инкапсулированы в порах (на рисунок 1.12).

Что касается первого типа катализаторов, т. е. каталитические центры которых расположены на металлических узлах решетки, то их можно разделить на четыре подгруппы:

а) каталитические системы, в которых осуществлено создание открытых металлических участков – координационно ненасыщенных металлических центров во вторичных строительных блоках координационной сети – путем удаления нейтральных концевых лигандов [190];

б) МОКП, неорганический блок которых представляет смешанно–металлический тип, такая каталитическая система может быть получена реакцией обмена металла неорганического блока [83], или с использованием смешанно–металлических предсинтезированных неорганических полиядерных комплексов [187];

в) модификация металлических кластеров неорганическими кислотными группами, например сульфо- или фосфатными [191];

г) модификация металлических кластеров молекулярными катализаторами [188].

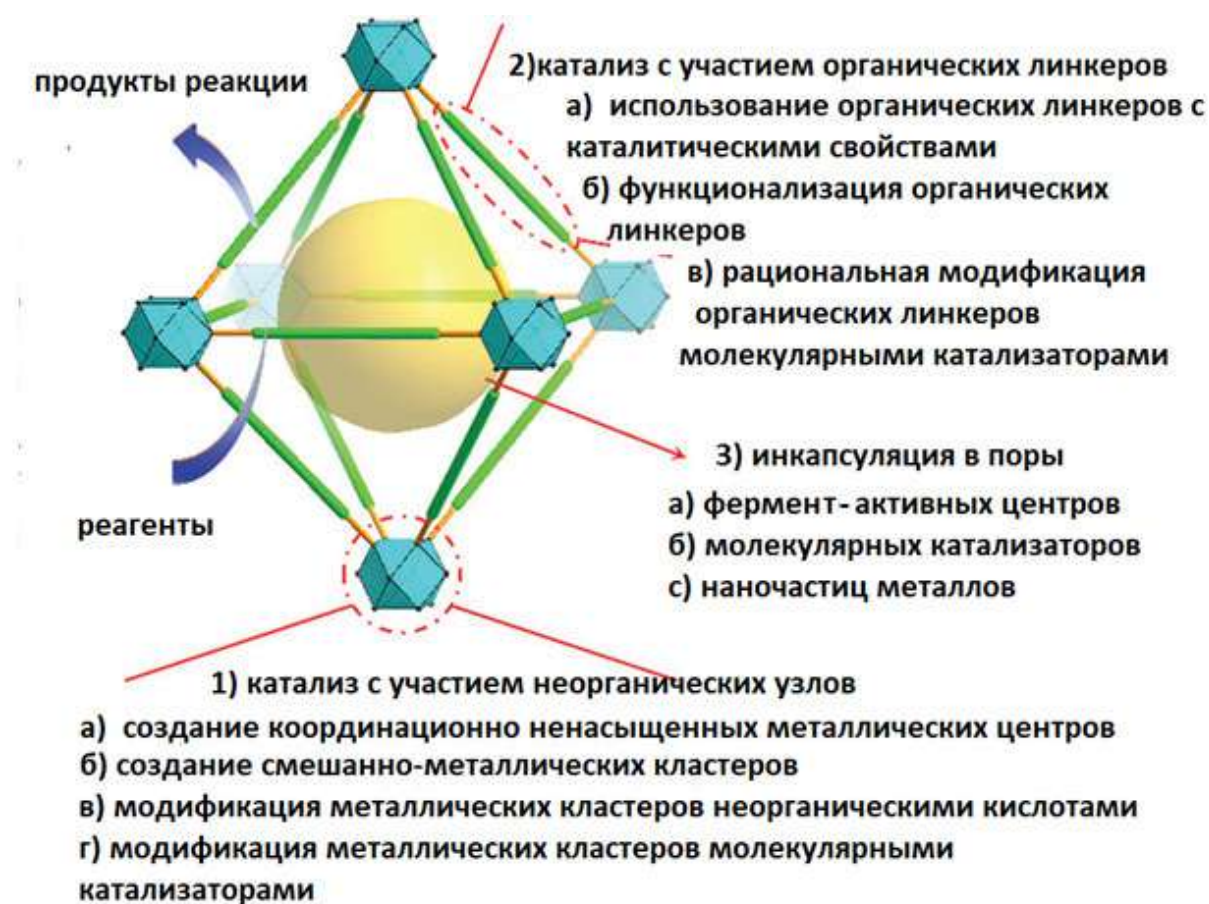


Рисунок 1.12 – Классификация наиболее изученных каталитических превращений с участием металл–органических координационных полимеров. Неорганические узлы и органические линкеры обозначены голубыми многогранниками и зелеными стержнями, соответственно, а полость показана желтой сферой.

Наличие различных органических линкеров (рисунок 1.12, случай 2) также позволяет создавать МОКП с необходимыми органическими лигандами, т.е с теми,

которые содержат каталитические сайты внутри себя, например, таковыми являются металлопорфирины [192] металлосалены [193] и т.п.

Третий тип катализаторов на базе МОКП (рисунок 1.12, случай 3), у которых каталитические центры (например, активные центры ферментов, молекулярные катализаторы и наночастицы металлов) могут быть инкапсулированы в поры МОКП и впоследствии свободно вступать в контакт с диффундирующими молекулами реагента и тем самым осуществляют эффективный катализ, представляет собой многообещающую платформу для создания биомиметических катализаторов. Так, например, когда в качестве матрицы–хозяина для размещения специально разработанных молекул порфирина был использован ZIF–8 ($\text{Zn}(\text{MeIm})_2$, MeIm = 2–метилимидазол), была создана подходящая микросреда аналогично белковому скелету вокруг активных центров в гемоглобине [194]. Полученный Mn–TAPP@ZIF–8 проявлял повышенную каталитическую эффективность и селективность по сравнению с гомогенными комплексами, что в значительной степени говорит о синергетическом эффекте, возникающим в результате взаимодействия комплекса и каркаса координационного полимера.

1.3.2.1 Создание каталитических систем гидрирования на базе МОКП

Группой ученых из Японии сообщалось, что катализатор, полученный осаждением наночастиц золота на МОКП ZIF–8, каталитически активен при окислении CO, к тому же обладает высокой термостабильностью (более 500 °C) и большим размером пор (диаметр 11,6 Å) [195]. Цзян и его коллеги использовали в качестве носителя палладиевых наночастиц MIL–101(Cr) и продемонстрировали, что разработанная каталитическая система подходит как для опосредованного водой синтеза Сузуки–Мияуры так и для проведения реакции Ульмана [196]. Кроме того, Pd/MIL–101(Cr) был легко извлечен и повторно использован пять раз без потери каталитической активности в данных реакциях. Также недавно было продемонстрировано, что наночастицы Pd и Au, нанесенные на ZIF–8, оказались более эффективными в реакции Ульмана, чем те, что были нанесены на углеродный носитель [197]. Многообещающим является исследование, продемонстрировавшее, что Zr–MOF NU–1000 способен катализировать гидрогенизацию и изомеризацию олефинов без каких–либо постсинтетических модификаций в атмосфере водорода

[198]. Так, учеными с помощью спектроскопических и вычислительных методов было показано, что диссоциация H_2 может происходить гетеролитически через координационно ненасыщенные участки Zr и проксимальные гидроксидные и μ_3 -оксо лиганды. Эти результаты, наряду с каталитическими экспериментами, позволяют предположить, что активация H_2 приводит к образованию гидридов циркония на основе узлов, способных к гидрированию и изомеризации 1-бутена. Интересным является исследование, в котором показано, что участки сплава PtNi, инкапсулированные в MOF-74-POM, действовали как участки гидрогенизации, а полости МОКП служили tandemными миниреакторами, в котором фосфорновольфрамовая кислота, встроенная в полости MOF, обеспечивала участки этерификации. Этот хорошо продуманный tandemный катализатор показал выдающуюся активность и селективность в одностадийном синтезе анестетиков аминоэфирного типа (бензокаина) благодаря синергетическому катализу металлических и кислотных участков [199]. Недавно было показано, что сформированная атомно-слоевым осаждением слоев (ALD) оболочка MOF MIL-53(Al) в конфигурации $CeO_2/Pd@MIL-53(Al)$ не только стабилизировала наночастицы Pd, но и регулировала селективность гидрирования ненасыщенных альдегидов [200]. В работе [201] сообщается о хемоселективном восстановлении связи $C = C$ в различных α, β -ненасыщенных карбонильных соединениях с использованием нанесенных наночастиц палладия Pd на MIL-101- $NH_2(Cr)$. В ходе проведенных исследований полученная каталитическая система демонстрировала высокую способность к повторному использованию и очень низкий уровень выщелачивания металлов, к тому же обеспечивала хемоселективность реакции, которая не достигается с коммерчески доступным Pd/C. В работе [202] ученые нанесли наночастицы Pd ($12,5 \pm 0,8$ нм) на MIL-101(Fe) и наблюдали увеличение выхода β -иона до 20 раз в реакции гидрирования α, β -ненасыщенных карбонильных соединений, что может указывать на то, что инкапсулирование наночастиц благородных металлов в пористую матрицу координационного полимера может значительно улучшить каталитические характеристики наночастиц за счет синергии между активными центрами, присутствующими на металлических наночастицах и кислотными центрами льюиса неорганического составляющего МОКП. Многообещающую новую стратегию приготовления катализаторов,

пригодных для получения метана из CO_2 , продемонстрировали в работе [203]. Важно отметить, что полученный катализатор $\text{Pt}/\text{Au}@\text{Pd}@\text{MOF}-74$ не только катализирует превращение CO_2 в CO с селективностью 99,6%, но также фотокатализирует превращение CO_2 в CH_4 при низкой концентрации (800 ppm). Постэкспериментальная характеристика показала, что структурная целостность MOF не изменилась после катализа. Эта работа демонстрирует, что каталитическая активность гомогенных систем может быть увеличена в гетерогенных условиях, закрепив их на МОКП.

Мехлама и его сотрудниками было продемонстрировано, что функционализация бипиридилдикарбоксилатного линкера каталитически активными частицами (Pd) до синтеза МОКП позволяет получить высокоактивный гетерогенный катализатор гидрирования диоксида углерода с образованием формиата, в результате чего полученный катализатор $(\text{Mg}(\text{bpdc}) - (\text{DMF})_2\text{PdCl}_2)_n$ ($\text{Pd}@\text{Mg}:\text{JMS}-2$) проявлял более высокую каталитическую активность по сравнению с их гомогенным аналогом [204]. В работе [205] было обнаружено, что $\text{Cu}-\text{Pd}@\text{C}$ полученный термолизом HKUST-1, приводит к селективному образованию 2,5-диметилфурана путем гидрогенолиза 5-гидроксиметилфурфурола с выходом 96,5%. С помощью исследования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и структуры ближнего края поглощения рентгеновских лучей было показано, что Pd в катализаторе $\text{Cu}-\text{Pd}@\text{C}$ промотируется Cu с уникальной внутренней синергетикой увеличения расстояния связи Pd-Pd и уменьшения длины связи Cu-Cu, которая в конечном итоге модулирует локальное структурное окружение атома и приводит к усилению каталитической активности. Более того, захваченные биметаллические наночастицы с углеродными оболочками в катализаторе дополнительно защищают активный каталитический центр от миграции, агрегации и выщелачивания во время реакции гидрогенолиза и улучшают стабильность катализатора.

В работе [206] было обнаружено, что гидрирование фенилацетилена на катализаторе $\text{Pd}@\text{Zn}-\text{MOF}-74$ демонстрирует сверхвысокую селективность по стиrolу 92% при полной конверсии. Сверхвысокая селективность, как показывает расчет теории функционала плотности, связана с координационным взаимодействием между открытым сайтом $\text{Zn}(\text{II})$ и связью $\text{C}\equiv\text{C}$ фенилацетилена. Включение 2,3-димеркаптотерефталата (тиокатехолат, *tcat*) в высоконадежный металл-органический каркас типа UiO-66 посредством постсинтетического обмена обеспечило отличную

платформу для получения изолированных и координационно–ненасыщенных сайтов палладия в структуре МОКП [207]. Данная работа является редким примером функционализации МОКП с помощью хелатирования, который позволил получить эффективный и пригодный для повторного использования катализатор на основе МОКП для региоселективного окисления C–H. Ароматические субстраты легко окисляются этим катализатором, превращая sp^2 –связи C–H в простые эфиры и арилгалогениды. Надо отметить, что из соотечественников Исаева В.И. и её коллеги впервые продемонстрировали, что наночастицы Pd, нанесенные на пористые матрицы MIL–53 (Al) и имидазолатного ZIF–8, демонстрируют улучшенные характеристики в реакции метоксикарбонилировании иодбензола по сравнению со своими аналогами на основе обычных подложек из диоксида кремния и оксида алюминия [22]. Интересна работа Караханова Э.А. и его коллег, в которой гетерогенные катализаторы гидрирования ненасыщенных углеводородов получали на основе наночастиц палладия и платины, иммобилизованных в порах мезопористых ароматических каркасов PAF–30, представляющих собой новый класс углеродных носителей с алмазоподобной упорядоченной структурой. В результате полученные катализаторы проявляли высокую активность и стабильность при гидрировании ряда ненасыщенных соединений, но во всех случаях активность платинового катализатора PAF–30–Pt была значительно выше, чем у палладиевого катализатора PAF–30–Pd, селективность которого превосходила по продуктам неполного гидрирования субстратов с множественными ненасыщенными связями (фенилацетилен, 2,5–диметилгексадиен–2,4) [208].

Очевидно, что на сегодняшний день возможность применения металл–органических структур в катализе не знает границ. Показано селективное расщепление амидной связи в пептидной последовательности, катализируемой ферментоподобным биомиметиком MOF без ущерба для пористости материала [209]. Эпоксидирование олефина с последующим стереоконтролируемым раскрытием нуклеофильного кольца, катализируемое MTV–MOF [210]. Вместе с тем, остается еще ряд научных проблем, решение которых позволит использовать гетерогенные катализаторы на основе МОКП в промышленных масштабах: 1) это поиск и создание термо–и гидролитически стабильных координационных полимеров, 2) разработка эффективных масштабируемых методов активации, позволяющих избегать

тенденцию разрушения пористой структуры при удалении из полости молекул растворителя, противоионов или дополнительных сокристаллизующихся органических молекул 3) создание подходов, позволяющих регулировать морфологию, топографию и дисперсность образующихся наночастиц на поверхности МОКП, 4) оценка влияния вторичных строительных блоков состоящих из двух и более разных типов металлов на каталитические свойства.

1.3.3 Адсорбция загрязняющих веществ

В настоящее время загрязнение сточных и грунтовых вод, особенно красителями и тяжелыми металлами, является мировой проблемой [211]. Использование синтетических красителей является неотъемлемой частью многих отраслей промышленности, включая бумажную, полиграфическую, нефтеперерабатывающую, косметическую и пищевую промышленность. Сточные воды, сбрасываемые с этих предприятий, содержат большое количество остатков красителей, что оказывает значительное вредное воздействие на здоровье человека из-за их химической стабильности и способности к биологическому разложению [212–214]. Более того, процесс фотосинтеза водных растений может быть подавлен присутствием этих красителей, поскольку они уменьшают поступающий свет [215,216]. Кроме того, многие органические красители содержат химические вещества, которые токсичны или канцерогенны для млекопитающих и других живых организмов [217,218]. Важной проблемой также является не поддающаяся биологическому разложению природа некоторых красителей и их устойчивость к воздействию света и окислителей [219,220]. Метиленовый синий (MB), Конго–красный (CR) и метиловый фиолетовый (MV) являются одними из наиболее распространенных органических красителей, присутствующих в сточных водах и промышленных стоках. Поэтому очень важно удалять красители перед сбросом сточных вод в водные ресурсы, чтобы уменьшить ущерб окружающей среде. Среди различных методов (химическая коагуляция, фотодегградация, активный ил, струйные фильтры, адсорбция и другие способы) очищения воды, адсорбция считается наиболее эффективным методом из-за его простоты в эксплуатации и низкой стоимости [16,17,214,221]. Наиболее распространенными адсорбентами являются активированный уголь [222], полимеры [223], цеолиты [224] и биоматериалы

[225,226]. Среди их недостатков следует отметить низкую адсорбционную способность и трудности с разделением. Поэтому важной задачей является разработка эффективных и экономичных адсорбентов для удаления органических красителей из сточных вод, которые обладают большой емкостью, высокой скоростью адсорбции и легкостью отделения.

В этом аспекте интересны металл–органические каркасы (МОКС), физико–химическими характеристиками которыми можно легко управлять, регулируя структуру и функциональность, а также используя постсинтетическую модификацию для улучшения адсорбционных свойств [227]. Много исследований показали эффективность использования МОКП для удаления загрязняющих веществ, в частности органических красителей, из сточных вод [228–231]. Типичным примером является адсорбция органических красителей на MOF на основе титана, MIL–125(Ti), которая значительно улучшается после NH_2 –функционализации [5]. В другом исследовании МОКП на основе никеля использовался для удаления катионного красителя MB [232].

Было отмечено преимущество мезопор для повышения селективности адсорбционной способности различных органических загрязнителей [233]. МОКП на основе циркония показали высокую структурную стойкость к воздействию воды, что позволило использовать их для адсорбционного удаления анионных и катионных красителей из водных растворов [234]. Представляет интерес использование координационных полимеров кобальта (II) [235] и MOF на основе силоксана [236] для удаления и последующей деградации азокрасителя CR. Для разложения и удаления MB использовали координационные полимеры на основе цианида меди (I) [237]. Краситель метиленовый синий был также эффективно удален из водных растворов с помощью металл–органического каркаса на основе железа Fe и терефталевой кислоты с использованием периодического и колоночного методов [238,239].

Еще одним подходом к модификации МОКП для улучшения адсорбционной способности является создание в структуре дефектов [240,241]. Дефекты могут быть созданы в МОКП с помощью соединений–модуляторов, таких как уксусная кислота и бензойная кислота, постсинтетической обработки кислотами или использования смешанных линкеров для синтеза [242].

Многообещающими стратегиями для повышения адсорбционной способности и селективности также является модификация свойств МОКП комплексами по типу «хозяин–гость» [243], создание композитных материалов [4,244,245].

Таким образом, следует отметить, что в сравнении с классическими пористыми материалами, преимуществом МОКП является равномерное распределение и структурная регулируемость размеров и форм пор и каналов в кристаллической структуре [227]. При этом возможность функционализации линкера может усиливать нековалентные взаимодействия с молекулами органических красителей и улучшать селективность к адсорбции катионных, анионных или неионных красителей [83,246–248]. Очевидно, что при дальнейшем улучшении адсорбционной способности, стабильности и способности к регенерации адсорбенты на основе МОКП могут найти практическое применение в очистке сточных вод. Фотокаталитическое разложение красителей с помощью некоторых представителей МОКП представляет интерес для разработки платформ экологически чистых эффективных фотокатализаторов.

1.4 Основные выводы по разделу и постановка цели исследования

Ученые в последние два десятилетия стали свидетелями быстрого роста исследований и разработок в области металл–органических координационных полимеров. При этом пористость является фундаментальной характеристикой трехмерных КП и основой для большинства практических применений, поэтому исследования в области проектирования, контроля и сохранения пористости являются наиболее востребованной тематикой научных исследований.

Согласно литературному обзору на сегодняшний день наиболее важно контролировать доступность порового пространства и функциональные возможности внутри каркаса координационного полимера. Кроме того, одной из насущных задач является разработка и синтез высокопористых МОКП, которые могут сбалансировать как удельные площади поверхности, так и объемные площади поверхности. Такие типы адсорбентов востребованы для хранения и доставки чистого топлива, такого как водород и метан, а также для адсорбции загрязняющих веществ из сточных вод. При этом возможность получения и активации пористых КП менее трудоемкими и энергозатратными процессами без предварительной обработки растворителем остается сложной задачей, но всегда увеличивает потенциалы дальнейшей

коммерциализации данных материалов. В этом отношении стандартные методы получения, предполагающие использование токсичных высококипящих растворителей (ДМФА, ДМСО и т.д.) с использованием неорганических солей металлов в качестве прекурсора неорганического блока не позволяют учесть все возможные топологии, которые могут образовываться из функциональности и связности органических линкеров и соответствующих неорганических солей, что в результате приводит к получению нескольких фаз координационного полимера или аморфизации продукта. Но, используя «рациональный» метод синтеза в ретикулярной химии, предполагающий использование полиядерных молекулярных комплексов в качестве источника вторичных строительных блоков, данные недостатки можно избежать. По сути дела, многоядерные кластеры, которые могут координироваться определенным образом, помогают направить синтез в нужную топологию сетки. В то же время кинетика кристаллизации должна быть подходящей, чтобы позволить зарождению и росту желаемой фазы, или, другими словами, условия реакции должны допускать обратимое образование каркаса, исправление ошибок и, следовательно, образование упорядоченного кристаллического материала. Следует отметить, что данный подход получил недостаточное развитие и представленные в литературе работы являются единичными примерами. В литературе нет комплексных исследований и сравнительного анализа между отдельными МОКП из изоретикулярно-расширенного семейства, а информация о способах получения конкретных соединений в разных условиях не дает полной картины. В связи с этим данная работа направлена на разработку способов получения МОКП, обеспечивающих контроль топологии структуры и состава высокоупорядоченных пористых материалов, представляющих собой изоретикулярно-расширенную серию КП. Вместе с тем данная работа предполагает также исследование влияния типа структурообразующих и органических фрагментов на строение, физико-химические и функциональные свойства КП. Поскольку еще более привлекательной задачей является возможность синтеза пористых МОКП с использованием простых и экономичных органических линкеров, то в качестве органических линкеров используются: 1,4-бензолдикарбоновая, 2-аминобензол-1,4-дикарбоновая, бензол-1,3,5-карбоновая, транс, транс-2,4-гексадиендиовая, 2-метиленбутандиовая, 2,6-нафталиндикарбоновая и малеиновая кислоты.

Нельзя не отметить актуальность поиска и разработки более химически– и термостабильных КП из–за их долговечности, перспективы повторного использования и экономической эффективности.

Поскольку для большинства представителей МОКП сохраняется существенная вероятность коллапса пористой структуры при активации, а также проблема образования взаимопроникающих сеток (если полости, образованные одним каркасом, достаточны по размеру для вмещения другого каркаса (или сетки), то в итоговой кристаллической структуре скорее всего будет наблюдаться взаимопроникновение этих подструктур). Исходя из этого, очевидно, что для получения большинства МОКП все еще необходим комплексный подход и исследовательский синтез.

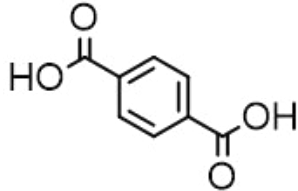
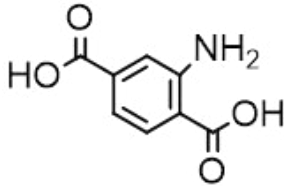
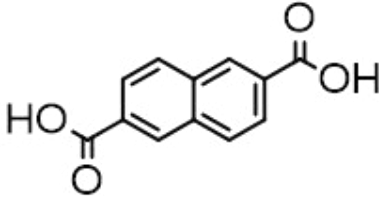
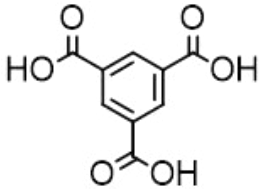
Безусловно, МОКП–как новый вид высокоупорядоченного пористого материала с перестраиваемыми размером, формой и микроокружением пор является также перспективной платформой для создания гетерогенных катализаторов путем инкапсуляции НЧ благородных металлов в поры, что ограничило бы миграцию и агрегацию кластеров металлов. Несмотря на то, что концепция иммобилизации наночастиц в матрицы МОКП была успешно не так давно продемонстрирована, но детальных исследований, посвященных оценке каталитического влияния типа ионов металлов пористой матрицы координационного полимера, структуры и состояния активных центров палладиевых наночастиц, нанесенных на пористую матрицу, проведено не было. Поэтому данная работа направлена как на решение проблем, связанных с созданием каталитических систем гидрирования на базе нового типа пористых материалов, способных эффективно работать в мягких условиях, но так же тесно связана с исследованием устойчивости структуры носителя координационного полимера и состава активных центров, с изучением особенностей адсорбции и рассмотрением механизма взаимодействия адсорбента с поверхностью адсорбата МОКП.

ГЛАВА II ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

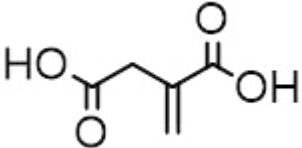
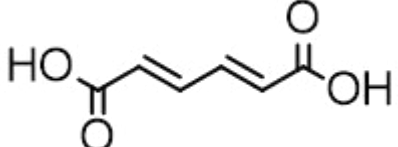
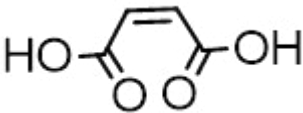
2.1. Физико–химические свойства исходных реагентов

Для получения координационных полимеров использовался ряд ди- и трикарбоновых кислот, доступных с экономической точки зрения и содержащих в своей структуре высокополяризованные неперекрывающиеся двойные π -связи или π -электронную ароматическую систему. Физико–химические свойства и структура используемых органических линкеров для получения координационных полимеров приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физико–химические свойства и структура используемых органических линкеров для получения координационных полимеров

Тип органического линкера	Производитель	Основные свойства
1,4–бензолдикарбоновая (терефталевая) кислота (ТФК) 	«Sigma Aldrich», степень чистоты 98 %.	$M = 166.13$ г/моль, т. пл. 300°C , $pK_1 = 3.54$, $pK_2 = 4.34$, растворимость в воде 0.002 г/100 г р-ля; в ДМФА 6.7 г/100 г р-ля, в метаноле $0,1$ г/100г р-ля при 25°C
2–аминобензол–1,4–дикарбоновая кислота (ТФК–NH ₂) 	«Sigma Aldrich», степень чистоты 99 %.	$M = 181.15$ г/моль, т. пл. 324°C , $pK_a = 3.95 \pm 0.10$ (расчетная), растворимость в воде очень низкая
2,6–нафталиндикарбоновая кислота (НДКК) 	«Sigma Aldrich», степень чистоты 95 %.	$M = 216.19$ г/моль, т. пл. 367°C , $pK_a = 3.69 \pm 0.30$ (расчетная), практически не растворима в воде
бензол–1,3,5–трикарбоновая (тримезиновая) кислота (БТК) 	«Sigma Aldrich», степень чистоты 95 %.	$M = 210.14$ г/моль, т. пл. 380°C , $pK_1 = 3.12$, $pK_2 = 3.89$, $pK_3 = 4.70$, растворимость 0.23 г/100 г воды при 25°C

Продолжение таблицы 2.1

<p>3-карбоксибут-3-еновая (2-метиленбутандиовая, итаконовая) кислота (ИТК)</p> 	<p>«Sigma Aldrich», степень чистоты 99 %.</p>	<p>М = 130.10 г/моль, т. пл. 163 °С (с разложением), рКа = 3.86±0.10 (расчетная), растворимость 0.1 г/100 г воды; в этаноле 0.08 г/100 г р-ля при 25°С</p>
<p>(2E,4E)-гекса-2,4-диендиовая (муконовая) кислота (МК)</p> 	<p>«Sigma Aldrich», степень чистоты 98 %.</p>	<p>М = 142.11 г/моль, т. пл. 301 °С (с разложением), рКа = 3.77±0.10 (расчетная), растворимость 0.05 г/100 г воды; в этаноле 0.07 г/100 г р-ля при 25°С</p>
<p>цис-Бутендиовая (малеиновая) кислота (МА)</p> 	<p>«Sigma Aldrich», степень чистоты 99 %.</p>	<p>М = 116.07 г/моль, т. пл. 131 °С, рК₁ = 1.90, рК₂ = 6.07, растворимость 47.9 г/100 г воды при 25°С</p>

Неорганические прекурсоры и вспомогательные реактивы, используемые для синтезов перечислены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Неорганические прекурсоры и вспомогательные реактивы, используемые для синтезов

Название	Производитель	Молекулярная масса, г/моль	Степень чистоты
Ацетат цинка дигидрат $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	«Sigma Aldrich»	219.51	98%
Ацетат меди моногидрат $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$	«Реахим»	217.66	ч.
Гидроксид калия КОН	«Ленреактив»	56.10	х.ч.
Уксусная кислота ледяная	«Химмед»	60.05	х.ч.
Циркония хлорид ZrCl_4	«Sigma Aldrich»	233.04	99.9%
Хлорид палладия PdCl_2	«Sigma Aldrich»	177.33	99.9%
Железный порошок (Fe)	«Sigma Aldrich»	55.85	99%
Перекись водорода	«Химмед»	34.01	хч
ПЭГ-1500	«Sigma Aldrich»	$\text{Mr} \approx 1500$	95%(ВЭЖХ)
Гидроокись кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$	«Химмед»	74.09	х.ч.
Фенилацетилен	«Гермеон»	102.13	95% $n_d^{20} = 1.5459$
Аллиловый спирт	«Acros Organics»	58.08	99%

Продолжение таблицы 2.2.

Метиленовый синий $C_{16}H_{18}ClN_3S$	«Sigma Aldrich»	319.85	для микроскопии
Конго красный $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	«Sigma Aldrich»	696.66	для микроскопии
Метиленовый фиолетовый $C_{24}H_{28}N_3Cl$	«Sigma Aldrich»	393.94	для микроскопии
2-ацетилпиридин C_7H_7NO	«Sigma Aldrich»	121.14	$\geq 99\%$
Аммония ацетат CH_3COONH_4	«Химмед»	77.08	х.ч.

2.2. Методы очистки растворителей и реагентов

Чистоту всех растворителей подтверждали ВЭЖХ.

Этанол–ректификат 96 % фирмы «Химмед» абсолютизировали стандартным методом. Для этого гидроокись кальция, прокаленную в течении 4–5 ч в муфельной печи при температуре 650 °С, остужали в эксикаторе над $CaCl_2$. Этанол кипятили с обратным холодильником над свежей известью (CaO) с последующей перегонкой. Т. кип. 78.2, Содержание воды контролировали титрованием по Карлу Фишеру $W(H_2O)=0.28\%$ масс.

Пропанол–2 (изопропиловый спирт) фирмы «Химмед» очищали так же, как этанол (температура кипения 82.6 °С; $n_d^{20}=1.3772$).

ДМФА фирмы «Химмед» выдерживали сутки над гидроокисью калия. Очистку производили вакуумной перегонкой (температура кипения 153°С; $n_d^{20}=1,4305$).

Хлористый метилен фирмы «Химмед» промывали H_2SO_4 (конц.), затем нейтрализовали водным раствором Na_2CO_3 , и промывали H_2O . После этого CH_2Cl_2 сушили над хлористым кальцием. Температура кипения 40,1°С; $d_4^{20}=1,336$; $n_D^{20}=1,4244$.

Циклогексен фирмы «Химмед» сушили молекулярными ситами 4Å и перегоняли простой перегонкой в инертной атмосфере (температура кипения 82.8 °С; $n_d^{20}=1.4465$).

Триэтиламин фирмы «Химмед» кипятили с CaH_2 и перегоняли обычной перегонкой. Жидкость хранили над молекулярными ситами в инертной атмосфере (температура кипения 88.6°C , $n_d^{20}=1.401$).

Бензальдегид фирмы «Sigma Aldrich» очищали перегонкой при пониженном давлении (температура кипения 88.6°C , $n_d^{20}=1.401$).

2.2. Экспериментальное оборудование и методики исследования

2.2.1 Методы характеристики получаемых координационных полимеров

Рентгенофазовый анализ образцов был выполнен на порошковом дифрактометре Aeris Benchtop в интервале углов рассеяния от 5 до 100°C (шаг сканирования по $2\theta - 0.02^\circ\text{C}$, излучение – $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5460 \text{ \AA}$) или для железо-содержащих соединений с помощью дифрактометра ДРОН-УМ-2 с $\text{CoK}\alpha$ -излучением ($\lambda_{\text{Co}} = 1.7902 \text{ \AA}$).

Размер кристаллитов вычислялся по формуле Шеррера (2.1):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (2.1)$$

где D – размер кристаллитов, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте, θ – угол дифракции (брэгговский угол), а K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера). Коэффициент K может принимать различные значения в зависимости от формы частиц. К примеру, для сферических частиц K обычно считают равным 0.9 . В другом случае, когда кристаллиты имеют кубическую форму, постоянную можно быть рассчитать по следующей формуле (2.2):

$$K = \frac{6|h|^3}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}(6h^2 - 2|hk| + |kl| - 2|hl|)} \quad (2.2)$$

где h , k и l – индексы Миллера (кристаллографические индексы, характеризующие расположение атомных плоскостей в кристалле).

Для определения содержания углерода, азота и водорода использовали элементный анализатор "VarioMicrocube" от компании ElementarGmbH (Германия), применяя классический метод Дюма–Прегля – сжигание анализируемой пробы в присутствии окислителя в токе инертного газа. Содержание металлов контролировали на атомно-абсорбционном спектрометре «AAS-3» (Zeiss, Германия). При

пробоподготовке образцов навеску точной массы растворяли с помощью смеси трех концентрированных кислот: HCl , HClO_4 , HNO_3 . Для получения кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) были использованы дифференциальный сканирующий калориметр «Mettler Toledo DSC822e» (Mettler Toledo, Швейцария) и термогравиметрический анализатор «Mettler Toledo TGA/SDTA851e» (Mettler Toledo, Швейцария). Пробы исследуемых МОКП подвергали термическому воздействию в атмосфере азота при скорости нагрева 10 K min^{-1} в диапазоне температур от 25 до 600°C .

Анализ функциональных групп и полноты протекания реакции, а также определение типа координации карбоксильных групп по отношению к ионам металлов в структуре полученных соединений осуществляли с помощью регистрации ИК спектров с использованием ALPHA ИК-спектрометра от Bruker Optik GmbH (Германия) со спектральным разрешением 2 cm^{-1} в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$.

Низкотемпературный метод адсорбции азота (-77 K) для определения удельной поверхности, среднего диаметра и распределения пор по размерам проводили на сорбционном анализаторе "AUTOSORB-1" компании Quantachrome (США). Образцы предварительно дегазировали при температурах от $80\text{--}150^\circ\text{C}$.

Для электронно-микроскопических исследований был использован сканирующий автоэмиссионный электронный микроскоп Zeiss LEO SUPRA 25 с EDX системой для микроанализа, а также просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100 компании «JEOL» (Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Для исследования катализаторов образец диспергировали в изопропиловом спирте с помощью УЗВ. Полученный раствор капали на медную сетку, покрытую аморфной углеродной пленкой. Для микрорентгеноспектрального анализа элементов (EDX) использовали приставку к ПЭМ аналитическую систему INCA ENERGY (фирма OXFORD INSTRUMENTS).

Поверхностный слой некоторых образцов исследовали методом РФЭС (SPECS XR50 (источник рентгеновского излучения с двойным анодом (Al, Mg) и полусферическим анализатором (SPECS Phoibos 150); шаг сканирования – $0,1 \text{ эВ}$). Калибровку проводили по внутреннему стандарту – алифатическому углероду (максимум линии $\text{C } 1s$ был установлен на уровне 285.0 эВ).

С использованием вибрационного магнитометра Cryogenic (Великобритания) регистрировали зависимости магнитного момента от температуры $M(T)$ в диапазоне температур $T = 2 - 300$ К в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 5$ кОе, а также напряженности магнитного поля $M(H)$ образцов. Модуль VSM использовали в режимах охлаждения в магнитном поле (FC – field cooled) и в его отсутствии (ZFC – zero field cooled). Полученные значения магнитных моментов образцов пересчитывали в молярную магнитную восприимчивость, принимая во внимания диамагнитную составляющую восприимчивости по правилу Паскаля. Помимо этого, осуществлялась коррекция магнитного момента, в которой учитывался вклад держателя - желатиновая капсула.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C синтезированного хелатирующего лиганда 4'-фенилтерпиридина были зарегистрированы на спектрометре Bruker AVANCE III в дейтерированном хлороформе (CDCl_3) на частотах 500 МГц и 125.77 МГц соответственно.

Рентгеноструктурные исследования осуществляли с помощью дифрактометра XCalibur, снабженного координатным детектором EOS компании Agilent Technologies (Великобритания). Для сбора рефлексов, определения и уточнения параметров элементарной ячейки использовали монохроматизированное MoK_α излучение ($\lambda_{\text{Mo}} = 0.71073 \text{ \AA}$). Температура эксперимента была установлена в диапазоне 100(1) -120(2) К. Структуры были решены прямыми методами с применением программного пакета *CrysAlis PRO*. Позиции не водородных атомов и их тепловые параметры уточняли сначала изотропно, а затем анизотропно с использованием метода МНК. Положение атомов водорода были установлены из разностных Фурье синтезов и уточнены в «модели наездника». Для проводимых расчетов использовали программу SHELXTL.

2.2.2 Методика определения адсорбционной способности по метану

В работе использовали метан марки ОСЧ чистотой 99.995%. Равновесные величины адсорбированного объема метана на пористых МОК, приведенные к 1 г сорбента при н.у. (STP), определяли на анализаторе “AUTOSORB-1” (“Quantachrome”, США) статическим объемометрическим методом. Предварительную подготовку образцов проводили на станции дегазации адсорбера, продувая образец гелием и затем откачивая до 10^{-3} Торр при температуре 423 К.

2.2.3 Методика определения адсорбционной способности

Два типа красителей – метиленовый синий (МВ) и конго красный (СР) в концентрации 20 мг/л, отличающихся формой присутствия в растворе, были использованы для изучения адсорбционной способности МОКП на основе оксоцентрированных комплексов железа (II/III). Для проведения эксперимента в титровальную колбу объемом 250 мл, термостатируемую при 283, 293 и 308 К, вливали растворы соответствующих красителей объемом 200 мл. По достижении необходимой температуры раствора при непрерывном перемешивании (200 об/мин) добавляли 100 мг исследуемого МОКП и начинали отсчет времени. Каждые 5, 10, 15, 30, 45, 60 минут отбирали аликвоту суспензии (10 мл) и центрифугировали. С помощью УФ-видимого спектрофотометра (Varian, Cary 50) регистрировали концентрацию остаточного красителя в фильтрате для СР при λ_{max} 492 нм, а для МВ λ_{max} 664 нм.

2.2.4 Исследование изотерм адсорбции

Эффективность удаления красителя из раствора (R , %) определяли в соответствии с уравнением 2.3. Уравнение 2.4 использовали для расчета емкости поглощения красителя (q_e), иными словами, количества красителя (в мг), адсорбированного на поверхности МОКП (г):

$$R = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100\% \quad (2.3)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (2.4)$$

где C_o , C_t и C_e – концентрации красителя в растворе (мг/л) изначально, в определенный момент времени t и в период равновесия соответственно; m (г) и V (л) являются массой адсорбента и объемом раствора красителя, соответственно.

Адсорбцию растворенного вещества на поверхности адсорбента можно описать как уравнение (2.5) [249].

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.5)$$

Используя определенное интегрирование от $t = 0$ до $t = t$ и от $q = 0$ до $q = q_t$ и несложные математические преобразования выражение (2.3) преобразуется следующим образом (2.6–2.7):

$$\int_0^{qt} \frac{dq}{(q_e - q_t)} = k_1 \int_0^t dt, \quad (2.6)$$

$$\ln q_e - \ln(q_e - q_t) = k_1 t, \text{ т.е. } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (2.7)$$

где k_1 (мин⁻¹) – константа скорости модели псевдопервого порядка.

В экспериментах проводимых при перемешивании уравнение псевдопервого порядка, предложенное впервые Лагергреном, описывает адсорбцию при которой скорость адсорбции определяется скоростью плёночной диффузии [250]. Константу скорости адсорбции (k_1) можно определить по наклону линейных графиков экспериментально определенных $\ln(q_e - q_t)$ от t .

Для кинетического моделирования адсорбционных процессов, в которых лимитирующей стадией является протекание химического взаимодействия, используют модель псевдовторого порядка Хо и Маккея [251]. Уравнение 2.8. описывает эту модель в интегрированной форме:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t, \quad (2.8)$$

где k_2 – константа скорости адсорбции псевдовторого порядка, г мг⁻¹ мин⁻¹.

Изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха строили в линейной форме для описания изотерм адсорбции и изучения механизмов взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом (2.9)–(2.10):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad \text{или} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (2.9)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln c_e \quad (2.10)$$

где q_{\max} – максимальная адсорбционная емкость моно слоя, (мг/г), K_L – константа Ленгмюра, K_F – постоянная Фрейндлиха (мг/г (л/мг)^{1/n}), а n_F – эмпирическая константа.

Константа Ленгмюра учитывает кинетическое равновесие между процессами адсорбции и десорбции, а ее значение указывает на степень обратимости взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Константа Френдлиха характеризует адсорбционную способность адсорбента применительно к определенному адсорбату и фиксированной температуре, а эмпирическая константа n_F показывает степень отклонения изотермы от нелинейного поведения и обычно связана с величиной движущей силы адсорбции, а также однородностью распределения активных центров на адсорбенте [252].

2.2.5. Определение термодинамических параметров адсорбции красителей

Полное термодинамическое описание адсорбции позволяет судить о механизме процесса и типе адсорбции [24]. Стандартное изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0 , кДж/моль), энтропию (ΔS^0 , Дж/(моль·К)), а также энтальпию (ΔH^0 , кДж/моль) процесса адсорбции определяют по графическим зависимостям натурального логарифма коэффициента распределения адсорбата $\ln K_D$ от обратной температуры ($1/T$) с использованием уравнений 2.11-2.13, либо аналитическим способом, используя уравнения (2.14)–(2.17):

$$K_D = \frac{C_{ad}}{C} \quad (2.11)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (2.12)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.13)$$

$$\ln \frac{K_{T2}}{K_{T1}} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (2.14)$$

$$\Delta H(T_2 - T_1) = \ln \frac{K_{T1}}{K_{T2}} RT_1 T_2 \quad (2.15)$$

$$\Delta H = \frac{\ln \frac{K_1}{K_2} RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad (2.16)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2.17)$$

где K_D – коэффициент распределения при адсорбции, отношение равновесной величины адсорбции целевого компонента C_{ad} (мг/л) к его остаточной концентрации в объёмной фазе C (мг/л).

2.2.6 Методы исследования электрохимических свойств

Методика приготовления органического электрода

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). Электродную массу наносили на графитированную алюминиевую фольгу ($d=20$ мкм) с помощью прибора Doctor Blade. Затем сушили, прессовали на вальцах и снова сушили в течение 10 ч при температуре 120°C для удаления растворителя НМП.

Компоненты электролитов и электродов

В качестве электролита использовали 1М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (ЭК/ДМК) (об. 1:1) или 1М раствор LiTFSI в смеси 1,3-диоксолане/диметоксиэтана (ДОЛ/ДМЭ) (об. 2:1). Электролит вводили в полипропиленовый (ПП) сепаратор (Celgard 2325, 25 μm). В качестве активного вещества органического электрода использовали МОКП. Для приготовления электродной массы в качестве растворителя использовали N-метилпирролидон (НМП) (Sigma Aldrich), с чистотой >98%; в качестве токопроводящей добавки – ацетиленовую сажу «Timcal Super C60» ($S_{\text{уд}}=80 \text{ м}^2/\text{г}$), размер частиц 60 мкм (MTI Corp., США); в качестве полимерного связующего – ПВДФ марки «HSV 900, Arkema», Франция с ММ >100 кДа. В качестве литиевых электродов использовали диски из металлической литиевой фольги толщиной 1 мм производства ОАО «Литий-элемент» (Саратов). Для токоотвода органического электрода использовали алюминиевую фольгу, покрытую графитом, толщиной 20 мкм (MTI Corp., США).

Методика сборки электрохимических ячеек и ЦВА исследования

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 фирмы Shenzhen Neware Electronic Co., LTD (Китай) при плотности тока 100 мА/г в интервале напряжений 0.001-0.7 В.

2.3 Методики синтеза координационных полимеров

Проектирование МОКП с заранее намеченными топологиями осуществлялось с определения химических строительных блоков, необходимых для построения выбранной сети в процессе, называемом «ретикулярный синтез» [187]. На первом этапе предсинтезировали комплексное соединение/или использовали неорганические соли, которые содержат необходимый узел решетки (это, как правило, моно-металлические полядерные комплексы), затем лиганды узла обменивали на соответствующие линкеры, которые соединяли эти узлы в решетке. Для того, чтобы

получать более кристаллические продукты, без значимых дефектов в структуре использовались подходы, основанные на модуляции (например, добавление монокарбоновых кислот, таких как уксусная или муравьиная [253], ПАВ (ПЭГ–1500) или координирующего хелатного лиганда, как 4'-фенил–2,2':6',2''–терпиридин).

Таким образом, осуществление синтеза целевых координационных полимеров было проведено с помощью обменных реакций монотопных лигандов предсинтезированных монометаллических полиядерных комплексов карбоксилатов на политопный (ди- и трикарбоксилатный) с формированием необходимой структуры. При этом, ключевой особенностью предложенных подходов являлось использование нетоксичных растворителей и низкой температуры синтеза.

2.3.1 Синтез координационных полимеров на основе малеиновой кислоты и 4'-фенил–2,2':6',2''–терпиридина

Добавление координирующего хелатирующего лиганда позволяет осуществлять целенаправленное конструирование металл–органического каркаса благодаря блокировки возможности роста структуры в определенном направлении, тем самым позволяет создавать принципиально новые расширенные супрамолекулярные системы различной архитектуры с точки зрения процессов самоорганизации металл–лиганд [254].

2.3.1.1. Синтез 4'-фенил–2,2':6',2'' – терпиридина

Среди немногих способов синтеза, доступных для получения терпиридина, мы использовали модифицированный нами двухэтапный синтез типа Кронке. Согласно этому способу реакция протекает с образованием 1,5–дикетона, который затем циклизуется в присутствии источника ионов аммония (рисунок 2.1) [255].

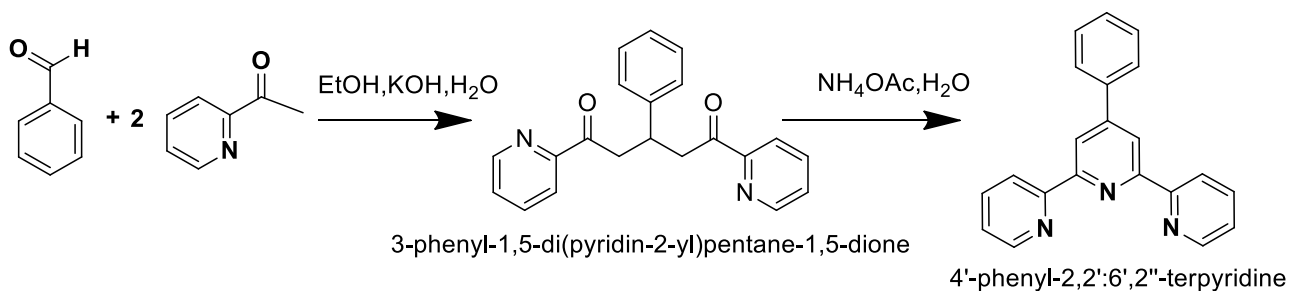


Рисунок 2.1 – Схема синтеза 4'-фенил–2,2':6',2''–терпиридина

На первой стадии проведения реакции при слабом перемешивании 2-ацетилпиридин (14 мл, 15.12 г, 0.125 моль) прикапывали к свежеперегнанному

бензальдегиду (6.10 мл, 6.35 г, 0.06 моль) растворенному в 100 мл смеси EtOH / H₂O в объемном соотношении 1.5:1. К полученной смеси добавляли небольшими порциями при быстром перемешивании (300 об/мин) растертый в порошок гидроксид калия (7.01 г, 0.125 моль). Полученный гетерогенный раствор красного цвета перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Осадок отделяли с помощью фильтра Шотта средней пористости, несколько раз промывая холодным этанолом и сушили на воздухе. Получили белый 3-фенил-1,5-ди (пиридин-2-ил) пентан-1,5-дион (18,3 г, 0,055 моль, выход: 92%). Результаты ЯРМ ¹H приведены на рисунке 2.2.

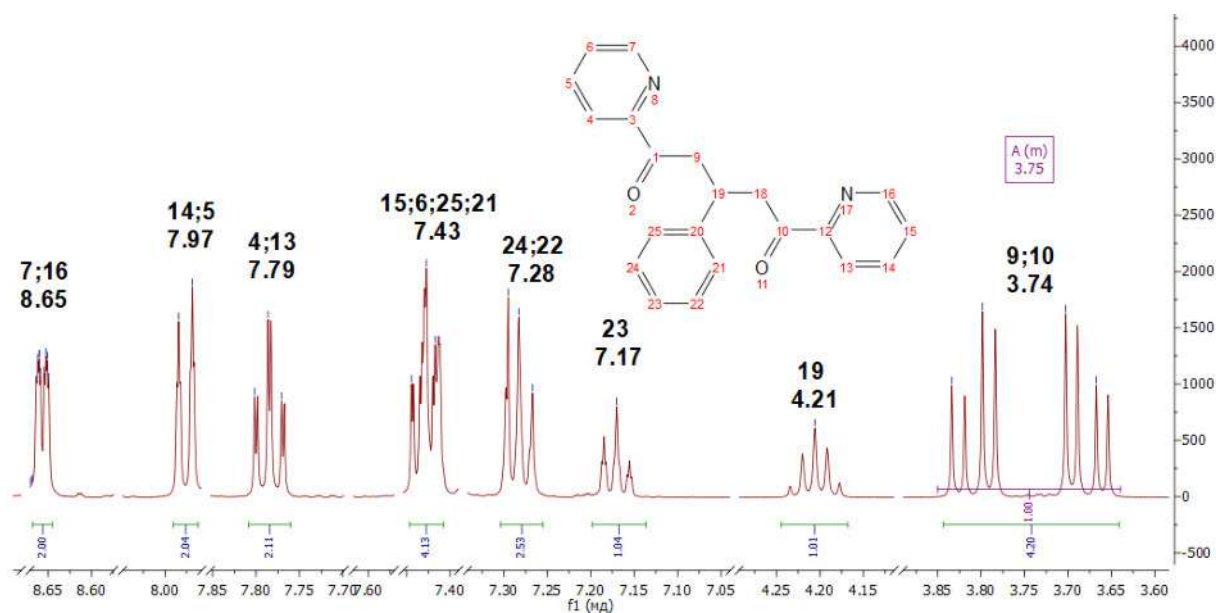


Рисунок 2.2 – Спектр ЯРМ ¹H полученного 3-фенил-1,5-ди (пиридин-2-ил) пентан-1,5-диона в CDCl₃ при комнатной температуре

На второй стадии полученный дикетон (17.5 г, 0.053 моль) добавили к раствору NH₄OAc (35 г, 0.45 моль) в этиловом спирте (500 мл). Полученную смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании в течение 24 часов. Твердые кристаллы из охлажденного раствора собирали фильтрацией под вакуумом, промывая осадок абсолютным этиловым спиртом с последующей сушкой в вакууме (10⁻³ Торр, 20 ° C, 2 ч). В результате получили светло-желтый 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридин (6.18 г, 0.02 моль, выход: 38%). Концентрирование маточного раствора с последующим осаждением дистиллированной водой позволило увеличить суммарный выход целевого продукта до 54 %, что является эффективной модификацией процесса без потери качества целевого продукта (следует отметить, что в литературе выход целевого продукта не превышает 20–25 % [256]). Чистота 4'-фенил-2,2':6',2'' –

терпиридина и соответствующего промежуточного продукта (3-фенил-1, 5-ди (пиридин-2-ил) пентан-1,5-диона) была доказана с помощью ЯМР-спектроскопии (рисунок 2.3) и хорошо согласуется с данными, сообщенными Моуа и др. [255]. ^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3) δ 8.81 – 8.74 (m, 4H), 8.70 (dt, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 2H), 7.97 – 7.86 (m, 4H), 7.57 – 7.51 (m, 2H), 7.51 – 7.44 (m, 1H), 7.37 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 1.2$ Hz, 2H). (KBr, таблетка), ν/cm^{-1} : 3043,3008 $\nu(\text{C}=\text{H})$, 1582,1466,1391,1266, 1040, 894, 796, 761, 683, 618.

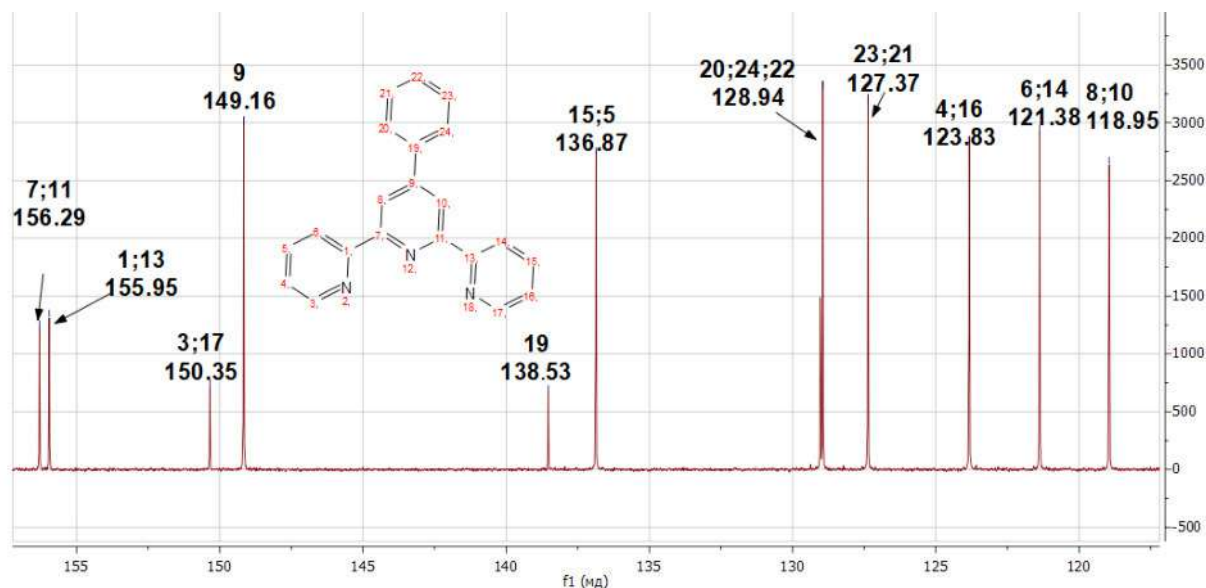


Рисунок 2.3 – Спектр ЯМР ^{13}C полученного 4'-фенил-2,2':6',2'' – терпиридина в CDCl_3 при комнатной температуре

2.3.1.2 Синтез координационных полимеров на основе малеиновой кислоты

Синтез координационного полимера на основе малеата цинка (II) и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина (*ZnMaleatePhTpy*)

Малеат цинка (II) готовили из концентрированного раствора ацетата цинка (II), основываясь на разнице в растворимости исходного соединения и желаемого продукта реакции. Для этого 1.78 г (0.015 моль) малеиновой кислоты, предварительно растворенной в 5 г этилового спирта, добавляли к 3.28 г (0.015 моль) дигидрата ацетата цинка(II), растворенного в 100 г этилового спирта. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 4 ч при комнатной температуре. Белый осадок собирали на фильтре Шотта со средней пористостью и несколько раз промывали холодным этанолом и сушили в вакууме (1.62 г, 0.075 моль, выход: 51%).

Координационный полимер малеата цинка(II) с 4'-фенил-2,2':6', 2'' – терпиридином синтезировали следующим образом. Суспензию 4'-фенил-2,2':6', 2' –

терпиридина (1.548 г, 0,005 моль) в 50 мл этанола постепенно прикапывали при перемешивании на магнитной мешалке к 1 г (0.005 моль), диспергированного в 50 мл этанола дигидрата малеата цинка (II). Полученную смесь перемешивали и нагревали при 50 °С в течение 2 ч. Горячую реакцию смесь желтого цвета быстро фильтровали через пористый стеклянный фильтр, концентрировали и оставляли охлаждаться при комнатной температуре. Желтый осадок собирали на воронке со средней пористостью и несколько раз промывали холодным этанолом и сушили в вакууме (1.03 г, 0.002 моль, выход: 40%). Для получения монокристалла исходные соединения в смеси ДМФА/хлорофом выдерживали в борсиликатной вials при 45 ° в течении недели.

Синтез координационного полимера на основе малеата меди(II) и 4'-фенил,2':6',2''-терпиридина (CuMaleatePhTry)

Для получения малеата меди(II) к 2.17 г малеиновой кислоты (0,019 моль), растворенной в 10 г этилового спирта, добавляли 3.74 г моногидрата ацетата меди (0.019 моль), растворенного в 75 г этилового спирта. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 4 часов при комнатной температуре. Синий осадок собирали и очищали так же, как описано выше (3.1 г, 0.016 моль, выход 83%).

Комплекс малеата меди (II) с 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином был синтезирован по методике, использованной для синтеза ZnMaleatePhTry. Суспензию 4'-фенил-2,2': 6',2''-терпиридина (1.55 г, 0.005 моль) в 50 мл этанола постепенно добавляли при перемешивании на магнитной мешалке к 1 г дигидрата малеата меди (0.005 моль), диспергированного в 50 мл этанола. Полученную смесь перемешивали и нагревали при 50 °С в течение 2 ч. Горячую зеленую смесь собирали и очищали таким же образом, как описано для ZnMaleatePhTry (1.018 г, 0.002 моль, 40% выход). Для получения монокристалла исходные соединения в смеси этанол/хлорофом выдерживали в борсиликатной вials при 60 ° в течении недели.

2.3.2 Методика получения координационных полимеров на основе оксцентрированного комплекса циркония (IV)

Получение координационных полимеров осуществлялось в два этапа. На первом этапе синтезировали «in situ» комплексное соединение, которое содержит необходимый узел, в данном случае это $Zr_6O_4(OH)_4(CH_3COO)_{12}$, затем ацетатные

остатки в нем замещались на соответствующие ди- и трикарбоксилатные для формирования протяженной структуры.

Этап 1. Для получения оксо–ацетата циркония к водному раствору (50 мл) хлорида циркония (2.33 г, 0.01 моль) прикапывали ледяную уксусную кислоту (1.26 мл, 0.022 моль). Значение pH (pH=1.5) контролировали добавлением 1 М раствора КОН. Поскольку существует только относительно небольшое окно pH, где комплекс ацетата Zr(IV) преобладает в виде гексаядерной вторичной структурной единицы типа $[Zr_6O_4(OH)_4(CH_3COO)_{12}]$ [257]. Реакционную смесь ацетата выдерживали при 50 °С в течение 180 мин при постоянном перемешивании до изменения окраски со светло–розового до светло–желтого.

Таблица 2.3– Концентрации реагентов для синтеза координационных полимеров

Условное название полученного КП	Органический лиганд	КОН, г	Выход, г	ИК (KBr 1%), $\nu/\text{см}^{-1}$
$Zr_6O_4(OH)_4(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_6$	3.66 г., 0.02 моль	2,24	6.05	485;659;765;1254; 1388;1425;1500;1578;3373
$Zr_6O_4(OH)_4(\text{ТФК})_6$	3.39 г., 0.02 моль	2,24	5.82	483;509;652;744;884;1020; 1407;1506;1562;1703;3423.
$Zr_6O_4(OH)_4(\text{НДКК})_6$	4.55 г., 0.02 моль	2,24	3.44	476;641;752;775;918;1141; 1192;1293;1423;1494;1563; 1603;1683.
$Zr_6O_4(OH)_4(\text{ИТК})_6$	2.63 г., 0.02 моль	2,24	4.94	476;644;829;849;1241; 1434;1570;3424.
$Zr_6O_4(OH)_4(\text{МК})_6$	2.90 г., 0.02 моль	2,24	5.21	472;659;861;1001;1187;1290; 1389;1542;1613;1689.
$Zr_6O_4(OH)_4(\text{БТК})_4$	1.40 г, 0.007 моль	1.95 мл*	3.73	456;652;714;755;1385;1448; 1575;1618;1714;2923;3417.

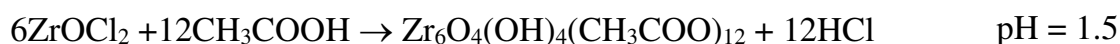
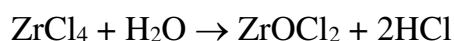
*– для депротонизации использовался Et_3N

Этап 2. В отдельной реакционной колбе расчетное количество органических лигандов растворяли в водном растворе (200 мл) с добавлением гидроксида калия (таблица 2.3). К полученному раствору оксо–ацетата циркония при перемешивании добавляли по каплям раствор органического лиганда. Реакционную смесь перемешивали в течении 2 часов при комнатной температуре. Полученный осадок

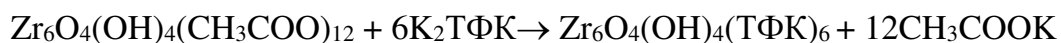
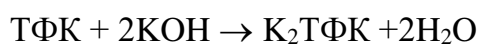
выделяли центрифугированием при 4500 об/мин, несколько раз промывая абсолютным этанолом и сушили в вакууме (10^{-3} Торр, 80 °С, 10 ч).

В качестве примера приведем систему химических уравнений, описывающих предложенный низкотемпературный процесс получения координационных полимеров серии UIO, где органическим лигандом является терефталевая кислота (UIO–66):

Этап 1. Формирование неорганического строительного блока:



Этап 2. Синтез координационного полимера:



2.4.2. Методика получения координационных полимеров на основе оксо-кластера Fe(II)/(III)

В качестве неорганического строительного блока для получения МОКП имеющих гексагональную топологию типа никколита (asc), а также цеолитоподобную тетраэдрически связанную топологию (mtn), в которых неорганический узел выступает в виде шестисвязной тригональной призмы, а ионы железа находятся в октаэдрическом окружении, был синтезирован оксо–кластер Fe(II)/(III) $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OAc})_6]\text{CH}_3\text{COOH}$.

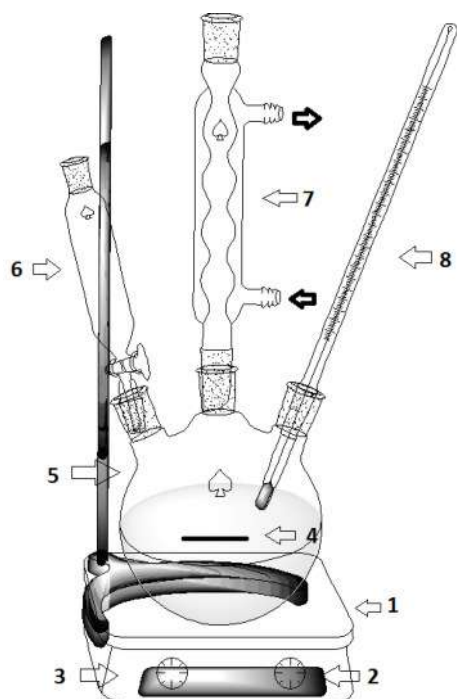
2.4.2.1 Синтез оксо–ацетата $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$

Трехъядерный ацетат железа $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{O}_2\text{CCH}_3$ был синтезирован растворением железного порошка в присутствии ледяной уксусной кислоты и перекиси водорода. Схема лабораторной установки, использованной для получения, и система уравнений реакций, описывающих процесс получения, представлены на рисунке 2.4. Синтез проводился по оптимизированной методике [258]. Для этого в колбу на 250 мл, снабженной обратным холодильником, при перемешивании из капельной воронки к 11,2 г (0,205 моль) порошка железа добавляли 68 мл 50% – ной уксусной кислоты (0,6 моль). Реакционную смесь нагревали до 75 °С и перемешивали до тех пор, пока металлическое железо полностью не вступило в реакцию с уксусной кислотой и цвет смеси не станет буровато–красным. К полученному раствору,

охлажденному до 10 °С добавляли по каплям 6 мл 30% – ной перекиси водорода для окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} . Полученный осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали холодным этанолом (–18°С) и сушили под глубоким вакуумом в течении 6 часов. Выход :38.13 г (87%). Найдено (%): С, 24.1; Н, 4.47; Fe, 24.1. Рассчитано для $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$ (масс. %): С, 23.9; Н, 4.7; Fe, 23.8; ИК (KBr –таблетка 1%), ν/cm^{-1} : 3431 ν (O–H); 2929 ν (=C–H);1584 и 1444 ν (C=O); 1030, 663, 617 [279].

Рентгеновская дифрактограмма и данные элементного анализа полученного комплекса подтвердили чистоту полученного соединения.

а)



б)

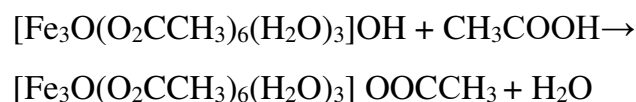
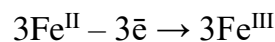
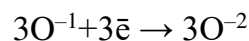
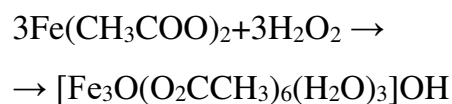
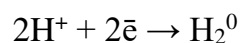
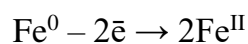
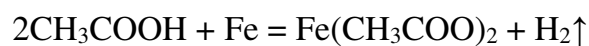


Рисунок 2.4 – а) Схема лабораторной установки для получения оксо–ацетата $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OOCCH}_3$ 1–электроплитка; 2–тублер регулировки скорости вращения мешалки; 3–тублер регулировки нагрева электроплитки; 4–магнитная мешалка; 5–плоскодонная трехгорлая колба; 6–капельная воронка; 7–обратный холодильник; 8–термометр; б) система уравнений реакций, описывающих процесс получения.

2.4.2.2 Синтез координационных полимеров на основе оксо–ацетата железа(III)

В типичном синтезе для получения координационных полимеров на основе оксо-ацетата железа (III) 0.01 моль органического лиганда растворяли в 100 мл смеси этанол/вода (1/1 по объему) с добавлением 0.02 моля гидроксида калия (таблица 2.4).

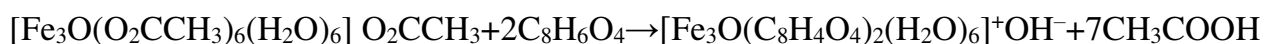
Таблица 2.4– Концентрации реагентов для синтеза координационных полимеров на основе $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$

Условное название полученного КП	Органический лиганд, г	Выход, г	Элементный, ИК (KBr 1%), $\nu/\text{см}^{-1}$
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$	1.42	1.43 (71.3%)	Найдено (масс.%): С, 32.0; Н, 2.9; Fe, 25.3; Рассчитано для $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ (масс. %): С, 32.3; Н, 2.8; Fe, 24.8; ИК (KBr–таблетка), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3426(O–H); 2925 $\nu(\text{C–H})$; 1614 $\nu(\text{C=C})$; 1546 и 1376 (C=O), 1000; 863, 668, 546.
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$	1.66	2.20 (88.7 %)	Найдено (масс.%): С, 38.5; Н, 2.6; Fe, 22.3; Рассчитано для $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ (масс. %): С, 38.6; Н, 2.6; Fe, 22.5; ИК (KBr–таблетка), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3397(O–H); 2925 $\nu(\text{C–H})$; 1559 и 1389 (C=O), 1153; 1018, 748, 660, 533;
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК–NH}_2)_3$	1.82	2.28 (93.9%)	Найдено (масс.%): С, 36.6; Н, 3.0; N, 4.6; Fe, 22.3; Рассчитано для $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ (мас. %): С, 36.4; Н, 2.8; N, 5.3; Fe, 21.2; ИК (KBr–таблетка), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3445 и 3366 (O–H); 2924, 2851 $\nu(\text{C–H})$; 1620, 1565, 1434 и 1378 (C=O), 1252; 1046, 768, 508.
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{БТК})_2$	2.10	2.08 (98.5%)	Найдено (масс.%): С, 31.5; Н, 2.2; Fe, 24.4; Рассчитано для $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ (масс. %): С, 32.3; Н, 2.0; Fe, 25.0; ИК (KBr–таблетка), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3407(O–H); 2925 $\nu(\text{C–H})$; 1619, 1572, 1444, 1379 (C=O); 1030; 764; 712; 664; 616; 464.
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$	1.30	2.02 (92.23%)	Найдено (масс.%): С, 23.6; Н, 3.5; Fe, 23.0; Рассчитано для $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8]\text{OH}$ (масс. %): С, 24.7; Н, 4.0; Fe, 23.4; ИК (KBr–таблетка), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3427(O–H); 2925 $\nu(\text{C–H})$; 1642 $\nu(\text{C=C})$; 1584, 1378 (C=O); 1238; 1008; 927; 863; 660; 552.
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{НДКК})_3$	2.17	2.81 (97.8%)	Найдено (масс.%): С, 48.6; Н, 2.7; Fe, 18.8; Рассчитано для $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ (масс. %): С, 48.2; Н, 2.8; Fe, 18.7; ИК (KBr–таблетка), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3422(O–H); 2924 $\nu(\text{C–H})$; 1707, 1559, 1501, 1401 и 1349 (C=O); 1232; 1200; 927; 783; 752; 664; 538; 476.

В конической колбе на 300 мл растворяли 2.17 г полученного оксо-ацетата железа (0.0034 моль) в 250 мл этанола. Затем, при перемешивании в течение 30 минут, к полученному раствору добавляли раствор органического лиганда. Реакционную смесь выдерживали в течение 6 часов при перемешивании 200 об/мин. Осадок выделяли с помощью центрифуги при 4500 оборотах в минуту, промывали

несколько раз этанолом и сушили в вакууме при 80°C и давлении 10^{-3} Торр в течение 10 часов.

Потенциально каждый монокарбоксилатный лиганд в молекулярном комплексе полученного оксо–ацетата железа может быть замещен дикарбоксилатом для образования координационного полимера. Уравнение реакции при замене ацетатных линкеров на терефталат анионы выглядит следующим образом:



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

2.4.3.1 Метод осаждения

Тримезиновую кислоту ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$) (1 г, 4.8 ммоль) растворенную в 27 мл смеси ДМФА/EtOH/ H_2O , в соотношении 1:1:1 по объему, при быстром перемешивании (900 об/мин) прикапывали к раствору $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.72 г, 8.6 ммоль), растворенной в 27 мл смеси ДМФА/EtOH/ H_2O (1:1:1). Затем в полученную смесь добавляли триэтиламин (1.2 мл, 8.6 ммоль). Полученную смесь при комнатной температуре перемешивали 250 об/мин в течение 3 ч. Голубой осадок отделяли с помощью центрифуги (4500 об/мин) и промывали ДМФА несколько раз. Затем полученный образец вымачивали в хлористом метиле несколько дней, периодически заменяя растворитель, и сушили под вакуумом (10^{-3} Торр, 60°C, 10 ч.).

2.4.3.2 Сольвотермальный синтез

Смесь реагентов и растворителей, в количестве таком же как в подпункте 2.2.1, помещали в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым вкладышем (рисунок 2.5). Реакционную смесь нагревали в сушильном шкафу при 120 °C в течении 20 ч. Повторные синтезы проводились при температуре 85 °C и 50 °C в течение 20 ч. Полученные голубой порошок промывали ДМФА несколько раз. Затем полученный образец вымачивали в хлористом метиле несколько дней, периодически заменяя растворитель, и сушили под вакуумом (10^{-3} Торр, 60°C, 10 ч.)

2.4.3.3 Синтез с использованием сверхкритического CO_2

0.5 г (2.4 ммоль) тримезиновой кислоты ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$) и 0.860 г. (4.3 ммоль) моногидрата ацетата меди (II) ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) засыпали в цилиндрический реактор высокого давления из нержавеющей стали. К смеси приливали 50 мл

метанола. Смесь перемешивали 15 мин при 200 об/мин с помощью якорной мешалки, затем прикапывали 0.5 мл (3.6 ммоль) триэтиламина. С помощью блока управления создавали необходимое давление и температуру (70 бар, 40°C) (рисунок 2.6). После реакцию смесь перемешивали в течение часа при 200 об/мин. Полученный продукт промывали этанолом несколько раз и сушили под вакуумом (10^{-3} Торр, 60°C, 10 ч.).

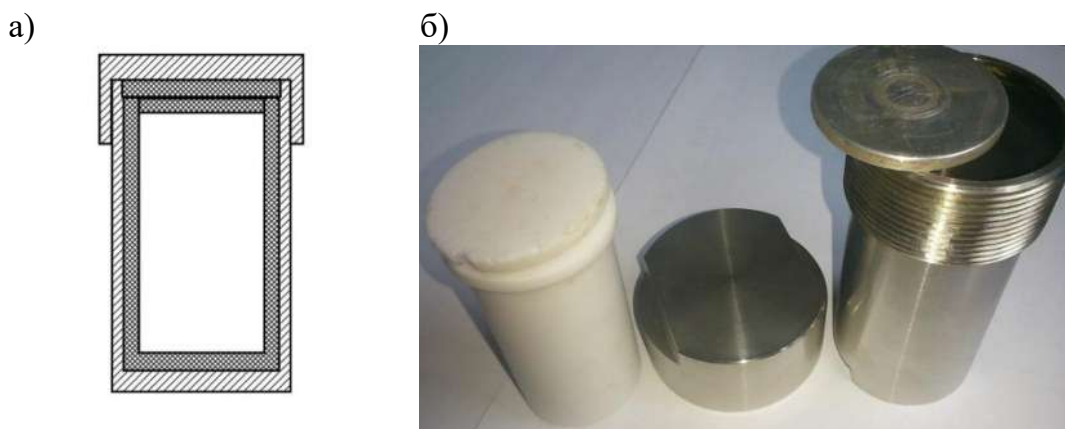


Рисунок 2.5 –Схема реактора (а) и автоклав (б) для сольвотермального синтеза



Рисунок 2.6 –Система для проведения реакций в суб- и сверхкритических флюидах R250–2–BASE

2.4.3.4 Синтез «медленной диффузии»

Тримезиновую кислоту ($C_9H_6O_6$) (1 г, 4.8 ммоль) растворяли в 30 мл смеси ДМФА/EtOH/ H_2O в соотношении 1:1:1 по объему и по каплям добавляли к $Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$ (1.72 г, 8.6 ммоль), растворенного в 30 мл той же смеси растворителей. Затем добавляли триэтиламин (1.2 мл, 8.6 ммоль), чтобы полностью депротонировать линкер, и полученную смесь перемешивали в течение 30 минут,

затем оставили медленно выпариваться при комнатной температуре в течение нескольких недель. Осадок выделяли центрифугированием при 4500 об / мин и несколько раз промывали ДМФА. Затем полученный образец выдерживали в этаноле в течение нескольких дней с периодической заменой растворителя и сушили в вакууме (10^{-3} Торр, 80 °С, 10 ч).

2.4.3.5 Сольвотермический синтез с использованием ПЭГ–1500

Для сравнения образец также приготовили с использованием модифицированного сольвотермического метода. Третий компонент (ПЭГ–1500), растворенный в ДМФА при концентрации 0.7 моль/л при быстром перемешивании (900 об/мин), добавляли к той же смеси реагентов и растворителей, которая использовалась для процедуры 2.4.3.1. Полученную смесь перемешивали в течение 30 минут, затем помещали в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым вкладышем. Автоклав нагревали в течение 20 ч при 120 °С, по окончании реакции естественным образом охлаждали до комнатной температуры. Полученный голубой порошок собирали и очищали так же, как описано выше.

2.4.3.6 Предложенный способ получения

КОН (1.7 г, 3 ммоль) растворяли в бидистиллированной воде (50 мл) и добавляли 1,3,5–бензолтрикарбоновую кислоту (2.1 г, 1 ммоль) при нагревании до 80 °С и постоянном перемешивании до получения прозрачного раствора. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3.00 г, 1.5 ммоль) растворяли в 20 мл воды и медленно прикапывали в охлажденный раствор органического лиганда, не прекращая перемешивания. Синий осадок отделяли на центрифуге при 4500 об/мин в течение 10 мин, промывали дистиллированной водой. Координационный полимер активировали в аппарате Сокслета с использованием абсолютного этанола в течении 12 ч. Осадок сушили в вакууме при 80 °С в течение 24 ч при остаточном давлении 10^{-3} Торр. Полученные фиолетовый порошок (рисунок 2.7) хранили в эксикаторе над CaCl_2 . Выход составил 4.86 г (95.5% от теоретического).



Рисунок 2.7 –Координационный полимер тримезината меди до (бирюзовый) и после активации (фиолетовый)

2.4.4 Синтез Pd- содержащих гетерогенных катализаторов

Получение гетерогенного катализатора осуществляли из расчета содержания Pd 0.5масс.%/г носителя. В типичной процедуре PdCl_2 (0.094 моль) и KCl (0.207 моль) в присутствии ПЭГ–1500 (0.1 ммоль) растворяли в 100 мл абсолютного этилового спирта. После полного растворения при перемешивании на магнитной мешалке вносили 1 г координационного полимера, смесь кипятили с обратным холодильником до образования характерной для восстановления палладия темной окраски. Осадок выделяли с помощью фильтра Шотта средней пористости, промывая этанолом, и сушили в вакууме. Адсорбированная в порах MOFs вода была заменена абсолютным этанолом с помощью аппарата Сокслета (16 часов, 80°C), а затем этанол был удален из пор путем активации под вакуумом (6 часов, 100 °C).

2.4.4.1. Методика определения каталитической активности катализаторов

Гидрирование циклогексена. Для быстрой оценки активности катализаторов была выбрана реакция гидрирования циклогексена. Опыты проводились в непроточном реакторе типа "утка" в среде изопропилового спирта при температуре 40°C, концентрации циклогексена в 7×10^{-3} моль/л и постоянном атмосферном давлении водорода (0.1 МПа), с интенсивным перемешиванием (180-240 качаний в минуту) и навеской катализаторов в $(0.10 \pm 0,05)$. Водород подавался из калиброванного ресивера с водяным затвором, а собственное давление газа определялось путем вычитания парциального давления водяного пара и приведения объема газа к нормальным условиям. Предварительно катализатор подвергали 15

минутной активации водородом. Гидрирование проводилось циклично до 5 введений циклогексена, скорость реакции рассчитывалась графически по наклону начальных участков кинетических кривых расходования водорода, а расхождение в параллельных опытах не превышало 5%.

Гидрирование фенилацетилена и аллилового спирта также было проведено в непроточном реакторе типа "утка" при атмосферном давлении водорода и температуре 40°C в среде этилового спирта с интенсивным перемешиванием (600-700 качаний в мин) и навеской катализатора в 0.05 г, предварительно обработанного водородом непосредственно в реакторе при перемешивании в течение 30 минут. Количество субстрата брали в расчете на поглощение 100 мл водорода (0.25 мл), а скорость реакции рассчитывалась по изменению поглощения водорода в единицу времени. Стабильность также оценивалась проведением циклического гидрирования до 5 раз.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

На первом этапе работы с координационными полимерами, состоящими из биядерных кластеров меди(II), было изучено влияние метода синтеза на физико-химические и функциональные свойства координационного полимера. Для получения тримезината меди(II) использовались стандартные методы получения: сольвотермальный синтез в автоклаве с варьированием температуры синтеза, «синтез медленной диффузии», метод осаждения при комнатной температуре, синтез в сверхкритических условиях диоксида углерода (70 бар, 40°C). Были предложены два модифицированных метода получения: синтеза с использованием неионогенного ПАВ: ПЭГ-1500 и низкотемпературный способ получения в водном растворе.

Следует отметить, что способы получения координационных полимеров заметно развились за последние 20 лет, если для получения первых представителей требовалось несколько недель, поскольку использовали методы медленной диффузии, применявшиеся еще Гофманом и Куспертом, то последующие оптимизации, включая изменение концентрации, полярности растворителя, pH и температуры, в конечном итоге привели к разработке ускоренных методик синтеза, которые требуют намного меньше времени.

Только одно общее свойство объединяет все методы: нужно учесть возможные топологии, которые могут образовываться из функциональности политопных молекул органических линкеров и соответствующих вторичных структурных неорганических блоков, чье строение предопределяет, как правило, и координационная химия металла, а также условия синтеза [20]. В то же время кинетика кристаллизации должна быть подходящей, чтобы позволить зарождению и росту желаемой фазы, или, другими словами, условия реакции должны допускать обратимое образование каркаса, исправление ошибок и, следовательно, образование упорядоченного кристаллического материала.

В исследованной нами системе тримезината меди(II) рост протяженной структуры МОКП может идти 1) за счет координации в аксиальном положении; (2) через поликарбоксилатные лиганды и 3) замещение как монокарбоксилатных, так и L лигандов. На рисунке 3.1 все реберно-транзитивные сети для двоичных комбинаций

тригонального тримезината и четырех связной меди, часто встречающиеся в химии МОКП, показаны в развернутой форме.



Рисунок 3.1 – Трехмерные топологические изомеры, возможные для исследуемой системы тримезината меди исходя из ретикулярного синтеза

Эта иллюстрация подтверждает достоверность утверждения о том, что структурное разнообразие, встречающаяся в химии МОКП, в значительной степени возникло из-за широкого разнообразия доступных геометрий СБУ и что, выбирая должным образом формы и размеры строительных блоков, можно достичь структуры определенной топологии.

Брутто-формулы полученных металл-органических координационных соединений были предложены, опираясь на результаты элементного анализа (таблица 3.1) и термогравиметрического анализа, совмещенного с ДСК (рисунки 3.3-3.4). Незначительное отклонение вычисленных и экспериментальных значений содержания элементов у образцов в сольвотермальных условиях, по-видимому, связаны с возможностью термического разложения или окисления в процессе синтеза

диметилформаида и триэтиламина на диметиламин и формиат–анионы, которые, в свою очередь, также могут координироваться в ближней сфере меди.

Таблица 3.1 – Данные элементного анализа и цвет тримезинатов Cu (II) полученных разными методами

МОКП	Цвет	Способ получения	Элементный состав, масс. % (найденно/вычислено)			
			C	H	N	O
$\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	синий	Осаждение (20°C, ТЭА, 2 ч)	35.6/ 35.3	2.7/ 2.4	1.9/ 2.0	25.9/ 26.7
$\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	синий	Сольвотерм. (120°C, 20ч)	34.6/ 37.2	3.5/ 3.6	3.5/ 3.6	25.0/ 24.6
$\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	темно синий	Сольвотерм. (85°C, 20ч)	37.2/ 37.2	4.0/ 3.6	4.9/ 3.6	24.2/ 24.6
$\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	темно синий	Сольвотерм. (50°C, 20ч)	36.9/ 37.2	3.6/ 3.6	4.3/ 3.6	24.1/ 24.6
$\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	голубой	В сверхкр. условиях (40°C, 70бар, 1ч, CO ₂)	32.4/ 32.0	3.0/ 2.9	0.7/ 0.0	25.9/ 27.9
$\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	бирюзовый	Медл. диффузия (20°C, ТЭА, 21 день)	34.7/ 35.4	4.0/ 3.9	0.6/ 0.0	23.3/ 23.4
$\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	синий	Сольвотерм. (120°C, ПЭГ- 1500, 20ч.)	27.6/ 24.5	2.2/ 1.4	0.9/ 1.00	45.3 /43.6
$\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	бирюзовый	Предложенный способ (20°C, 1 ч, H ₂ O)	34.0/ 33.7	1.2/ 1.6	0/0	30.5/ 29.8

Из таблицы 3.1 видно, что даже после тщательной сушки и замены растворителя в порах координационных полимеров полученных сольвотермальным методом остаются молекулы высококипящего ДМФА. В этом отношении предложенный низкотемпературный способ, предполагающий использование воды в качестве растворителя более удобный.

Дополнительную информацию о строении и функциональных группах получали с помощью ИК спектроскопии. Характеристические полосы поглощения (см⁻¹) наблюдаемые в ИК спектрах (рисунок 3.2) полученных разными способами тримезината меди(II) приведены в таблице 3.2.

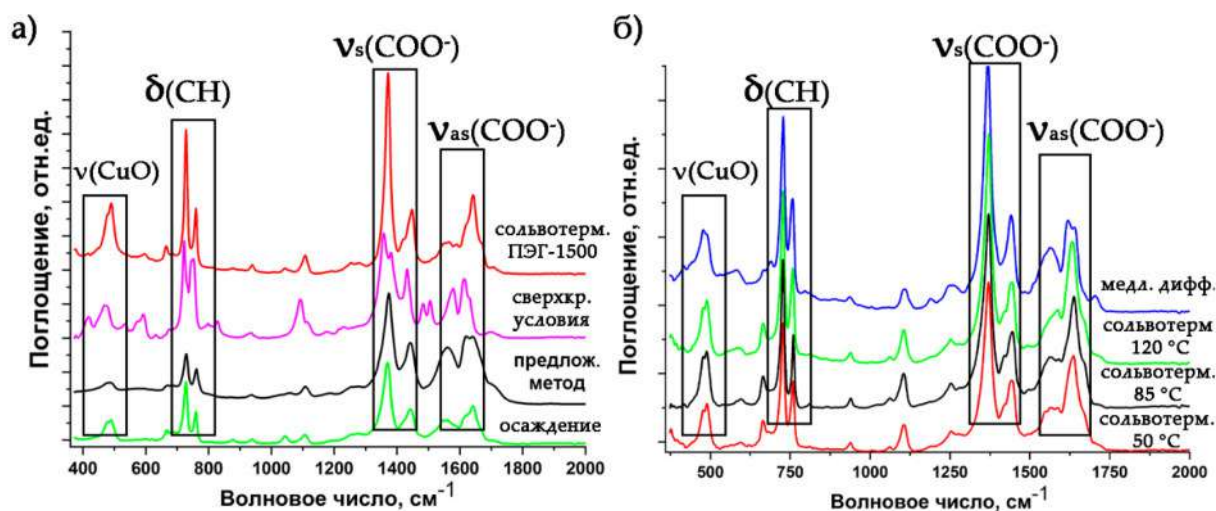


Рисунок 3.2 – ИК спектры полученных тримезинатов меди(II)

Таблица 3.2 –Характеристические полосы поглощения (см^{-1}) в ИК спектрах полученных разными способами тримезината меди(II)

Образец	νCuO	δCH	δCH	δCH	$\nu_s\text{CO}$	$\nu_{as}\text{CO}$	$\Delta\nu$	νCH	νOH
Осаждение (20°C, ТЭА, 2 ч)	489	728	939	1107	1370	1549	179	2974	3080
			1044		1443	1642	199		3357
Сольвотерм. (120°C, 20 ч)	377				1371	1585	214		3078
	489	727	938	1105	1443	1633	190	2939	3357
	591								
Сольвотерм. (85°C, 20 ч)	376				1370	1563	193		
	488	727	939	1105	1445	1637	192	2937	3082
Сольвотерм. (50°C, 20 ч)	376				1370	1563	193		3081
	489	727	938	1105	1443	1636	193	2938	3291
В сверхкр. условиях (40°C, 70 бар, 1 ч, CO_2)	473	752	936	1090	1481	1615	134	нераз–	3081
	418	723	829	1106	1432	1578	146	решен.	3439
	592				1357	1504	147		3552
	533								
Медл. диффузия (20°C, ТЭА, 21 день)	478				1368	1562	194		3103
	582	728	936	1108	1442	1619	177	2939	3231
Сольвотерм. (120°C, ПЭГ-1500, 20 ч.)	490				1371	1561	190		
	593	728	939	1107	1447	1642	195	2932	3361
Предложенный способ (20°C, 1 ч, H_2O)	488				1374	1558	184		
	587	728	936	1108	1442	1620	178	2928	3394

Пики ниже 1200 см^{-1} с максимумами при 1108 , 939 , 728 см^{-1} могут быть отнесены к внеплоскостным деформационным колебаниям СН группы тризамещенного линкера 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты. Полосы поглощения в

интервале от 1650 до 1550 см^{-1} с максимумами около 1558 и 1620 см^{-1} отнесены к асимметричным валентным колебаниям карбоксилата. Пики поглощения в интервале от 1460 до 1350 см^{-1} с максимумами около 1444 и 1370 см^{-1} связаны с симметричными растягивающими колебаниями карбоксилатных групп.

При этом в спектрах тримезината меди(II), полученного в сверхкритических условиях, появляются дополнительные полосы поглощения, соответствующие карбоксилатам при 1481 и 1504 см^{-1} , а также полосы поглощения при 592 и 533 см^{-1} , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям связи Cu–O [259]. В этом случае разность асимметричных и симметричных колебаний карбоксильной группы $\Delta\nu \approx 134\text{--}147 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствуют о бидентатной координации молекул тримезиновой кислоты через атомы кислорода к атомам меди в биядерном комплексе. То есть, по-видимому, в этом случае образуется нехарактерная топология типа pto, что также согласуется результатами РФА (рисунок 3.6). Причина этого эффекта может заключаться в использовании жестких условий получения, в частности высокого давления CO_2 (70 бар, 40°C).

Термическое поведение тримезината меди(II), синтезированного с помощью предложенного низкотемпературного метода, показано на рисунке 3.3. Диапазоны разложения температур на кривой ТГА полностью совпадают с такими же интервалами на кривой ДСК, что означает, что разложение происходит в три стадии и характеризуется отсутствием фазовых переходов или трансформаций. Первый этап разложения протекает с незначительным эндозэффектом (–36.4 Дж/г) с потерей веса 6.97%, что соответствует удалению двух с половиной молекул воды (рассчитанное на элементарное звено тримезината меди(II)). При дальнейшем нагреве до 250 °C наблюдается эндотермический пик (–92.4 Дж/г) в диапазоне 227–245°C с максимумом при 244.4 C, связанный с потерей 41.51 масс. % вещества, что может соответствовать потере 5.78 молекул CO_2 . Третий эндотермический пик (96.67 Дж/г) проявляется в интервале от 332.5 до 367.8 °C и связан с более глубоким разложением образца и протекает с потерей 18% массы.

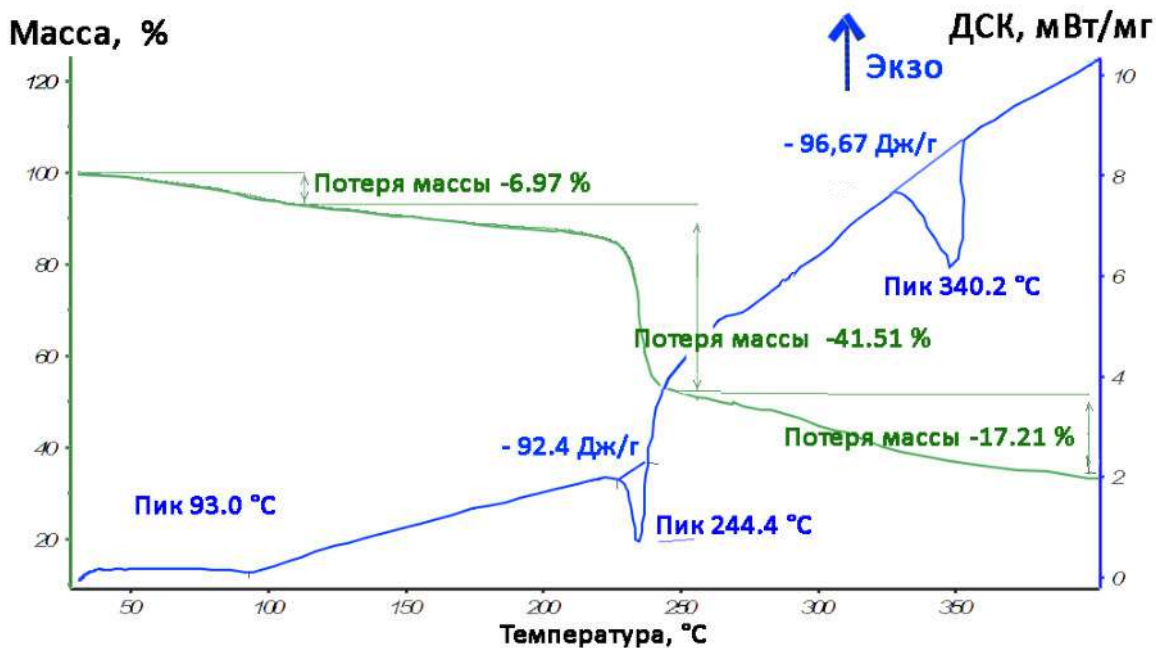


Рисунок 3.3 – ТГА и ДСК кривые тримезината меди(II), полученного с помощью предложенного метода ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 10 °C/мин; аргон)

Термическое поведение $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показано на рисунке 3.4. Термическое разложение образца происходит также в три стадии. Начальная непрерывная потеря массы до 130 °C (5.01 %) обусловлена удалением из каркаса молекул физически сорбированного растворителя, что соответствует теоретической потере двух молекул воды (4.68 %). Второй эндо–эффект при 240° C может быть отнесен к отщеплению координированных молекул ДМФА (рассчитано, 18.9%; найдено, 21.89%). Такая высокая температура отщепления координированных молекул указывает на сильные координационные взаимодействия между координационным центром (Cu) и молекулами ДМФА. Дальнейшая потеря массы образца соответствует декарбоксилированию линкера $-\text{bCO}_2$ (рассчитано, 34.1%; найдено, 38.63%). Аналогичное поведение наблюдается и у оставшихся образцов, содержащих ДМФА в своей структуре. Такая высокая термостабильность до 300–340 °C металлокарбоксилатных МОКП хорошо согласуется с данными, описанными ранее [260,261].

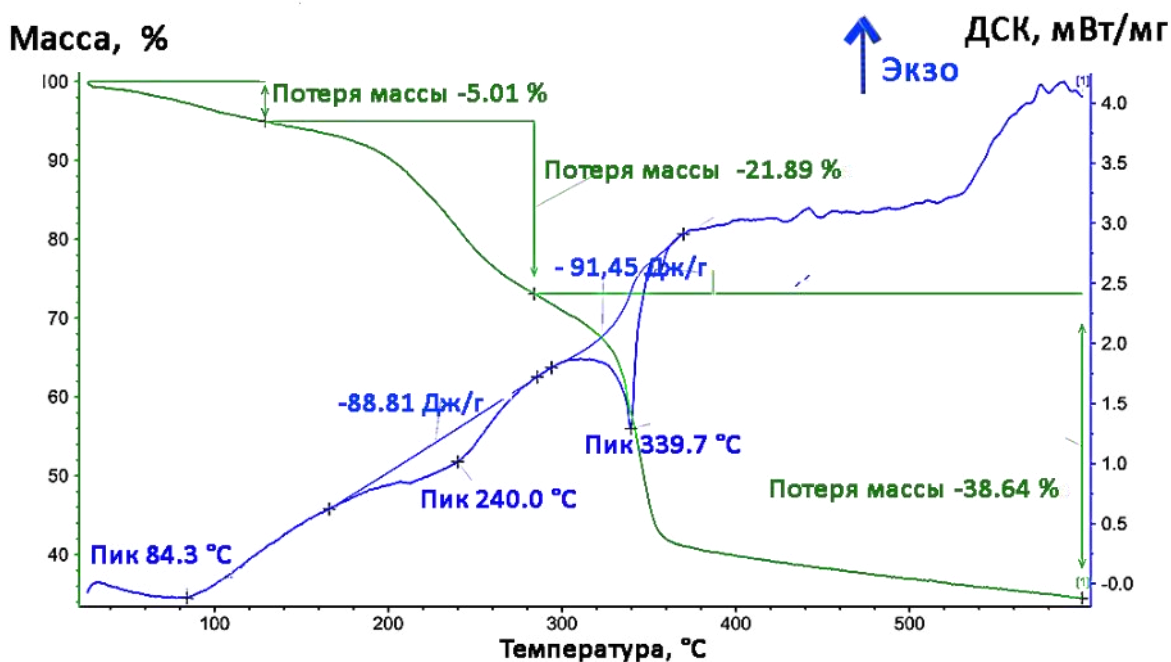


Рисунок 3.4 – ТГА и ДСК кривые тримезината меди(II), полученного осаждением при комнатной температуре ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $10^\circ\text{C}/\text{мин}$; аргон)

В таблице 3.3 и на рисунке 3.5 приведены результаты низкотемпературной адсорбции азота образцов, а также результаты адсорбции по метану.

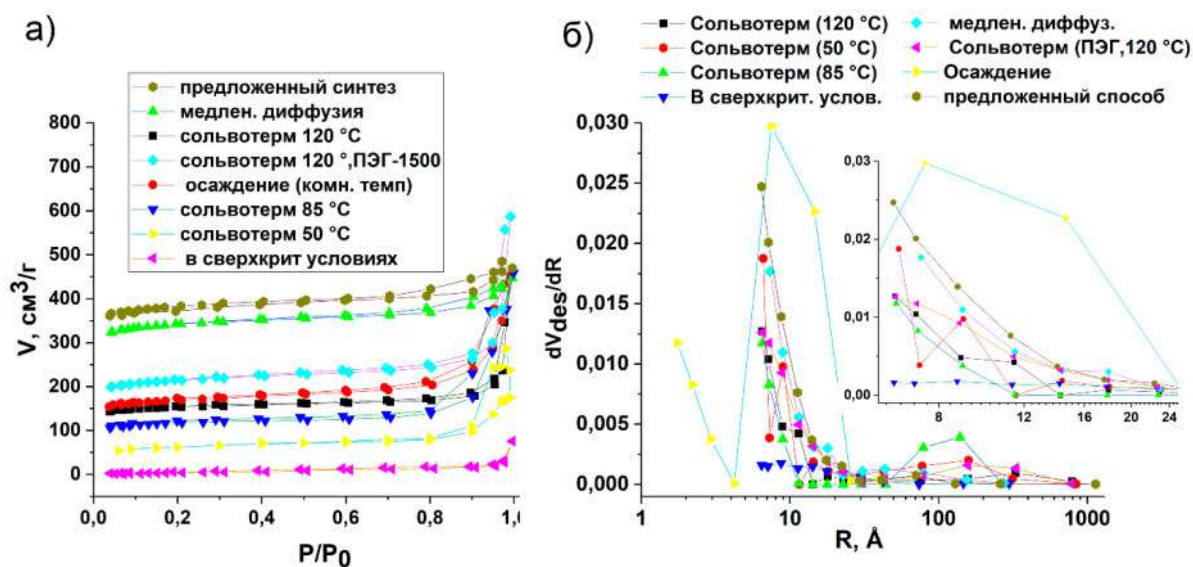


Рисунок 3.5 – Изотермы адсорбции–десорбции азота для полученных образцов (а) и дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам r (б)

Согласно результатам низкотемпературной адсорбции, синтезированные тримезинаты меди(II) обладают микропористой структурой, поскольку имеют изотерму I типа с резким подъемом в области малых давлений (P/P_0) и почти горизонтальным участком в области насыщения. Стоит отметить, что метод анализа

изотерм адсорбции и десорбции, использующий математическое описание по БЭТ, не учитывает наличие микропор. Это объясняется предположением об энергетической однородности поверхности адсорбента, но в маленьких порах адсорбция осуществляется не только путем покрытия стенок пор, но и объемным заполнением. Поэтому значения удельной поверхности для микропористых структур носят формальный характер и позволяют сравнивать только микропористые системы одного типа.

Таблица 3.3 – Удельная поверхность, средний радиус, объём пор и объемная плотность аккумулярования метана, полученных разными методами тримезинатов Cu(II)

Образец	Способ получения	$S_{уд.}$ м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний радиус пор, Å	Адсорбция метана, см ³ /г	
					296 К	233 К
1	Предложенный способ (20°C, 1 ч, H ₂ O)	1495*	0.7	9.3	20	66.5
2	Медл. диффузия (20°C, ТЭА, 21 день)	1348	0.7	14	17.5	59.3
3	Сольвотерм. (85°C, ПЭГ-1500, 20 ч.)	830	0.9	28	13.0	40.7
4	Осаждение (20°C, ТЭА, 2 ч)	646	0.7	27	13.1	20.9
5	Сольвотерм. (120°C, 20 ч)	600	0.7	30	12.5	19.3
6	Сольвотерм. (85°C, 20 ч)	444	0.7	32	9.4	25.1
7	Сольвотерм. (50°C, 20 ч)	215	0.7	27	1.4	–
8	В сверхкр. условиях (40°C, 70 бар, 1 ч, CO ₂)	24	0,3	15	0.8	–
Активированный уголь марки (АГ–3)		750	0.61	14	13,6	13,6
* поверхность по Ленгмюру 1746 м²/г						

Как видно из таблицы 3.3, вариация параметров синтеза оказывает существенное влияние на текстурные характеристики координационного полимера. Сольвотермальный синтез не позволяет достигнуть максимальных значений удельной поверхности. Возможно, это связано с образованием побочных продуктов в процессе синтеза или взаимопроникающих сеток. Отчасти причина этого эффекта также может быть связана с использованием при активации хлористого метилена CH₂Cl₂. Использование при активации более подходящего по полярности абсолютного

этанола приводит к полному удалению ДМФА из сетки МОКП, согласно элементному анализу (таблица 3.1).

Равновесные величины адсорбированного объема метана на пористых МОКП, приведенные к 1 г сорбента при н.у. (STP), определенные статическим объемометрическим методом, приведены также в таблице 3.3. Прослеживается четкая корреляция между объемом сорбционного метана и удельной поверхностью образца. Предварительный анализ сорбционных свойств указывает на то, что тримезинат меди(II), полученный предложенным низкотемпературным способом при соответствующей дальнейшей модификации может найти практическое применение в сорбции метана. Так, в сопоставимых условиях он сорбирует в три раза больше по объёму метана, чем активированный уголь марки (АГ–3) [262].

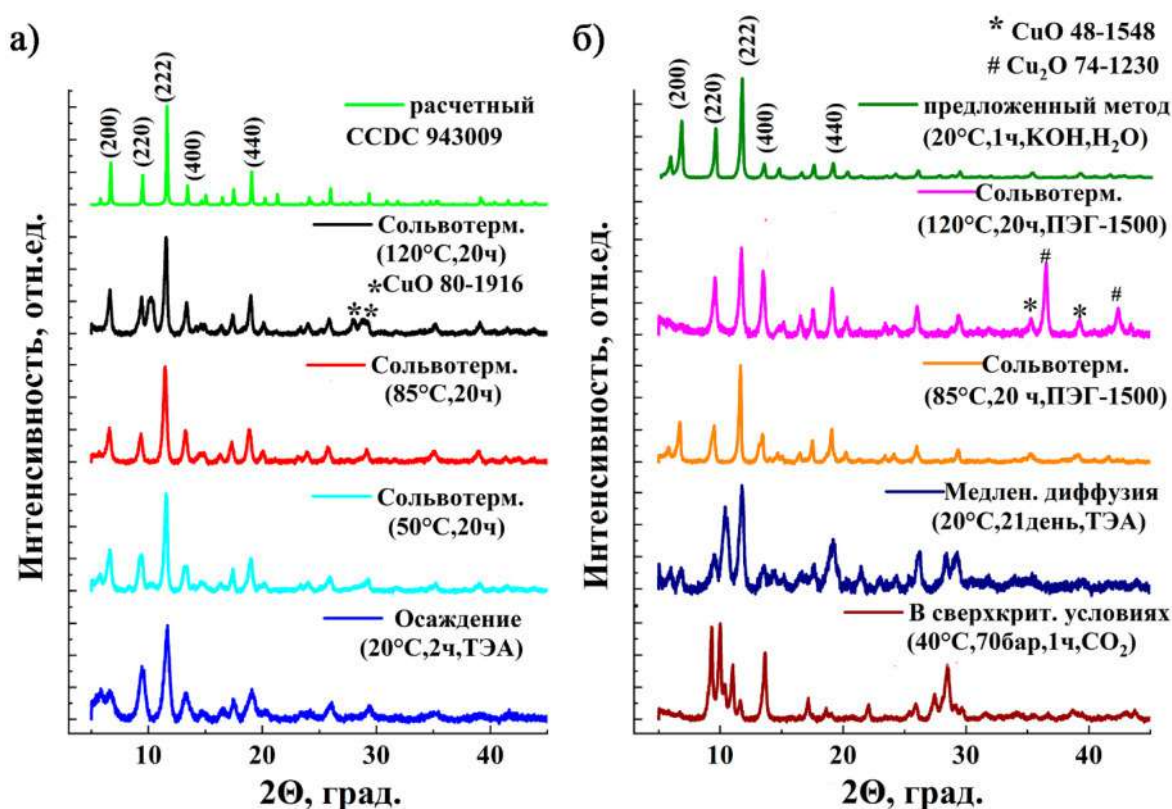


Рисунок 3.6 – Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов тримезината меди(II) в сравнении с расчетным CCDC 943009

На рентгенограмме полученных тримезинатов меди(II) (рисунок 3.6), основные сигналы представляют собой кристаллическую гранецентрированную кубическую фазу тримезината меди(II) с характерными рефlekсами при $2\theta \approx 6.5^\circ$ (200), 9.45° (220), 11.65° (222) и 13.36° (400) [263]. Обнаружено, что с повышением температуры сольвотермального синтеза с 50°C до 120°C при неизменном времени

процесса и соотношении реагентов происходит как аморфизация продукта, так и образование побочных продуктов. Так, на полученных рентгенограммах разными способами тримезината меди(II) 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° . Аморфизация может быть обусловлена тем, что при повышенных температурах скорость зарождения кристалла высока, а рост желаемой фазы затруднен. Для удобства все характеристические сигналы, наблюдаемые на рентгенограмме занесены в таблицу 3.4.

Таблица 3.4 – Основные рефлексы, наблюдаемые на РФА тримезинатов меди(II), полученных разными способами

Плоскость ГЦК	200	220	222	400	333	440	555	Примесные сигналы
MOF–199 расчетный CCDC943009	6.64	9.48	11.62	13.44	17.48	19.03	29.34	
Сольвотермальный (50°C, 20 ч)	6.63	9.41	11.56	13.24	17.42	18.99	29.27	
Сольвотермальный (120°C, 20 ч)	6.62	9.41	11.56	13.34	17.40	19.00		10.21
Медл. диффузия (20°C, ТЭА, 21 день)	5.80(111) 6.83	9.47	11.77	13.58	17.67	19.16	29.29	10.39; 21.45 28.43; 26.16
Сольвотермальный (120°C, 20 ч, ПЭГ–1500)	–	9.56	11.74	13.50	17.53	19.12	29.34	35.28; 36.53 39.28; 42.42 (CuO , Cu_2O)
Сольвотермальный (120°C, 20 ч)	6.59	9.35	11.47	13.25	17.32	18.82	29.12	34.97; 38.92 (CuO)
В сверхкр. условиях (40°C, 70 бар, 1 ч, CO_2)	–	9.31	11.63	13.67	17.17	22.09	28.49	9.98; 10.38; 11.04
Предложенный синтез (20°C, 1 ч, H_2O)	5.82(111) 6.64	9.43	11.67	13.36	17.42	19.08		
Осаждение (20°, 2 ч, ТЭА)	5.82(111) 6.64	9.43	11.69	13.36	17.42	19.08	29.34	14.55; 26.05 35.02

Смещение характеристических рефлексов можно объяснить склонностью лиганда к стэкинг–взаимодействию, образованием взаимопроникающих структур, а также координацией гостевых молекул в ближней сфере меди [264]. Для образца полученного в сверхкритических условиях (CO_2 , 70 бар, 40°C) основные рефлексы соответствуют топологии pto. Таким образом, предложенный нами низкотемпературный способ синтеза в водном растворе с использованием гидроксида

калия приводит к формированию за короткое время (1 ч) чистого кристаллического продукта с высоким выходом (95.5%).

3.1.2 Выводы по разделу 3.1

Показано, что ретикуляция структурных единиц одной и той же геометрии и связываемости в разных условиях не только способна приводить к разным топологическим каркасам (tbo или pto)⁴, но и к образованию побочных продуктов реакции, что в свою очередь влияет на текстурные характеристики и, в целом, на функциональные свойства целевого металл–органического каркаса. Предложен эффективный низкотемпературный способ получения координационного полимера с высокой удельной поверхностью. 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, при этом термостабильность таких образцов снижается на 70 °С. Очевидно, что для получения большинства МОКП все еще необходим комплексный подход и исследовательский синтез с целью оптимизации условий приготовления и повышения чистоты продукта. Такая эволюция метода необходима для становления металл–органических структур коммерчески жизнеспособными перспективными материалами.

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

Добавление координирующего хелатирующего лиганда позволяет осуществлять целенаправленное конструирование металл–органического каркаса благодаря блокировки возможности роста структуры в определенном направлении, тем самым представляет возможность создавать принципиально новые расширенные супрамолекулярные системы различной архитектуры с точки зрения процессов самоорганизации металл–лиганд. В рамках данного направления синтезированы и охарактеризованы новые типы координационных полимеров с хелатными включениями 4'–фенилтерпиридина.

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

Малеаты цинка(II) и меди(II) получали из концентрированных растворов ацетатов металлов исходя из разницы в растворимости исходного соединения и целевого продукта синтеза. Затем проводили целевую реакцию взаимодействия полученных прекурсоров с 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином (**Phtpy**) [265].

Таблица 3.5– Результаты элементного анализа координационных полимеров малеиновой кислоты и 4'-фенил- 2,2':6',2'' –терпиридина

Образец (эмпирическая формула)	Условное обозначение	Элементный состав, масс. % (найденно/вычислено)			
		C	H	N	Me
$\text{CuC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CuMaleate	24.5/24.6	2.0/2.0	–	32.3/32.5
$\text{ZnC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ZnMaleate	22.2/22.3	2.4/2.8	–	30.0/30.4
$\text{CuC}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3$	CuMaleatePhTpy	57.8/61.7	3.7/3.5	7.8/8.6	13.3/13.1
$\text{ZnC}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3$	ZnMaleatePhTpy	59.0/61.4	3.7/3.5	8.4/8.6	13.6/13.4

Основываясь на результатах элементного анализа (таблица 3.5), а также на результатах термогравиметрического анализа, выполненного одновременно с ДСК (рисунки 3.10-3.11), были предложены эмпирические формулы полученных координационных полимеров. Наблюдается незначительное отклонение в расчетной и определенной массах образцов. Это может быть связано со способностью малеиновой кислоты образовывать широкий спектр пространственных структур: таких как хелаты, монозамещенные производные и линейные полимеры [266]. Структура CuMaleatePhtpy, установленная с помощью РСА приведена на рисунке 3.7. Получен цепочечный координационный полимер со стэкинг укладкой, в котором медь пятикоординирована и имеет квадратно–пирамидальное окружение, что свойственно для терпиридиновых комплексов. Исходный биядерный ацетатный комплекс меди(II) переходит в мооядерное строение под действием сильного хелатирующего Phtpy в полученном МОКП. Фенильные заместители Phtpy син-ориентированы и почти лежат в одной плоскости C-C связей, углы между фенильным и связанным с ним пиридиновым циклами составляют ~10 и 6° для CuMaleatePhtpy. Связи Cu–N с центральными пиридиньновыми кольцами терпиридинового лиганда, несколько короче, чем с концевыми связями Cu–N (таблица 3.6).

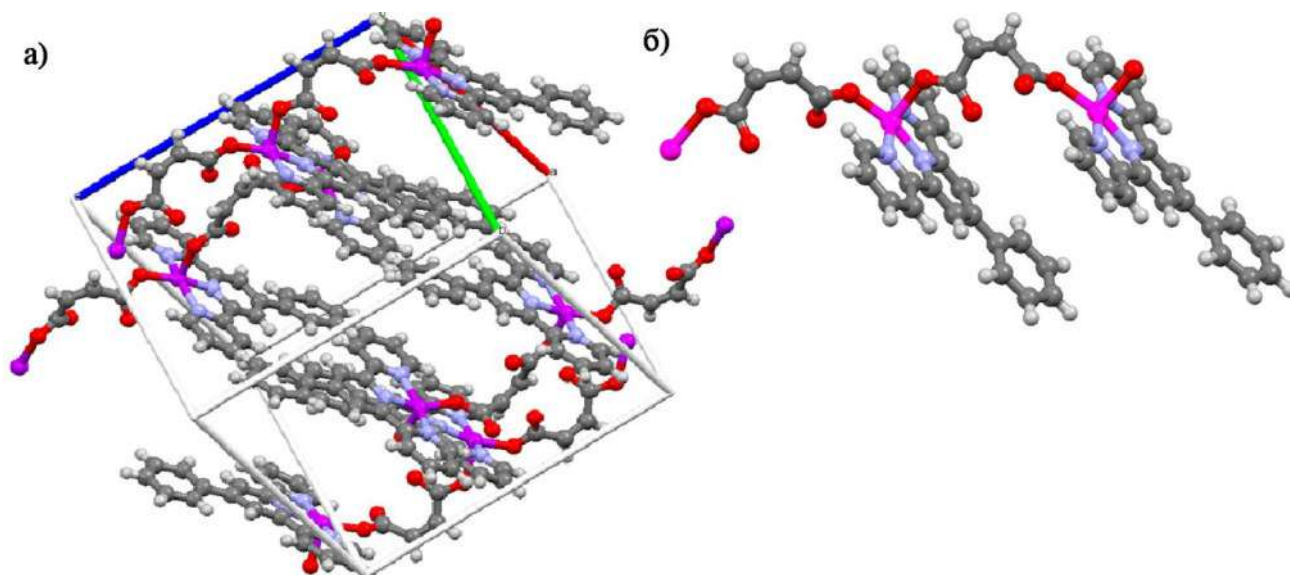


Рисунок 3.7–Упаковка координационного полимера (а) и структура элементарного звена (б) для CuMaleatePhtry, установленные с помощью РСА

Таблица 3.6 –Основные кристаллографические параметры, длины связей и валентные углы для CuMaleatePhtry

Параметры	Значения	Тип связи	Длина, Å
Брутто-формула (<i>M</i>)	(C ₅₀ H ₃₄ N ₆ Cu ₂ O ₈) _n (972.10)	Cu(1)–N(1)	2.030(1)
Сингония, пр.гр.	моноклинная, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Cu(1)–N(2)	1.938(1)
Температура, К	100.0(1)	Cu(1)–N(3)	2.034(1)
<i>a</i> , Å	13.463(5)	Cu(1)–O(1)	2.150(3)
<i>b</i> , Å	17.591(7)	Cu(1)–O(2)	1.946(4)
<i>c</i> , Å	16.221(6)	C(2)–C(1)	1.372(6)
α , °	90	Угол	ω , °
β , °	97.499(3)	N(3')–Cu(1')–O(1')	93.76(16)
γ , °	90	N(1')–Cu(1')–O(1')	102.02(15)
<i>V</i> , Å ³	3808 (1)	N(1')–Cu(1')–N(3')	156.71(18)
<i>Z</i> , <i>d</i> _{расч} (г/см ³)	4, 1.604	O(1'')–Cu(1')–O(1')	86.90(15)
Коэффициент поглощения μ /мм ⁻¹	1.020	O(1'')–Cu(1')–N(3')	102.37(16)
F(000)	1039	O(1'')–Cu(1')–N(1')	96.67(17)
Размер монокристалла, мм ³	0.18 x 0.04 x 0.03	O(1'')–Cu(1')–N(2)	165.48(17)

Структура координационного полимера ZnMaleatePhtry, подтвержденная с помощью РСА, приведена на рисунке 3.8. Согласно полученным данным ZnMaleatePhtry представляет собой изоретикулярный аналог CuMaleatePhtry. Главным отличием является протекание цис-транс-изомеризации малеинового

лиганда, наличие гостевых молекул в полости и чередование звеньев транс–изомеров малеиновой кислоты вдоль диагонали элементарной ячейки. В полученном изоретикулярном цепочечном координационном полимере ионы цинка(II), так же пятикоординированы и образуют квадратно–пирамидальный полиэдр. Согласно PCA есть незначительное статистическое разупорядочение фенильных колец, часть Phtpy почти лежат в одной плоскости C–C связей, углы между фенильным и связанным с ним пиридиновым циклами составляет $\sim 9.1^\circ$, для другой части заместителей угол составляет $\sim 35.6^\circ$. В качестве гостевых молекул присутствуют две молекулы хлороформа. Основные кристаллографические параметры, длины связей и валентные углы для ZnMaleatePhtpy занесены в таблицу 3.7.

Таблица 3.7 – Основные кристаллографические параметры, длины связей и валентные углы для ZnMaleatePhtpy

Параметры	Значения	Тип связи	Длина, Å
Брутто-формула (<i>M</i>)	C ₅₂ H ₃₆ Cl ₆ N ₆ O _{8.5} Zn ₂ (1224.31)	Zn(1)-O(1)	1.972(3)
Сингония, пр.гр.	моноклинная, <i>P2₁/c</i>	Zn(1)-O(5)	2.007(3)
Температура, К	120.0(2)	Zn(1)-N(2)	2.084(4)
<i>a</i> , Å	13.7062(3)	Zn(1)-N(3)	2.144(4)
<i>b</i> , Å	35.2474(7)	Zn(1)-N(1)	2.216(3)
<i>c</i> , Å	10.9609(2)	C(27)-C(28)	1.391(6)
α , °	90	Угол	ω , °
β , °	97.477(2)	O(1)-Zn(1)-O(5)	108.96(13)
γ , °	90	O(1)-Zn(1)-N(2)	143.91(13)
<i>V</i> , Å ³	5250.27(18)	O(5)-Zn(1)-N(2)	105.78(13)
<i>Z</i> , <i>d</i> _{расч} (г/см ³)	4, 1.549	O(1)-Zn(1)-N(3)	104.19(13)
Коэффициент поглощения μ /мм ⁻¹	1.280	O(5)-Zn(1)-N(3)	104.35(13)
F(000)	2480	N(2)-Zn(1)-N(3)	75.92(13)
Размер монокристалла, мм ³	0.3 x 0.05 x 0.1, игольчатый	O(1)-Zn(1)-N(1)	94.01(13)
<i>R</i> _I [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] / <i>wR</i> ₂	0.0682 / 0.1585	O(5)-Zn(1)-N(1)	93.46(13)
		N(2)-Zn(1)-N(1)	74.26(13)
		N(3)-Zn(1)-N(1)	148.46(13)

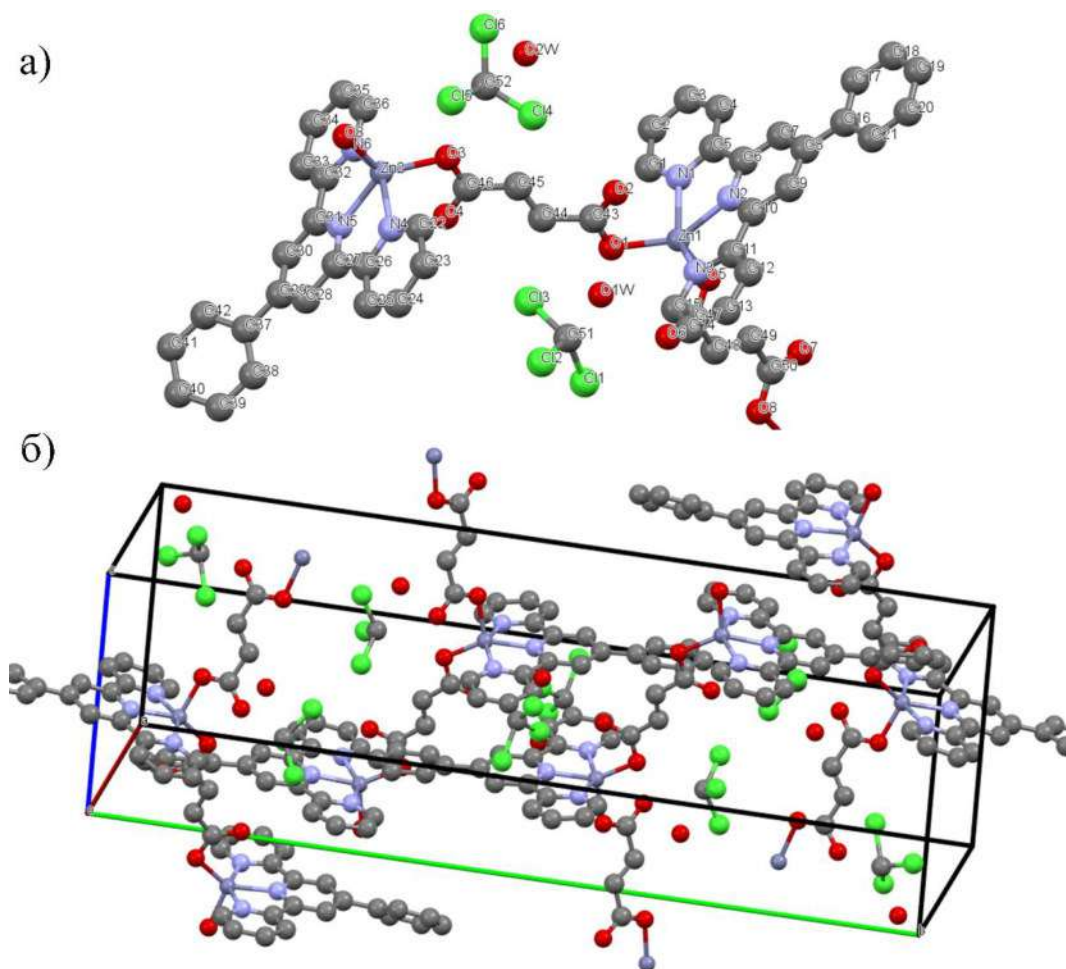


Рисунок 3.8 – Структура элементарного звена (а) и элементарная ячейка координационного полимера (б) для ZnMaleatePhtry, установленные с помощью РСА

Трехмерная структура полученных МОКП стабилизирована за счет π - π -стэкинг взаимодействий, межмолекулярных водородных связей с участием сольватных молекул воды и хлороформа, а также многочисленных ван-дер-ваальсовых контактов.

Согласно данным ИК спектроскопии (рисунок 3.9(а,б)), координационные полимеры демонстрируют интенсивные уширенные пики в области $3250\text{--}3550\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям ОН-группы. Валентное колебание = C–N группы при 3008 см^{-1} и 3049 см^{-1} в пиридиновых кольцах тритопного лиганда смещены в более высокочастотный диапазон $3056\text{--}3061\text{ см}^{-1}$ и $3034\text{--}3016\text{ см}^{-1}$ в координационных полимерах. Деформационные колебания растяжения связей пиридиновых колец в свободном лиганде, возникающие при 1040 см^{-1} , значительно смещены в сторону более низких частот для ZnMaleatePhTry и CuMaleatePhTry до 1016 см^{-1} и 1020 см^{-1} , соответственно.

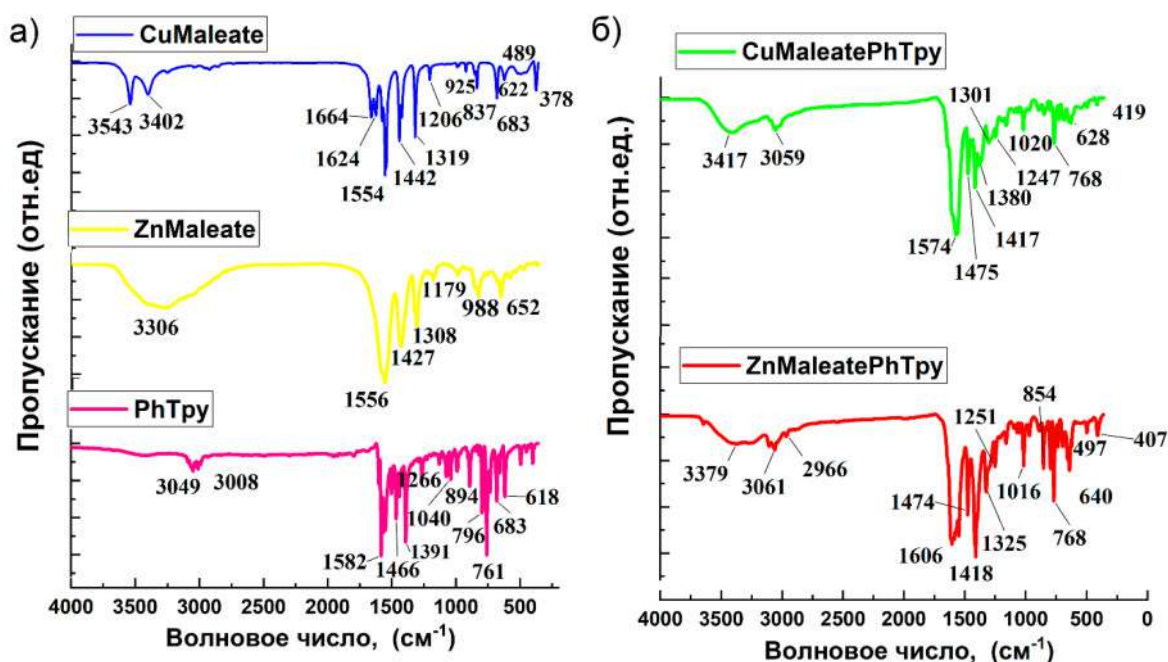


Рисунок 3.9 – ИК спектры синтезированных солей непредельных кислот (а) и полученных гетеролигандных МОКП (б)

В ИК спектрах полученных гетеролигандных МОКП трудно различить валентные колебания связи $C = C$ и $C = N$ в диапазоне 1574–1606 см⁻¹ и определить, принадлежат ли эти пики малеиновой кислоте или 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридину (рисунок 3.10 (а,б)).

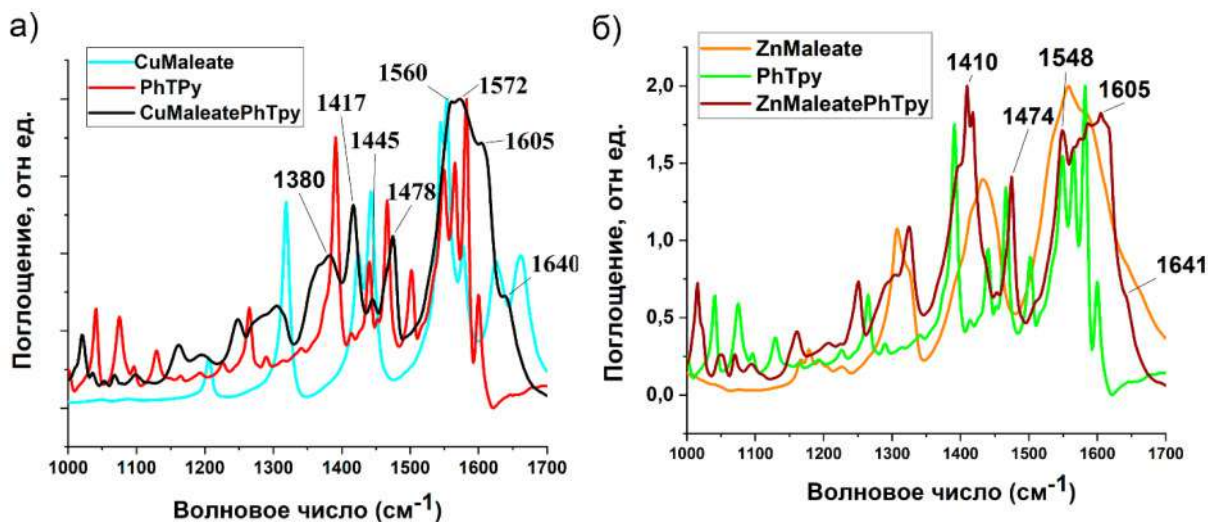


Рисунок 3.10 – ИК-спектры исходных соединений (малеаты меди и цинка, PhTpy) и гетеролигандных МОКП на их основе (ZnMaleatePhTpy и CuMaleatePhTpy)

Как видно из рисунка 3.10 валентные колебания группы $C = O$ расположены почти под тем же волновым числом, что и полосы в спектре исходных малеатных комплексов. Разница между асимметричными и симметричными колебаниями Δ , где

$\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$, составляет 157 см^{-1} и 188 см^{-1} для CuMaleatePhTry и ZnMaleatePhTry, соответственно. Предполагается, что уменьшение разницы значений асимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксилат-иона обусловлено дополнительной координацией металла через атом N пиридиновых колец, что согласуется с результатами РСА. Согласно литературным данным о кристаллических структурах комплексов малеиновой кислоты и хелатирующих лигандов очевидно, что малеиновая кислота и хелатирующий лиганд могут проявлять различные способы связывания, т.е. могут действовать как моно- или полидентантный лиганд [254,267].

Результаты термического анализа приведены в таблице 3.8 и на рисунках 3.11–3.12. Так, на кривой ДСК CuMaleatePhTry (рисунок 3.11) наблюдаются два эндоэффекта, температурные границы которых совпадают с диапазонами потери массы на ТГА кривой, исходя из чего можно утверждать, что термическое разложение образца происходит, в основном, в две стадии. Первая стадия потери массы наблюдается до 266 °С, сопровождается эндотермическим эффектом (–58.96 Дж/г), незначительным выделением H₂O и интенсивным выделением CO₂ согласно масс–спектрам газообразных продуктов. Вторая стадия разложения наблюдается в диапазоне 272–498 °С, что соответствует потери веса 27.26% и связана с частичным удалением молекул 4'-фенил–2,2':6',2''-терпиридина (m/z=80,94).

Таблица 3.8 – Термические свойства полученных координационных полимеров
малеиновой кислоты и 4'-фенил-2,2':6,2''-терпиридина

Образец	Данные ТГА				Данные ДСК		Остаточ.масса при 500 °С, масс. %
					Пик, °С	Площадь, Дж/г	
	T _{5%} , °С	T _{10%} , °С	T _{20%} , °С	T _{max} , °С			
ZnMaleatePhТру	323	357	377	378	344.1(max)	278.6	70.88
					375.2(min)		
					405.4(max)		
CuMaleatePhТру	203	227	334	402	202.3 (min)	–58.96	60.34

T_{5%}, T_{10%}, T_{20%}– температуры 5% ,10%, 20 % потери массы, соответственно; T_{max}– температура максимальной скорости разложения согласно ДТГ кривой

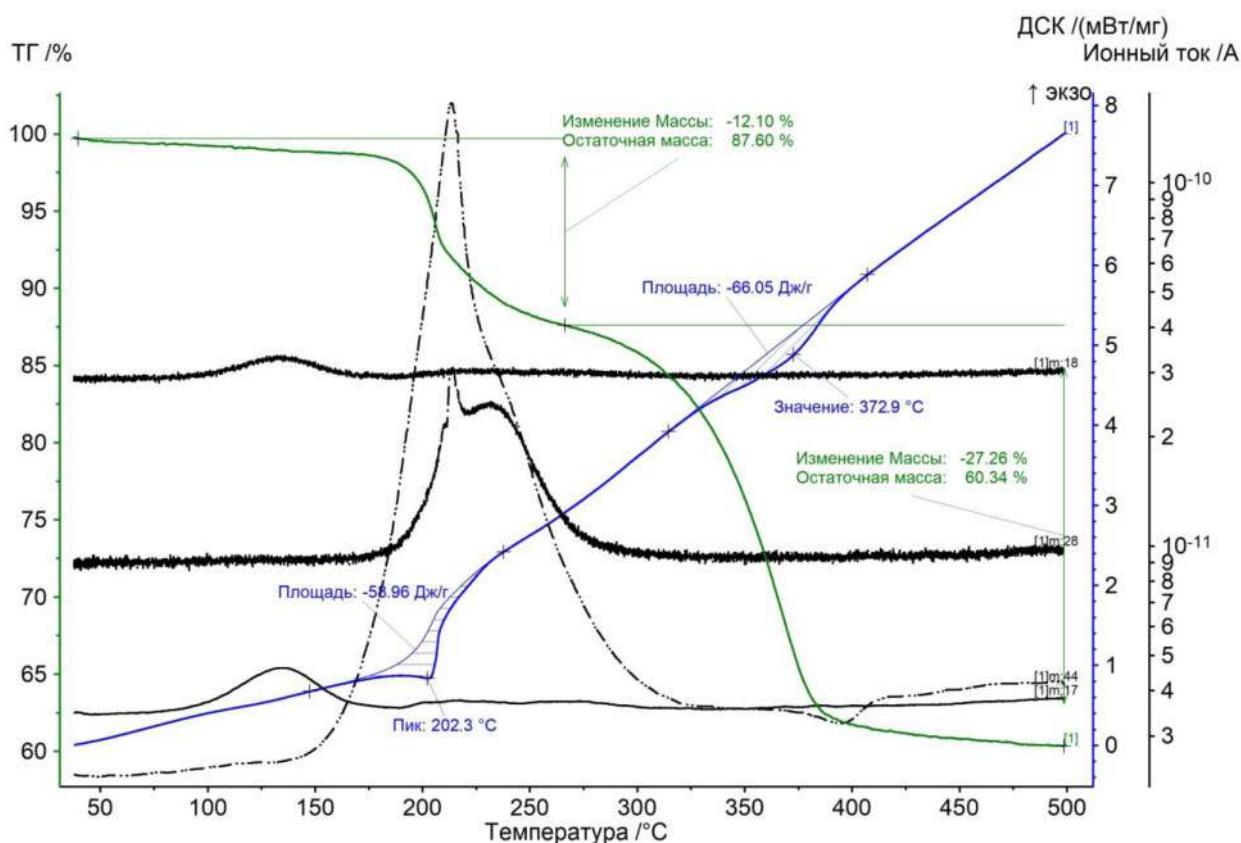


Рисунок 3.11 – Кривые ДСК и ТГА координационного полимера CuMaleatePhTry

Согласно кривым ТГА и ДСК ZnMaleatePhTry (рисунок 3.12) демонстрирует три основных этапа разложения. Начальная потеря массы до 180 °C (2.54 масс. %), сопровождается небольшим эндотермическим эффектом и незначительным выделением H_2O и CO_2 согласно масс-спектрам газообразных продуктов. Диапазон температур 180.2 °C–338.8 °C характеризуется практически отсутствием потери массы (-3.77%). Третий этап потери массы (22,69 масс. %) наблюдается в диапазоне 338.8 °C – 497.4 °C, связан с более глубоким декарбоксилированием полученного координационного полимера и частичным удалением 4'-фенил -2,2':6',2'' – терпиридиновых звеньев ($m/z=80,94$). Широкий экзотермический эффект (278.6 Дж/г) в диапазоне 286.4 °C–458.0 °C с одним минимумом при 375.2 °C и двумя максимумами при 344.1 и 405.4 °C на кривой ДСК свидетельствует о твердофазной полимеризации.

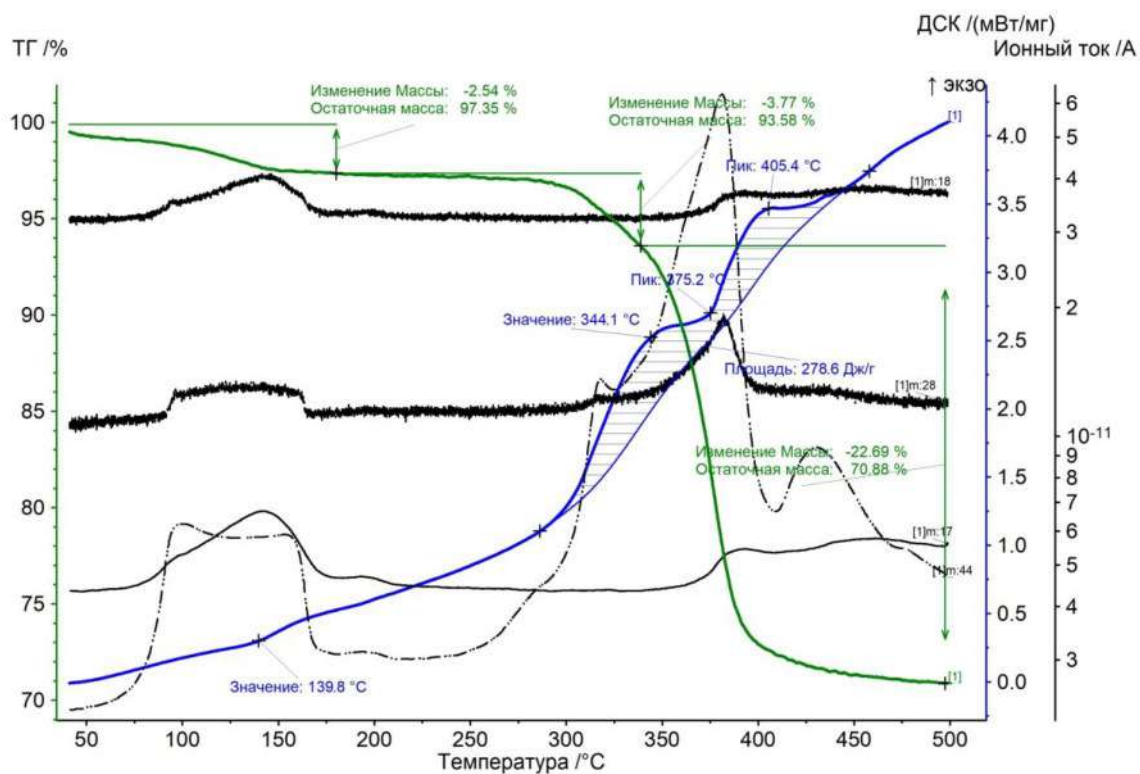


Рисунок 3.12 – Кривая ДСК и ТГА координационного полимера ZnMaleatePhTry

Таким образом, анализ термического поведения показал, что полученные смешанно–лигандные координационные полимеры сохраняют достаточно высокую термическую стабильность. Высокие температуры потери массы координированных молекул 4'-фенил–2,2':6',2''-терпиридина указывают на сильное взаимодействие между ионами металлов и хелатирующим лигандом. Координационный полимер ZnMaleatePhTry более устойчив (свыше 340 °C), чем CuMaleatePhTry (начало деградации 220 °C). Очевидно, что природа иона металла влияет на структуру и термические свойства получаемого координационного полимера.

Следует отметить, что использование тритопного хелатирующего лиганда позволяет получать кристаллические МОКП, без значимых дефектов в структуре, что подтверждается РФА (рисунок 3.13). Как видно, из представленных рентгенограмм полученные МОКП имеют изоретикулярную структуру, поэтому наблюдается незначительное смещение характеристических рефлексов, но профили кривых практически совпадают.

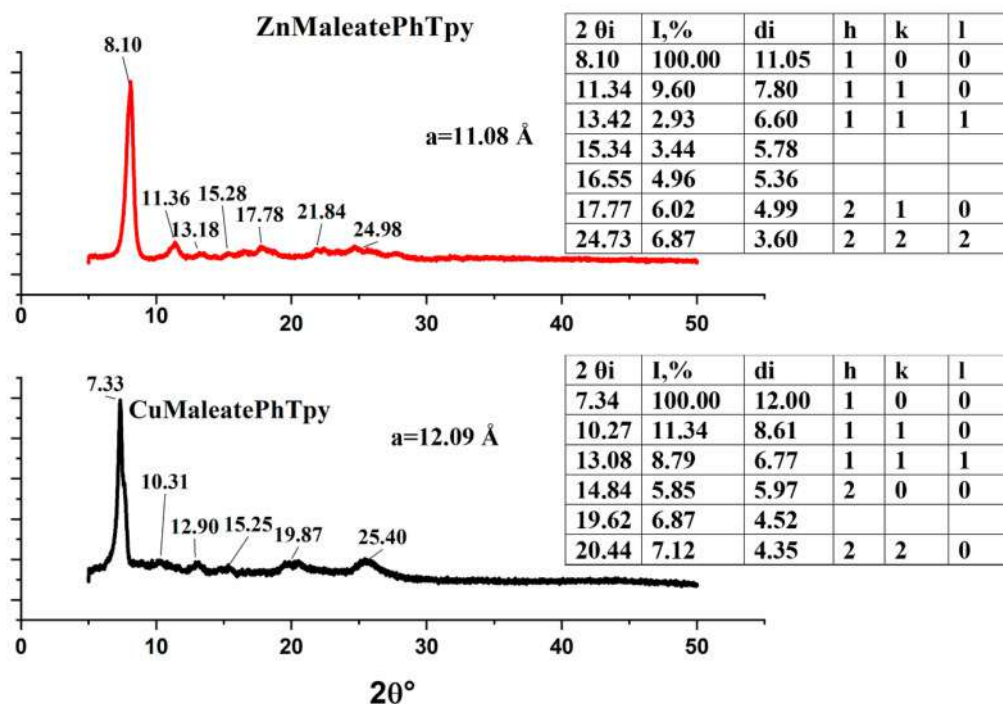


Рисунок 3.13 – Рентгенограммы координационных полимеров на основе медных и цинковых солей малеиновой кислоты и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина

3.2.1 Основные выводы по разделу 3.2.

Таким образом, впервые показано, что использование тритопного хелатирующего лиганда 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина позволяет получать кристаллические цепочечные МОКП со стэкинг стабилизацией. Анализ термического поведения показал, что координационный полимер ZnMaleatePhTpy более устойчив (свыше 340 °C), чем CuMaleatePhTpy (начало деградации 220 °C), что может быть обусловлено наблюдаемой цис-транс-изомеризацией малеинового лиганда. 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 взаимодействие между ионами металлов и хелатирующим лигандом. Получены новые цепочечные МОКП со стэкинг-укладкой, в которых ионы металлов пятикоординированы и имеют квадратно-пирамидальное строение, что свойственно для терпиридиновых комплексов.

С помощью РСА впервые показано, что биядерный ацетатный комплекс меди(II) переходит в мооядерное строение под действием сильного хелатирующего 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина. Методом РСА установлена цис-транс-изомеризация малеинового лиганда при формировании МОКП на основе ZnMaleatePhTpy.

3.3 Состав и свойства координационных полимеров на основе оксо–центрированных комплексов железа

Металл–органические каркасы на основе оксо–центрированных комплексов железа (III) и поликарбоксилатных лигандов (1,4–бензолдикарбоновой (**ТФК**), 1,3,5–бензол трикарбоновой (**БТК**), (2Е, 4Е) гекса–2,4–диендиовой(**МК**), 2–аминотерефталевой кислоты (**ТФК–NH₂**), 2-метиленбутандиовой (**ИТК**) и 2,6–нафталиндикарбоновой (**НДКК**) кислоты получены разработанным низкотемпературным обменным методом. Структурные формулы органических кислот приведены на рисунке 3.14.

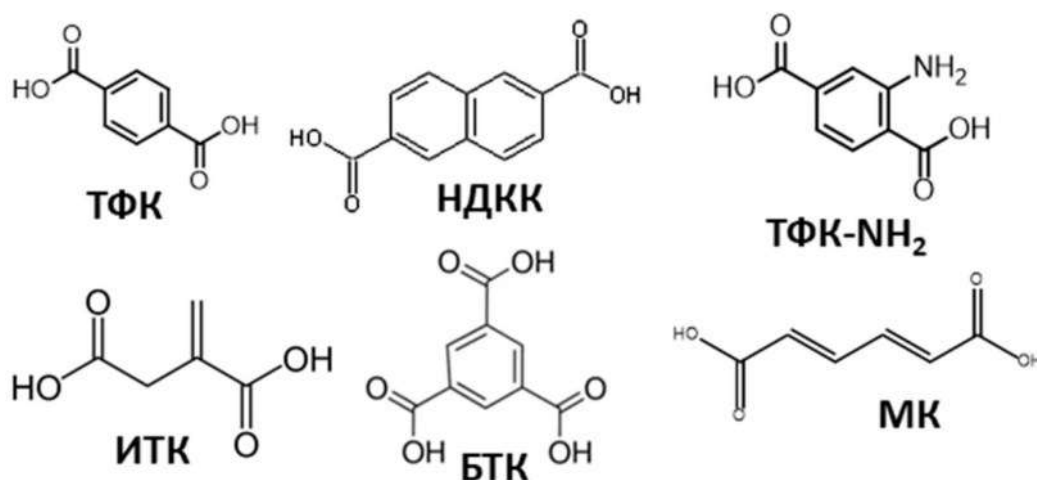


Рисунок 3.14 – Структурные формулы и условные обозначения органических кислот, используемых для получения МОКП

На первом этапе был синтезирован источник неорганических вторичных строительных блоков – оксоацетат смешанной валентности: $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$ ($\text{Fe}_3\text{OAcetate}$). Потенциально каждый монокарбоксилатный лиганд (молекула уксусной кислоты) в синтезированном полиядерном оксо–ацетате железа, может быть замещен поликарбоксилатным лигандом для образования координационного полимера. Состав и фазовая чистота полученных соединений подтверждались результатами элементного анализа и РФА. Высокоспиновое состояние железа ($S=5/2$) подтверждено методом ядерного гамма–резонанса, основанном на эффекте Мессбауэра ($\text{IS, мм/с: } 0.25 \pm 0.01$; $\text{QS, мм/с: } 0.6 \pm 0.03$).

На рисунке 3.15 (а) представлены дифрактограммы полученного ацетата железа в сравнении с расчетным (CCDC-700328). Как видно из представленного рисунка, в образце присутствуют несколько кристаллических фаз, главной из которых является трехъядерное кластерное соединение ацетата железа с формулой $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$, в котором эквивалентные металлоцентры октаэдрически связаны с шестью кислородными остатками уксусной кислоты. Смещение сигналов обусловлено изменением типа противоиона, а также дальностью его расположения от катиона. Результаты элементного анализа также подтверждают чистоту полученного соединения: найдено (%): С, 24.1; Н, 4.47; Fe, 24.1. Рассчитано для $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$ (масс. %): С, 23.9; Н, 4.7; Fe, 23.8; ИК (KBr – таблетка), $\text{v}/\text{см}^{-1}$: 3431(O–H); 2929 $\text{v}(=\text{C}–\text{H})$; 1584 и 1444 (C=O); 1030, 663, 617. По данным ИК–спектроскопии катион $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{O})(\mu-\text{OAc})_6]^+$ связан ацетатными (OAc) мостиковыми лигандами в бидентатном режиме координации, что согласуется с литературными данными [258,279].

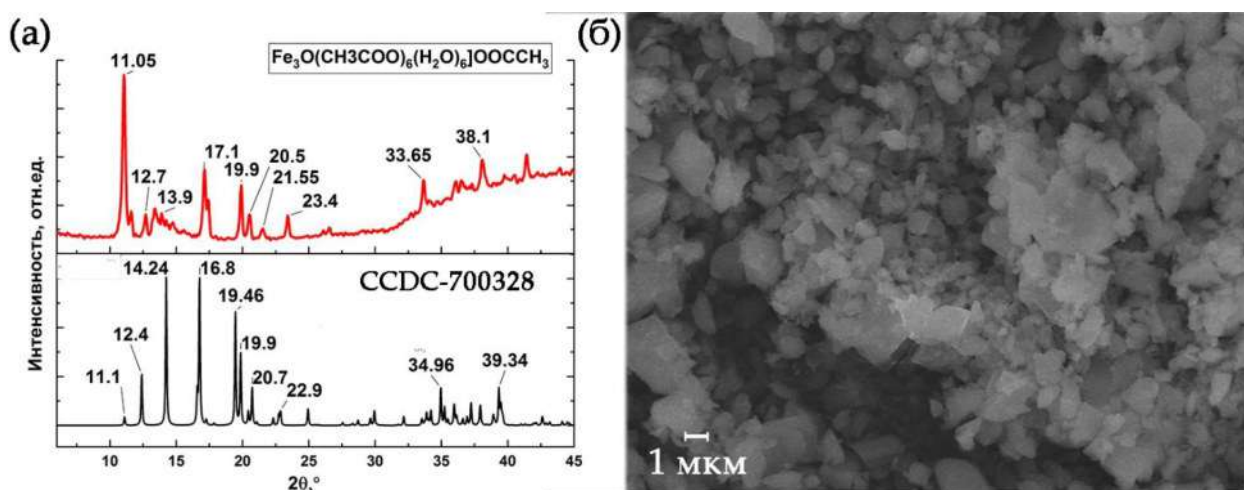


Рисунок 3.15 – а) Рентгеновские дифрактограммы оксо–центрированного ацетата железа (расчетный и фактический), б) СЭМ микрофотография полученного оксоацетата железа.

Как видно из изображения ацетатного комплекса $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$ (рис. 3.15(б)), полученного с помощью сканирующей электронной микроскопии, соединение состоит из частиц с четкими ровными гранями шириной 2–3 мкм, представляющими собой октаэдры, бипирамиды и треугольники.

Брутто–формулы полученных МОКП (левый столбец таблицы 3.9) были предложены с использованием данных элементного анализа (таблица 3.9), ТГА и ДСК. Незначительное отклонение экспериментально установленных значений содержания элементов образцов от рассчитанных, по–видимому, связаны с возможностью координирования остаточного растворителя в ближней сфере железа. Таблица 3.9 – Результаты элементного анализа полученных МОКП на основе оксо–центрированного комплекса $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$

Образец (эмпирическая формула)	Условное обозначение	Элементный состав, масс. % (найдено/вычислено)			
		C	H	N	Fe
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$	$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$	32.0/32.3	2.9/2.8	0/0	25.3/24.8
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$	$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$	38.5/38.6	2.6/2.6	0/0	22.3/22.5
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$	$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}–\text{NH}_2)_3$	36.6/37.9	3.0/2.7	4.6/5.3	22.3/22.0
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$	$\text{Fe}_3\text{O}(\text{БТК})_2$	31.5/32.3	2.2/2.0	0/0	24.4/25.0
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8]\text{OH}$	$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$	23.6/24.7	3.5/4.0	0/0	23.4/23.0
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$	$\text{Fe}_3\text{O}(\text{НДКК})_3$	48.6/48.2	2.7/2.8	0/0	18.8/18.7

Практическое применение координационных полимеров зависит от температурных границ их термической стабильности, поэтому одним из этапов работы было исследование термической стабильности полученных МОКП. Как видно из кривых ТГА (рисунок 3.16) и ДСК (рисунок 3.17), термическая деструкция полученных соединений происходит как минимум в три стадии с незначительным поглощением теплоты, что видно на кривых ДСК. Потеря массы при нагреве образцов до 180 °С отнесена к испарению как физически адсорбированных, так и координированных гостевых молекул, что согласуется с масс–спектрами осколочных ионов отходящих газов ($m/z=17$; $m/z=18$). Для удобства диапазоны потери массы согласно ТГА анализу занесены в таблицу 3.10. 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. ТГА полученных образцов свидетельствуют об устойчивости структур каркаса до 260–300 °С [279].

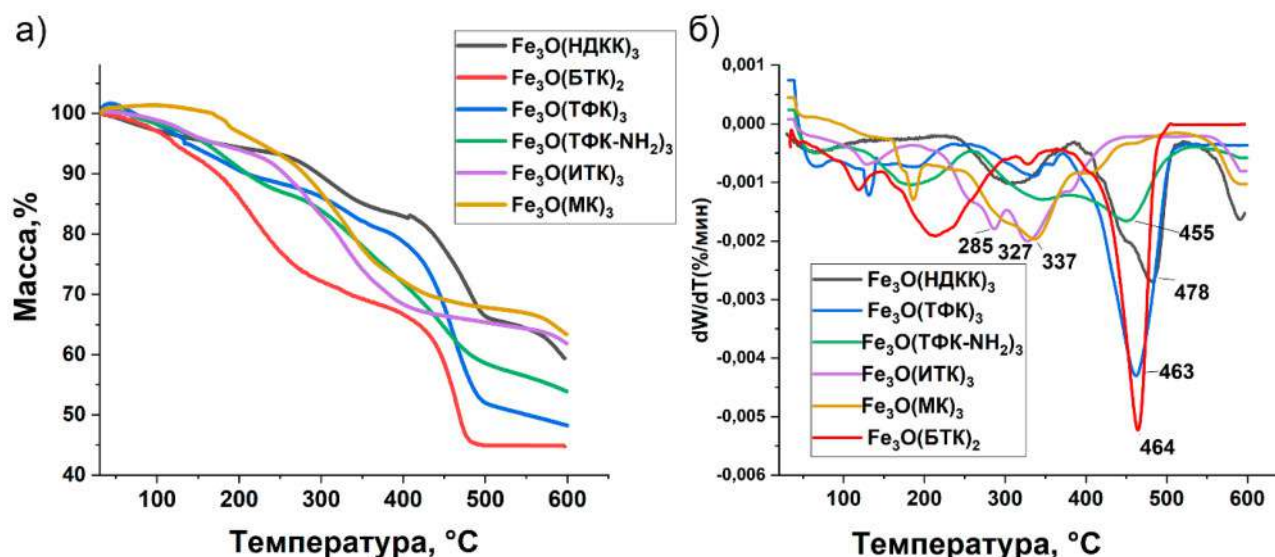


Рисунок 3.16 – Кривые ТГА (черным) и ДТА (красным) для полученных МОКП на основе оксо–центрированного комплекса $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$

Таблица 3.10– Диапазоны температур потери массы согласно ТГА анализу для МОКП на основе оксо–центрированного комплекса $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$

МОКП	Стадия	Диапазон, °C	Потеря массы, %	МОКП	Стадия	Диапазон, °C	Потеря массы, %
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$	1 ая	30–101	1.73	$\text{Fe}_3\text{O}(\text{БТК})_2$	1 ая	30–147	7.29
	2 ая	102–258	11.56		2 ая	148–360	23.95
	3 ая	259–600	32.82		3 ая	361–600	23.86
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$	1 ая	30–243	11.34	$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$	1 ая	30–180	5.43
	2 ая	244–370	7.76		2 ая	184–436	27.80
	3 ая	371–600	48.25		3 ая	437–600	4.89
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{НДКК})_3$	1 ая	30–212	5.92	$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$	1 ая	30–202	3.28
	2 ая	212–385	10.56		2 ая	203–402	24.77
	3 ая	386–600	24.12		3 ая	403–600	8.54

Данные по термической стабильности полученных координационных полимеров согласно ТГА и ДСК исследований приведены в таблице 3.11. Установлено, что при использовании в качестве органического связующего звена бензол–производных дикарбоновых кислот термическая стабильность возрастает в ряду: 2–аминобензол–1,4–дикарбоновая; 1,4–бензол–дикарбоновая; 2,6–нафталиндикарбоновая. Для МОКП, построенных из непредельных дикарбоновых кислот, уже при 320–330°C наблюдается декарбоксилирование структуры.

Таблица 3.11– Термические свойства полученных металл–органических координационных полимеров на основе оксо–центрированного комплекса $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$

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
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$	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

T_{5%}, T_{10%}, T_{20%}, T_{30%} – температуры 5% ,10%, 20 % и 30 % потери масс., соответственно, T_{max}– температура максимальной скорости разложения согласно ДТГ.

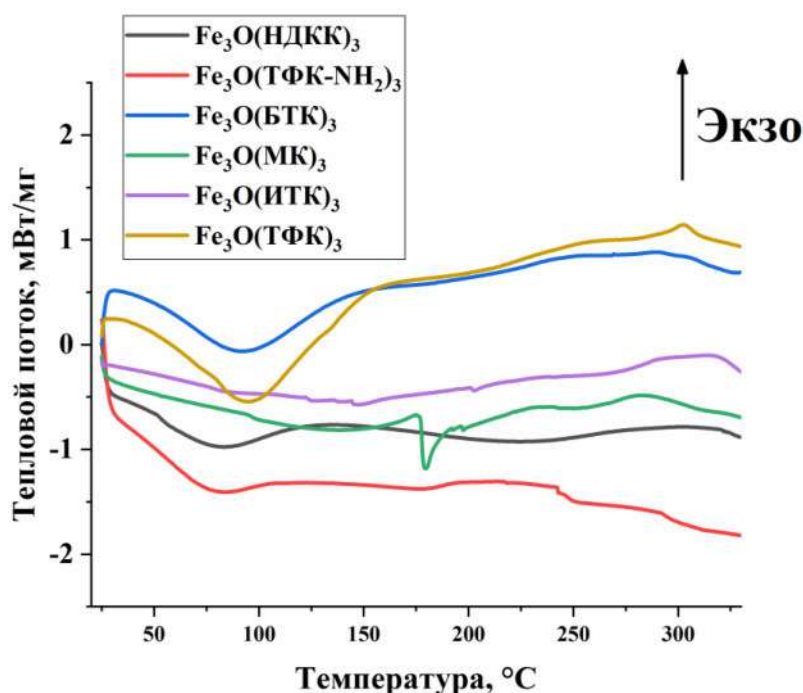


Рисунок 3.17–Кривые ДСК полученных МОКП

$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ исследовали методом РФЭС (рисунок 3.18) для подтверждения сохранности трехъядерного оксо–кластера смешанной валентности.

Концентрации атомов указывают на преимущественное (более 55%) присутствие углеводородных фрагментов, в том числе кислородсодержащих. Состояния атомов железа, оцениваемые как по общей форме контура линии Fe 2p 3/2 (рисунок 3.18(б)), так и по компонентам, представляют собой высокоспиновые

конфигурации со степенями окисления Fe^{2+} и Fe^{3+} . Об этом можно уверенно говорить благодаря наличию первых компонент при энергиях 709.3 эВ и 710.8 эВ [268]. Точное соотношение Fe^{2+} к Fe^{3+} установить сложно из-за перекрытия мультиплетных сигналов, так, сигналы которые свойственны для железа в состоянии Fe^{3+} , обычно проявляющиеся около 720 эВ, складываются с кривой состояния Fe^{2+} с максимумом интенсивности около 715 эВ в гладкий суммарный контур. Основной сигнал (около 710 эВ) расположен при самых низких энергиях связи. Эта особенность может указывать на равное соотношение числа атомов железа в состояниях Fe^{2+} и Fe^{3+} . Кроме того, наиболее интенсивная компонента, соответствующая фрагментам О–С, включает в себя сигнал от состояний кислорода в FeOH . Поэтому можно говорить о гидролизованной форме координационного полимера типа MIL-88b, т.е. формы в котором противоионом в оксо-кластере является ОН группа, что хорошо согласуется с данными элементного анализа (таблица 3.9.) и ИК спектроскопии (рисунок 3.23).

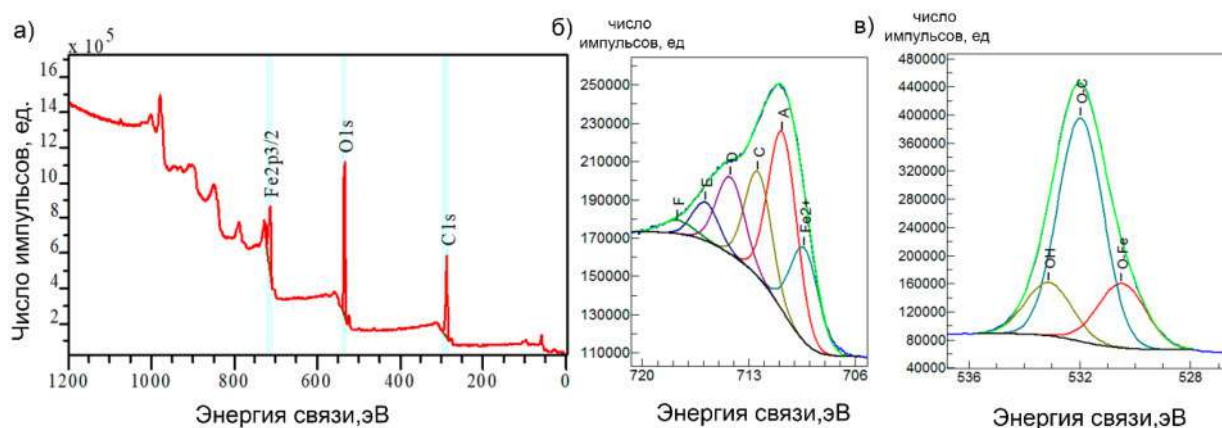


Рисунок 3.18 – а) РФЭС спектр $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$; б) РФЭС спектр пика $\text{Fe} 2p_{3/2}$ и $\text{O} 1s$ для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$

Параметры мессбауэровских спектров (таблица 3.12) полученных МОКП также подтверждают сохранность трехъядерного строения неорганического блока координационных полимеров и высокоспиновое состояние железа ($S=5/2$).

Таблица 3.12 –Параметры мессбауэровских спектров синтезированных МОКП

Образец	Относительная интенсивность	IS, мм/с	QS, мм/с	LW, мм/с
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$	2	0.380(3)	0.695(8)	0.418(10)
	1	0.380(5)	1.118(13)	0.377(16)
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$	2	0.381(2)	0.689(4)	0.405(5)
	1	0.385(3)	1.156(7)	0.370(9)

Дифрактограммы полученных координационных полимеров на основе оксоцентрированного комплекса железа представлены на рисунке 3.19. Полученные координационные полимеры с использованием дитопных лигандов: нафталиндикарбоновой, терефталевой кислоты и ее аминопроводной представляют собой изоретикулярные каркасы типа MIL-88B (топология asc, CCDC 2088535) без каких-либо других примесных фаз. Так, профиль кривой для координационного полимера на основе терефталевой кислоты полностью согласуется с ранее опубликованными данными [138,269]. Структура координационных полимеров топологии asc (MIL-88b) представляет собой гексагон, в узлах которого трехъядерные шестисвязные кластеры железа связаны между собой молекулами органических лигандов, так что формируется сеть с ячейками и одномерными каналами вдоль оси c (рисунок 3.19). Структура элементарного звена и параметры элементарной ячейки для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$, рассчитанные согласно CCDC 2088535 представлены на рисунке 3.20.

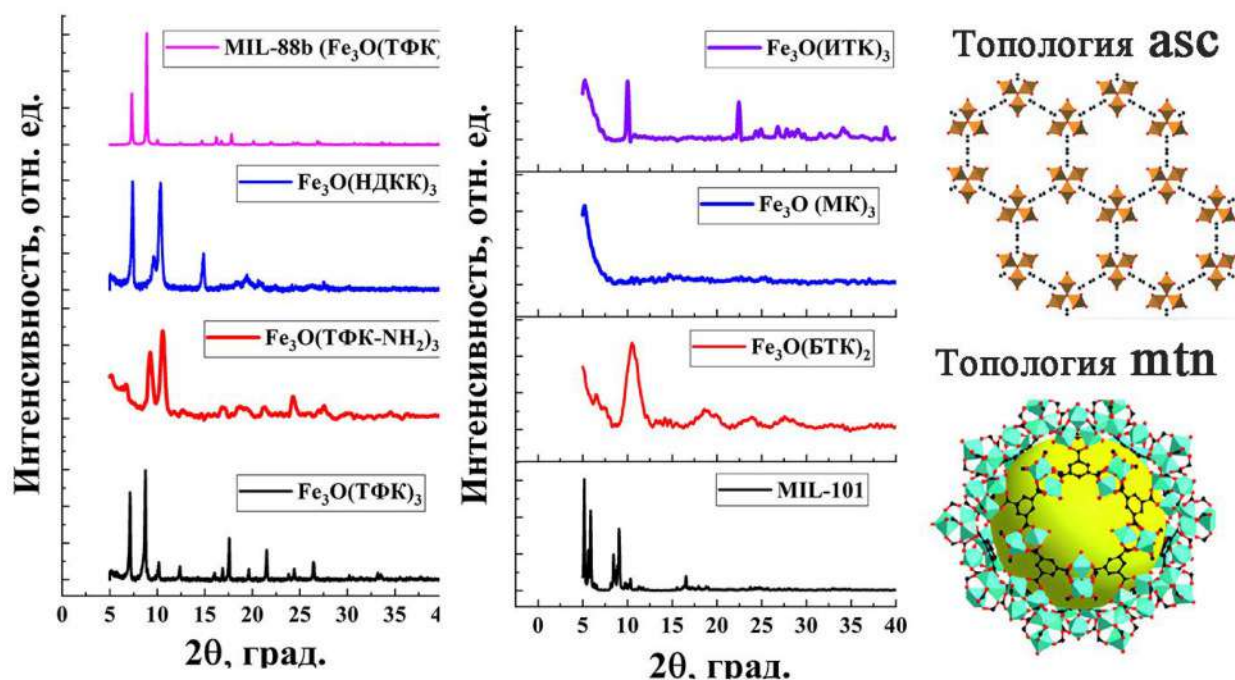


Рисунок 3.19 – Рентгеновские дифрактограммы полученных МОКП на основе оксоцентрированного комплекса $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$

Для координационного полимера синтезированного на основе тритопного лиганда (БТК), профиль кривой схож с MIL-101 (топология mtn), цеолитоподобной тетраэдрически связанной топологией, в которой неорганический узел выступает в

виде шестисвязной тригональной призмы, а ионы железа находятся в октаэдрическом окружении [270].

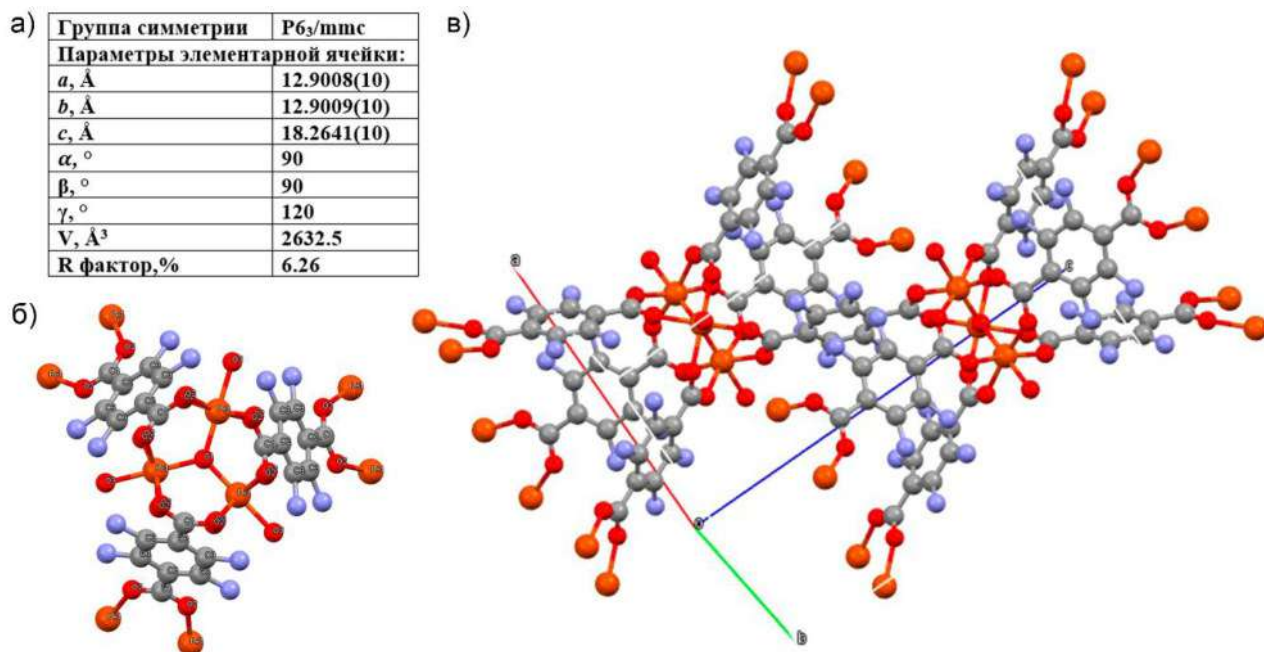


Рисунок 3.20 – а) структурные характеристики, б) структура элементарного звена и в) упаковка $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ согласно CCDC 2088535

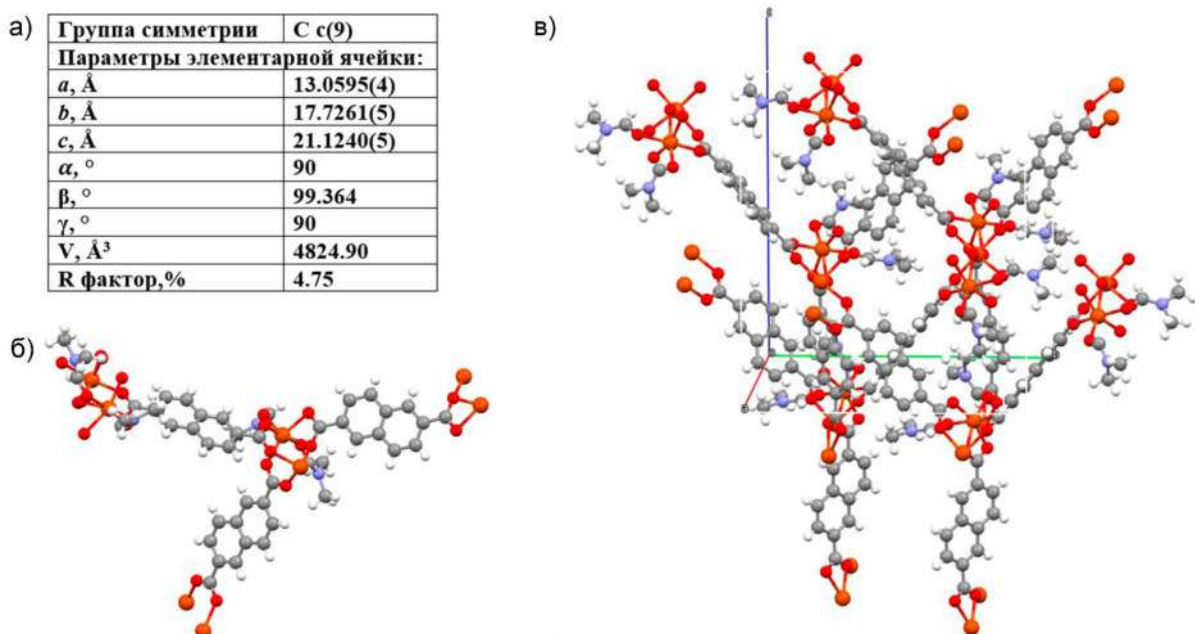


Рисунок 3.21 – а) Структурные характеристики, б) Структура элементарного звена и в) Упаковка координационного полимера $\text{Fe}_3\text{O}(\text{НДКК})_3$ установленная с помощью РСА

Кристаллическая структура координационного полимера $\text{Fe}_3\text{O}(\text{НДКК})_3$ подтверждена с помощью РСА (рисунок 3.21, таблица 3.13). В полученном координационном полимере карбоксилатные группы имеют два разных способа координации: мостиковую и бидентатную для связывания трех атомов железа 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 $\text{Fe}(\text{II})$. Концевые атомы Fe демонстрируют псевдооктаэдрическую координационную геометрию. Между кольцами нафталиндикарбоновых остатков в каждом СБУ присутствуют стэкинговые взаимодействия (3.49 Å).

Таблица 3.13 – Основные кристаллографические параметры, длины связей и валентные углы для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{НДКК})_3$

Параметры	Значения	Тип связи	Длина, Å
Брутто-формула (<i>M</i>)	$(\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Fe}_3\text{O}_{17})_n(1118.43)$	$\text{Fe}(1)-\text{O}(11)$	2.027(4)
Сингония, пр.гр.	моноклинная, С с	$\text{Fe}(1)-\text{O}(5)$	2.186(5)
Температура, К	100.0(1)	$\text{Fe}(1)-\text{O}(7)$	2.032(5)
<i>a</i> , Å	13.0595(4)	$\text{Fe}(1)-\text{O}(4)$	2.122(4)
<i>b</i> , Å	17.7261(5)	$\text{Fe}(1)-\text{O}(9)$	1.930(6)
<i>c</i> , Å	21.1240(5)	$\text{Fe}(1)-\text{O}(8)$	2.168(6)
α , °	90	$\text{O}(11)-\text{C}(021)$	1.245(9)
β , °	99.664(3)	$\text{C}(033)-\text{C}(011)$	1.39(1)
γ , °	90	Угол	ω , °
<i>V</i> , Å ³	4824.9 (2)	$\text{Fe}(1)-\text{O}(2)-\text{Fe}(1)$	120.00
<i>Z</i> , <i>d</i> _{расч} (г/см ³)	2, 1.518	$\text{O}(1)-\text{Fe}(1)-\text{O}(2)$	94.62
Коэффициент поглощения $\mu/\text{мм}^{-1}$	1.476	$\text{O}(2)-\text{Fe}(1)-\text{O}(1)$	94.62
<i>F</i> (000)	2272	$\text{O}(1)-\text{C}(4)-\text{O}(1)$	125.9(2)
Размер монокристалла, мм ³	0.18 x 0.15 x 0.08	$\text{Fe}(1)-\text{O}(2)-\text{C}(4)$	142.65

С помощью низкотемпературной адсорбции азота статическим объеметрическим методом изучена удельная поверхность, средний диаметр и объём пор полученных координационных полимеров (таблица 3.14). Из таблицы 3.13 видно, что полученные координационные полимеры демонстрируют значения удельной поверхности 75–512 м²/г. Показано, что все системы координационных

полимеров, кроме тримезината и итаконата железа(III) имеют изотерму IV типа с петлей гистерезиса, связанной с капиллярной конденсацией, происходящей в мезопорах, и ограничением поглощения в диапазоне высоких значений P/P_0 (рис.3.22 (а)) [279].

Таблица 3.14 – Удельная поверхность, средний диаметр и объём пор образцов полученных МОКП

Образец	$S_{уд}$ (БЕТ), m^2/g	V_p^* , cm^3/g	Средний диаметр поры, нм
$Fe_3O(BTK)_2$	168	0.28	2.58
$Fe_3O(MK)_3$	512	0.48	1.88
$Fe_3O(TFK)_3$	303	0.34	2.60
$Fe_3O(TFK-NH_2)_3$	191	0.65	6.76
$Fe_3O(ИТК)_3$	75	0.07	1.77
$Fe_3O(НДКК)_3$	209	0.22	3.57

* V_p – объём поры при 0.99 P/P_0

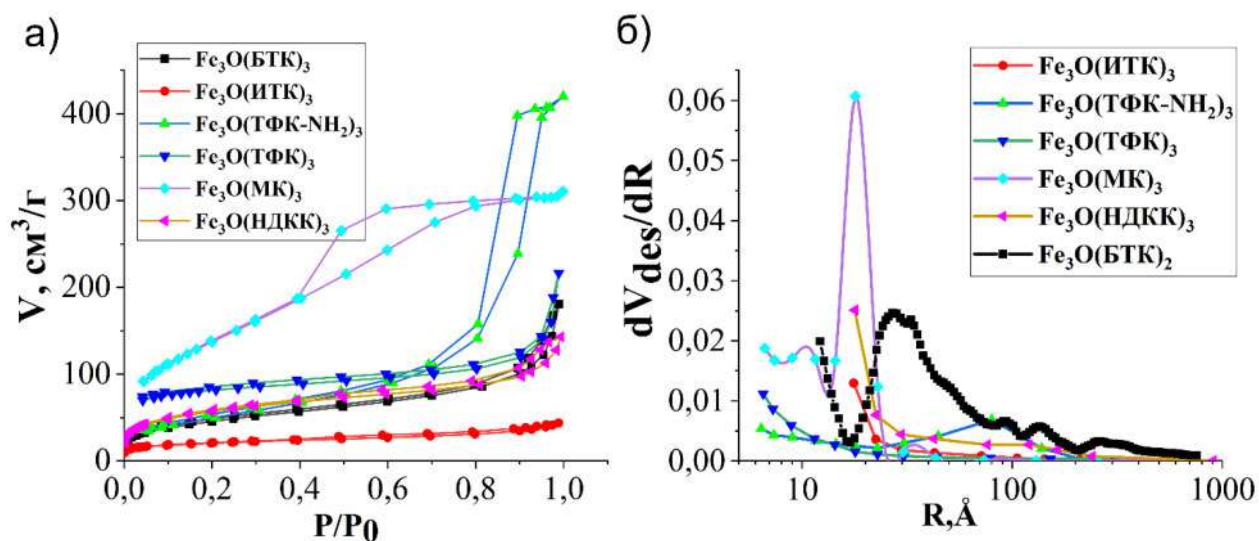


Рисунок 3.22 – Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и дифференциальное распределение пор по радиусам (б) для полученных МОКП на основе оксо–центрированного комплекса $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_6]OOCCH_3$

Установлено, что введение аминогруппы в структуру органического линкера приводит к увеличению среднего радиуса пор с 2.6 до 6.77 нм, объема пор, определенного при 0.99 P/P_0 , с 0.34 до 0.65 cm^3/g , при этом уменьшая поверхность с 303 до 191 m^2/g , соответственно (рис.3.22(б)) [27]. Следует отметить, что для $Fe_3O(TFK)_3$, полученном в ДМФА, значения удельной поверхности варьируются от 9

до 118 м²/г [271–273], максимальные значения были получены для гидролизованного образца и составили 428 м²/г [274]. В данной работе благодаря разработанному подходу получения удалось получить ряд изоретикулярных перманентно-пористых координационных полимеров. Используя в качестве источников неорганических блоков ионы металла, а не кластеры перманентно-пористые соединения, состоящих из гибких непределельных дикарбоновых кислот таких как, муконовая и итаконовая не удастся [275].

Дополнительно анализ состава, строения и функциональных групп проводили с помощью ИК-спектроскопии. В соответствии с полученными данными, представленными на рисунке 3.23, валентные колебания ОН групп молекул воды как физически адсорбированной, так кристаллизационной у координационных полимеров появляются в виде широких пиков, обнаруживаемых в диапазоне 2800–3600 см⁻¹.

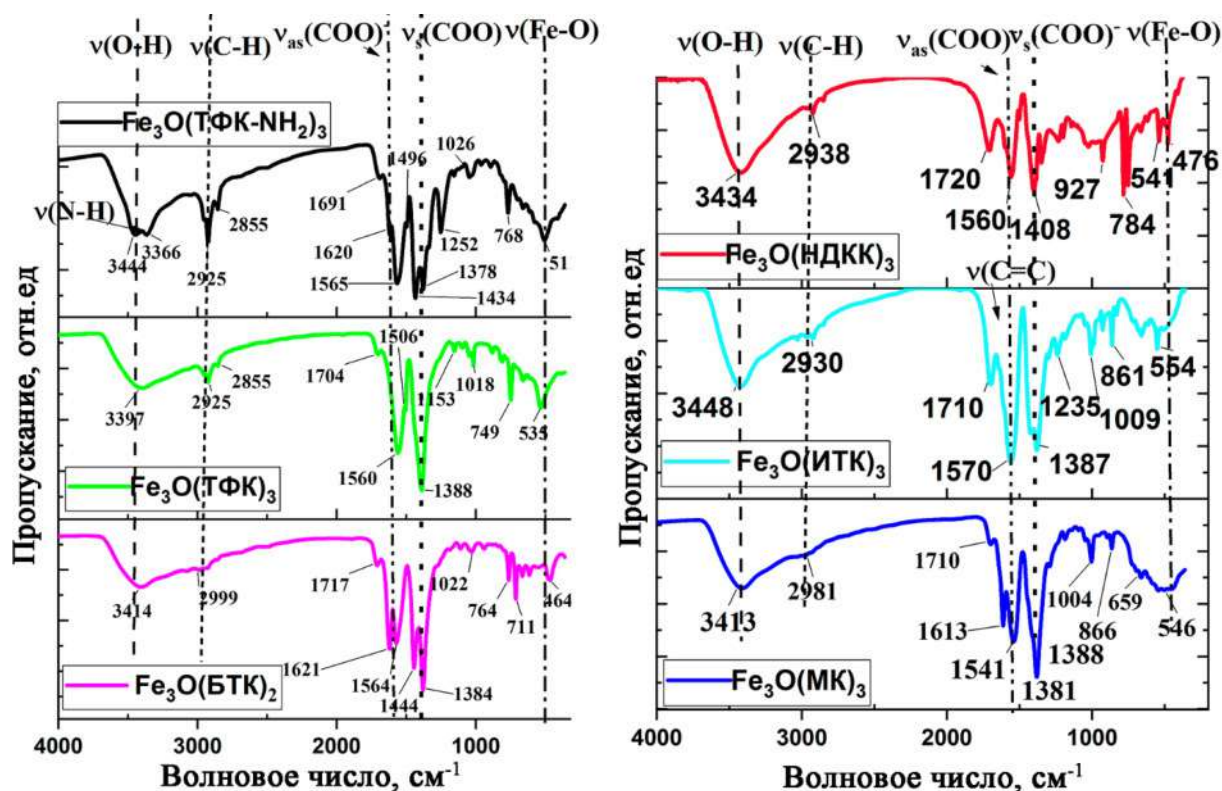


Рисунок 3.23 – ИК спектры полученных МОКП на основе оксо-центрированного комплекса $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$

Валентные колебания группы $=\text{C}-\text{H}$ 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

$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$, отнесен к асимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_{s}) валентным колебаниям аминогруппы, а валентные и деформационные колебания C–N связи аминогруппы наблюдаются при 1390 см^{-1} и 1254 см^{-1} , соответственно [279]. Валентные асимметричные и симметричные колебания карбонильной группы C=O наблюдаются при $1570\text{--}1541$ и $1444\text{--}1381\text{ см}^{-1}$. Разница между ν_{as} (COO) и ν_{s} (COO) дает полезную информацию о природе карбоксилатной координации. Показано, что ион карбоксилата координируется с катионом металла в бидентантном режиме координации ($\Delta\nu \leq 152\text{ см}^{-1}$). Полоса валентного колебания связи железо–кислород присутствует в области $546\text{--}464\text{ см}^{-1}$ (таблица 3.15).

Таблица 3.15 – Характеристические полосы поглощения (см^{-1}) в ИК спектрах МОКП на основе оксо–центрированного комплекса $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$

Соединение	ν_{FeO}	δ_{CH}	δ_{CH}		ν_{sCO}	ν_{asCO}	$\Delta\nu$	ν_{CH}	ν_{OH}
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$	509	768	1045	δ_{CN} 1254	1377 1435	1565 1619	188 184	2925	3357
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$	531	748	1018	-	1388	1560	172	2925	3384
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{БТК})_2$	464	764	1022	-	1378 1445	1572 1618	194 173	2925	3400
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$	452 545	863	1004	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1613	1381	1541	160	2931	3411
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$	554	861	1009	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1629	1383	1570	183	2930	3448
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{НДКК})_3$	476 541	784	927		1408	1560	152	2938	3434

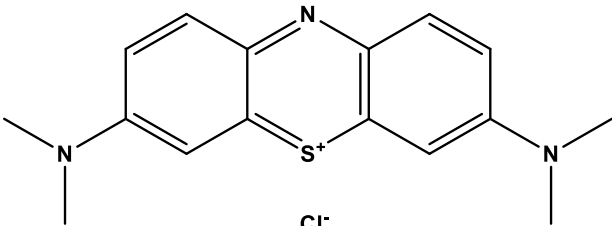
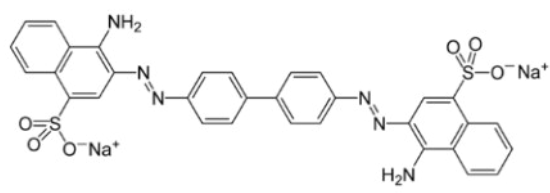
3.3.1 Адсорбционные свойства координационных полимеров

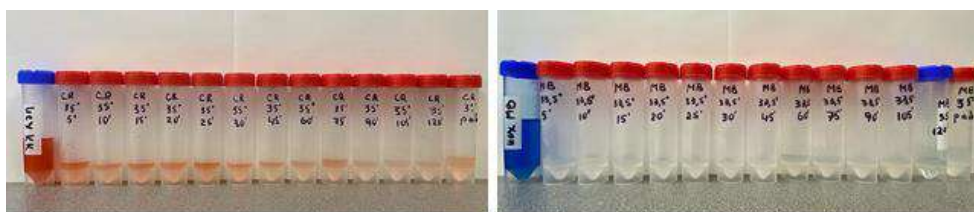
В ранних исследованиях акцент был на создании структурного разнообразия МОКП и определении возможности использования таких пористых систем для хранения газа [276]. В настоящее время исследования применений МОКП становятся все более разнообразными, и все больше внимания уделяется использованию МОКП в качестве адсорбентов красителей [228]. Это связано с насущной потребностью очистки промышленных сточных вод от загрязнения органическими красителями, которые трудно поддаются очистке [277,278]. Поскольку нами был успешно предложен низкотемпературный эффективный метод получения мезопористых координационных полимеров на основе предсинтезированных монометаллических комплексов Fe(III), то было интересно исследовать адсорбционное удаление

красителей из водных сред с помощью полученных пористых МОКП. Также отдельный цикл работ был уделен определению кинетических закономерностей и термодинамических характеристик процесса адсорбции органических красителей, протекающих на поверхности полученных координационных полимеров. Часть проведенных исследований опубликована в журнале физической химии [279].

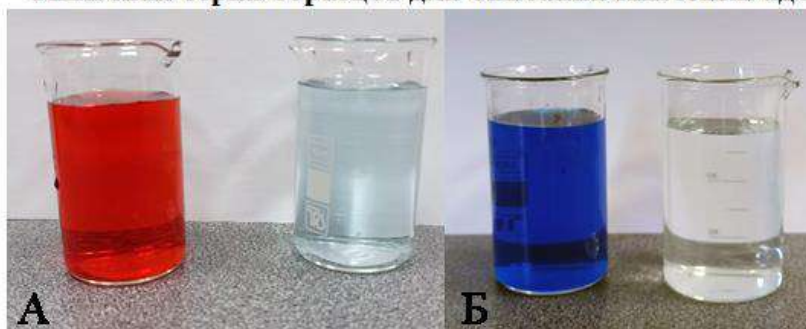
Структурные формулы красителей и характеристические длины волн поглощения приведены в таблице 3.16 (рисунок 3.24).

Таблица 3.16 – Структурные формулы органических красителей и характеристическая длина волны поглощения

Молекулярная структура органических красителей	
	
Метиленовый синий, МВ ($\lambda = 664$ нм) Катионный тип	Конго красный, СР ($\lambda = 492$ нм) анионный тип



Типичная серия образцов для описания кинетики адсорбции



Цвет раствора красителей конго красный (а) и метиленовый синий (б) до и после адсорбции

Рисунок 3.24 – Серии образцов для изучения кинетики адсорбции (сверху) и цвет раствора фильтрата красителей до и после адсорбции (снизу)

Как видно из таблицы 3.16 адсорбционные способности полученных МОКП на основе оксо-центрированного комплекса $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$ изучены

по отношению к водным растворам конго красного (CR) и метиленового синего (MB) в интервале температур 10 °С–35 °С. Конго красный—краситель анионного типа, метиленовый синий существует в растворе преимущественно в виде заряженного катиона. Концентрацию остаточного красителя измеряли с помощью УФ спектрометра. Истинные значения концентрации определяли, используя значения оптической плотности для растворов известной концентрации, т.е. из калибровочных зависимостей. Серии образцов фильтратов в разный момент времени показана на рисунке 3.24 Спектры поглощения, снятые в разный период времени адсорбции двух типов красителей CR и MB для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ (а, в) и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$ при 293 К показаны на рисунке 3.25.

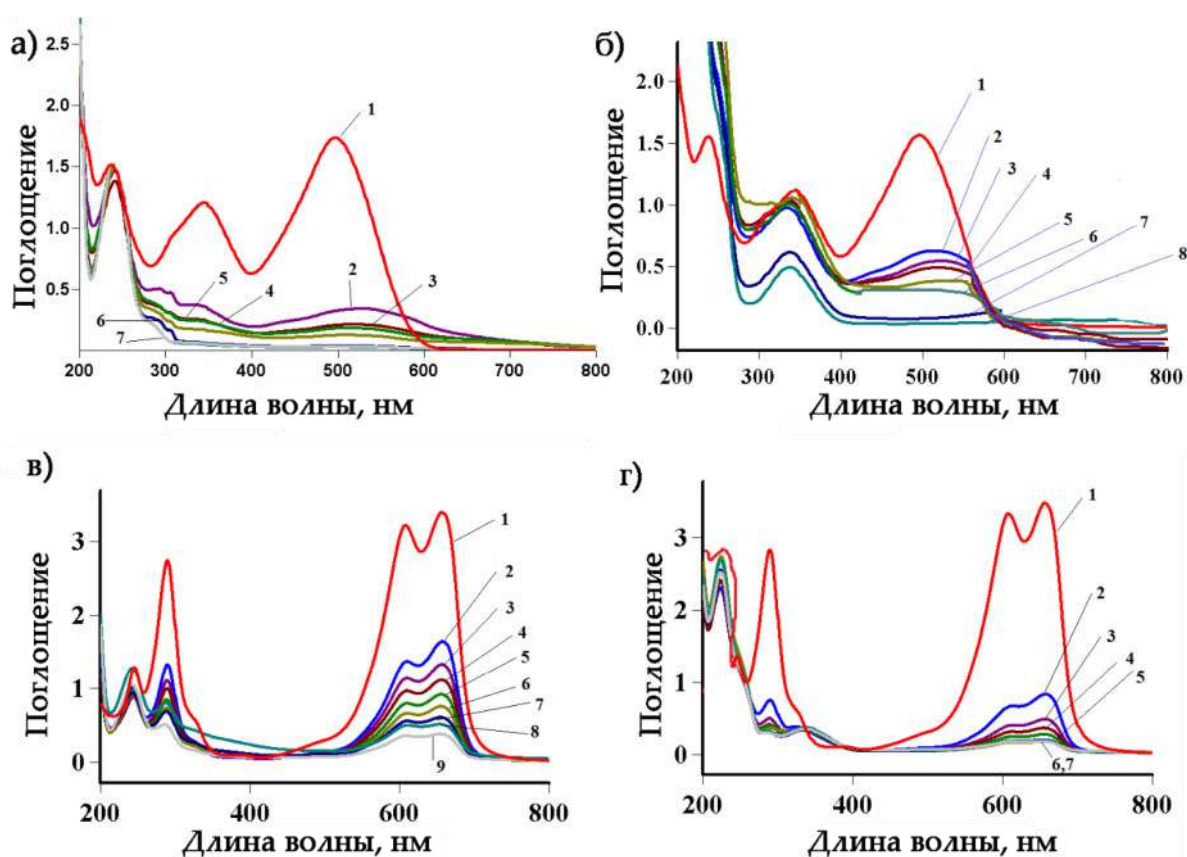


Рисунок 3.25 – Спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой области в начальные моменты времени адсорбции (1), через 15 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5), 75 (6), 90 (7) и 105 мин (8) для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ (а, в) и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$ (б, г) снятые при 293 К для двух типов красителей: а, б – CR, в, г – MB.

Показано, что степень адсорбции красителей для сорбентов быстро увеличивается в начальный период адсорбции, что приводит к быстрому достижению

равновесия (рисунок 3.26 – 3.27). Для таких выпуклых изотерм характерна независимость теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности и отсутствие конкуренции со стороны растворителя.

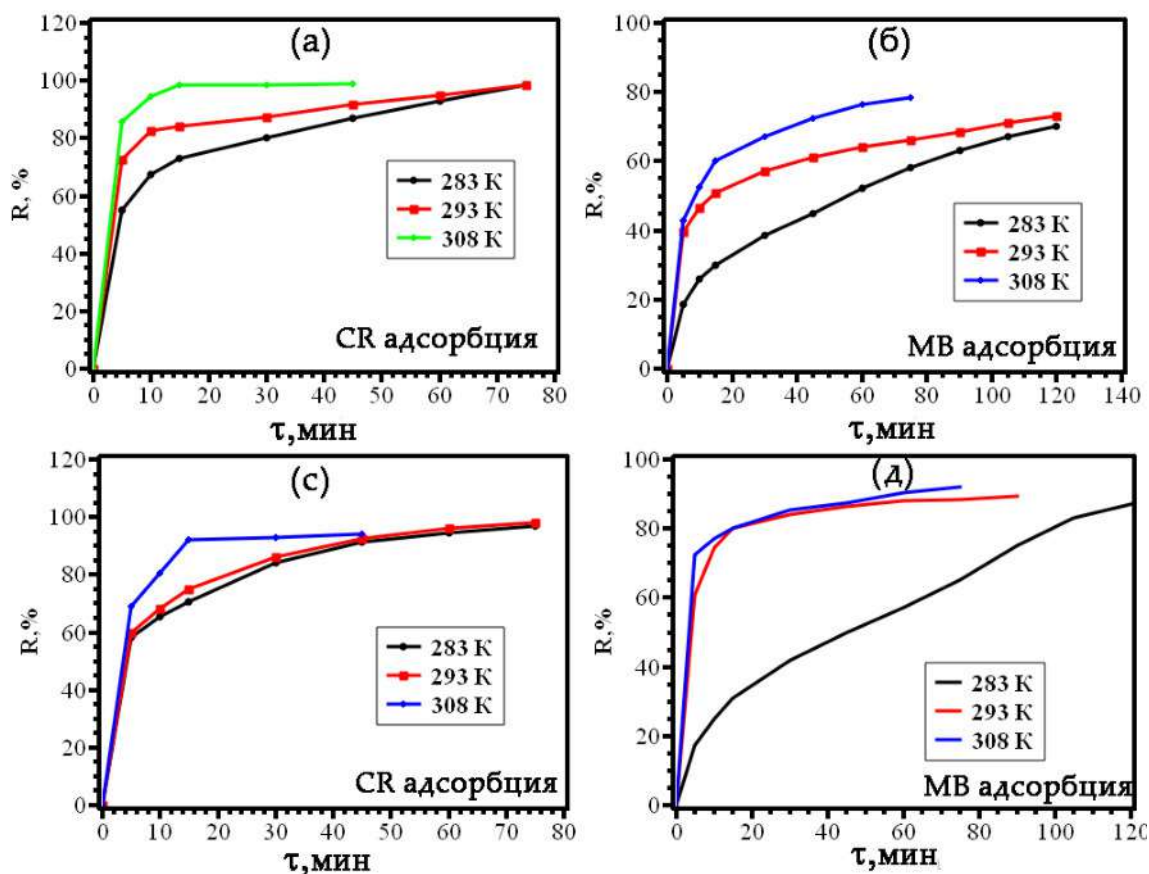


Рисунок 3.26 – Зависимость степени адсорбции от времени для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ (а, б) и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$ (в, д), определенная при разных температурах (283, 293 и 308 К) для двух типов красителей CR (а, в), MB (б, д)

Степень извлечения конго красного для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$ выше 80% при комнатной температуре в концентрации 20 мг/л наблюдается уже через 10 минут адсорбции. Сопоставляя графики извлечения двух типов красителей, заметно, что $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$ более эффективно удаляют краситель анионного типа (CR). Удаление метиленового синего для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ происходит менее эффективно в тех же условиях, чем для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$. Адсорбция переходит в область насыщения уже через 20–30 мин от начала адсорбции. Скорость адсорбции MB из растворов замедляется при низких температурах (10 °C), но при этом наличие аминогруппы в составе органического звена улучшает показатель извлечения красителя. Образец $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ имеет большую удельную поверхность и высокие

значения адсорбционной емкости для CR и MB (844 мг/г и 149.6 мг/г), по сравнению с образцом $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$ (384 мг/г и 215 мг/г). Схожие результаты были получены в других исследованиях, и такое поведение связывали с тем, что наличие аминогруппы приводит к стерическим затруднениям, препятствуя большим значениям адсорбции, что подтверждали квантово-химическим моделированием [279,281]. Так, в работе [280] показано, что MIL-88B адсорбирует $\text{NO} \sim 1.6 \text{ ммоль г}^{-1}$, в то время как функционализированный MIL-88B – $\sim 1 \text{ ммоль г}^{-1}$. Занго и др. [281] обнаружили, что эффективность адсорбции хризена на MIL-88B составляет $98.9 \pm 1.83\%$, тогда как для $\text{NH}_2\text{-MIL-88 (Fe)}$ – $95.2 \pm 1.00\%$ [279].

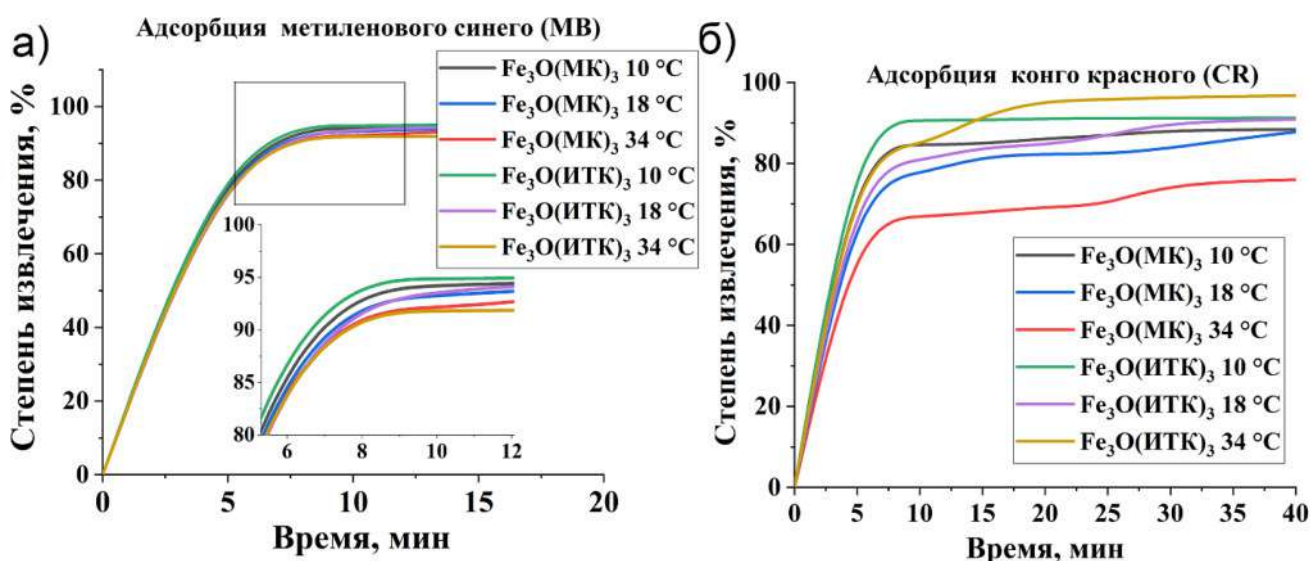


Рисунок 3.27 – Зависимость степени извлечения от времени для полученных образцов $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$, определенная при разных температурах для МВ (а), СР (б)

Для интерпретации результатов экспериментов по адсорбции красителей были построены изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха в линейной форме. На основании этих графиков были определены параметры Ленгмюра (K_L), значения максимального поглощения монослоя (q_{max}), постоянные Фрейндлиха K_F и n_F (рисунки 3.28–3.31, таблица 3.17). Для оценки применимости кинетических моделей псевдопервого и псевдовторого порядка при описании кинетики адсорбции на координационных полимерах был использован метод линеаризации данных и статистический анализ с определением коэффициентов детерминации (рисунок 3.32).

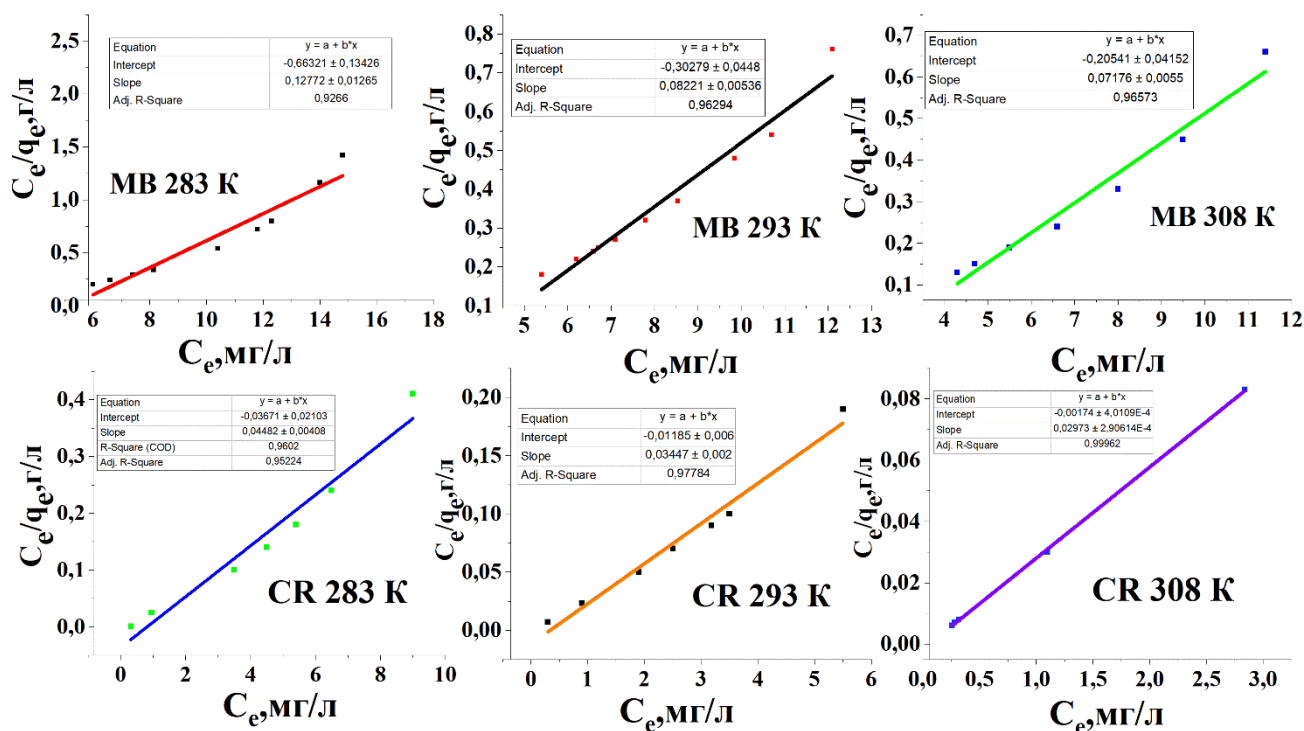


Рисунок 3.28–Графики изотерм Ленгмюра в лианизированной форме для двух типов красителей CR и MB при 283 К (10 °C), 291 К (18 °C) и 308 К (35 °C) для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$

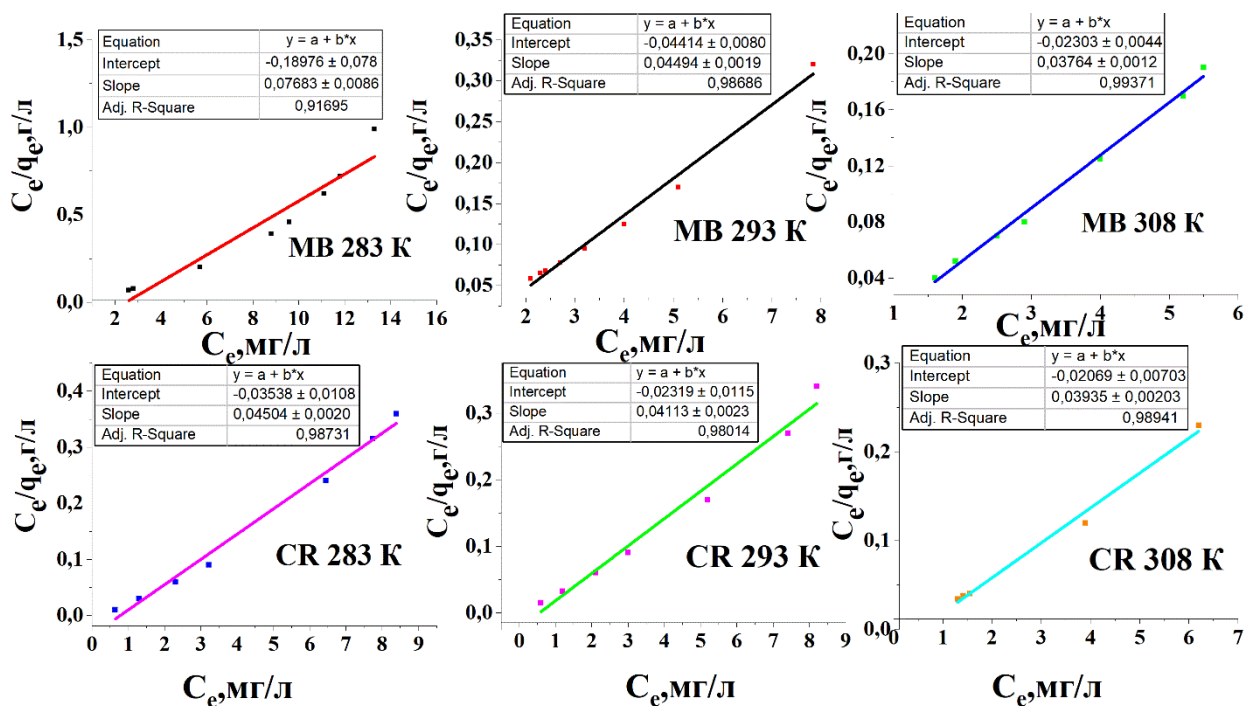


Рисунок 3.29 – Графики изотерм Ленгмюра в линейаризованной форме для двух типов красителей CR и MB при 283 К (10 °C), 291 К (18 °C) и 308 К (35 °C) для для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$

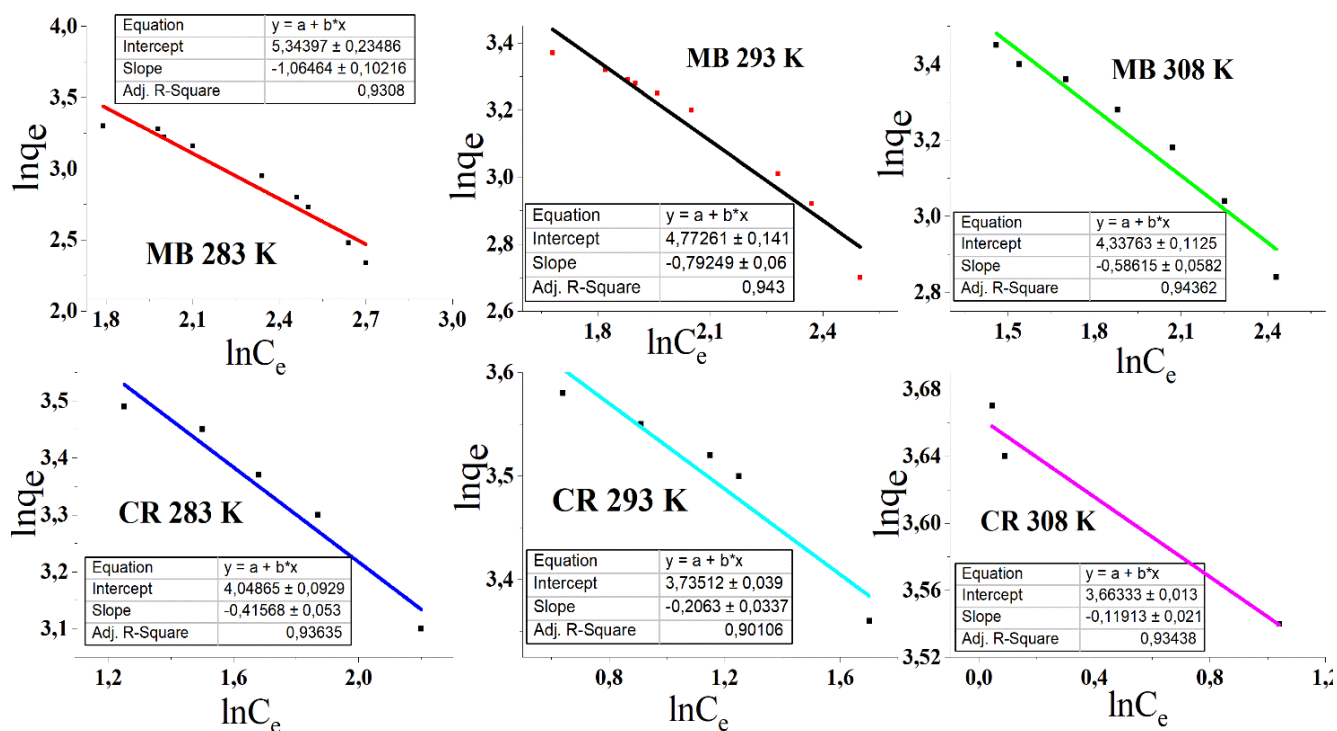


Рисунок 3.30– Графики изотерм Френдлиха в линейаризованной форме для двух типов красителей CR и MB при 283 K (10 °C), 291 K (18 °C) и 308 K (35 °C) для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$

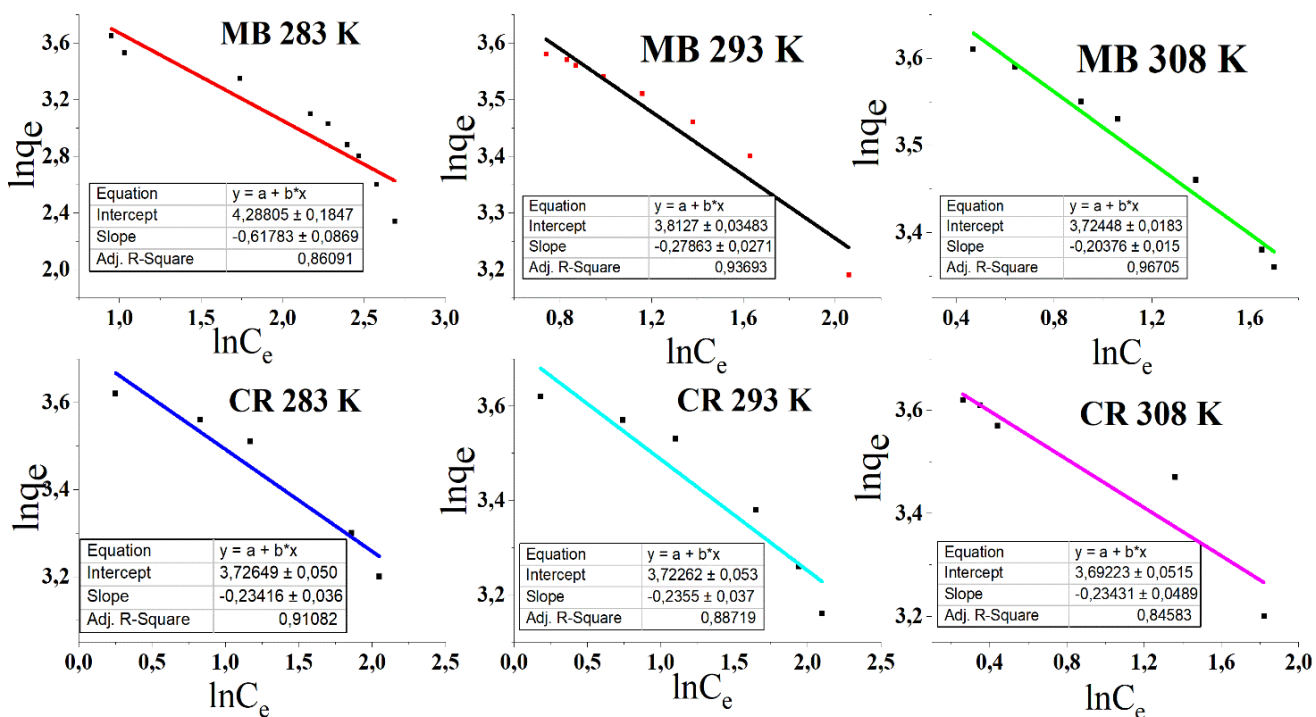


Рисунок 3.31 – Графики изотерм Френдлиха в линейаризованной форме для двух типов красителей CR и MB при 283 K (10 °C), 291 K (18 °C) и 308 K (35 °C) для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$

Таблица 3.17 – Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции красителей на полученных МОКП

Адсорбент	Мод- ель	T, K	MB			CR		
			K_L (л мг ⁻¹)	q_m (мг г ⁻¹)	R^2	K_L (л мг ⁻¹)	q_m (мг г ⁻¹)	R^2
Fe ₃ O(ТФК) ₃	Ленг мюра	283	0.19	7.83	0.93	1.22	22.31	0.95
		293	0.27	12.16	0.96	2.91	29.01	0.98
		308	0.35	13.94	0.97	17.09	33.64	0.99
Fe ₃ O(ТФК–NH ₂) ₃		283	0.41	13.02	0.92	1.27	22.20	0.99
		293	1.02	22.25	0.99	1.77	24.31	0.98
		308	1.63	26.56	0.99	1.90	25.41	0.99
Адсорбент	Мод ель	T, K	K_F мг г ⁻¹ (л мг ⁻¹) ^{1/n}	n_F	R^2	K_F мг г ⁻¹ (л мг ⁻¹) ^{1/n}	n_F	R^2
Fe ₃ O(ТФК) ₃	Фрейн длиха	283	209	0.94	0.93	57	2.406	0.94
		293	118	1.26	0.94	42	4.85	0.90
		308	76	1.706	0.94	39	8.39	0.93
Fe ₃ O(ТФК–NH ₂) ₃		283	73	1.62	0.86	42	4.27	0.91
		293	45	3.58	0.94	42	4.25	0.89
		308	41	4.90	0.97	40	4.27	0.85

Показано, что для Fe₃O(ТФК)₃ и Fe₃O(ТФК–NH₂)₃ процесс адсорбции при исследуемой начальной концентрации красителя наиболее точно описывается изотермой адсорбции Ленгмюра, а кинетика адсорбции описывается уравнением псевдовторого порядка, что может говорить о лимитирующем вкладе химических реакций в процесс адсорбции [282]. Энергия активации были определены в соответствии с линейной формой уравнения Аррениуса, построив график зависимости $\ln k$ от $1/T$. Кажущаяся энергия активации адсорбции красителей представлены в таблице 3.18.

Координационные полимеры Fe₃O(МК)₃ и Fe₃O(ИТК)₃, построенные на основе гибких органических кислот, содержащих двойные связи в своей структуре, наиболее эффективно удаляют из раствора краситель катионного типа (MB) (рисунок 3.26). Так, степень извлечения красителя свыше 95 % при концентрации 20 мг/л в интервале 10 °С–35 °С наблюдается уже через 5–7 мин от начала адсорбции. С повышением температуры степень извлечения CR уменьшается с 90 до 75 %. Показано, что в этом случае процесс адсорбции описывается моделью псевдопервого порядка. В экспериментах проводимых при перемешивании уравнение псевдопервого порядка,

предложенное впервые Лагергреном, описывает адсорбцию при которой скорость адсорбции определяется скоростью плёночной диффузии [251]. Константы скорости адсорбции псевдовторого порядка для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$, псевдопервого порядка для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$ и равновесные значения адсорбции, рассчитанные графически, приведены в таблице 3.18 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.

Таблица 3.18 – Константы скорости адсорбции псевдовторого порядка и равновесные значения адсорбции, рассчитанные графически для разных температур

Адсорбент	Краситель	Т. К	псевдовторой порядок		Энергия активации, E_a , кДж/моль
			$k_2, 10^{-3} \text{ мг г}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	q_e , расч. мг г^{-1}	
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$	MB	283	1.292 ± 0.039	32.3 ± 1.16	36 ± 9
		293	4.45 ± 0.70	29.78 ± 0.66	
		308	4.88 ± 0.35	33.58 ± 0.55	
	CR	283	3.62 ± 0.83	41.37 ± 1.97	78 ± 6
		293	9.33 ± 2.62	40.14 ± 0.90	
		308	52.60 ± 23.11	40.13 ± 0.42	
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$	MB	283	0.85 ± 0.009	37.16 ± 3.65	69 ± 12
		293	10.54 ± 0.58	36.77 ± 0.11	
		308	10.86 ± 1.99	37.64 ± 0.47	
	CR	283	3.76 ± 0.37	41.53 ± 0.91	41 ± 8
		293	4.37 ± 0.47	41.19 ± 0.80	
		308	15.03 ± 2.91	39.15 ± 0.61	
Адсорбент	Краситель	Т, К	псевдопервый порядок		
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$.	MB	283	17.6 ± 0.58	1.34 ± 0.05	-
		291	17.5 ± 0.83	1.32 ± 0.04	
		308	17.4 ± 1.68	1.32 ± 0.04	
	CR	283	10.5 ± 0.69	1.18 ± 0.03	-
		291	15.0 ± 2.02	1.23 ± 0.02	
		308	9.7 ± 1.12	1.35 ± 0.04	
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$.	MB	283	13.5 ± 0.73	3.77 ± 0.05	-
		291	37.2 ± 4.08	8.12 ± 0.07	
		308	29.0 ± 3.21	9.91 ± 0.08	
	CR	283	14.8 ± 0.53	1.21 ± 0.03	-
		291	32.9 ± 5.58	4.20 ± 0.05	
		308	26.0 ± 4.28	8.72 ± 0.09	

Рассчитанные значения параметров Ленгмюра (K_L), максимальных величин адсорбции моно слоя (q_{\max}) и постоянных Фрейндлиха K_F и n_F для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$ занесены в таблицу 3.19.

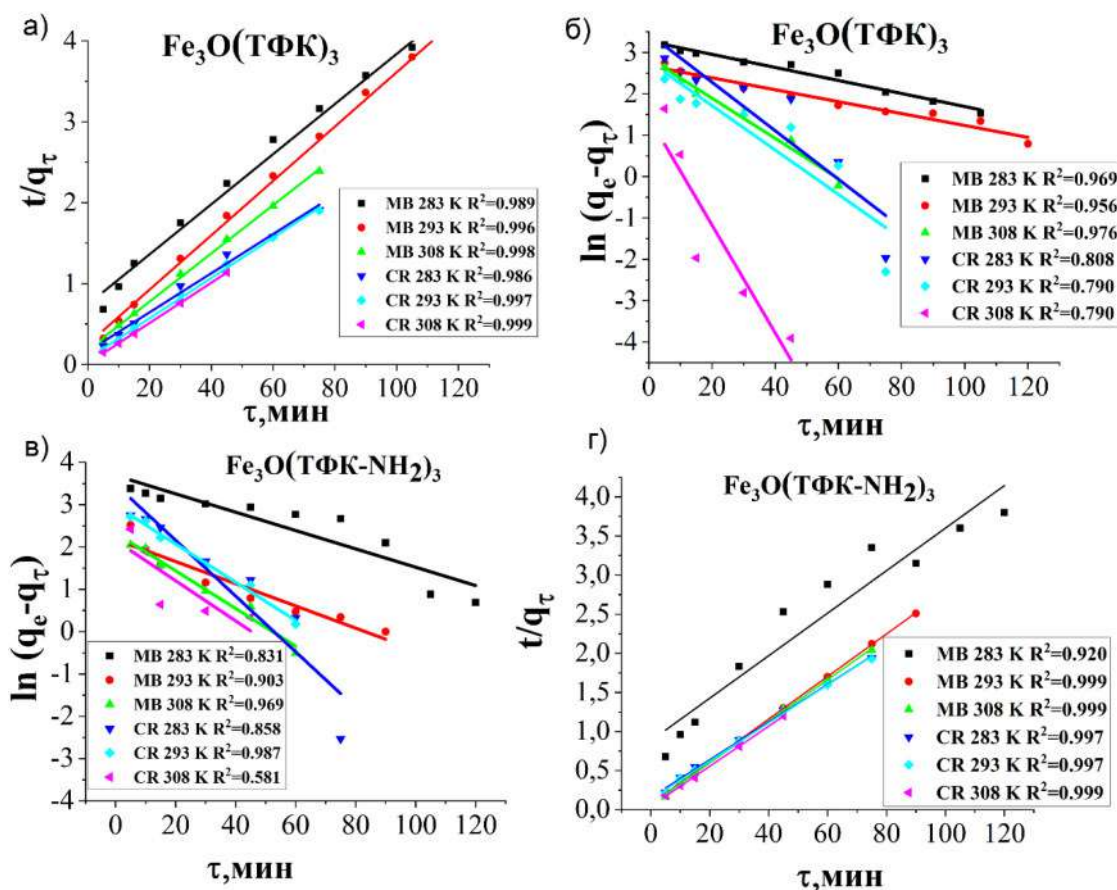


Рисунок 3.32 – Кинетические модели адсорбции псевдопервого (б,в) и псевдовторого порядка (а,г) в линейаризованной форме при 283 К, 291 К и 308 К для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{TFK})_3$ (а,б) и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{TFK-NH}_2)_3$ (в,г)

Таблица 3.19 – Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции CR и MB на $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$, и равновесные значения адсорбции, рассчитанные графически для разных температур

Образец	Краситель	T, К	q_{\max}	K_L	R^2	n_f	K_F	R^2
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$	Метиленовый синий (MB)	283	35.08	13.1	0.99	15.5	37.9	0.98
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$		291	35.98	15.4	0.99	19.2	37.9	0.97
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$		307	35.54	16.5	0.99	17.5	37.9	0.97
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$		283	37.01	17.3	0.99	21.8	38.0	0.98
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$		291	35.11	14.2	0.99	17.1	37.8	0.95
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$		307	34.71	11.1	0.99	15.9	38.0	0.99
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$	Конго красный (CR)	283	31.15	3.8	0.99	8.0	39.0	0.97
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$		291	30.39	3.5	0.99	7.1	39.5	0.99
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$		307	29.25	3.2	0.99	6.9	39.7	0.95
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$		283	33.63	7.4	0.99	11.1	38.3	0.99
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$		291	31.17	8.6	0.99	11.8	37.7	0.96
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$		307	32.78	10.9	0.99	12.51	37.2	0.93

Показано, что значения K_L (таблица 3.19) возрастают с увеличением температуры при адсорбции метиленового синего на $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$ и конго красного на $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$, но монотонно убывают для остальных случаев, по-видимому, в этом случае в исследуемом интервале температур начинается десорбция красителя. Результаты, полученные с помощью изотермы Фрейндлиха, показывают, что значения K_F незначительно меняется от температуры, а отклонение от линейности изотермы (nF) принимает весомые значения, что может быть обусловлено неоднородностью активных центров в адсорбенте, а также несоответствием используемой модели для описания.

Термодинамические параметры процесса адсорбции красителей на МОКП определяли графически, строя графики зависимости $\ln K_D$ от $1/T$ (рисунок 3.33-3.34).

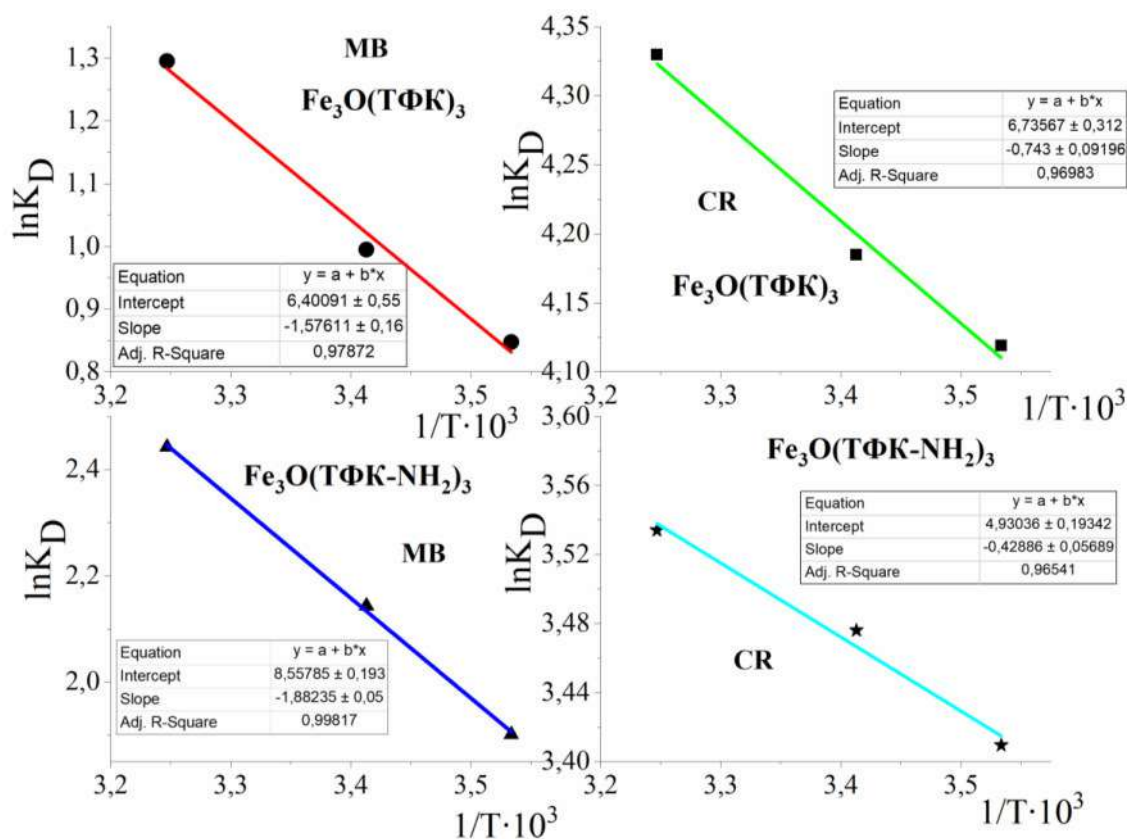


Рисунок 3.33 – Графики зависимости коэффициента распределения от обратной температуры для полученных образцов для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК-NH}_2)_3$

Изменение энтальпии адсорбции (ΔH) была вычислена из наклона кривой, а по пересечению – изменение энтропии процесса (ΔS). Значения ΔG были рассчитаны по стандартному уравнению Гиббса[283]. Найденные значения термодинамических параметров приведены в таблице 3.20.

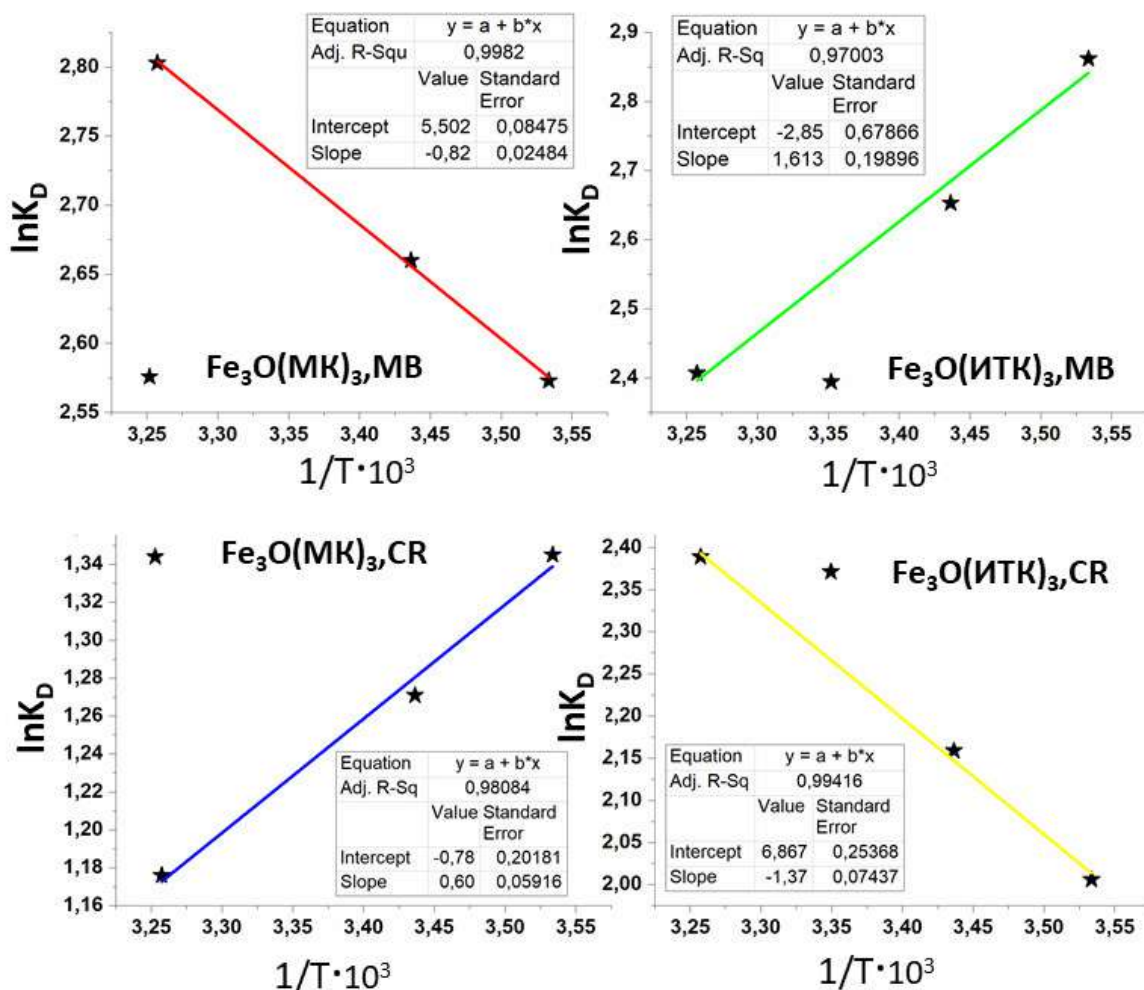


Рисунок 3.34 – Графики зависимости коэффициента распределения от обратной температуры для полученных образцов для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$.

Отрицательное изменение свободной энергии подтверждает спонтанный характер процесса адсорбции. Значения ΔH как отрицательные, так и положительные, что указывает на экзотермический или эндотермический процесс адсорбции на границе адсорбент-раствор соответственно. Известно, что процесс адсорбции обычно является экзотермической реакцией. Однако, адсорбция красителей может быть эндотермичной, поскольку для того, чтобы краситель мог адсорбироваться, молекулы воды должны быть десорбированы с поверхности МОКП. Так как молярный объем воды намного меньше, чем молекул красителя, большее количество молекул воды десорбируется, что приводит к высвобождению большего количества тепла и общий процесс становится эндотермическим. 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 увеличивается с повышением температуры, что обусловлено увеличением вклада процесса десорбции. Увеличение

энтропии в ходе процесса может служить свидетельством протекания координации между активными центрами адсорбента и адсорбатом, или ростом общего числа адсорбционных центров, и их доступностью [284,285].

Таблица 3.20 – Термодинамические параметры процесса адсорбции

Адсорбент	Краситель	T, K	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль*К)
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$	MB	283	-1.90	13.09±1.33	53±4
		293	-2.43		
		308	-3.22		
	CR	283	-9.67	6.17±0.76	56±5
		293	-10.22		
		308	-11.07		
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$	MB	283	-4.48	15.64±0.41	71±4
		293	-5.19		
		308	-6.26		
	CR	283	-8.03	3.56±0.47	41±2
		293	-8.44		
		308	-9.05		
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$	MB	283	-6.13	6.81±0.20	46±1
		291	-6.49		
		307	-7.22		
	CR	283	-3.00	-4.99±0.49	-7±2
		291	-2.94		
		307	-2.84		
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$	MB	283	-6.61	-13.40±1.65	-24±6
		291	-6.37		
		307	-6.03		
	CR	283	-4.75	11.38±0.62	57±2
		291	-5.32		
		307	-6.12		

3.3.2 Магнитные свойства координационных полимеров

Известно, что для создания новых магнитных материалов со спиновой фрустрацией могут использоваться трехъядерные карбоксилатные кластеры железа [279,286]. Трехъядерные кластеры вида $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]^+$, где L — концевой лиганд были одними из первых многоядерных соединений для описания магнитных свойств которых был предложен изотропный гамильтониан Гейзенберга-Дирака-ван Флека [287]. В то же время детального изучения и интерпретации магнитных свойств изоретикулярно-расширенных координационных полимеров, построенных на основе

трехъядерных кластеров не проводилось, поэтому представляло интерес впервые детально изучить магнитные свойства полученных координационных полимеров.

Магнитные моменты полученных образцов корректировались, учитывая вклад, вносимый держателем, представляющим собой желатиновую капсулу. В молярную магнитную восприимчивость χ пересчитывали полученные значения магнитного момента с использованием уравнения 3.1:

$$\chi = M/(H\nu) \quad (3.1)$$

где ν – количества вещества, значение которой, в свою очередь, было скорректировано с учетом диамагнитной составляющей восприимчивости по правилу Паскаля [279,288].

В постоянном магнитном поле ($H = 5$ kOe) измеряли зависимость магнитного момента от температуры $M(T)$ ($T = 2 - 300$ K). Полученные значения зависимости магнитной восприимчивости от температуры ($\chi(T)$) пересчитывали в температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} и эффективного магнитного момента по формуле 3.2 (рисунок 3.34):

$$\mu_{\text{eff}} = (8\chi T)^{1/2} \quad (3.2)$$

Зависимости магнитного момента от напряженности магнитного поля для полученных координационных полимеров $M(H)$ измеряли при фиксированной температуре ($T = 2$ K), повышая напряженность магнитного поля до $H = 50$ kOe. Найденные значения магнитных моментов образцов пересчитывали в величины $\mu_B/\text{f.u.}$, отношения числа магнетонов Бора, приходящихся на формульную единицу элементарного звена координационных полимеров, содержащих три иона железа согласно уравнению 3.3.

$$M/\nu N_A \mu_B \quad (3.3)$$

здесь N_A – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора.

Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} представлены на рисунке 3.34. Как видно, обратные зависимости магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ для полученных образцов изоретикулярно-расширенных координационных полимеров линейны при высоких значениях температур, а при низких температурах заметно отклоняются от линейности. Если экстраполировать

высокотемпературную часть сплошной прямой (на рисунке 3.34 показана красными линиями) до значений $\chi^{-1}=0$ обнаруживается ненулевое пересечение с температурной осью. Данный факт позволяет использовать закон Кюри–Вейсса для анализа зависимостей обратной магнитной восприимчивости от температуры [289] (формула 3.4):

$$\frac{T-\theta}{C} = \chi^{-1}, \quad (3.4)$$

где C – константа Кюри, θ – константа Вейсса.

Из аппроксимации законом Кюри–Вейсса высокотемпературной части зависимостей $\chi^{-1}(T)$ были определены значения констант Кюри и констант Вейсса. Выполненная аппроксимация показана красной линией на рисунке 3.34, а рассчитанные значения внесены в таблицу 3.21.

Таблица 3.21 – Значения констант Кюри и констант Вейсса для синтезированных образцов координационных полимеров

Образец	Аппроксимация функцией Кюри-Вейсса		
	константа Кюри (C)	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

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. Интересно, что наибольшая константа Вейсса наблюдается для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$ (образца с $S_{\text{БЭТ}}=512 \text{ м}^2/\text{г}$). Для сравнения температурные зависимости магнитной восприимчивости χ и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} приведены на одном графике (рисунок 3.35).

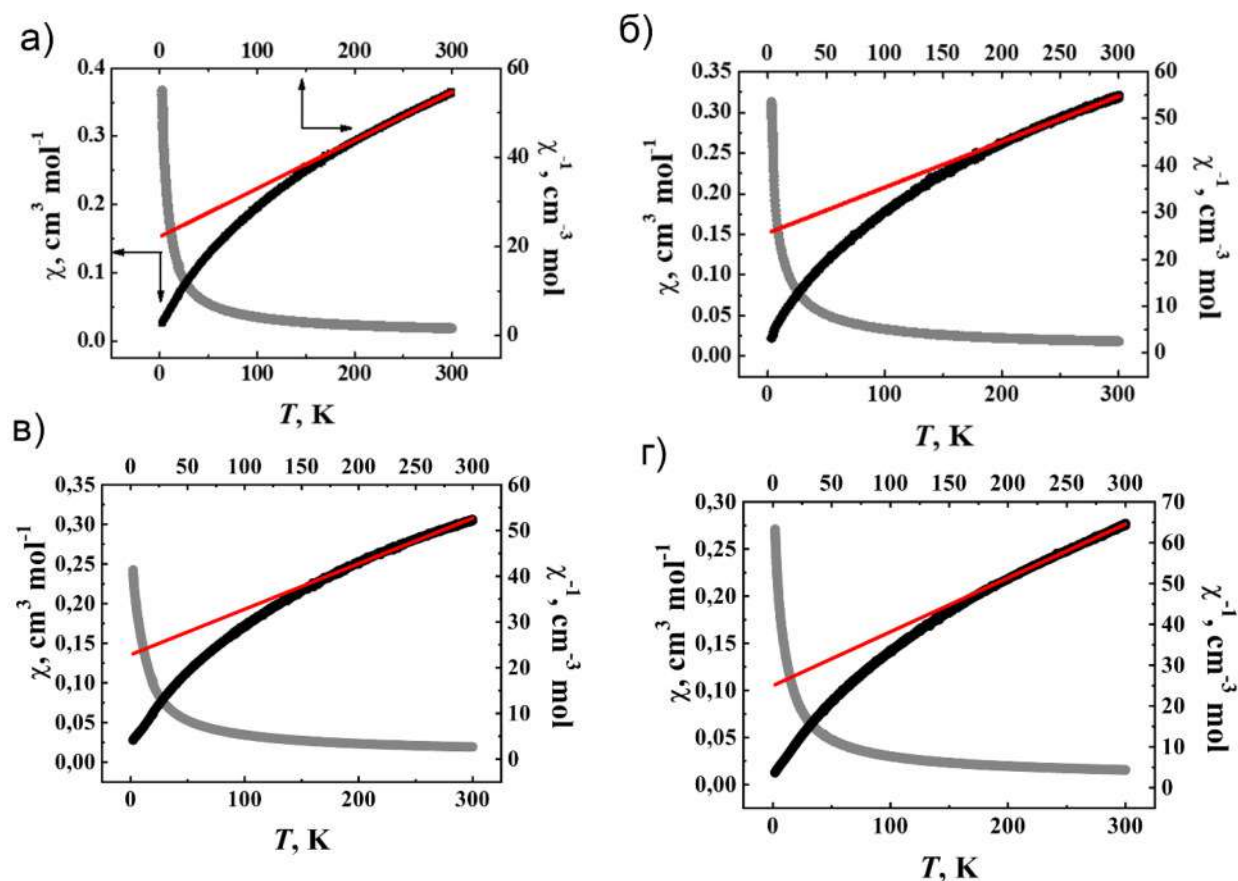


Рисунок 3.34 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ (серые символы) и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} (черные символы). Красной линией показана аппроксимация высокотемпературной части зависимости χ^{-1} законом Кюри-Вейсса; а – $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$; б – $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$; в – $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$; г – $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$.

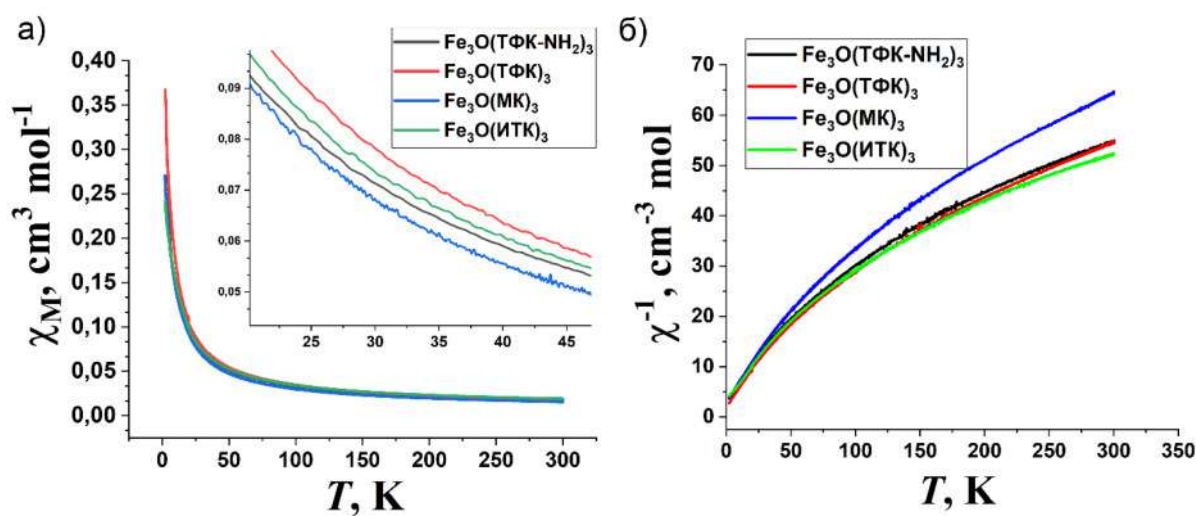


Рисунок 3.35 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ (а) и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} (б), совмещенные на одном графике

Поскольку, для полиядерных соединений важна величина эффективного магнитного момента, приходящегося на формульную единицу, а также сравнение ее с ожидаемым магнитным моментом для соответствующего набора спинов, то было показано, что значения эффективных магнитных моментов образцов заметно ниже величины $\mu_{\text{eff}} = 10.2 \mu_B$, вычисленного по формуле 3.5., для случая тройки не взаимодействующих ионов Fe^{3+} с $S = 5/2$ (рисунок 3.37).

$$\mu_{\text{eff}} = g(3S(S+1))^{1/2} \text{ (здесь } g - g\text{-фактор)} \quad (3.5)$$

Эффективные магнитные моменты синтезированных трехъядерных кластеров железа, представляющих собой неорганический блок полученной изоретикулярно-расширенной серии координационных полимеров, при комнатной температуре находятся на уровне $\mu_{\text{eff}} = 6.6 \mu_B$ (рисунок 3.37), что намного ниже $10.2 \mu_B$. Снижение величины также указывает на антиферромагнитные обменные взаимодействия внутри кластера полученных координационных полимеров. Для трехъядерного спинового кластера, представляющего собой равносторонний треугольник, можно вычислить спиновый гамильтониан изотропного обмена, с учетом того, что в углах которого находятся идентичные ионы (рисунок 3.36). Спиновый гамильтониан изотропного обмена имеет следующий вид [289, 290]:

$$\mathbf{H} = -2J[(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) + (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3) + (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3)] , \quad (3.6)$$

где J – обменный интеграл, \mathbf{S}_i – спиновый оператор.

Энергетические уровни можно рассчитать, определяя стандартными способами собственные значения гамильтониана (3.6). Подставив найденные значения в известное уравнение Ван Флека, можно получить выражение для магнитной восприимчивости χ_{tri} трехъядерного спинового кластера с $S_i = 5/2$ [279,289]:

$$\chi_{\text{tri}} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{4k_B T} [(680 \exp(-150j/4) + 910 \exp(-90j/4) + 858 \exp(-38j/4) + 660 \exp(6j/4) + 420 \exp(42j/4) + 210 \exp(70j/4) + 2 \exp(90j/4) + 2 \exp(102j/4)) / (8 \exp(-150j/4) + 14 \exp(-90j/4) + 18 \exp(-38j/4) + 20 \exp(6j/4) + 20 \exp(42j/4) + 18 \exp(70j/4) + 8 \exp(90j/4) + 2 \exp(102j/4))], \quad (3.7)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $j = -J/k_B T$.

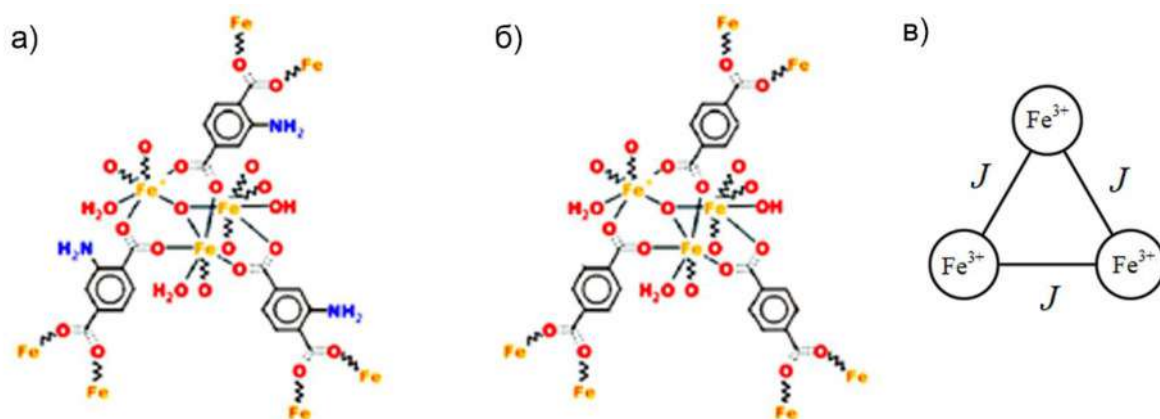


Рисунок 3.36 – Структура элементарного звена координационных полимеров: а – Fe₃O(TFK-NH₂)₃, б– Fe₃O(TFK)₃; в - схема трехъядерного спинового кластера, представляющего собой равносторонний треугольник, в углах которого находятся идентичные ионы Fe³⁺ с $S = 5/2$, связанные антиферромагнитным обменным взаимодействием с обменным интегралом J .

На рисунке 3.37. показана температурная зависимость эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = (8\chi T)^{1/2}$ и ее аппроксимация (красным) с учетом того, что вклад в суммарную магнитную восприимчивость χ могут давать как трехъядерные спиновые кластеры, так и мономерная примесь ионов Fe³⁺ с $S = 5/2$ $\chi_{\text{mono}} = 4.376/T$ [279]. Таким образом, зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ была аппроксимирована уравнением:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8\chi T} \quad (3.8)$$

$$\chi = \alpha\chi_{\text{mono}} + (1 - \alpha)\chi_{\text{tri}}, \quad (3.9)$$

где α – доля мономерной примеси. Из аппроксимации были определены значения доли мономерной смеси, а также значения обменного интеграла. Полученные значения занесены в таблицу 3.22.

Таблица 3.22 – Рассчитанные параметры из аппроксимации зависимости эффективного магнитного момента образцов

Образец	Аппроксимация эффективного магнитного момента			
	Доля мономерной примеси, α	g-фактор	Значения обменного интеграла (J), К	Коэффициент детерминации, R^2
Fe ₃ O(МК) ₃	0.24 ± 0.01	1.96 ± 0.01	-19.6 ± 0.5	0.98
Fe ₃ O(ТФК) ₃	0.27 ± 0.01	1.96 ± 0.01	-20.9 ± 0.5	0.95
Fe ₃ O(ТФК-NH ₂) ₃	0.28 ± 0.01	1.96 ± 0.01	-22.5 ± 0.5	0.97
Fe ₃ O(ИТК) ₃	0.29 ± 0.01	1.96 ± 0.01	-24.5 ± 0.5	0.96

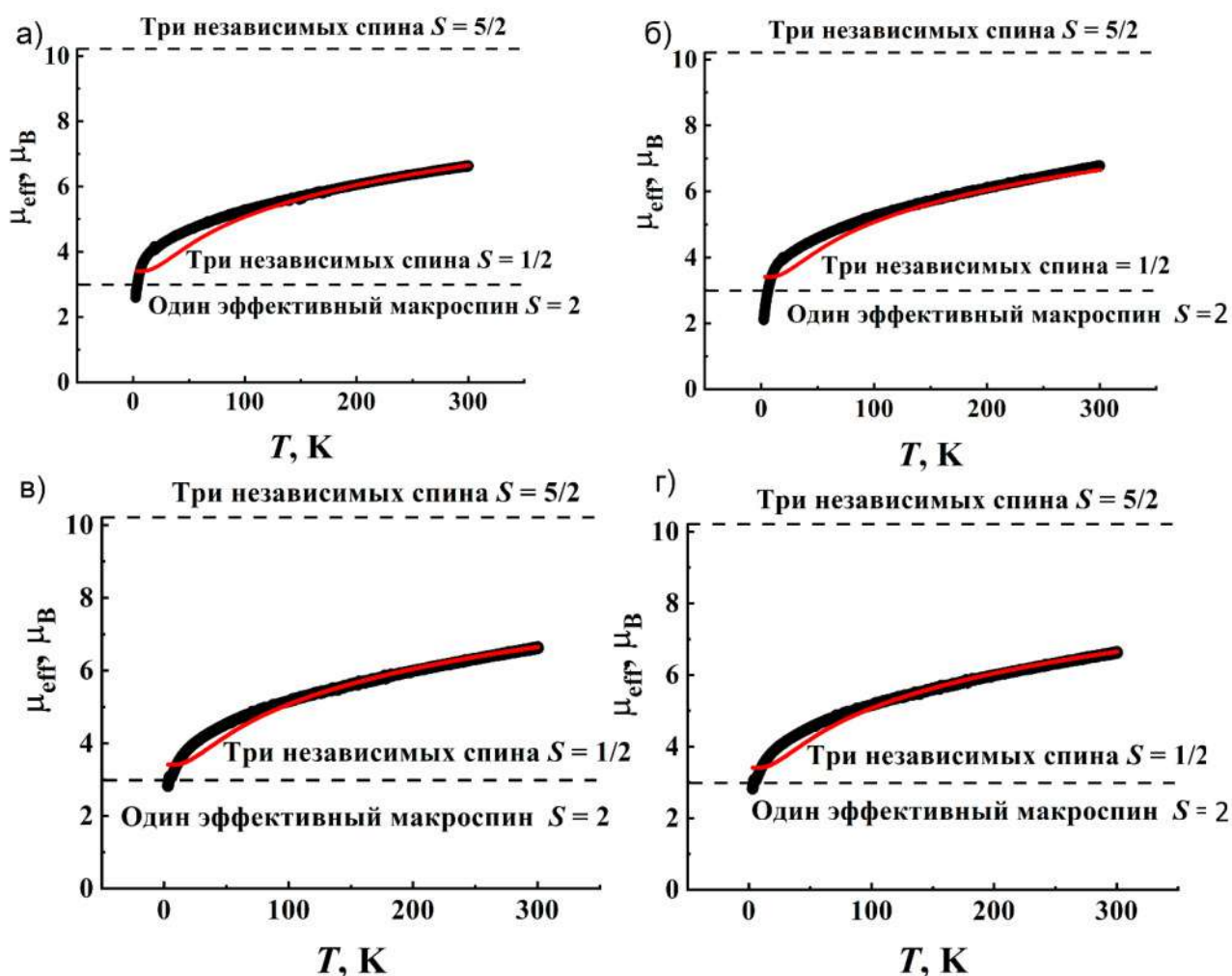


Рисунок 3.37 – Температурная зависимость эффективного магнитного момента образцов и его аппроксимация выражением (3.7-3.8), учитывающим обменные взаимодействия внутри трехъядерного спинового кластера. Черными горизонтальными пунктирными линиями показаны расчетные значения для тройки невзаимодействующих ионов Fe^{3+} с $S = 5/2$ и $S = 1/2$, а также суммарного эффективного спина $S = 2$, отвечающему всему кластеру: а – $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$; б – $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$; в – $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК-NH}_2)_3$; г – $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$.

На рисунке 3.38 показана зависимость магнитного момента образцов от напряженности магнитного поля и ее аппроксимация функцией Бриллюэна [279,289]:

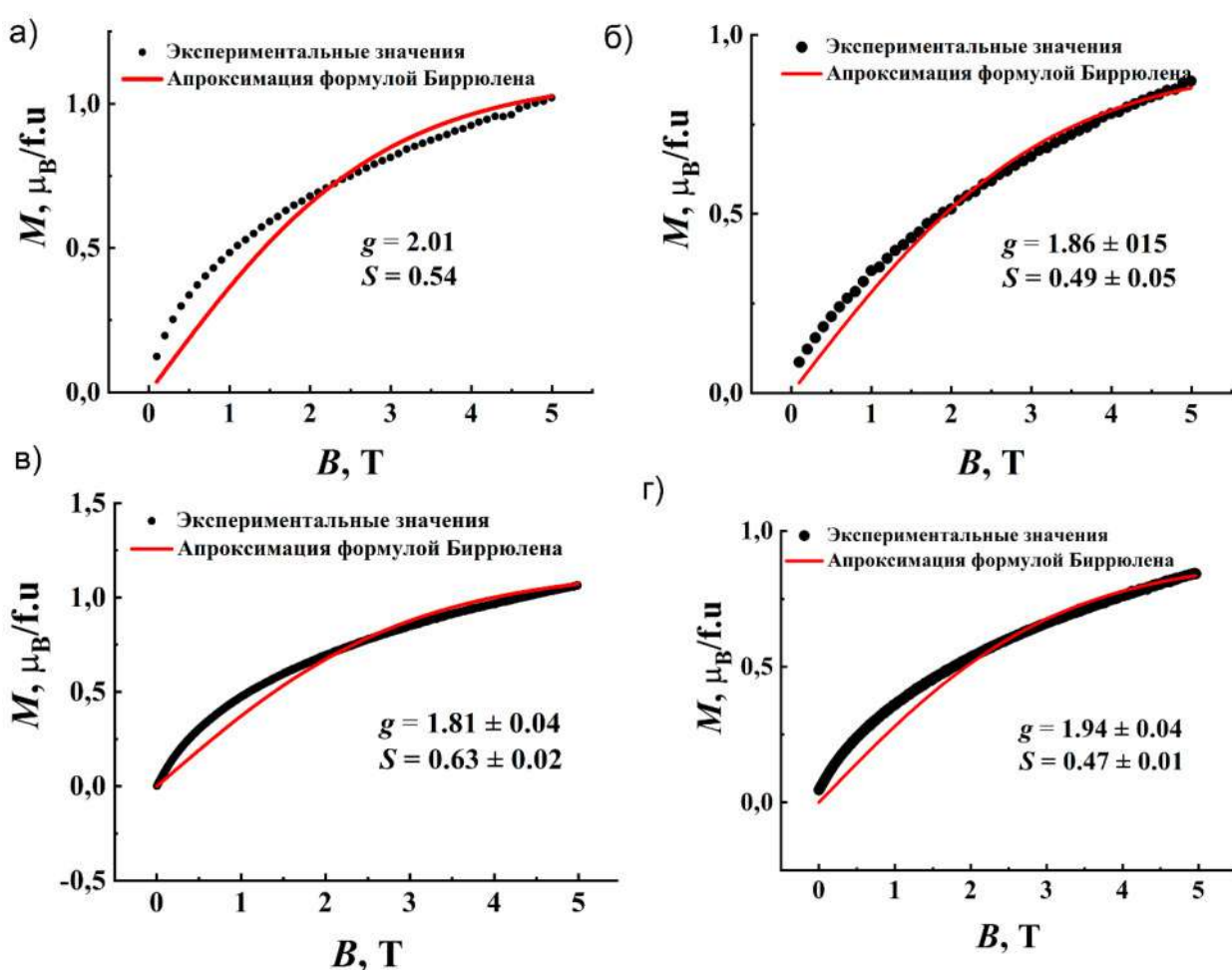
$$M = gSB_S(h) \quad (3.10)$$

$$B_S(h) = \frac{2S+1}{2S} \text{cth} \left[\frac{2S+1}{2S} h \right] - \frac{1}{2S} \text{cth} \left[\frac{1}{2S} h \right], \quad (3.11)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $h = gS\mu_B H/k_B T$. Из аппроксимации были определены значения g фактора и спинового числа S (таблица 3.23).

Таблица 3.23 – Значения g фактора и спинового числа для синтезированных образцов

Образец	Аппроксимация функцией Бриллюэна		
	g -фактор	спиновое число, S	Коэффициент детерминации, R^2
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$	1.94 ± 0.04	0.47 ± 0.01	0.94
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$	2.01 ± 0.25	0.53 ± 0.07	0.92
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$	2.11 ± 0.03	0.52 ± 0.01	0.96
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$	1.86 ± 0.15	0.49 ± 0.05	0.93

Рисунок 3.38 – Зависимость магнитного момента образцов от напряженности магнитного поля при температуре $T = 2$ К и их аппроксимация функцией Бриллюэна: а– $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$; б– $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$; в– $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$; г– $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$.

Таким образом, для полученных изоретикулярно-расширенных координационных полимеров наблюдаются схожие нелинейные зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры, что может быть обусловлено

обменным взаимодействием между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} ; отрицательные значения констант Вейсса указывают на антиферромагнитный обмен внутри трехъядерного кластера.

3.3.3 Электрохимические свойства координационных полимеров

В процессе заряда-разряда как Fe_3O кластеры, так и органические лиганды (линкеры) могут вносить свой вклад в емкость. Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} , и в то же время поры координационного полимера могут вмещать ионы Li в процессе разряда [291]. Так, Шен и его коллеги на примере $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]_n$ (Fe-MIL-88B) разработали металлоорганические полиэдрические наностержни на основе Fe со структурой MIL-88B в качестве анода литий-ионного аккумулятора. При плотности тока 60 мАч/г Fe-MIL-88B сохранял обратимую емкость 744.5 мАч/г в течение 400 циклов. Ячейки Fe-MIL-88B/ LiFePO_4 демонстрировали емкость 86.8 мАч/г, которая сохранялась после 100 циклов (емкость аккумулятора рассчитана с учетом веса анода и катода, скорость циклирования C/4). Было показано, что Fe-MIL-88B может теоретически подвергаться трех-электронному окислению и восстановлению с ёмкостью 240 мАч/г, а весь остальной вклад в емкость должен вносить линкер. В работе Гуо М. и Ли Х. использовали гидролизированный MIL-88B(Fe) в качестве анода для литий-ионных аккумуляторов (ЛИБ). Было показано, что гидроксид ионы, расположенные вблизи Fe_3O -кластеров обеспечивали протекание окислительно-восстановительных процессов, а веретенообразная наноструктура обеспечивала обратимое свободное изменение объема, при этом разрядная емкость композита достигала 600 мАч/г [292]. Следует отметить, что для активных материалов важно, чтобы внедрение ионов лития увеличивало свободный объем, а при обратном ходе – уменьшало, что наблюдается в «гибких» МОКП. Не каждая структура может выдержать объемных изменений, а именно при интеркаляции / деинтеркаляции ионов лития структура полимера увеличивается и уменьшается многократно. Очевидно, что МОКП с «жесткой» структурой могут разрушаться уже на первом цикле, или постепенно в последующих циклах. Несмотря на перспективность «гибких» МОКП, в литературе отсутствуют сведения о тестировании изоретикулярно-расширенной серии координационных полимеров со структурой MIL-88B. Поэтому в настоящей работе изоретикулярно-расширенные

гибкие МОКП со структурой MIL-88B(Fe) с тремя разными типами органических линкеров были использованы в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах. Были собраны литиевые ячейки пуговичного типа CR2032 с двумя разными электролитами: 1M LiPF₆ в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (ЭК/ДМК) (1:1 об.) и 1M LiTFSI в смеси 1,2-диоксолан/1,3-диметоксиэтан (ДОЛ/ДМЭ) (2:1 об.) и сняты ЦВА при скорости развертки потенциалов 1 мВ/с в диапазоне 0.001-3 В (рисунок 3.39). Как видно на кривой ЦВА наблюдается пик 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 Fe²⁺ и Fe³⁺, в которых пики окисления и восстановления локализуются при 1.11 и 0.71 В, соответственно, согласно литературным данным [292,293]. Полученные результаты подтверждают обратимость редокс-процессов в кластере между ионами Fe²⁺ и Fe³⁺ и косвенно свидетельствуют о обменном взаимодействии между кластерами, которое было также обнаружено при изучении магнитных свойств.

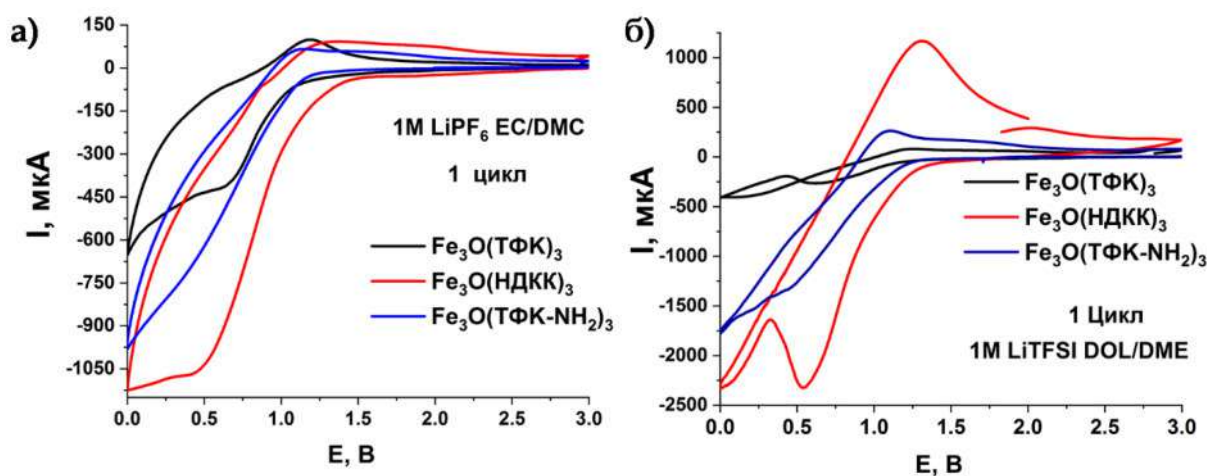


Рисунок 3.39 – ЦВА ячеек Li// МОКП с 1M LiPF₆ в смеси ЭК/ДМК (1:1) (а); ЦВА ячеек Li// МОКП с 1M LiTFSI ДОЛ/ДМЭ (2:1) (б) в диапазоне 0.01–3.0 при скорости 1мВ/с

Пики в анодной и катодной областях на ЦВА кривых проявляют хорошую циклическую стабильность после 5 циклов и более ярко выражены в ячейках Li// МОКП с 1M LiTFSI ДОЛ/ДМЭ (2:1), чем в карбонатных электролитах (рисунок 3.40).

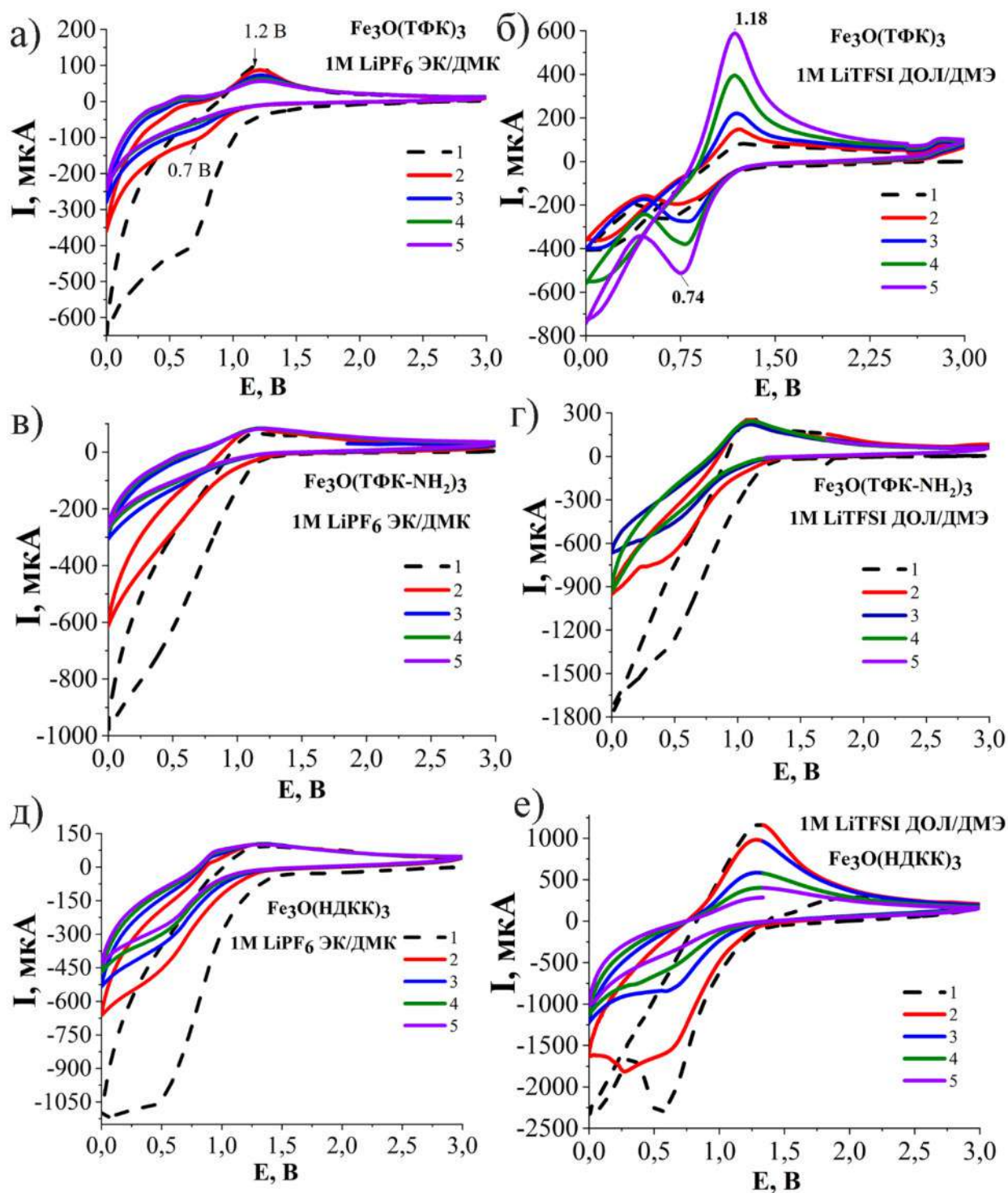


Рисунок 3.40 – ЦВА ячеек Li//МОКП с 1М LiPF₆ в смеси ЭК/ДМК (1:1) (а, в, д); ЦВА ячеек Li//МОКП с 1М LiTFSI ДОЛ/ДМЭ (2:1) (б, г, е) в диапазоне 0.01–3.0 В при скорости 1мВ/с

При сравнении ЦВА всех трех МОКП в электролите 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ видно, что ток анодного пика намного выше в присутствии лиганда нафталиндикарбоновой кислоты (рис 3.40 (е)). Выраженный анодный пик, как правило, может соответствовать проникновению лития в структуру МОКП.

На первом и втором циклах рисунка 3.40 с 1M LiPF₆ в смеси ЭК/ДМК (1:1) (а, в, д) мы наблюдаем неравновесные процессы, так как катодных пиков практически нет, а анодные (внедрения лития) огромные. На последующих циклах пики практически не отличаются друг от друга. Отчасти неравновесное поведение может быть обусловлена использованием карбонатных растворителей, которые могут проникать вместе с литием внутрь координационного полимера и влечь за собой объемный анион [294]. ЦВА ячейки Li//Fe₃O(ТФК)₃ с 1M LiTFSI ДОЛ/ДМЭ (2:1) имеет форму кроссовера (рисунок 3.40(б)), однако, при варьировании скорости сканирования данная форма исчезает.

Для оценки электрохимического вклада электрода на основе Fe₃O(ТФК)₃ измерена ЦВА при разных скоростях сканирования 1, 2, 5, 10, 15 и 20 мВ/с. По пикам ЦВА изучена логарифмическая зависимость силы тока от напряжения и рассчитан угол b , который определяет тип ячейки (рисунок 3.41). Известно, что есть два четко определенных условия: $b = 0.5$, указывающее на фарадеевский процесс интеркаляции, контролируемый диффузией и $b = 1.0$, указывающее на процесс, контролируемый конденсатором (соответствует емкостному типу). В нашем случае значение b находится между 0.5 и 1 ($b = 0.69$), что указывает на то, что ток исходит из как реакции интеркаляции ионов лития, так и из емкости [295].

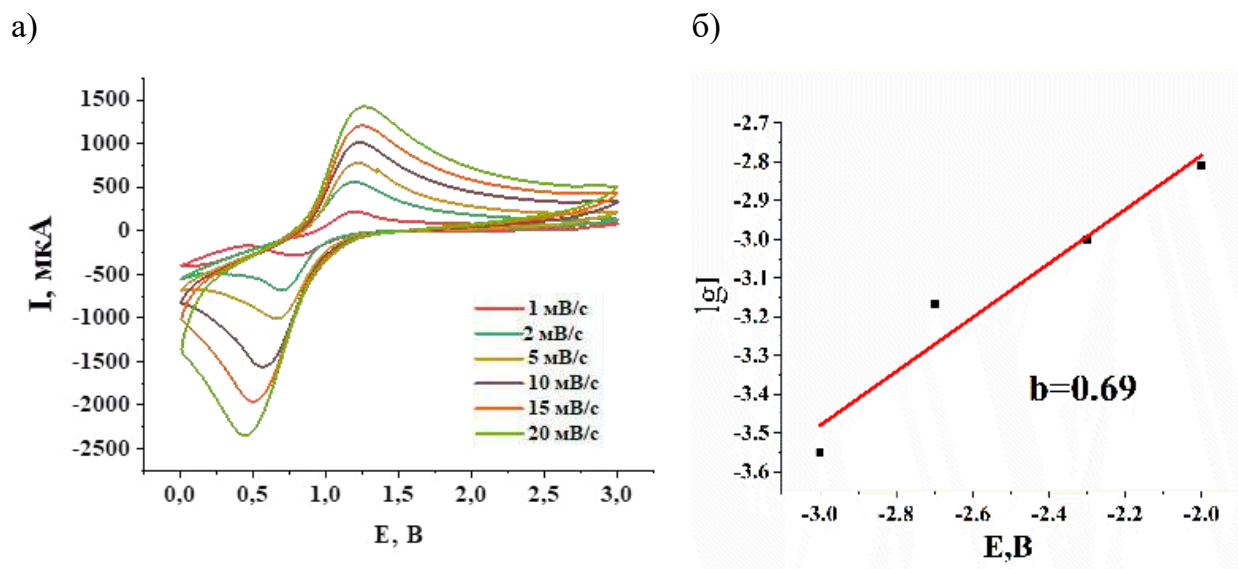


Рисунок 3.41 – ЦВА ячеек Li// Fe₃O(ТФК)₃ при разных скоростях развертки (а) и линейная аппроксимация логарифмической зависимости силы тока от напряжения (б)

Тестирование ячеек $\text{Li//Fe}_3\text{O(ТФК)}_3$ с электролитом 1M LiPF_6 в ЭК/ДМК проводили в гальваностатическом режиме на приборе BTS 5V10mA фирмы Shenzhen Neware Electronic Co., LTD (Китай) при плотности тока 100 мА/г в интервале напряжений $0.001\text{--}0.7\text{ В}$. Ресурсные испытания показали, что ячейка $\text{Li//Fe}_3\text{O(ТФК)}_3$ имеет высокую разрядную емкость на первых циклах ($900\text{--}300\text{ мАч/г}$), что подтверждает внедрение огромного количества металлического лития в полимерный материал, которая сопровождается очень длительным и невоспроизводимым процессом. Падение разрядной емкости может быть обусловлено частичным разрушением исходной структуры $\text{Fe}_3\text{O(ТФК)}_3$. После 10 цикла разрядная емкость стабилизируется и равна 227 мАч/г , что практически соответствует теоретическому значению емкости полимера (рисунок 3.42).

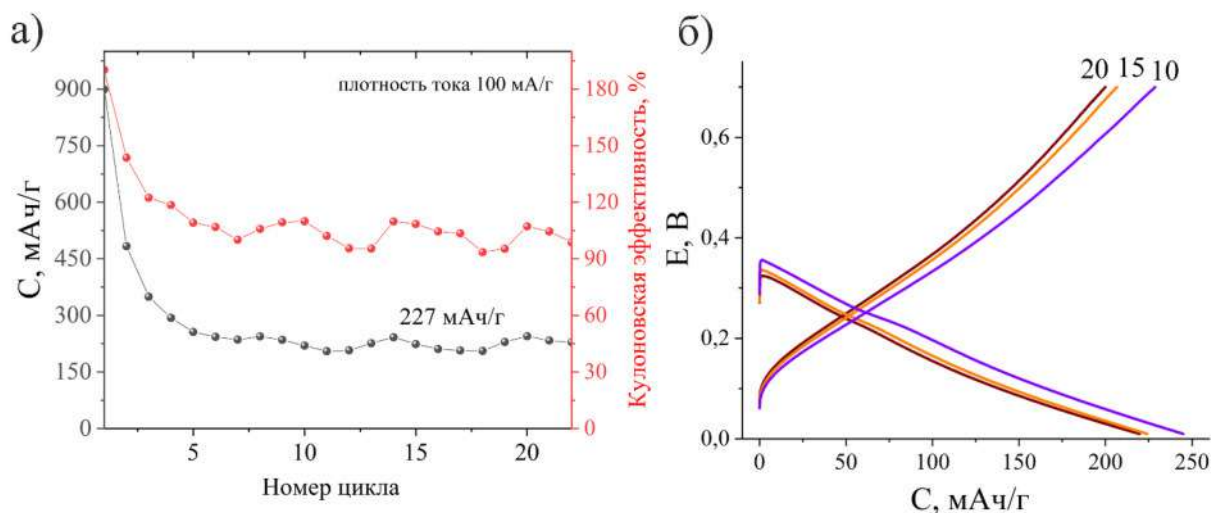


Рисунок 3.42 – Зависимость разрядной ёмкости C и кулоновской эффективности от номера цикла (а) и заряд-разрядные кривые (б) ячеек $\text{Li//Fe}_3\text{O(ТФК)}_3$ с электролитом 1M LiPF_6 в ЭК/ДМК

Высокие разрядные емкости позволяют рассматривать данный координационный полимер в качестве перспективного анодного материала для металл-ионных аккумуляторов. Так как огромный массоперенос обязательно вызывает большие объемные изменения, то, по-видимому, после 10 цикла наблюдается частичное разрушение исходной структуры, поэтому дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию метода получения $\text{Fe}_3\text{O(ТФК)}_3$, метода нанесения активного материала, подбора рабочего диапазона напряжения, типа электролита и условий циклирования при высоких плотностях тока.

3.3.4 Основные выводы по разделу 3.3

Таким образом, предложен низкотемпературный рациональный подход получения изоретикулярно-расширенной серии мезопористых координационных полимеров типа MIL на основе предсинтезированного комплекса $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$ и органических многоосновных кислот. На каждом этапе проведено систематическое изучение состава, строения и физико-химических свойств полученных соединений. Обнаружено, что полученные мезопористые адсорбенты демонстрируют эффективную способность удаления органических красителей из водных сред, таких как метиленовый синий и конго красный. Образец $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ имеет значения адсорбционной емкости для CR и MB :844 мг/г и 149.6 мг/г; $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_3$ –384 мг/г и 215 мг/г. 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 процесс адсорбции при исследуемой начальной концентрации красителя наиболее точно описывается изотермами адсорбции Ленгмюра. На основе кинетических уравнений псевдвторого и псевдопервого порядка рассчитаны константы скорости адсорбции и равновесные значения адсорбции ($R^2 = 0.92-0.99$). Рассчитаны значения параметров Ленгмюра K_L , максимальные величины адсорбции монослоя (q_{max}) и постоянные Фрейндлиха. Величины K_L возрастают с увеличением температуры, кроме случаев адсорбции CR на $\text{Fe}_3\text{O}(\text{МК})_3$ и MB $\text{Fe}_3\text{O}(\text{ИТК})_3$, для которых в исследуемом интервале температур начинает преобладать десорбция красителей. Впервые для изоретикулярно-расширенных координационных полимеров серии MIL изучены зависимости магнитного момента от температуры $M(T)$ и напряженности магнитного поля $M(H)$. Снижение величин эффективных магнитных моментов указывает на антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} в трехъядерном спиновом кластере координационных полимеров. Наблюдаются схожие нелинейные зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры для всех координационных полимеров, что может быть также обусловлено обменным взаимодействием между ионами железа в кластере; отрицательные значения констант Вейсса указывают на преимущественно антиферромагнитный обмен внутри трехъядерного кластера. С помощью ЦВА

исследований показана обратимость окислительно-восстановительных процессов, протекающих в трехъядерном кластере МОКП. Предварительный анализ ресурсных испытаний ячеек $\text{Li//Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ с электролитом 1M LiPF_6 в ЭК/ДМК показал, что наблюдаются высокие разрядные емкости после 10 цикла на уровне 227 мАч/г, что позволяет рассматривать такие системы в качестве активного материала в литий ионных аккумуляторах.

3.4 Состав и свойства координационных полимеров на основе оксо-центрированных комплексов циркония

Направленный дизайн координационных полимеров имеет фундаментальное значение для получения пористых соединений с заданным строением и функциональными свойствами. Успешно предложенную низкотемпературную концепцию синтеза МОКП на основе предсинтезированных полиядерных комплексов железа решено было развить для шестиядерного Zr (IV) оксо-гидроксокарбоксилатного $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{RCOO})_{12}]$ блока, получаемого «in situ» из ZrCl_4 . Интерес именно к данному типу кластеров циркония объясняется их высокой химической и механической стабильностью, обеспечиваемую благодаря сочетанию сильных связей между карбоксильными линкерами и цирконием [13]. Также в литературе было показано, что этот материал может быть термически стабилен до 773 К и его структура остается неизменной по отношению к широкому классу растворителей в отличие от большинства МОКП [296]. Стабильность хорошо подходит для проведения дальнейших исследований влияния функционализации на его каталитические свойства в реакции гидрирования [297].

На рисунке 3.43 показаны структуры органических линкеров, использованных для получения востребованных МОКП типа UiO и возможные направления роста структуры за счет замены ацетатных остатков.

Строение и фазовая чистота полученных координационных полимеров была подтверждена результатами элементного (таблица 3.24) и РФА анализа (рисунок 3.44). Узкие дифракционные максимумы свидетельствуют о преимущественно кристаллическом фазовом состоянии полученных координационных полимеров. Брэгговское отражение с центром около 7° соответствует плоскости отражения (111) триклинного типа решетки [298]. Пики при 16.37, 24.23, 21.77 для $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_6(\text{НДКК})_6$ соответствуют примесной фазе – непрореагировавшему лиганду 2,6–

нафталиндикарбоновой кислоты (CCDC 1422388). Это может быть связано с захватом молекул лиганда в поры металл–органического каркаса, и поэтому его трудно очистить, что также часто происходит для терефталевой кислоты [299].

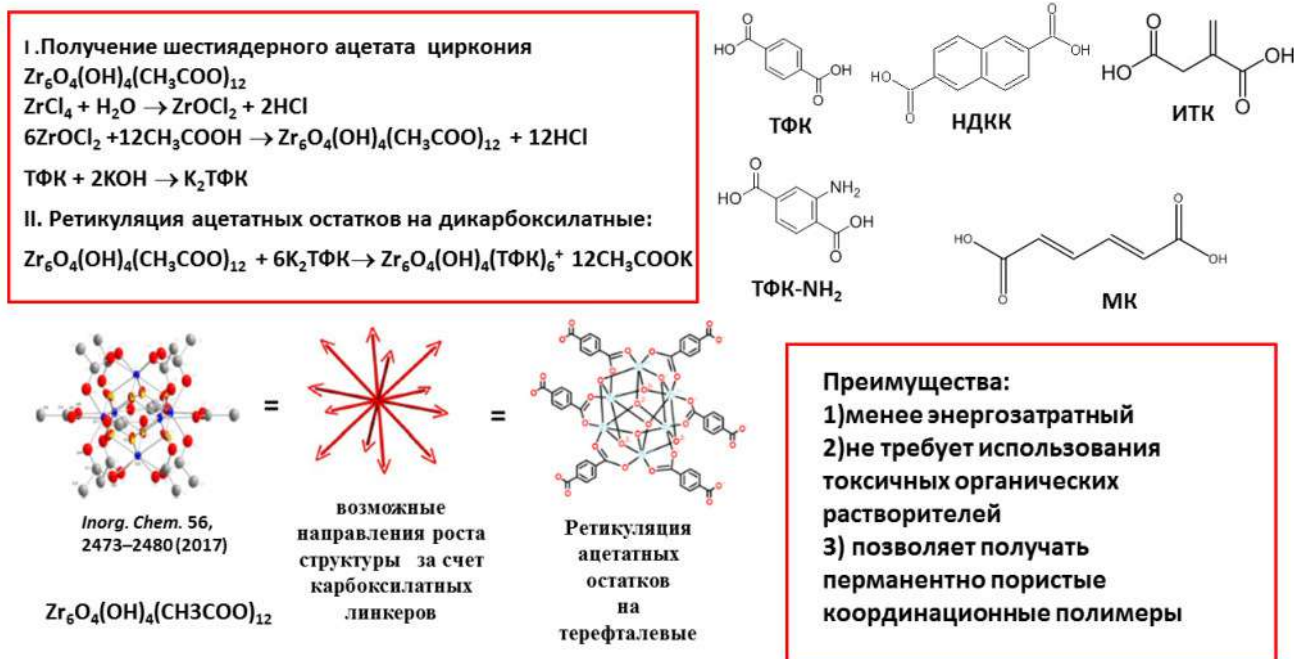


Рисунок 3.43 – Основы макромолекулярного дизайна рационального поэтапного подхода для синтеза востребованных МОКП типа UiO

Таблица 3.24 – Результаты элементного анализа и предложенные брутто–формулы МОКП на основе оксо–центрированных комплексов Zr(IV)

Образец	Содержание элементов, % масс. (найденное/рассчитанное)		
	С	Н	N
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК-NH}_2)_6$	27.6/27.4	3.7/3.5	3.29/3.2
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК})_6$	33.4/33.1	2.8/2.7	0/0
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6(\text{H}_2\text{O})_8$	37.8/38.4	5.9/4.5	0/0
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ИТК})_6$	26.7/27.3	4.6/4.5	0/0
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{МК})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}$	23.1/24.9	3.0/3.0	0/0

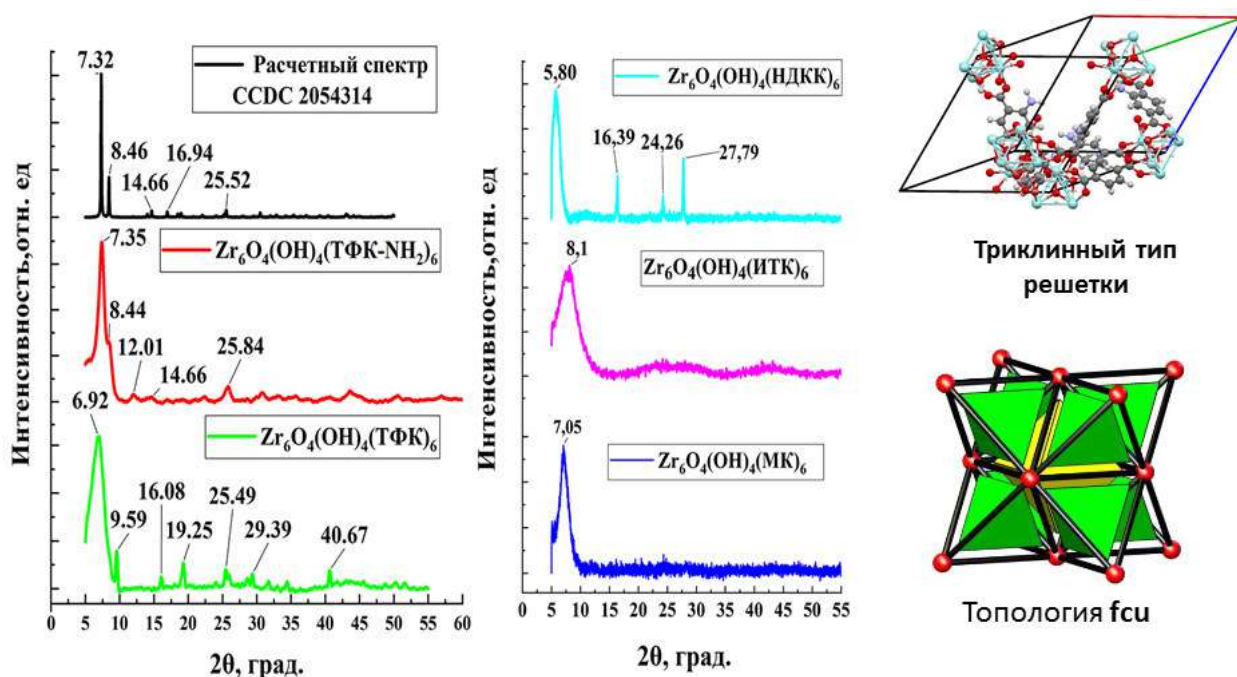


Рисунок 3.44 – Рентгеновские дифрактограммы координационных полимеров в сравнении с расчетным CCDC 2054314

Данные ИК-спектроскопии подтвердили предположения о структуре полученных полимеров (рисунок 3.45). Следует отметить, что, учитывая предложенный синтетический подход, т.е., используя модулятор – уксусную кислоту, который сначала координирует ионы циркония и позже заменяется дитопными органическими линкерами, например, 2-аминотерефталевой кислотой, существует возможность неполной замены модулятора уксусной кислоты. Данный процесс происходит при неправильном поддержании pH, в таком случае наблюдается образование тетрамерных гидролизных кластеров $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ вместо целевого оксогидроксокарбоксилатного $[Zr_6O_4(OH)_4(RCOO)_{12}]$ блока. В случае образования побочного продукта $Zr_4(OH)_8(TFK)$ в ИК-спектре обнаруживались полосы поглощения для связи $-CO$ (в COO^-) при $1694 - 1700\text{ см}^{-1}$, а по данным элементного анализа в составе присутствовал избыточный углерод. Поэтому длительность реакции и количество модулятора играли определяющую роль для осуществления полной замены ацетатных остатков.

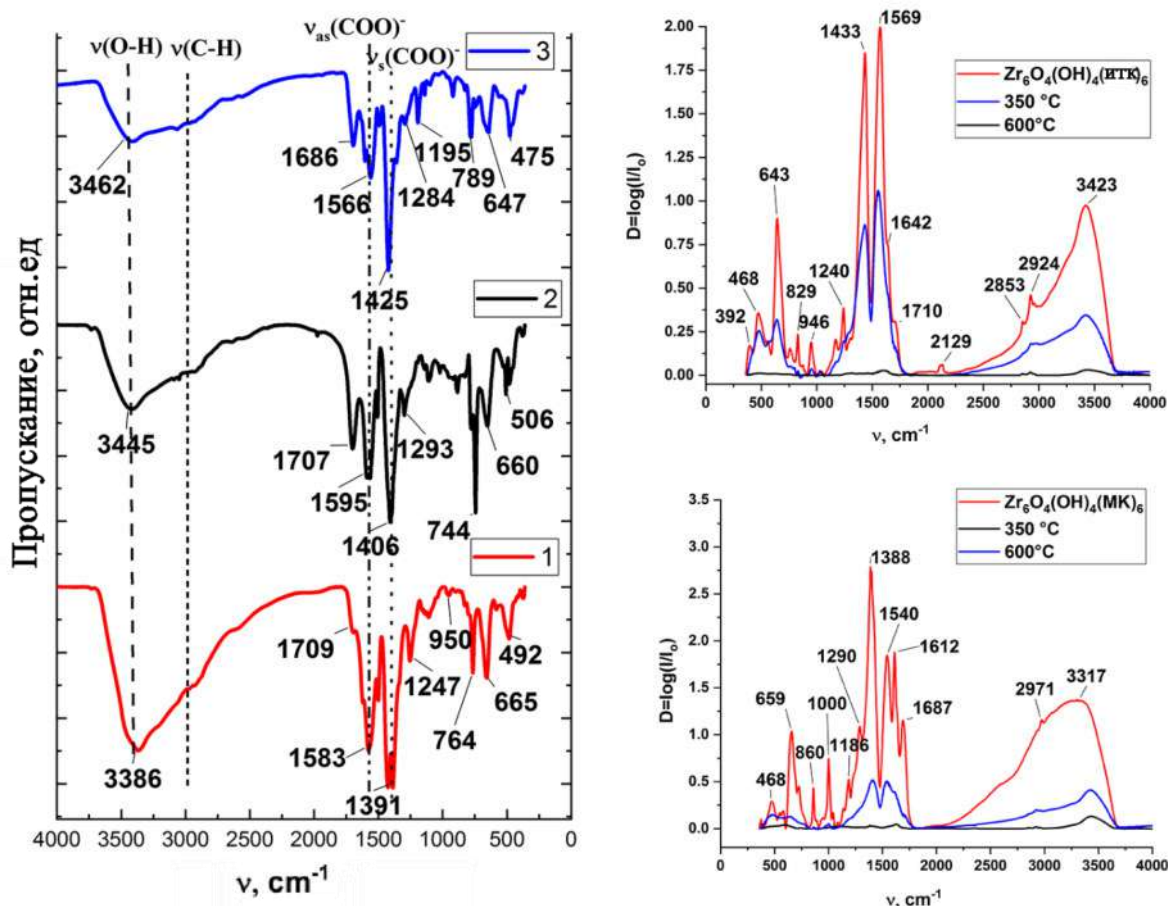


Рисунок 3.45 – ИК–спектры МОКП 1 – $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_6$; 2 – $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_6(\text{ТФК})_6$; 3 – $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$; $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ИТК})_6$ и $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{МК})_6$ (и продуктов их термолиза при 350 °С и 600 °С) основе оксо–центрированных комплексов $\text{Zr}(\text{IV})$

В соответствии с данными ИК–спектроскопии координационные полимеры имеют интенсивные широкие пики в области 3600–3200 cm^{-1} , относящиеся к валентному колебанию –ОН группы. Валентные колебания $=\text{C}-\text{H}$ группы проявляются в области 2950–2640 cm^{-1} . Симметричные валентные колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ проявляются в области 1620–1550 cm^{-1} в структуре координационного полимера, асимметричные при 1474 –1415 cm^{-1} ($\Delta\nu_{\text{as}}(\text{COO})-\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 140-150 \text{ cm}^{-1}$). Уменьшение разницы между асимметричными и симметричными колебаниями карбоксильной группы можно объяснить тем, что ион карбоксилата координируется с металлом в мостиковом режиме. Полосы валентных колебаний $\text{C}-\text{N}$, присущие ароматическим аминам, возникают при 1250 cm^{-1} . Пик при 768 cm^{-1} , соответствует деформационному колебанию $=\text{C}-\text{H}$ в замещенных производных бензола, пики при 507–480 cm^{-1} – колебания $\text{Zr}-\text{O}$ связи.

В таблице 3.25 и на рисунке 3.46 приведены результаты низкотемпературной адсорбции азота образцов.

Таблица 3.25 – Удельная поверхность, объем и средний диаметр пор образцов координационных полимеров 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
$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК-NH}_2)_6$	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	13.9	16.5	244.9

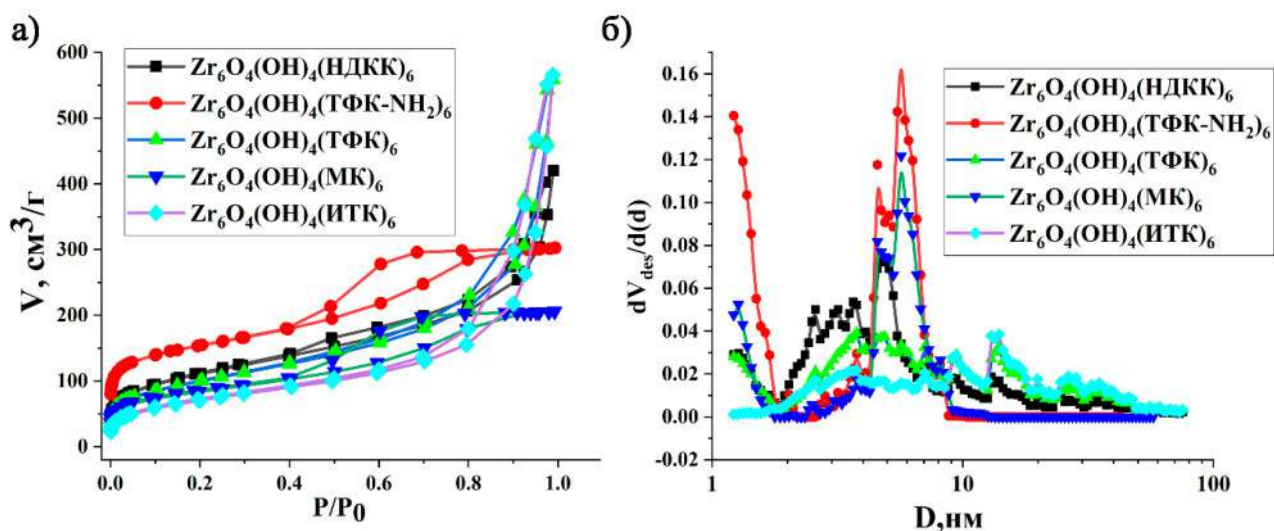


Рисунок 3.46 – Изотермы адсорбции–десорбции азота и дифференциальное распределение пор по диаметрам для МОКП на основе оксо–центрированных комплексов циркония

Согласно результатам низкотемпературной адсорбции образцов, получаемые координационные полимеры имеют II и IV тип изотерм адсорбции, свидетельствующий о протекании полимолекулярной адсорбции в мезопористых системах с необратимой капиллярной конденсацией (гистерезисом). Особенно ярко выражен гистерезис для $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК-NH}_2)_6$. Интересно, что введение аминогрупп в состав органического линкера также как в случае МОКП на основе оксо–кластеров Fe(III) увеличивает средний диаметр поры. Наблюдаемые петли гистерезиса характерны для материалов с щелевидной формой пор.

Согласно кривым ТГА и ДСК (таблица 3.26, рисунок 3.47) все полученные координационные полимеры демонстрируют три основные стадии разложения, максимальные скорости разложения по второй стадии согласно ДТГ кривой наблюдаются выше 300 °С, что указывает на высокую термическую стабильность.

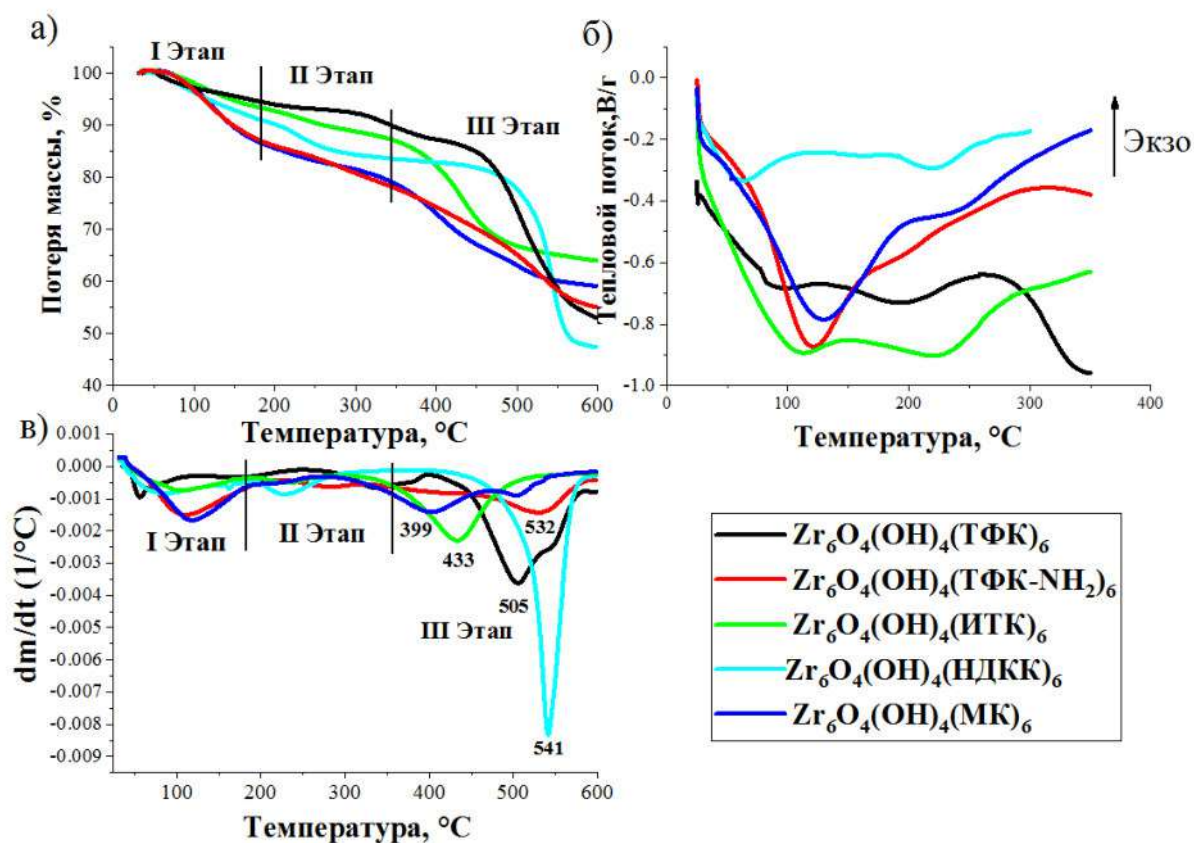


Рисунок 3.47 – Кривые ДСК (а) и ТГА (б) координационных полимеров 1 – $Zr_6O_4(OH)_4(ТФК-NH_2)_6$; 2 – $Zr_6O_4(OH)_6(ТФК)_6$; 3 – $Zr_6O_4(OH)_4(НДКК)_6$

Характер разложения МОКП на основе оксо-центрированных комплексов циркония, такой же как у МОКП на основе оксо-центрированных комплексов железа(III). Но изменение неорганического катиона с Fe(III) на Zr(IV) значительно повышает термическую стабильность, так, например, максимальные скорости разложения координационных полимеров на основе 2-метиленбутандиовой (итаконвой) кислоты, наблюдаются при 284 и 433 °С, соответственно. К тому же, термическая стабильность у координационных полимеров, содержащих в своей структуре ароматические фрагменты в качестве органической составляющей значительно выше. Что касается, термического поведения, то первая стадия разложения координационных полимеров, протекающая до 180 °С связана с

удалением воды и гостевых молекул. Вторая стадия характеризуется практически отсутствием потери массы согласно ДТА кривой и наблюдается до 300-340 °, этой стадии соответствует удаление координированных молекул в ближней сфере циркония(IV). Такая высокая температура удаления свидетельствует о сильных координационных взаимодействиях циркония и гидроксильных групп. Третья стадия разложения, протекающая свыше 340-380 °С, сопровождается декарбоксилированием линкера согласно данным масс–спектров газообразных продуктов (m/e 44 и m/e 28), т.е. связана с глубоким разложением каркаса координационных полимеров с образованием оксидов циркония(IV).

Таблица 3.26 – Термические свойства металл–органических координационных полимеров на основе оксо–центрированных комплексов Zr(IV)

Образец	T _{5%} . °C	T _{10%} . °C	T _{20%} . °C	T _{30%} . °C	T _{max} . °C	Остаточ.масса при 600 °C. масс. %
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (НДКК) ₆	365	380	395	405	543	36.52
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (ТФК–NH ₂) ₆	112	146	272	433	364	64.87
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (ТФК) ₆	235	285	308	318	330	35.87
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (ИТК) ₆	125	222	380	433	418	58.57
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (МК) ₆	114	146	332	422	398	59.13
T _{5%} . T _{10%} . T _{20%} . T _{30%} – температуры 5% .10%. 20 % и 30 % потери массы. соответственно. T _{max} – температура максимальной скорости разложения согласно ДТГ						

3.4.1 Основные выводы по разделу 3.4

Таким образом, в рамках проведенных исследований предложенный в разделе 3.3. низкотемпературный рациональный подход получения мезопористых металл–органических каркасов с использованием нетоксичных растворителей и предсинтезированных полиядерных комплексов развит с использованием в качестве вторичных структурных единиц гексаядерного оксоацетата циркония (IV). Показано, что при неправильном поддержании pH происходит неполная замена ацетатных остатков терефталевой кислотой и конкурентное построение координационного полимера из тетрамерных гидролизных кластеров $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ в результате чего ИК, РФА и результаты удельной поверхности не соответствуют МОКП типа UiO. Обнаружено, что изменение неорганического катиона с Fe(III) на Zr(IV) значительно повышает термическую стабильность, так, например, максимальные скорости разложения координационных полимеров на основе метилиденбутандиовой

(итаконовой) кислоты, наблюдаются при 284 и 433°C, соответственно. К тому же, термическая стабильность у координационных полимеров, содержащих в своей структуре ароматические фрагменты в качестве органической составляющей значительно выше. Полученные результаты демонстрируют потенциал и недостатки рационального поэтапного подхода для создания экологически чистого, крупномасштабного производства весьма востребованных МОКП типа UiO.

3.4.2 Исследование каталитических свойств полученных координационных полимеров в реакциях гидрирования непредельных соединений

Развитая площадь поверхности координационных полимеров предполагает возможность инкапсуляции каталитических нанокластеров/наночастиц металлов в полость металл–органического каркаса, что в свою очередь позволяет рассматривать МОКП в роли перспективного гетерогенного носителя–стабилизатора, не дающего металлам изменять свою дисперсность. К тому же, при комбинировании 2–х и более металлов в одной структуре появляется дополнительная возможность тонкого управления электронной подсистемой (а, значит, всем набором физико–химических и функциональных свойств)[300], поэтому отдельный цикл работ посвящен исследованию каталитических свойств получаемых МОКП в реакциях гидрирования непредельных соединений[301].

В качестве модельной реакции для экспресса–определения активности катализаторов была выбрана реакция гидрирования циклогексена. Для оценки стабильности работы полученных катализаторов гидрирование проводилось циклично. Зависимости скорости гидрирования циклогексена от степени превращения H_2 были приведены к г–атм. Pd для разных типов катализаторов в сравнении с промышленным аналогом Pd/C.

Состав и строение полученных каталитических систем гидрирования изучены методами элементного, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии/просвечивающей электронной микроскопии. В случае использования в качестве гетерогенного носителя тримезината меди(II), реакция гидрирования циклогексена не катализируется наночастицами палладия, полученными *in-situ* в полости координационного полимера. Отчасти такое поведение может быть объяснено разложением диметилформамида при высокой температуре на формальдегид и диметиламин, который в свою очередь окисляется до формиата

аниона и провоцирует образование ион гидрида на центрах палладия и последующее восстановление меди, как на межфазной поверхности, так и на поверхности начального координационного полимера[302]. Подробный механизм дезактивации катализатора в данном случае может быть представлен системой химических уравнений, изображенных на рисунке 3.48.

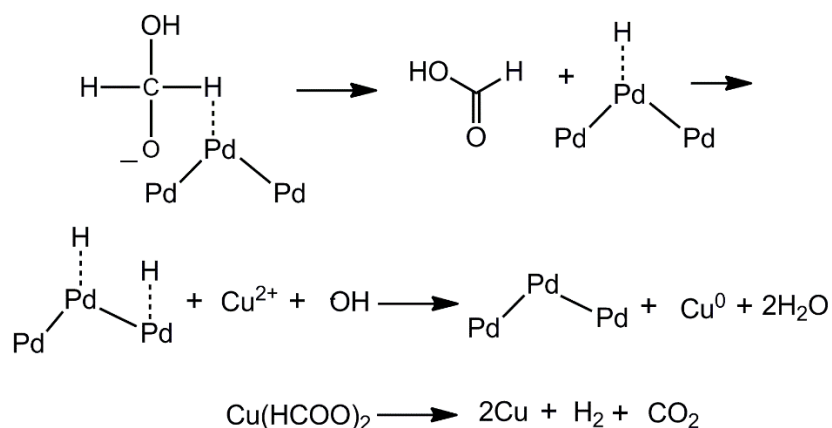


Рисунок 3.48 – Предполагаемый механизм дезактивации катализатора в случае использования в качестве гетерогенного носителя тримезината меди(II)

Присутствие наночастиц меди, палладия, и гетерометаллического PdCu сплава подтверждаются данными рентгенофазового анализа (рисунок 3.49). Побочное химическое восстановление меди интересно с точки зрения получения каталитически активных биметаллическим частиц наносплавов и требует дальнейшего детального изучения.

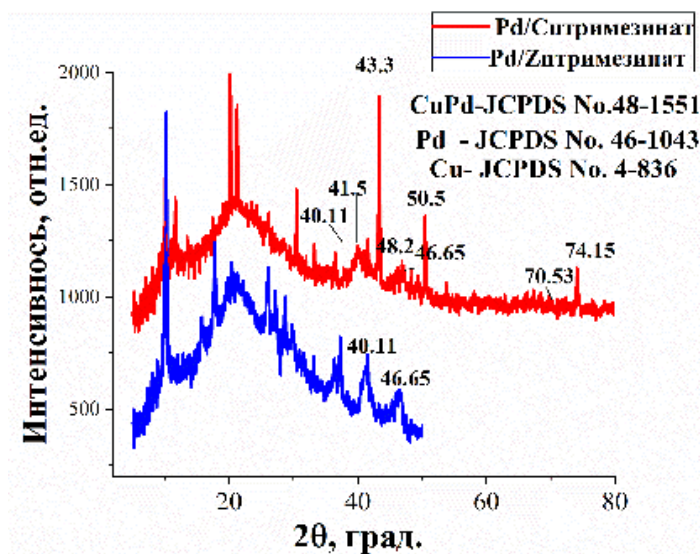


Рисунок 3.49 – Рентгеновская дифрактограмма термовакuumированного Pd/Znтримезината и Pd/Ситримезината полученных гидротермальным синтезом (120° С, 20 ч.)

Представляло интерес термовакuumированный образец тримезината меди с большой удельной поверхностью полученный в разделе 3.1. проверить в окислительном карбонилировании метанола. Реакцию проводили при 120°C, давлении 18 атм, с якорной мешалкой 300 об./мин. Продуктами реакции являются диметилкарбонат (1.87%) и диметоксиметан (0.32%) (ДМОМ, побочный продукт). Таким образом, тестовые исследования продемонстрировали принципиальную возможность переработки продуктов парциального окисления углеводородов с получением ДМК в процессе окислительного карбонилирования метанола с использованием термовакuumированного тримезината меди.

Результаты элементного анализа синтезированных катализаторов приведены в таблице 3.27.

Таблица 3.27 – Результаты элементного анализа полученных каталитических систем гидрирования

Образец (эмпирическая формула)	Элементный состав, масс. % (найденно/вычислено)				
	C	H	N	Me	Pd
Pd/Znтримезинат ($\text{Zn}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	31.30	2.62	2.20	23.0	4.9
Pd/Cuтримезинат ($\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	32.96	2.14	0.65	19.0	7.0
Pd/ $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4-\text{NH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_{12}$	27.6/28.9	3.7/3.8	3.3/4.2	—	0.79
Pd/ $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_4$	33.4/33.0	2.8/2.8	0/0	—	0.50
Pd/ $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{18}$	37.8/37.8	3.7/3.4	—	—	0.61

Образование металлического палладия дополнительно подтверждалось EDX анализом для всех образцов (рисунок 3.50).

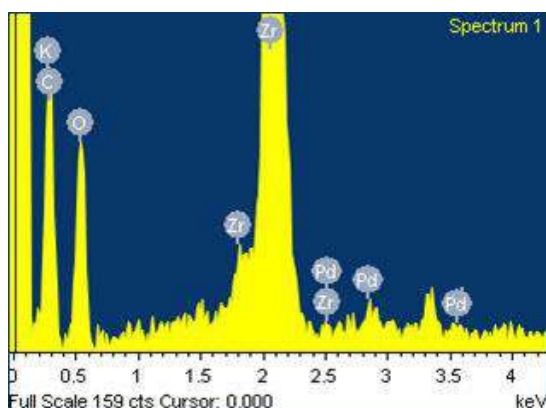


Рисунок 3.50 – Энергодисперсионный спектр Pd/ $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК}-\text{NH}_2)_6$

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, в составе Pd/Cu тримезината имеются частицы октаэдрической формы (рисунок 3.51, в, г), характерные для основополагающего каркаса, а также частицы правильной прямоугольной формы (рисунок 3.52). Образование нехарактерной морфологии каркаса для координационного полимера возможно связано с присутствием в растворе поверхностно-активного вещества, которое в свою очередь адсорбируясь на поверхности кристалла может не только замедлять скорости образования зародышей и рост кристалла, вследствие изменения поверхностной энергии и торможения массопередачи на границе раздела фаз, так и избирательно адсорбироваться на гранях кристаллов, изменяя наружный вид кристалла.

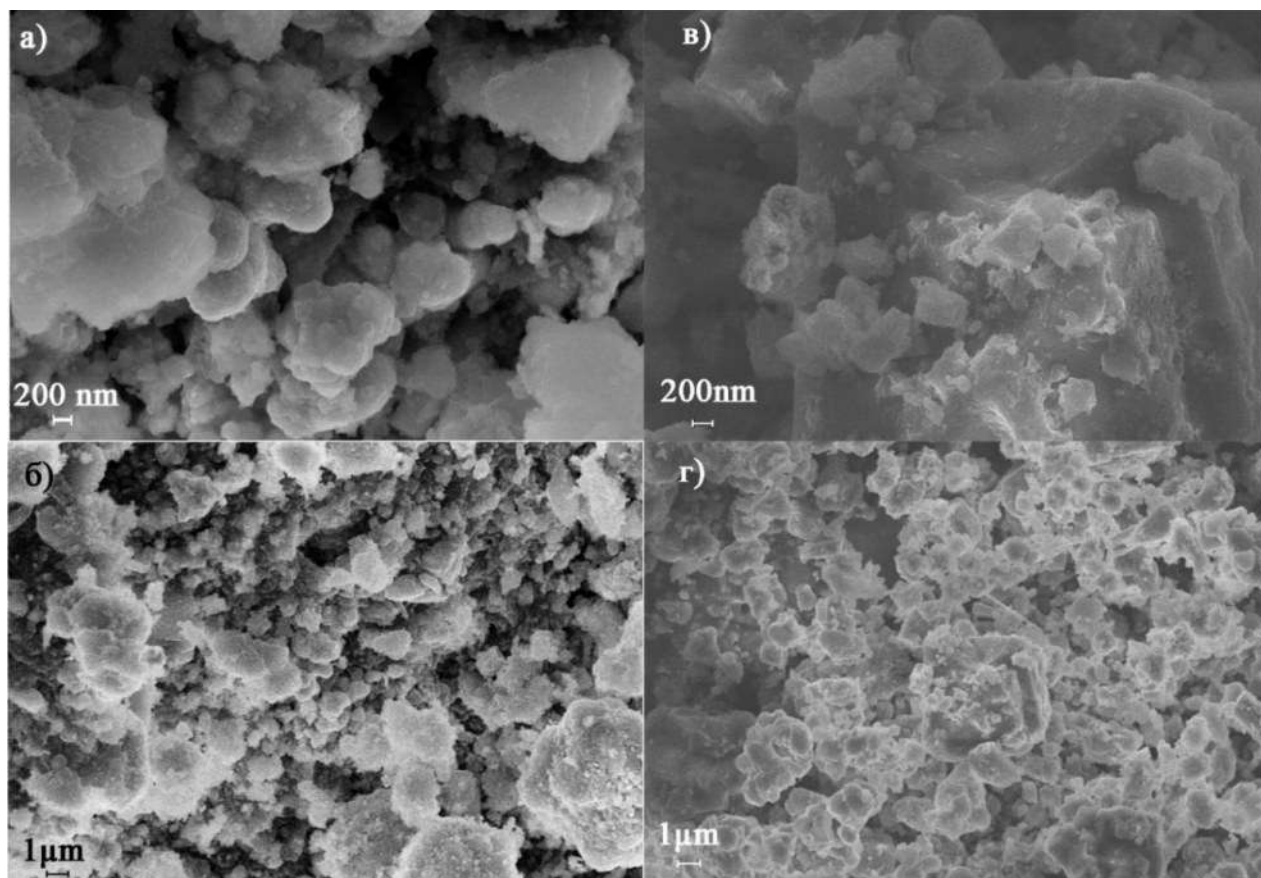


Рисунок 3.51 – Микрофотографии СЭМ полученных гетерометаллических структур а и б – Pd/Zn тримезинат; в и г – Pd/Cu тримезинат

Похожее влияние ПЭГ-1500 проявляет и в отношении тримезината цинка, согласно микрофотографиям (рисунок 3.51 (а,б)) СЭМ морфология поверхности имеет округлые очертания, а не свойственные для исходного координационного каркаса – вытянутые частицы стержневидной формы.

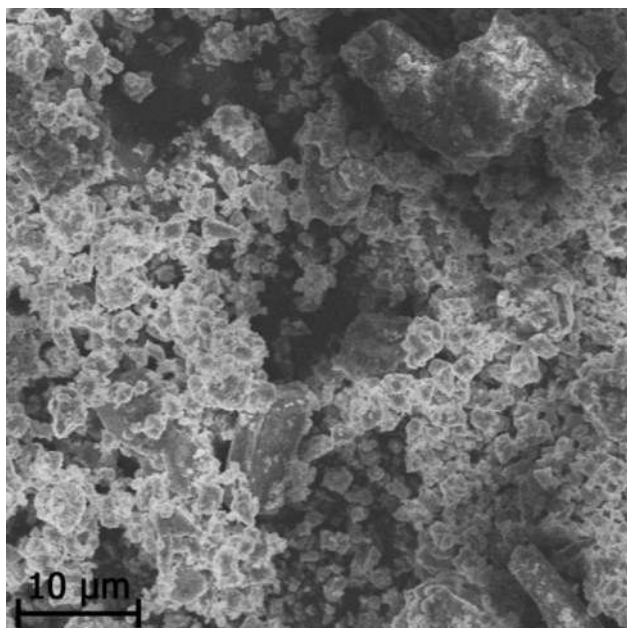


Рисунок 3.52 – Микрофотография Pd/Cu тримезината

До настоящего времени основной подход в использовании координационных полимеров в катализе был основан на образовании координационно-ненасыщенных открытых центров, которые возникают после термического вакуумирования благодаря отщеплению аксиально нестабильных лигандов в структуре. В таком случае важно сохранить пористость каркаса. В этом отношении наиболее полезна жесткость структуры, обеспечиваемая кластерами, расположенными в узлах решетки, а также использование «жестких» ароматических карбоксилатных звеньев, фиксирующих пространственную конфигурацию. Поэтому координационные полимеры, состоявшие из шести-ядерного блока оксоацетата циркония (IV) и ароматических поликислот представляло интерес использовать в качестве платформы для создания катализаторов гидрирования.

Микроструктуру катализаторов $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК-NH}_2)_6$ и $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК})_6$ изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для данных типов каталитических систем ввиду хорошей каталитической активности было интересно увидеть распределение компонентов относительно друг друга для этого было произведено картирование участков поверхности на наличие элементов Pd, C, Zr с помощью ПЭМ. Результаты исследований представлены на рисунке 3.53.

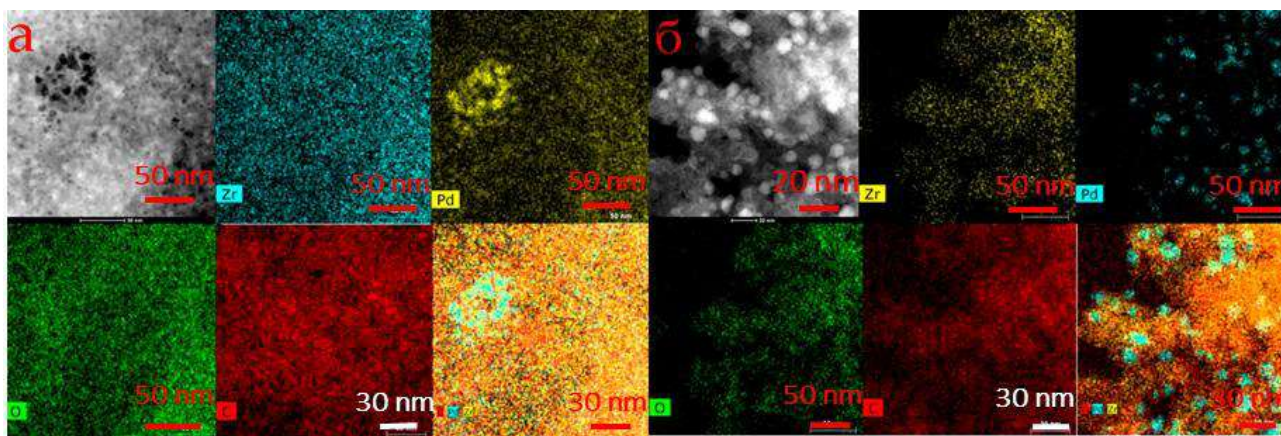


Рисунок 3.53 – Картирование поверхности катализатора по элементам (O, C, Zr и Pd) (а,б): а– $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_4$; б– $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{--NH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_{12}$

Видно, что наночастицы каталитически активного Pd располагаются на поверхности катализатора $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК--NH}_2)_6$ преимущественно только в порах координационного полимера, по-видимому, это связано именно с образованием аминокомплекса с Pd по аминогруппе органического звена, что подтверждено данными ИК спектроскопии (рисунок 3.54).

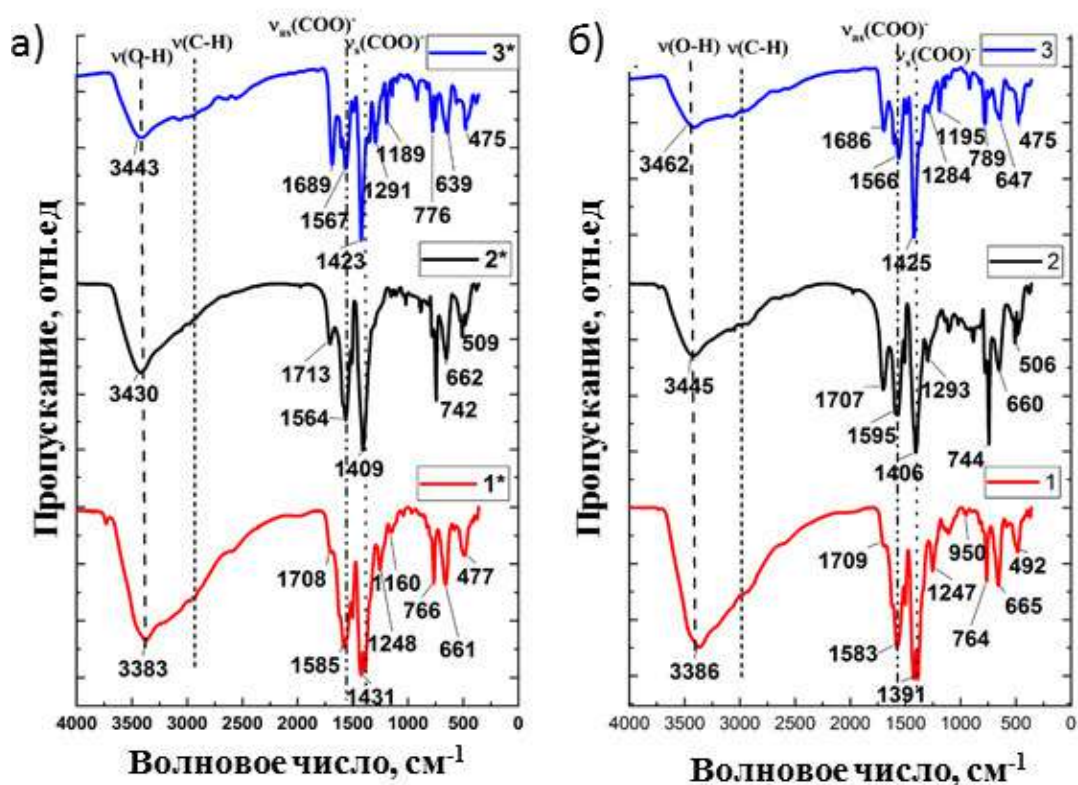


Рисунок 3.54 – ИК–спектры МОКП до и после введения наночастиц палладия: 1 – $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК--NH}_2)_6$; 2– $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_6(\text{ТФК})_6$; 3– $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$; 1*– $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{--NH}_2)_6$; 2*– $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_6$; 3*– $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4)_6$

Так, полосы валентных колебаний C–N, присущие ароматическим аминам образца 2, проявляющиеся при 1250 см^{-1} , при образовании комплекса палладия с аминогруппой смещаются в область $960\text{--}950\text{ см}^{-1}$. По-видимому, последующее восстановление с использованием сильного восстановителя такого как боргидрида натрия привело к конструированию пространства нанореактора, стенки которого оснащены не только функциональной аминогруппой, но и наночастицами каталитически активного Pd, что в свою очередь может быть полезно для протекания селективного превращения гидрирования. Схематически это можно представить в виде рисунка 3.55.

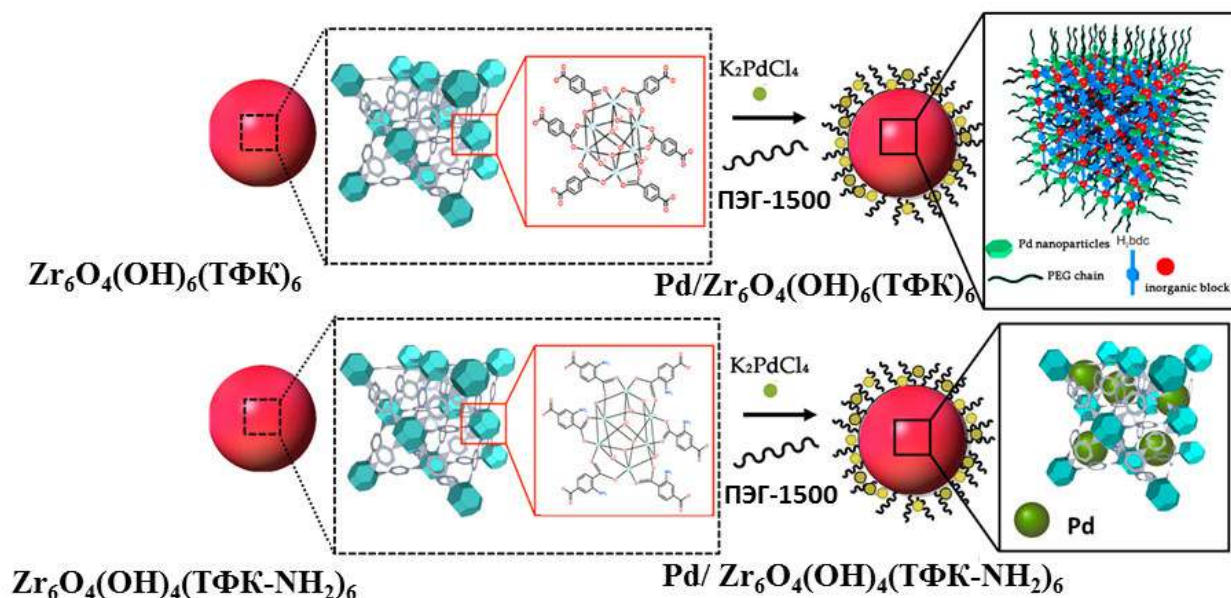


Рисунок 3.55 – Схематическое представление стратегии, предложенной для получения катализаторов на основе циркониевых МОКП

Обнаружено, что введение наночастиц Pd не влияет на профиль кривой РФА (рисунок 3.56) и термическую стабильность матрицы носителя[301].

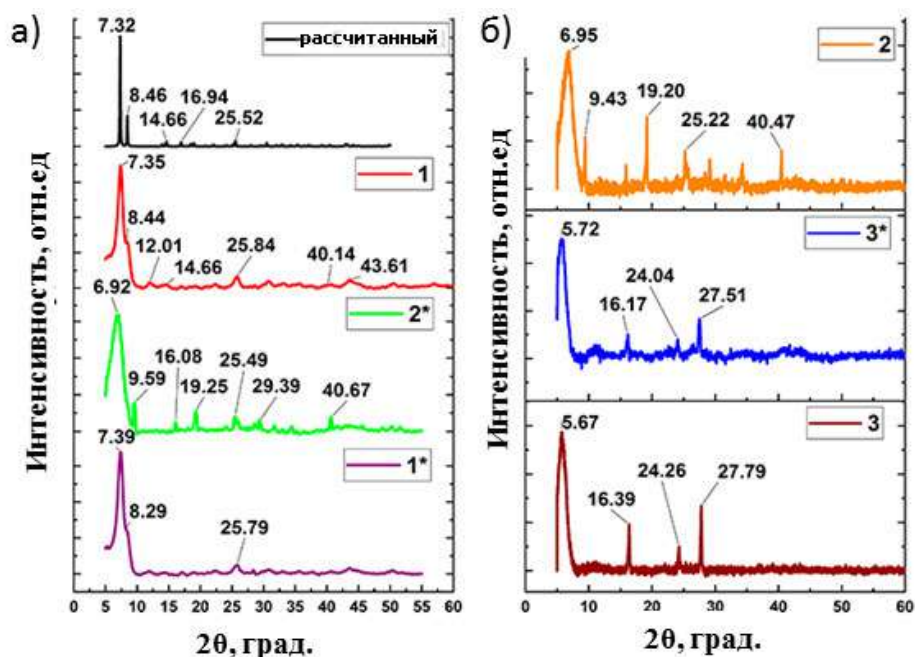


Рисунок 3.56 – Рентгенограммы МОКП до и после введения НЧ Pd по сравнению с расчетным: 1 – $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК-NH}_2)_6$; 2– $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_6(\text{ТФК})_6$; 3– $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$; 1*– $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4-\text{NH}_2)_6$; 2*– $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_6$; 3*– $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4)_6$

Сопоставление микрофотографий ПЭМ–изображения поверхности катализаторов показывает, что морфология поверхности катализатора $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК})_6$ имеет более рыхлую структуру. В промежутках между блоками из агрегатов можно увидеть системы каналов пор (рисунок 3.57).

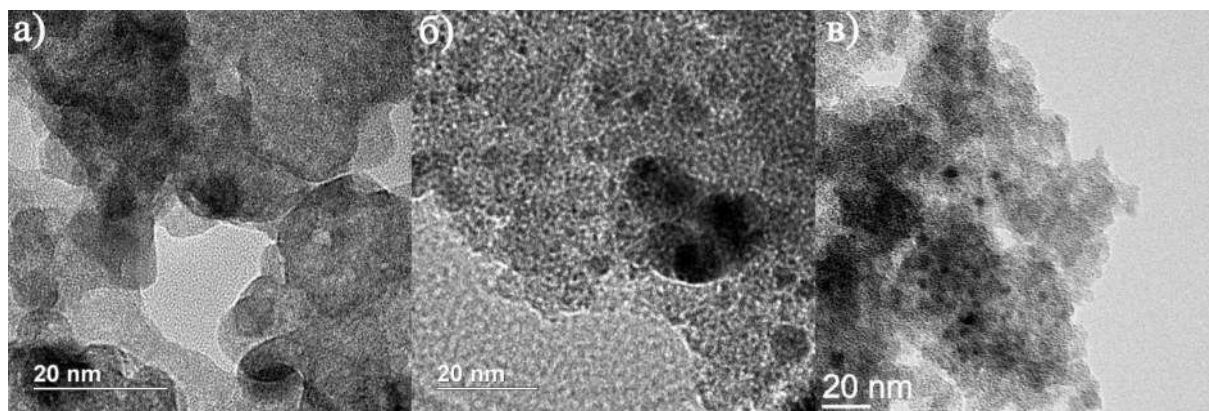


Рисунок 3.57 – ПЭМ–изображение поверхности катализаторов $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК-NH}_2)_6$ (a), $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК})_6$ (б), $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$ (в)

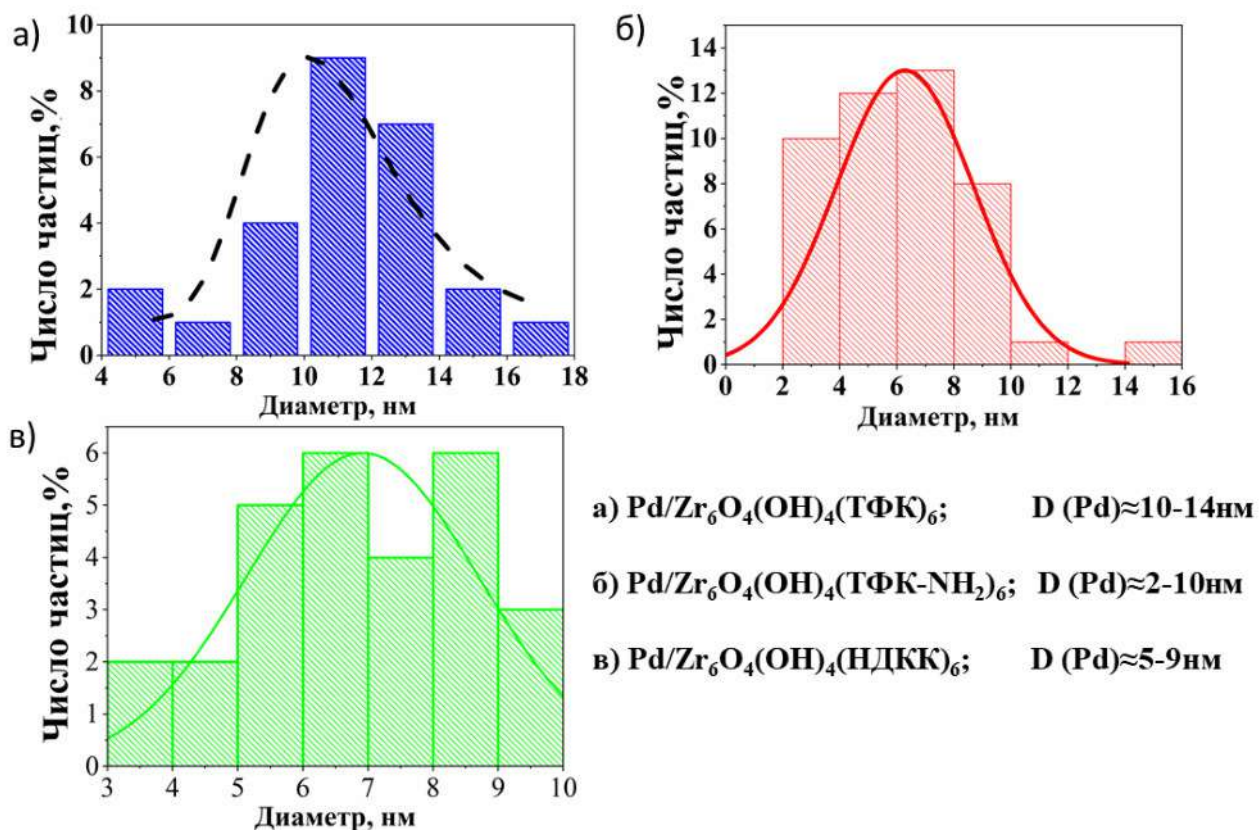


Рисунок 3.58 – Гистограммы распределения размеров наночастиц Pd, полученные из ТЭМ изображений а–Pd/Zr₆O₄(OH)₆(C₈H₄O₄)₆(H₂O)₄; б– Pd/Zr₆O₄(OH)₄(C₈H₄O₄–NH₂)₆(H₂O)₁₂

Анализируя полученные микрофотографии ПЭМ, было рассчитано, что наночастицы каталитически активного Pd распределены однородно по поверхности катализатора Pd/Zr₆O₄(OH)₄(ТФК)₆ имеют сферическую форму и размер от 10 до 14 нм; в случае Pd/Zr₆O₄(OH)₄(ТФК–NH₂)₆ размер частиц составляет от 2 до 10 нм, а Pd/Zr₆O₄(OH)₄(ТФК–NH₂)₆ – 5-9 нм. Результаты расчета представлены на рисунке 3.58.

Каталитическая активность наночастиц Pd, полученных in-situ на тримезинате цинка(II), продемонстрированная в реакции гидрирования циклогексена, приведена на рисунке 3.59. Гидрирование проводилось циклично для оценки стабильности работы полученного катализатора. Интересно, что начальная скорость гидрирования возрастает по мере работы в циклах, что может быть связано с так называемой «разработкой» катализатора.

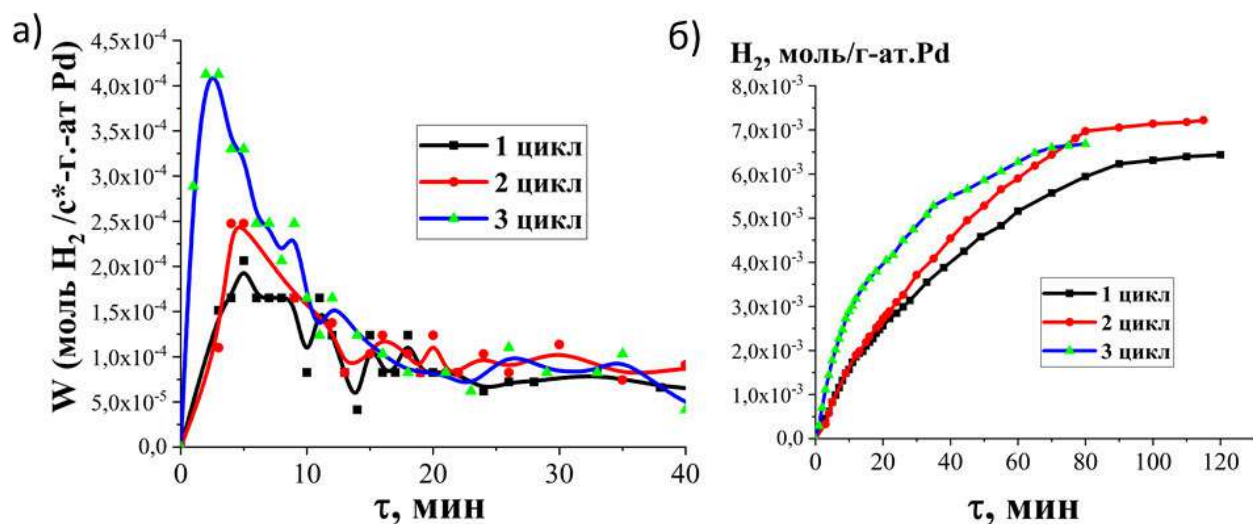


Рисунок 3.59 – Зависимости скорости гидрирования циклогексена от степени превращения H_2 (а) и кинетические кривые расходования H_2 (б) в повторных циклах катализатор –Pd/Zn тримезинат; масса навески катализатора – 0.101 г, температура 40°C , давление H_2 – 0.1 МПа, среда – изопропиловый спирт, исходное количество циклогексена 7 ммол.

Следует отметить, что начальные скорости гидрирования в случае использования в качестве носителя Pd/Zn тримезинат ($Zn_3(C_9H_3O_6)_2 \cdot 2DMF \cdot 2H_2O$) в 3.5 раза меньше, чем у промышленного аналога (Pd/C). Более низкие скорости гидрирования возможно вызваны диффузионными затруднениями, связанными с микропористой структурой использованного координационного полимера.

В случае каталитических систем гидрирования, в качестве носителя которых используются мезопористые координационные полимеры типа UIO, показано, что мезопористые координационные полимеры типа Pd/ $Zr_6O_4(OH)_4(TFK)_6$, Pd/ $Zr_6O_4(OH)_4(NDKK)_6$ демонстрируют начальные скорости гидрирования циклогексена, превышающие, а Pd/ $Zr_6O_4(OH)_4(TFK-NH_2)_6$ – сопоставимые со скоростями гидрирования промышленного аналога Pd/C (рисунок 3.60).

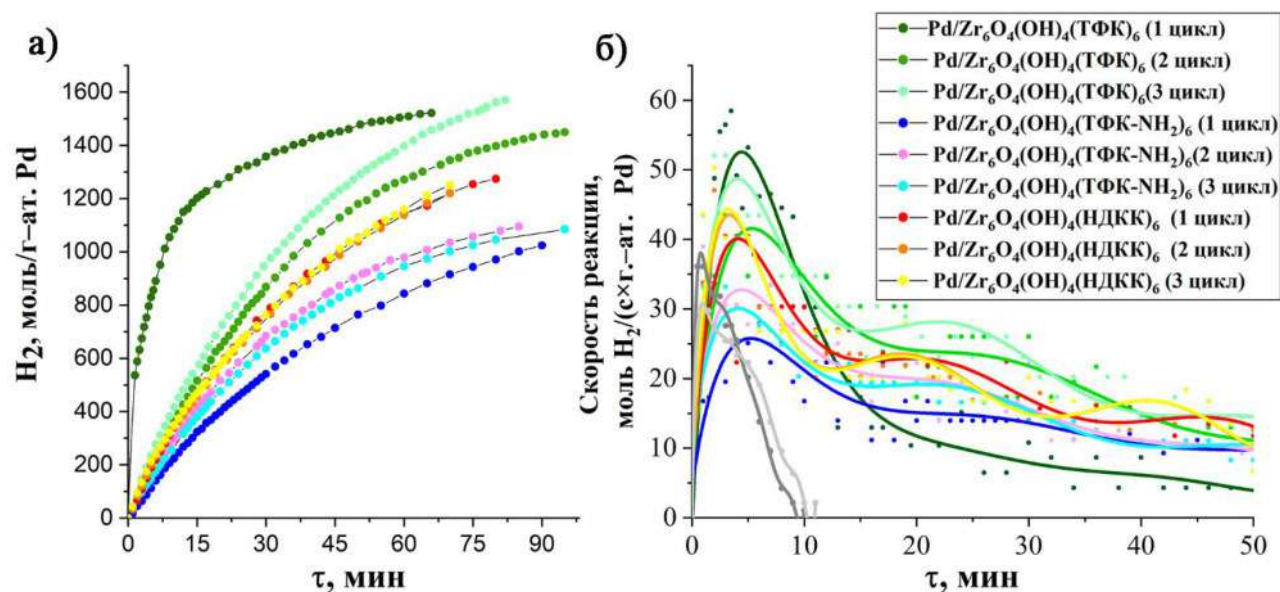


Рисунок 3.60 – а) Зависимости расхода водорода от времени в повторных циклах при гидрировании циклогексена; б) Скорость расходования H_2 в повторных циклах; (масса навески катализатора – 0.10 г, температура 40°C, давление H_2 – 0.1 Мпа, среда – изопропиловый спирт, исходное количество циклогексена 7 ммол.)

Поэтому следующим этапом анализа каталитических свойств полученных систем стало исследование гидрирования фенилацетилена и аллилового спирта. Следует отметить, что селективное гидрирование фенилацетилена, содержащегося в мономерном сырье стирола, необходимый процесс для получения полистирола высокого качества.

При гидрировании фенилацетилена (рисунок 3.61) наименьшие скорости гидрирования, наблюдаются у $Zr_6O_4(OH)_4(TFK-NH_2)_6$, по-видимому, это связано с локализацией наночастиц Pd преимущественно в порах координационного полимера, т.е. наименьшей доступностью активных центров Pd. Интересно, что при проведении реакции в повторных циклах именно $Zr_6O_4(OH)_4(TFK-NH_2)_6$ работает стабильно без снижения скорости гидрирования, в то время как скорости гидрирования $Pd/Zr_6O_4(OH)_4(TFK)_6$ и $Pd/Zr_6O_4(OH)_4(NDKK)_6$ снижаются с каждым последующим циклом, так в пятом цикле гидрирования фенилацетилена скорость гидрирования этих систем снизилась на 50 и 40 % от 1 цикла, соответственно.

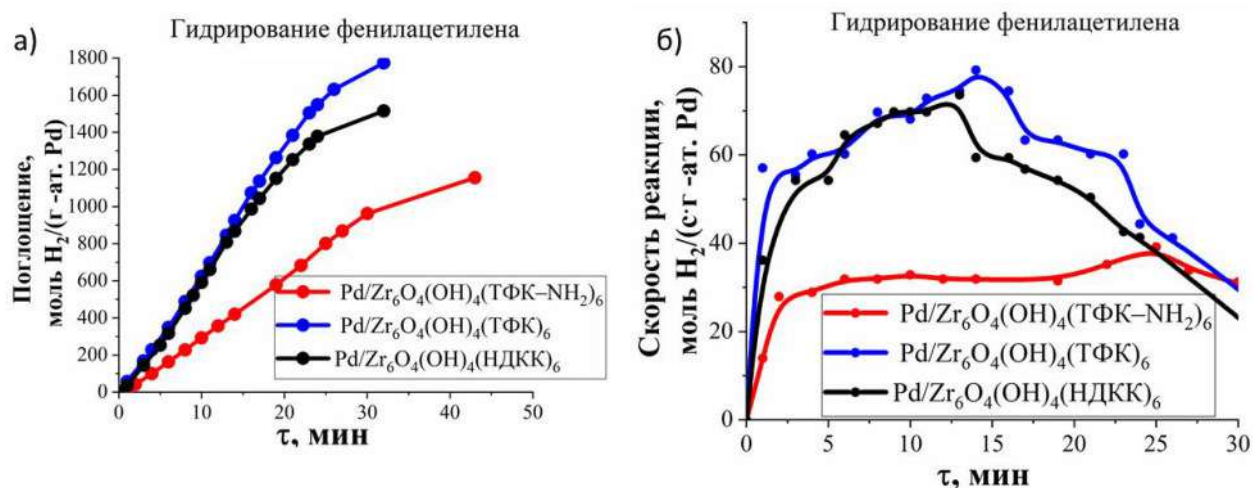


Рисунок 3.61 – Поглощение водорода (а) и скорость расходования водорода (б) при гидрировании фенилацетилена; (масса катализатора – 0,05 г, температура 40°C, давление H_2 – 0.1 МПа, среда этанол, объем субстрата=0.25 мл)

Следует отметить, что гидрирование при низких температурах органических соединений, таких как аллиловый спирт или его производных также интересно с точки зрения оценки способности катализатора осуществлять выбранное селективное превращение, т.к. возможно несколько направлений реакции: 1) восстановление до соответствующих спиртов, 2) изомеризация в предельные или ненасыщенные альдегиды, 3) гидродеоксигенирование в углеводороды [300]. В результате проведенных экспериментов по гидрированию аллилового спирта (рисунок 3.62) показано, что скорости гидрирования аллилового спирта $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{TFK-NH}_2)_6$ в два раза выше, чем у других систем, кроме того скорость в последующих циклах несколько возрастает, в то время как скорости гидрирования $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{TFK})_6$ и $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HDKK})_6$ снижаются с каждым последующим циклом, так в пятом цикле гидрирования аллилового спирта скорость гидрирования этих систем снизилась на 50 и 35 % от 1 цикла соответственно [301].

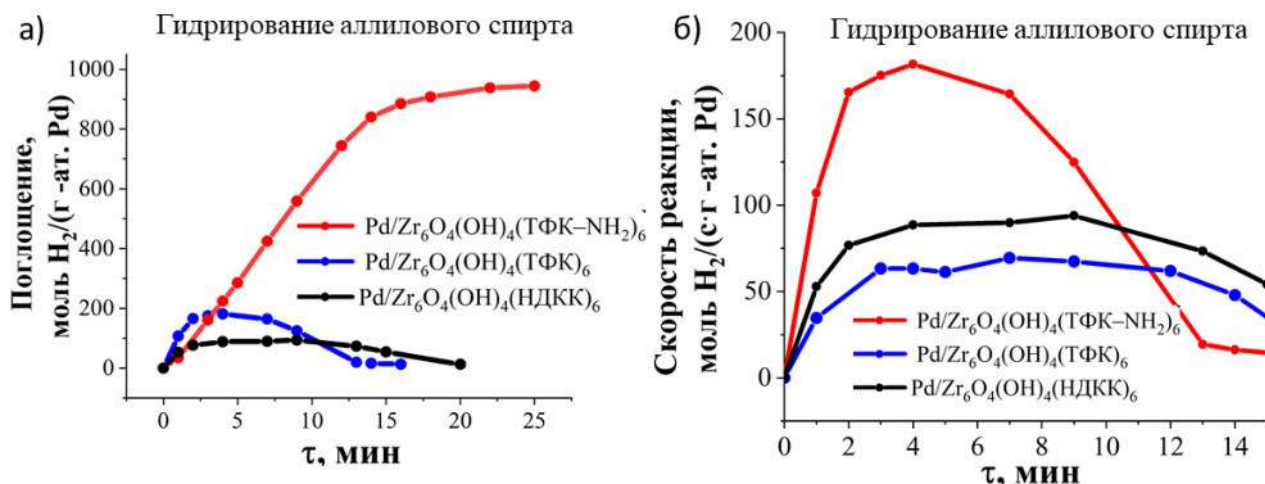


Рисунок 3.62 – Поглощение водорода (а) и скорость расходования водорода (б) при гидрировании аллилового спирта; б) Скорость расходования H_2 в повторных циклах; (масса навески катализатора – 0.05 г, температура 40°C , давление H_2 – 0.1 МПа, растворитель – этанол. Объем субстрата – 0.25 мл)

В результате проведенных каталитических исследований было обнаружено, что селективность по пропанолу рассматриваемых катализаторов составляла 72–78 % при конверсии аллилового спирта 100 %, селективность по стиролу около 94% при конверсии фенилацетилена 75–86 % (рисунок 3.63).

Известно, что использование палладия на различных носителях предпочтительнее с точки зрения существенного понижения энергии активации разрыва связи Н–Н на поверхности палладия и мобильностью хемосорбированного водорода. Но при низких температурах процесса гидрирования катализатор очень чувствителен к различным примесям, присутствующим, например в сырье для гидрогенизации или является крайне неселективным. В связи с этим представляло интерес проверить наиболее перспективный катализатор, в частности, $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NDKK})_6$ на предмет селективности по отношению к фенилацетилену. Для этого гидрировали реакцию смесь, состоящую из соотношения стирол:ФА = 3:2. В результате хроматографического анализа было обнаружено, что гидрирование стирола начинается после полного исчезновения в реакционной смеси фенилацетилена (рисунок 3.64). Селективность по ФА составила 89.5 % при конверсии 71.3%.

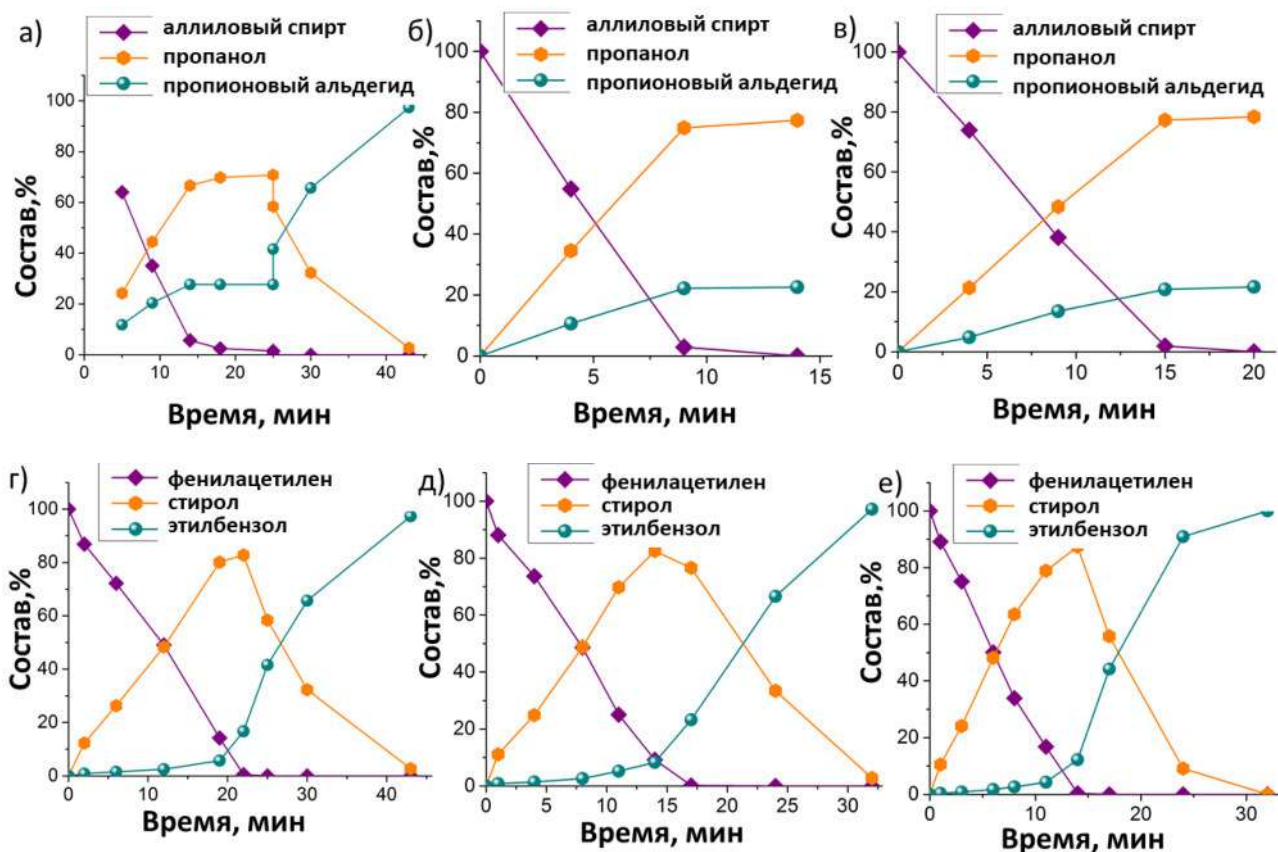


Рисунок 3.63 – Состав реакционной смеси гидрирования в разное время реакции: а, г – $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК-NH}_2)_6$; б, д – $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_6(\text{ТФК})_6$; в, е – $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$.

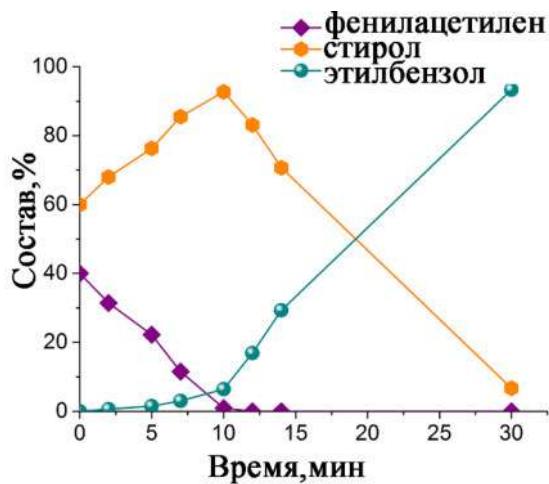


Рисунок 3.64 – Зависимость состава реакционной смеси от времени при гидрировании смеси ФА и стирола при мольном соотношении стирол: ФА = 3:2 (масса навески $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{НДКК})_6$ – 0.05 г., температура 40°C, давление H_2 – 0.1 МПа, растворитель – этанол. Объем субстрата – 0.25 мл).

3.4.3. Основные выводы по разделу 3.4

Таким образом, предложена низкотемпературная концепция получения мезопористых металлоорганических каркасов типа UIO с использованием нетоксичных растворителей и полиядерного комплекса Zr(IV) $Zr_6O_4(OH)_4(CH_3COO)_{12}$, получаемого «in situ» из $ZrCl_4$. Координационные полимеры демонстрируют перманентную пористость, мезопористую структуру и высокую термическую стабильность. Показано, что полученные таким образом координационные полимеры пригодны для использования в качестве платформы катализатора гидрирования. Так, палладий-нанесенные каталитические системы на основе координационных полимеров, построенные из молекул бензолдикарбоновых кислот и ее производных, демонстрируют стабильную каталитическую активность в реакции гидрирования в повторных циклах и способны эффективно работать в мягких условиях с сопоставимыми скоростями гидрирования в сравнении с наиболее известным промышленным аналогом (Pd/C). Обнаружено, что скорости гидрирования аллилового спирта на $Pd/Zr_6O_4(OH)_4(TFK-NH_2)_6$ в два раза выше, чем у других систем, кроме того, скорость в последующих циклах несколько возрастает. Результаты этого исследования могут быть полезны при разработке низкотемпературных эффективных катализаторов гидрирования, в качестве носителя которых используются объекты совершенно нового типа в области химии и материаловедения—МОКП, способные эффективно работать в мягких условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предложены низкотемпературные концепции получения мезопористых металлоорганических каркасов типа UIO/MIL с использованием нетоксичных растворителей и полиядерных комплексов $Zr_6O_4(OH)_4(CH_3COO)_{12}$ и $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_6]OOCCH_3$ в качестве источников вторичных строительных блоков, изучены структурные особенности изоретикулярно–расширенных координационных полимеров с неорганическими полиядерными (би–, три– и гексаядерными) узлами в ряду органических кислот: 1,4–бензолдикарбоновой (ТФК), 1,3,5–бензол трикарбоновой (БТК), (2Е, 4Е) гекса–2,4–диендиовой(МК), 2–аминотерефталевой кислоты (ТФК–NH₂), метилиденбутандиовой (ИТК) и 2,6–нафталиндикарбоновой (НДКК).

На каждом этапе проведено систематическое изучение состава, строения и физико–химических свойств полученных соединений. Обнаружено, что полученные мезопористые адсорбенты на основе $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_6]OOCCH_3$ демонстрируют эффективную способность удаления органических красителей из водных сред, таких как метиленовый синий и конго красный. Образец $Fe_3O(ТФК)_3$ имеет значения адсорбционной емкости для CR и MB :844 мг/г и 149.6 мг/г; $Fe_3O(ТФК–NH_2)_3$ – 384 мг/г и 215 мг/г. Адсорбционная емкость в отношении конго красного и метиленового синего для $Fe_3O(МК)_3$ составила 165 мг/г и 332 мг/г , для $Fe_3O(ИТК)_3$ – 105 мг/г и 240 мг/г. Показано, что процесс адсорбции при исследуемой начальной концентрации красителя наиболее точно описывается изотермами адсорбции Ленгмюра. На основе кинетических уравнений псевдовторого и псевдопервого порядка рассчитаны константы скорости адсорбции и равновесные значения адсорбции. Рассчитаны значения параметров Ленгмюра KL, максимальные величины адсорбции монослоя (q_{max}) и постоянные Фрейндлиха. Впервые для изоретикулярно–расширенных координационных полимеров серии MIL изучены зависимости магнитного момента от температуры $M(T)$ и напряженности магнитного поля $M(H)$. Снижение величин эффективных магнитных моментов указывает на антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} в трехъядерном спиновом кластере координационных полимеров. Наблюдаются схожие нелинейные зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры для всех координационных полимеров, что может быть также обусловлено обменным взаимодействием между

ионами железа в кластере; отрицательные значения констант Вейсса указывают на преимущественно антиферромагнитный обмен внутри трехъядерного кластера. С помощью ЦВА исследований показана обратимость окислительно-восстановительных процессов, протекающих в трехъядерном кластере МОКП. Предварительный анализ ресурсных испытаний ячеек $\text{Li}/\text{Fe}_3\text{O}(\text{ТФК})_3$ с электролитом 1M LiPF_6 в ЭК/ДМК показал, что наблюдаются высокие разрядные емкости на первых циклах и их стабилизация после 10 цикла на уровне 227 мАч/г, что позволяет рассматривать такие системы в качестве активного материала в литий ионных аккумуляторах.

На примере тримезината меди(II) показано, что ретикуляция структурных единиц одной и той же геометрии и связываемости в разных условиях не только способна приводить к разным топологическим каркасам, но также осложняться побочными продуктами реакции, что в свою очередь влияет на текстурные характеристики и, в целом, на функциональные свойства целевого металл-органического каркаса. Предложен эффективный низкотемпературный способ получения координационного полимера с высокой удельной поверхностью.

Впервые показано, что использование тритопного хелатирующего лиганда 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина позволяет получать кристаллические цепочечные МОКП со стэкинг стабилизацией. Анализ термического поведения показал, что координационный полимер ZnMaleatePhTpy более устойчив (свыше 340 °C), чем CuMaleatePhTpy (начало деградации 220 °C), что может быть обусловлено наблюдаемой цис-транс-изомеризацией малеинового лиганда. 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 взаимодействие между ионами металлов и хелатирующим лигандом. Получены новые цепочечные МОКП со стэкинг-укладкой, в которых ионы металлов пятикоординированы и имеют квадратно-пирамидальное строение, что свойственно для терпиридиновых комплексов. С помощью РСА впервые показано, что биядерный ацетатный комплекс меди(II) переходит в моноядерный под действием сильного хелатирующего 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина. Методом РСА установлена цис-транс-изомеризация малеинового лиганда при формировании МОКП на основе ZnMaleatePhTpy .

Анализ кривых ТГА и ДСК в сочетании с масс-спектрами газообразных продуктов разложения позволил обозначить условия термического разложения и выявить зависимость термической стабильности от структуры органического лиганда, а также кластера металла. Показано, что изменение неорганического катиона с Fe(III) на Zr(IV) значительно повышает термическую стабильность, и, например, максимальные скорости разложения координационных полимеров на основе метилиденбутандиовой (итаконовой) кислоты, наблюдаются при 284 и 433°C, соответственно. К тому же, термическая стабильность у координационных полимеров, содержащих в своей структуре ароматические фрагменты в качестве органической составляющей значительно выше.

Морфологию и строение катализаторов, а также размеры и форму металлосодержащих наночастиц палладия изучали с помощью СЭМ, ПЭМ и РФА. Анализируя полученные микрофотографии ПЭМ, было рассчитано, что наночастицы каталитически активного Pd распределены однородно по поверхности катализатора $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК})_6$, имеют сферическую форму и размеры от 8–12 нм. В случае $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК-NH}_2)_6$ размеры частиц составляют от 2 до 10 нм. Показано, что палладий-нанесенные каталитические системы на основе координационных полимеров, построенные из молекул бензолдикарбоновых кислот и ее производных, демонстрируют стабильную каталитическую активность в реакции гидрирования в повторных циклах и способны эффективно работать в мягких условиях с сопоставимыми скоростями гидрирования в сравнении с наиболее известным промышленным аналогом (Pd/C). Обнаружено, что скорости гидрирования аллилового спирта на $\text{Pd/Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК-NH}_2)_6$ в два раза выше, чем у других систем, кроме того, скорость в последующих циклах несколько возрастает. Результаты этого исследования могут быть полезны при разработке низкотемпературных эффективных катализаторов гидрирования, в качестве носителя которых используются объекты совершенно нового типа в области химии и материаловедения – МОКП, способные эффективно работать в мягких условиях.

Таким образом, проделанная работа охватывает получение изоретикулярных координационных полимеров с неорганическими полиядерными (би-, три- и гексаядерными) узлами и исследование влияния типа структурообразующих и органических фрагментов на их строение, физико-химические и функциональные свойства.

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 гексадерных оксокомплексов Zr(IV), обладающие высокой активностью, селективностью и стабильностью, перспективные для удаления ацетиленовых примесей в производстве олефиновых мономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li J. Recent Progress on Microfine Design of Metal–Organic Frameworks: Structure Regulation and Gas Sorption and Separation / J. Li, P. M. Bhatt, J. Li [et al.] // *Advanced Materials*. – 2020. – Vol. 32. – Recent Progress on Microfine Design of Metal–Organic Frameworks. – № 44. – P. 2002563.
2. Qian Q. MOF-Based Membranes for Gas Separations / Q. Qian, P. A. Asinger, M. J. Lee [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120. – № 16. – P. 8161-8266.
3. Corma A. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis / A. Corma, H. García, F. X. Llabrés i Xamena // *Chemical Reviews*. – 2010. – Vol. 110. – № 8. – P. 4606-4655.
4. Ma J. Composite ultrafiltration membrane tailored by MOF@GO with highly improved water purification performance / J. Ma, X. Guo, Y. Ying [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Vol. 313. – P. 890-898.
5. Fan Y.-H. An enhanced adsorption of organic dyes onto NH₂ functionalization titanium-based metal-organic frameworks and the mechanism investigation / Y.-H. Fan, S.-W. Zhang, S.-B. Qin [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2018. – Vol. 263. – P. 120-127.
6. Kalmutzki M. J. Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs / M. J. Kalmutzki, N. Hanikel, O. M. Yaghi // *Science Advances*. – 2018. – Vol. 4. – № 10. – P. eaat9180.
7. Spanopoulos I. Reticular Synthesis of HKUST-like tbo-MOFs with Enhanced CH₄ Storage / I. Spanopoulos, C. Tsangarakis, E. Klontzas [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – № 5. – P. 1568-1574.
8. Yaghi O. M. Reticular synthesis and the design of new materials / O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig [и др.] // *Nature*. – 2003. – Т. 423. – № 6941. – С. 705-714.
9. Ockwig N. W. Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks / N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi // *Accounts of Chemical Research*. – 2005. – Vol. 38. – Reticular Chemistry. – № 3. – P. 176-182.
10. Dhainaut J. Systematic study of the impact of MOF densification into tablets on textural and mechanical properties / J. Dhainaut, C. Avci-Camur, J. Troyano [et al.] // *CrystEngComm*. – 2017. – Vol. 19. – № 29. – P. 4211-4218.
11. Mondloch J. E. Activation of metal–organic framework materials / J. E. Mondloch, O. Karagiari, O. K. Farha, J. T. Hupp // *CrystEngComm*. – 2013. – Vol. 15. – № 45. – P. 9258.
12. Bunzen H. Chemical Stability of Metal-organic Frameworks for Applications in Drug Delivery / H. Bunzen // *ChemNanoMat*. – 2021. – Vol. 7. – № 9. – P. 998-1007.
13. Howarth A. J. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks / A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li [et al.] // *Nature Reviews Materials*. – 2016. – Vol. 1. – № 3. – P. 15018.
14. Dybtsev D. N. A Homochiral Metal–Organic Material with Permanent Porosity, Enantioselective Sorption Properties, and Catalytic Activity / D. N. Dybtsev, A. L. Nuzhdin, H. Chun [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – Vol. 45. – № 6. – P. 916-920.
15. Gupta V. A Microporous Metal–Organic Framework Catalyst for Solvent-free Strecker Reaction and CO₂ Fixation at Ambient Conditions / V. Gupta, S. K. Mandal // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – № 7. – P. 4273-4281.

16. Rafatullah M. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review / M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 177. – № 1-3. – P. 70-80.
17. Yang J.-M., Adsorptive removal of organic dyes from aqueous solution by a Zr-based metal–organic framework: effects of Ce(III) doping / J.-M. Yang, R.-J. Ying, C.-X. Han [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2018. – Vol. 47. – № 11. – P. 3913-3920.
18. Hoskins B.F. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[N(CH_3)_4][CuIZnII(CN)_4]$ and $CuI[4,4',4'',4''']$ -tetracyanotetraphenylmethane]BF₄.x C₆H₅NO₂/R. Robson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – Vol. 112, – № 4. – P. 1546–1554.
19. Kitagawa S. Functional Porous Coordination Polymers / S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – Vol. 43. – № 18. – P. 2334-2375.
20. O’Keeffe M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets / M. O’Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi // *Accounts of Chemical Research*. – 2008. – Vol. 41. – № 12. – P. 1782-1789.
21. Dybtsev D. N. Isorecticular Homochiral Porous Metal–Organic Structures with Tunable Pore Sizes / D. N. Dybtsev, M. P. Yutkin, E. V. Peresypkina [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – Vol. 46. – № 17. – P. 6843-6845.
22. Isaeva V. I. Palladium nanoparticles embedded in MOF matrices: Catalytic activity and structural stability in iodobenzene methoxycarbonylation / V. I. Isaeva, O. L. Eliseev, V. V. Chernyshev [et al.] // *Polyhedron*. – 2019. – Vol. 158. – P. 55-64.
23. Bazhenova M. A. Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks for vanillin hydrogenation: Tuning the activity and selectivity by introducing functional groups / M. A. Bazhenova, L. A. Kulikov, Yu. S. Bolnykh [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2022. – Vol. 170. – P. 106486.
24. Sahmoune M. N. Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents / M. N. Sahmoune // *Environmental Chemistry Letters*. – 2019. – Vol. 17. – № 2. – P. 697-704.
25. Batten S. R. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013) / S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 2013. – Vol. 85. – № 8. – P. 1715-1724.
26. Chen J.-X. Formation of Four Different [MoOS₃Cu₃]-Based Coordination Polymers from the Same Components via Four Synthetic Routes / J.-X. Chen, X.-Y. Tang, Y. Chen [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2009. – Vol. 9. – № 3. – P. 1461-1469.
27. Xie L. S. Electrically Conductive Metal–Organic Frameworks / L. S. Xie, G. Skorupskii, M. Dincă // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120. – № 16. – P. 8536-8580.
28. Dong J. Aggregation-Induced Emission-Responsive Metal–Organic Frameworks / J. Dong, P. Shen, S. Ying [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2020. – Vol. 32. – № 15. – P. 6706-6720.
29. Rathnayake H. Coordination Polymer Frameworks for Next Generation Optoelectronic Devices/ H. Rathnayake, S. Dawood // *Optoelectronics* / ed. Haidar Shahine M. IntechOpen, – 2021.
30. Wuttke S. Introduction to Reticular Chemistry. Metal–Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks By Omar M. Yaghi, Markus J. Kalmutzki, and Christian S. Diercks. / S. Wuttke // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – Vol. 58. – № 40. – P. 14024-14024.

31. Li H. Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate) / H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – Vol. 120. – № 33. – P. 8571-8572.
32. Batten S.R. Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement/S.R. Batten, R. Robson// *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. Vol. 37, № 11. P. 1460–1494.
33. Ha J. Alterations to secondary building units of metal–organic frameworks for the development of new functions / J. Ha, J. H. Lee, H. R. Moon // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2020. – Vol. 7. – № 1. – P. 12-27.
34. Schneemann A. Flexible metal–organic frameworks / A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43. – № 16. – P. 6062-6096.
35. Li Y. Flexible metal–organic frameworks for gas storage and separation / Y. Li, Y. Wang, W. Fan, D. Sun // *Dalton Transactions*. – 2022. – Vol. 51. – № 12. – P. 4608-4618.
36. Gándara H. High Methane Storage Capacity in Aluminum Metal–Organic Frameworks / F. Gándara, H. Furukawa, S. Lee, O. M. Yaghi // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136. – № 14. – P. 5271-5274.
37. Sumida K. Synthesis and Hydrogen Storage Properties of Be₁₂(OH)₁₂(1,3,5-benzenetribenzoate)₄ / K. Sumida, M. R. Hill, S. Horike [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – № 42. – P. 15120-15121.
38. Schoedel A. Structures of Metal–Organic Frameworks with Rod Secondary Building Units / A. Schoedel, M. Li, D. Li [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 116. – № 19. – P. 12466-12535.
39. Peng Y. Methane Storage in Metal–Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges / Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – Methane Storage in Metal–Organic Frameworks. – № 32. – P. 11887-11894.
40. Farha O. K. Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? / O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134. – Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas. – № 36. – P. 15016-15021.
41. Ricco R. Degradation of ZIF-8 in phosphate buffered saline media / M. de J. Velásquez-Hernández, R. Ricco, F. Carraro [et al.] // *CrystEngComm*. – 2019. – Vol. 21. – № 31. – P. 4538-4544.
42. Bezverkhy I. Degradation of fluoride-free MIL-100(Fe) and MIL-53(Fe) in water: Effect of temperature and pH / I. Bezverkhy, G. Weber, J.-P. Bellat // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2016. – Vol. 219. – Degradation of fluoride-free MIL-100(Fe) and MIL-53(Fe) in water. – P. 117-124.
43. Bůžek D. Metal–organic frameworks vs. buffers: case study of UiO-66 stability / D. Bůžek, S. Adamec, K. Lang, J. Demel // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2021. – Vol. 8. – Metal–organic frameworks vs. buffers. – № 3. – P. 720-734.
44. Chattaraj P. K. HSAB principle / P. K. Chattaraj, H. Lee, R. G. Parr // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – Vol. 113. – № 5. – P. 1855-1856.
45. Qadir N. ul. Structural stability of metal organic frameworks in aqueous media – Controlling factors and methods to improve hydrostability and hydrothermal cyclic stability / N. ul Qadir, S. A. M. Said, H. M. Bahaidarah // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – Vol. 201. – P. 61-90.

46. Canivet J. Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications / J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43. – Water adsorption in MOFs. – № 16. – P. 5594-5617.
47. Moghadam P.Z. Structure-Mechanical Stability Relations of Metal-Organic Frameworks via Machine Learning / P. Z. Moghadam, S. M. J. Rogge, A. Li [и др.] // *Matter.* – 2019. – Т. 1. – № 1. – P. 219-234.
48. Low J.J. Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration / J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak [et al.] // *Journal of the American Chemical Society.* – 2009. – Vol. 131. – № 43. – P. 15834-15842.
49. Feng L. Destruction of Metal–Organic Frameworks: Positive and Negative Aspects of Stability and Lability / L. Feng, K.-Y. Wang, G. S. Day [et al.] // *Chemical Reviews.* – 2020. – Vol. 120. – Destruction of Metal–Organic Frameworks. – № 23. – P. 13087-13133.
50. Lu T.-Q. Lanthanide Metal–Organic Frameworks with High Chemical Stability as Multifunctional Materials: Cryogenic Magnetic Cooler and Luminescent Probe / T.-Q. Lu, L.-T. Cheng, X.-T. Wang [et al.] // *Crystal Growth & Design.* – 2022. – Vol. 22. – № 8. – P. 4917-4925.
51. Healy C. The thermal stability of metal-organic frameworks / C. Healy, K. M. Patil, B. H. Wilson [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2020. – Vol. 419. – P. 213388.
52. Kalidindi S.B. Chemical and Structural Stability of Zirconium-based Metal–Organic Frameworks with Large Three-Dimensional Pores by Linker Engineering / S. B. Kalidindi, S. Nayak, M. E. Briggs [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2015. – Vol. 54. – № 1. – P. 221-226.
53. Devic T. High valence 3p and transition metal based MOFs / T. Devic, C. Serre // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43. – № 16. – P. 6097-6115.
54. Makal T. A. Tuning the Moisture and Thermal Stability of Metal–Organic Frameworks through Incorporation of Pendant Hydrophobic Groups / T. A. Makal, X. Wang, H.-C. Zhou // *Crystal Growth & Design.* – 2013. – Vol. 13. – № 11. – P. 4760-4768.
55. Kökçam-Demir Ü. Coordinatively unsaturated metal sites (open metal sites) in metal–organic frameworks: design and applications / Ü. Kökçam-Demir, A. Goldman, L. Esrafilı [et al.] // *Chemical Society Reviews.* – 2020. – Vol. 49. – Coordinatively unsaturated metal sites (open metal sites) in metal–organic frameworks. – № 9. – P. 2751-2798.
56. Longley L. Uncovering a reconstructive solid–solid phase transition in a metal–organic framework / L. Longley, N. Li, F. Wei, T. D. Bennett // *Royal Society Open Science.* – 2017. – Vol. 4. – № 11. – P. 171355.
57. Bennett T. D. Liquid, glass and amorphous solid states of coordination polymers and metal–organic frameworks / T. D. Bennett, S. Horike // *Nature Reviews Materials.* – 2018. – Vol. 3. – № 11. – P. 431-440.
58. Kang I. J. Chemical and Thermal Stability of Isotypic Metal–Organic Frameworks: Effect of Metal Ions / I. J. Kang, N. A. Khan, E. Haque, S. H. Jung // *Chemistry – A European Journal.* – 2011. – Vol. 17. – № 23. – P. 6437-6442.
59. Redfern L. R. Mechanical properties of metal–organic frameworks / L. R. Redfern, O. K. Farha // *Chemical Science.* – 2019. – Vol. 10. – № 46. – P. 10666-10679.
60. McKellar S. C. Pore Shape Modification of a Microporous Metal–Organic Framework Using High Pressure: Accessing a New Phase with Oversized Guest Molecules / S. C. McKellar, J. Sotelo, A. Greenaway [et al.] // *Chemistry of Materials.* – 2016. – Vol. 28. – № 2. – P. 466-473.
61. Lapidus S. H. Exploiting High Pressures to Generate Porosity, Polymorphism, And Lattice Expansion in the Nonporous Molecular Framework $\text{Zn}(\text{CN})_2$ / S. H. Lapidus, G. J. Halder, P. J.

- Chupas, K. W. Chapman // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – № 20. – P. 7621-7628.
62. Shah B. B. Mechanical Properties of Shaped Metal–Organic Frameworks / B. B. Shah, T. Kundu, D. Zhao // *Topics in Current Chemistry*. – 2019. – Vol. 377. – № 5. – P. 25.
63. Li W. Research Update: Mechanical properties of metal-organic frameworks – Influence of structure and chemical bonding / W. Li, S. Henke, A. K. Cheetham // *APL Materials*. – 2014. – Vol. 2. – Research Update. – № 12. – P. 123902.
64. Yaghi O. M. Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks. Introduction to Reticular Chemistry / O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks. – 1. – Wiley, 2019. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527821099> (date accessed: 06.04.2022). – Text : electronic.
65. Sunday N. F. Emerging Trends in Coordination Polymers and Metal-Organic Frameworks: Perspectives, Synthesis, Properties and Applications / N. F. Sunday. –Text: electronic // *Archives of Organic and Inorganic Chemical Sciences*. – 2018. – T. 1. – Emerging Trends in Coordination Polymers and Metal-Organic Frameworks. – № 2. – URL: <http://lupinepublishers.com/chemistry-journal/fulltext/emerging-trends-in-coordination-polymers-and-metal-organic-frameworks-perspectives-synthesis-properties-and-applications.ID.000106.php> (date accessed: 27.02.2023).
66. Abrahams B. F. Assembly of porphyrin building blocks into network structures with large channels / B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson // *Nature*. – 1994. – Vol. 369. – № 6483. – P. 727-729.
67. Zaworotko M. J. Crystal engineering of diamondoid networks / M. J. Zaworotko // *Chemical Society Reviews*. – 1994. – Vol. 23. – № 4. – P. 283.
68. Rosi N. L. Advances in the chemistry of metal–organic frameworks / N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim [et al.] // *CrystEngComm*. – 2002. – Vol. 4. – № 68. – P. 401-404.
69. Lyle S. J. Covalent Organic Frameworks: Organic Chemistry Extended into Two and Three Dimensions / S. J. Lyle, P. J. Waller, O. M. Yaghi // *Trends in Chemistry*. – 2019. – Vol. 1. – Covalent Organic Frameworks. – № 2. – P. 172-184.
70. Delgado-Friedrichs O. Taxonomy of periodic nets and the design of materials / O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 9. – № 9. – P. 1035-1043.
71. O’Keeffe M. Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: a personal view / M. O’Keeffe // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – Vol. 38. – № 5. – P. 1215.
72. Si J. Reticular Chemistry with Art: A Case Study of Olympic Rings-Inspired Metal–Organic Frameworks / J. Si, H.-L. Xia, K. Zhou [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2022. – Vol. 144. – Reticular Chemistry with Art. – № 48. – P. 22170-22177.
73. Colson J. W. Rationally synthesized two-dimensional polymers / J. W. Colson, W. R. Dichtel // *Nature Chemistry*. – 2013. – Vol. 5. – № 6. – P. 453-465.
74. Furukawa H. Control of Vertex Geometry, Structure Dimensionality, Functionality, and Pore Metrics in the Reticular Synthesis of Crystalline Metal–Organic Frameworks and Polyhedra / H. Furukawa, J. Kim, N. W. Ockwig [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – № 35. – P. 11650-11661.
75. Ploetz E. The Chemistry of Reticular Framework Nanoparticles: MOF, ZIF, and COF Materials / E. Ploetz, H. Engelke, U. Lächelt, S. Wuttke // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30. – № 41. – P. 1909062.

76. Rice A.M. Heterometallic Metal–Organic Frameworks (MOFs): The Advent of Improving the Energy Landscape / A. M. Rice, G. A. Leith, O. A. Ejegbavwo [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2019. – Vol. 4. – № 8. – P. 1938-1946.
77. Calleja G. Transition metal inclusion in RhoZMOF materials / G. Calleja, C. Martos, G. Orcajo [et al.] // *CrystEngComm*. – 2015. – Vol. 17. – № 2. – P. 338-343.
78. Wen M. Synthesis of Ce ions doped metal–organic framework for promoting catalytic H₂ production from ammonia borane under visible light irradiation / M. Wen, Y. Kuwahara, K. Mori [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. – № 27. – P. 14134-14141.
79. Wongsakulphasatch S. Direct accessibility of mixed-metal (III / II) acid sites through the rational synthesis of porous metal carboxylates / S. Wongsakulphasatch, F. Nouar, J. Rodriguez [et al.] // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51. – № 50. – P. 10194-10197.
80. Liu J. Mixed-metal systems for the synthesis of MOFs / J. Liu, Y. Pan. – Text : electronic // *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*. – Elsevier, 2020. – P. 45-68. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128169841000044> (date accessed: 27.02.2023).
81. Abednatanzi S. Mixed-metal metal–organic frameworks / S. Abednatanzi, P. Gohari Derakhshandeh, H. Depauw [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – Vol. 48. – № 9. – P. 2535-2565.
82. Jaryal R. Mixed metal-metal organic frameworks (MM-MOFs) and their use as efficient photocatalysts for hydrogen evolution from water splitting reactions / R. Jaryal, R. Kumar, S. Khullar // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2022. – Vol. 464. – P. 214542.
83. Kim M. Postsynthetic Ligand and Cation Exchange in Robust Metal–Organic Frameworks / M. Kim, J. F. Cahill, H. Fei [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134. – № 43. – P. 18082-18088.
84. Klet R.C. Synthetic Access to Atomically Dispersed Metals in Metal–Organic Frameworks via a Combined Atomic-Layer-Deposition-in-MOF and Metal-Exchange Approach / R. C. Klet, T. C. Wang, L. E. Fernandez [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2016. – Vol. 28. – № 4. – P. 1213-1219.
85. Wells A. F. Further studies of three-dimensional nets : ACA monograph ; no. 8 / A. F. Wells. – [New York?] : Pittsburgh, PA : American Crystallographic Association ; distributed by Polycrystal Book Service, 1979. – 73 c.
86. Li M. Topological Analysis of Metal–Organic Frameworks with Polytopic Linkers and/or Multiple Building Units and the Minimal Transitivity Principle / M. Li, D. Li, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114. – № 2. – P. 1343-1370.
87. Guillermin V. A supermolecular building approach for the design and construction of metal–organic frameworks / V. Guillermin, D. Kim, J. F. Eubank [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43. – № 16. – P. 6141-6172.
88. Nouar F. Supermolecular Building Blocks (SBBs) for the Design and Synthesis of Highly Porous Metal-Organic Frameworks / F. Nouar, J. F. Eubank, T. Bousquet [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – № 6. – P. 1833-1835.
89. Rocío-Bautista P. Metal-Organic Frameworks in Green Analytical Chemistry / P. Rocío-Bautista, I. Taima-Mancera, J. Pasán, V. Pino // *Separations*. – 2019. – Vol. 6. – № 3. – P. 33.
90. Eddaoudi M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage / M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi [et al.] // *Science*. – 2002. – Vol. 295. – № 5554. – P. 469-472.

91. Qin J.-S. Stable metal–organic frameworks as a host platform for catalysis and biomimetics / J.-S. Qin, S. Yuan, C. Lollar [et al.] // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54. – № 34. – P. 4231-4249.
92. Feng D. Kinetically tuned dimensional augmentation as a versatile synthetic route towards robust metal–organic frameworks / D. Feng, K. Wang, Z. Wei [et al.] // *Nature Communications*. – 2014. – Vol. 5. – № 1. – P. 5723.
93. Li L. A synthetic route to ultralight hierarchically micro/mesoporous Al(III)-carboxylate metal-organic aerogels / L. Li, S. Xiang, S. Cao [et al.] // *Nature Communications*. – 2013. – Vol. 4. – № 1. – P. 1774.
94. Petersen T. D. MOF crystal growth: UV resonance Raman investigation of metal–ligand binding in solution and accelerated crystal growth methods / T. D. Petersen, G. Balakrishnan, C. L. Weeks // *Dalton Transactions*. – 2015. – Vol. 44. – MOF crystal growth. – № 28. – P. 12824-12831.
95. Сапьяник А. А. Кристаллическая структура координационных полимеров, полученных на основе гетерометаллического карбоксилатного комплекса / А. А. Сапьяник, Е. Э. Семенов, Д. Г. Самсоненко [и др.] // *Журнал структурной химии*. – 2018. – Т. 59. – № 2. – С. 499.
96. Jabarian S. Electrochemical Synthesis of NiBTC Metal Organic Framework Thin Layer on Nickel Foam: An Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction / S. Jabarian, A. Ghaffarinejad // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2019. – Vol. 29. – № 5. – P. 1565-1574.
97. Stock N. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites / N. Stock, S. Biswas // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112. – Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs). – № 2. – P. 933-969.
98. Yuan W. High Reactivity of Metal-Organic Frameworks under Grinding Conditions: Parallels with Organic Molecular Materials / W. Yuan, T. Friščić, D. Apperley, S. L. James // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Vol. 49. – № 23. – P. 3916-3919.
99. Chen D. Mechanochemical synthesis of metal–organic frameworks / D. Chen, J. Zhao, P. Zhang, S. Dai // *Polyhedron*. – 2019. – Vol. 162. – P. 59-64.
100. Sabouni R. Microwave Synthesis of the CPM-5 Metal Organic Framework / R. Sabouni, H. Kazemian, S. Rohani // *Chemical Engineering & Technology*. – 2012. – Vol. 35. – № 6. – P. 1085-1092.
101. Sargazi G. A novel synthesis of a new thorium (IV) metal organic framework nanostructure with well controllable procedure through ultrasound assisted reverse micelle method / G. Sargazi, D. Afzali, A. Mostafavi // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2018. – Vol. 41. – P. 234-251.
102. Khan N. A. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction / N. A. Khan, S. H. Jung // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2015. – Vol. 285. – P. 11-23.
103. Burgaz E. Synthesis and characterization of nano-sized metal organic framework-5 (MOF-5) by using consecutive combination of ultrasound and microwave irradiation methods / E. Burgaz, A. Erciyes, M. Andac, O. Andac // *Inorganica Chimica Acta*. – 2019. – Vol. 485. – P. 118-124.
104. Sargazi G. An efficient and controllable ultrasonic-assisted microwave route for flower-like Ta(V)–MOF nanostructures: preparation, fractional factorial design, DFT calculations, and high-performance N₂ adsorption / G. Sargazi, D. Afzali, A. Mostafavi // *Journal of Porous Materials*. – 2018. – Vol. 25. – № 6. – P. 1723-1741.
105. Chen Y. A Solvent-Free Hot-Pressing Method for Preparing Metal-Organic-Framework Coatings / Y. Chen, S. Li, X. Pei [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – Vol. 55. – № 10. – P. 3419-3423.

106. Zhang R. Coordination-Driven In Situ Self-Assembly Strategy for the Preparation of Metal-Organic Framework Hybrid Membranes / R. Zhang, S. Ji, N. Wang [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – Vol. 53. – № 37. – P. 9775-9779.
107. Benito J. Langmuir-Blodgett Films of the Metal-Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO₂ Adsorption Study Using a QCM-Based Setup / J. Benito, S. Sorribas, I. Lucas [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Vol. 8. – № 25. – P. 16486-16492.
108. Makiura R. Creation of metal-organic framework nanosheets by the Langmuir-Blodgett technique / R. Makiura // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2022. – Vol. 469. – P. 214650.
109. Han Y. Efficient Metal-Oriented Electrodeposition of a Co-Based Metal-Organic Framework with Superior Capacitive Performance / Y. Han, J. Cui, Y. Yu [et al.]. – Text: electronic // *ChemSusChem*. – 2022. – Vol. 15. – № 14. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.202200644> (date accessed: 03.03.2023).
110. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework / H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi // *Nature*. – 1999. – Vol. 402. – № 6759. – P. 276-279.
111. Zavyalova G. Large MOFs: synthesis strategies and applications where size matters / A. G. Zavyalova, D. V. Kladko, I. Yu. Chernyshov, V. V. Vinogradov. – Text: electronic // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – Vol. 9. – Large MOFs. – № 45. – P. 25258-25271. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D1TA05283G> (date accessed: 05.03.2023).
112. Stanley J. M. Hydrothermal Synthesis of Large Aluminum Phosphate Crystals / J. M. Stanley. – Text: electronic // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1954. – Vol. 46. – № 8. – P. 1684-1689. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50536a046> (date accessed: 05.03.2023).
113. Ameloot R. Direct Patterning of Oriented Metal-Organic Framework Crystals via Control over Crystallization Kinetics in Clear Precursor Solutions / R. Ameloot, E. Gobechiya, H. Uji-i [et al.]. – Text: electronic // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 22. – № 24. – P. 2685-2688. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200903867> (date accessed: 05.03.2023).
114. Cravillon J. Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework / J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier [et al.]. – Text: electronic // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Vol. 21. – № 8. – P. 1410-1412. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm900166h> (date accessed: 05.03.2023).
115. Shustova N. B. Turn-On Fluorescence in Tetraphenylethylene-Based Metal-Organic Frameworks: An Alternative to Aggregation-Induced Emission / N. B. Shustova, B. D. McCarthy, M. Dincă. – Text: electronic // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – № 50. – P. 20126-20129. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja209327q> (date accessed: 05.03.2023).
116. Wang C. Diffusion-Controlled Luminescence Quenching in Metal-Organic Frameworks / C. Wang, W. Lin. – Text: electronic // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – № 12. – P. 4232-4235. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja111197d> (date accessed: 05.03.2023).
117. Vaidhyanathan R. An amine-functionalized metal organic framework for preferential CO₂ adsorption at low pressures / R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, K. W. Dawson, G. K. H. Shimizu. – Text: electronic // *Chemical Communications*. – 2009. – № 35. – P. 5230. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b911481e> (date accessed: 05.03.2023).
118. Rabenau A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry / A. Rabenau. – Text: electronic // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1985. – Vol. 24. – № 12.

- P. 1026-1040. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.198510261> (date accessed: 05.03.2023).
119. Zheng Z. High-yield, green and scalable methods for producing MOF-303 for water harvesting from desert air/Z. Zheng, H.L. Nguyen, N. Hanikel [et al.] // *Nat. Protoc.* – 2023. – Vol. 18, – № 1. – P. 136–156.
120. Chen X.-M. Solvothermal in Situ Metal/Ligand Reactions: A New Bridge between Coordination Chemistry and Organic Synthetic Chemistry / X.-M. Chen, M.-L. Tong. – Text : electronic // *Accounts of Chemical Research*. – 2007. – Vol. 40. – № 2. – P. 162-170. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar068084p> (date accessed: 05.03.2023).
121. Zhao Y. Review. Solvothermal Synthesis of Multifunctional Coordination Polymers / Y. Zhao, K. Li, J. Li. – Text : electronic // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 2010. – Vol. 65. – № 8. – P. 976-998. – URL: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/znb-2010-0804/html> (date accessed: 05.03.2023).
122. Sud D. A comprehensive review on synthetic approaches for metal-organic frameworks: From traditional solvothermal to greener protocols / D. Sud, G. Kaur. – Text : electronic // *Polyhedron*. – 2021. – Vol. 193. – P. 114897. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277538720305544> (date accessed: 05.03.2023).
123. Evans O. R. Crystal Engineering of NLO Materials Based on Metal–Organic Coordination Networks / O. R. Evans, W. Lin. – Text : electronic // *Accounts of Chemical Research*. – 2002. – Vol. 35. – № 7. – P. 511-522. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar0001012> (date accessed: 05.03.2023).
124. Zhang X.-M. Hydro(solvo)thermal in situ ligand syntheses / X.-M. Zhang. – Text : electronic // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2005. – Vol. 249. – № 11-12. – P. 1201-1219. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854505000111> (date accessed: 05.03.2023).
125. Wang J. New In Situ Cleavage of Both S–S and S–C(sp²) Bonds and Rearrangement Reactions toward the Construction of Copper(I) Cluster-Based Coordination Networks / J. Wang, S.-L. Zheng, S. Hu [et al.]. – Text : electronic // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – Vol. 46. – № 3. – P. 795-800. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic0616028> (date accessed: 05.03.2023).
126. Taddei M. Continuous-Flow Microwave Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Highly Efficient Method for Large-Scale Production / M. Taddei, D. A. Steitz, J. A. van Bokhoven, M. Ranocchiari. – Text : electronic // *Chemistry - A European Journal*. – 2016. – Vol. 22. – № 10. – P. 3245-3249. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201505139> (date accessed: 05.03.2023).
127. Phan P.T. The Properties of Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks and Their Applications/P.T. Phan, J. Hong, N. Tran, T.H. Le // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13. – № 2. – P. 352.
128. Bux H. Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis / H. Bux, F. Liang, Y. Li [et al.]. – Text : electronic // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – № 44. – P. 16000-16001. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja907359t> (date accessed: 05.03.2023).
129. . Jhung S. H. Microwave Synthesis of a Nanoporous Hybrid Material, Chromium Trimesate / S. H. Jhung, J. H. Lee, J. S. Chang. – Текст : электронный // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2005. – Vol. 26. – № 6. – P. 880-881. – URL: <https://doi.org/10.5012/BKCS.2005.26.6.880> date accessed: 05.03.2023).
130. Mendes R. F. Microwave synthesis of metal-organic frameworks / R. F. Mendes, J. Rocha, F. A. Almeida Paz. – Text : electronic // *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*. –

Elsevier, 2020. – P. 159-176. – URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012816984100010X> (date accessed: 05.03.2023).

131. Thomas-Hillman I. Realising the environmental benefits of metal–organic frameworks: recent advances in microwave synthesis / I. Thomas-Hillman, A. Laybourn, C. Dodds, S. W. Kingman. – Text : electronic // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – P. 11564-11581. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8TA02919A> (date accessed: 05.03.2023).

132. Liu H.-K. Microwave synthesis and single-crystal-to-single-crystal transformation of magnesium coordination polymers exhibiting selective gas adsorption and luminescence properties / H.-K. Liu, T.-H. Tsao, Y.-T. Zhang, C.-H. Lin. – Text : electronic // *CrystEngComm*. – 2009. – Vol. 11. – № 7. – P. 1462. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b819559e> (date accessed: 05.03.2023).

133. Vondrova M. Cyanogel Coordination Polymers as Precursors to Transition Metal Alloys and Intermetallics – from Traditional Heating to Microwave Processing / M. Vondrova, C. M. Burgess, A. B. Bocarsly. – Text : electronic // *Chemistry of Materials*. – 2007. – Vol. 19. – № 9. – P. 2203-2212. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm0630284> (date accessed: 05.03.2023).

134. Choi J.-S. Metal–organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered / J.-S. Choi, W.-J. Son, J. Kim, W.-S. Ahn. – Text : electronic // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – Vol. 116. – № 1-3. – P. 727-731. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181108002096> (date accessed: 05.03.2023).

135. Khan N. A. Facile Syntheses of Metal-organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ under Ultrasound / N. A. Khan, S.-H. Jhung. – Text : electronic // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2009. – T. 30. – № 12. – P. 2921-2926. – URL: <https://doi.org/10.5012/BKCS.2009.30.12.2921> (date accessed: 05.03.2023).

136. Bromberg L. Chromium(III) Terephthalate Metal Organic Framework (MIL-101): HF-Free Synthesis, Structure, Polyoxometalate Composites, and Catalytic Properties / L. Bromberg, Y. Diao, H. Wu [et al.]. – Text : electronic // *Chemistry of Materials*. – 2012. – Vol. 24. – № 9. – P. 1664-1675. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm2034382> (date accessed: 05.03.2023).

137. Jia J. Metal–organic framework MIL-53(Fe) for highly selective and ultrasensitive direct sensing of MeHg^+ / J. Jia, F. Xu, Z. Long [et al.]. – Text : electronic // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol. 49. – № 41. – P. 4670. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cc40821c> (date accessed: 05.03.2023).

138. Ma M. Iron-Based Metal–Organic Frameworks MIL-88B and NH_2 -MIL-88B: High Quality Microwave Synthesis and Solvent-Induced Lattice “Breathing” / M. Ma, A. Bétard, I. Weber [et al.]. – Text : electronic // *Crystal Growth & Design*. – 2013. – Vol. 13. – № 6. – P. 2286-2291. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cg301738p> (date accessed: 05.03.2023).

139. Wu X. Microwave synthesis and characterization of MOF-74 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mg}$) for gas separation / X. Wu, Z. Bao, B. Yuan [et al.]. – Text : electronic // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – Vol. 180. – P. 114-122. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181113002989> (date accessed: 05.03.2023).

140. Xu H. Sonochemical synthesis of nanomaterials / H. Xu, B. W. Zeiger, K. S. Suslick. – Text : electronic // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42. – № 7. – P. 2555-2567. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C2CS35282F> (date accessed: 05.03.2023).

141. Zeiger B. W. Sonofragmentation of Molecular Crystals / B. W. Zeiger, K. S. Suslick. – Text : electronic // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – № 37. – P. 14530-14533. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja205867f> (date accessed: 05.03.2023).

142. Bučar D.-K. Preparation and Reactivity of Nanocrystalline Cocrystals Formed via Sonocrystallization / D.-K. Bučar, L. R. MacGillivray. – Text : electronic // *Journal of the American*

- Chemical Society. – 2007. – Vol. 129. – № 1. – P. 32-33. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0671161> (date accessed: 05.03.2023).
143. Qiu L.-G. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal–organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines / L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu [et al.]. – Text : electronic // Chemical Communications. – 2008. – № 31. – P. 3642. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b804126a> (date accessed: 05.03.2023).
144. Son W.-J. Sonochemical synthesis of MOF-5 / W.-J. Son, J. Kim, J. Kim, W.-S. Ahn. – Text : electronic // Chemical Communications. – 2008. – № 47. – P. 6336. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b814740j> (date accessed: 05.03.2023).
145. Kim J. Control of catenation in CuTATB-n metal–organic frameworks by sonochemical synthesis and its effect on CO₂ adsorption / J. Kim, S.-T. Yang, S. B. Choi [et al.]. – Text : electronic // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol. 21. – № 9. – P. 3070. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0jm03318a> (date accessed: 05.03.2023).
146. Schlesinger M. Evaluation of synthetic methods for microporous metal–organic frameworks exemplified by the competitive formation of [Cu₂(btc)₃(H₂O)₃] and [Cu₂(btc)(OH)(H₂O)] / M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring. – Text : electronic // Microporous and Mesoporous Materials. – 2010. – Vol. 132. – № 1-2. – P. 121-127. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181110000429> (date accessed: 19.06.2021).
147. Jung D.-W. Facile synthesis of MOF-177 by a sonochemical method using 1-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent / D.-W. Jung, D.-A. Yang, J. Kim [et al.]. – Text : electronic // Dalton Transactions. – 2010. – Vol. 39. – № 11. – P. 2883. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b925088c> (date accessed: 05.03.2023).
148. Lee J. H. Facile Sonochemical Synthesis of Flexible Fe-Based Metal–Organic Frameworks and Their Efficient Removal of Organic Contaminants from Aqueous Solutions / J. H. Lee, Y. Ahn, S.-Y. Kwak. – Text : electronic // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7. – № 27. – P. 23213-23222. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c01068> (date accessed: 05.03.2023).
149. Chalati T. Optimisation of the synthesis of MOF nanoparticles made of flexible porous iron fumarate MIL-88A / T. Chalati, P. Horcajada, R. Gref [et al.]. – Text : electronic // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – № 7. – P. 2220-2227. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C0JM03563G> (date accessed: 05.03.2023).
150. Mueller U. Metal–organic frameworks—prospective industrial applications / U. Mueller, M. Schubert, F. Teich [et al.]. – Text : electronic // J. Mater. Chem. – 2006. – Vol. 16. – № 7. – P. 626-636. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B511962F> (date accessed: 05.03.2023).
151. Doménech A. Electrochemistry nanometric patterning of MOF particles: Anisotropic metal electrodeposition in Cu/MOF / A. Doménech, H. Garcí'a, M. T. Doménech-Carbó, F. Llabrés-i-Xamena. – Text : electronic // Electrochemistry Communications. – 2006. – Vol. 8. – № 12. – P. 1830-1834. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248106003171> (date accessed: 05.03.2023).
152. Ghoorchian A. Electrochemical synthesis of MOFs / A. Ghoorchian, A. Afkhami, T. Madrakian, M. Ahmadi. – Text : electronic // Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications. – Elsevier, 2020. – P. 177-195. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128169841000111> (date accessed: 05.03.2023).
153. Ji L. Potential-Tunable Metal–Organic Frameworks: Electrosynthesis, Properties, and Applications for Sensing of Organic Molecules / L. Ji, J. Hao, K. Wu, N. Yang. – Text : electronic // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 4. – P. 2248-2255. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.8b10448> (date accessed: 05.03.2023).

154. Yadnum S. Site-Selective Synthesis of Janus-type Metal-Organic Framework Composites / S. Yadnum, J. Roche, E. Lebraud [et al.]. – Text : electronic // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – Vol. 53. – № 15. – P. 4001-4005. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201400581> (date accessed: 05.03.2023).
155. Feng J. Facile and Rapid Growth of Nanostructured Ln-BTC Metal–Organic Framework Films by Electrophoretic Deposition for Explosives sensing in Gas and Cr³⁺ Detection in Solution / J. Feng, X. Yang, S. Gao [et al.]. – Text : electronic // *Langmuir*. – 2017. – Vol. 33. – № 50. – P. 14238-14243. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.7b03170> (date accessed: 05.03.2023).
156. Ameloot R. Patterned film growth of metal–organic frameworks based on galvanic displacement / R. Ameloot, L. Pandey, M. V. der Auweraer [et al.]. – Text : electronic // *Chemical Communications*. – 2010. – Vol. 46. – № 21. – P. 3735. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c001544j> (date accessed: 05.03.2023).
157. Ameloot R. Direct Patterning of Oriented Metal-Organic Framework Crystals via Control over Crystallization Kinetics in Clear Precursor Solutions: 24/ R. Ameloot, E. Gobechiya, J. A. Martens [et. al] // *Adv. Mater.* –2010.– Vol. 22, –№ 24.– P. 2685–2688.
158. Tanaka S. Mechanochemical synthesis of MOFs / S. Tanaka. – Text: electronic // *Metal–Organic Frameworks for Biomedical Applications*. – Elsevier, 2020. – P. 197-222. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128169841000123> (date accessed: 12.03.2023).
159. Boldyrev V. V. Mechanochemistry of Solids: Past, Present, and Prospects / V. V. Boldyrev, K. Tkáčová. – Text: electronic // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. – 2000. – Vol. 8. – № 3. – P. 121-132. – URL: <http://link.springer.com/10.1023/A:1011347706721> (date accessed: 12.03.2023).
160. Garay A. L. Solvent-free synthesis of metal complexes / A. L. Garay, A. Pichon, S. L. James. – Text: electronic // *Chemical Society Reviews*. – 2007. – Vol. 36. – № 6. – P. 846. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b600363j> (date accessed: 12.03.2023).
161. Wang W. Metal–organic framework composites from a mechanochemical process/ W.Wang. M. Chai, M. Y. B. Zulkifli [et al.] // *Mol. Syst. Des. Eng.* –2023.– Vol. 8, –№ 5. –P. 560–579.
162. Liu Y. Mechanochemically synthesized ZIF -8 nanoparticles blended into 6FDA-TRMPD membranes for C₃H₆ / C₃H₈ separation/Y. Liu, H. Kita, K.Tanaka [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2021. –Vol. 138, – № 16.– P. 50251.
163. Martinez V. Advancing mechanochemical synthesis by combining milling with different energy sources/ V. Martinez, T. Stolar, B. Karadeniz [et al.]. // *Nat. Rev. Chem.* –2022. –Vol. 7, – № 1. –P. 51–65.
164. Khosroshahi N. Mechanochemical synthesis of ferrite/MOF nanocomposite: Efficient photocatalyst for the removal of meropenem and hexavalent chromium from water/ N. Khosroshahi, M. Bakhtian, V. Safarifard // *J. Photochem. Photobiol. Chem.* –2022. –Vol. 431.– P. 114033.
165. Silva A.R. The Chemistry and Applications of Metal–Organic Frameworks (MOFs) as Industrial Enzyme Immobilization Systems/ A. R. Silva, J. Y. Alexandre, J. E. Souza [et al.]//*Molecules*. –2022. –Vol. 27, –№ 14. –P. 4529.
166. Zhang X. A historical overview of the activation and porosity of metal–organic frameworks / X. Zhang, Z. Chen, X. Liu [et al.]. – Text : electronic // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – Vol. 49. – № 20. – P. 7406-7427. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D0CS00997K> (date accessed: 12.03.2023).

167. Férey G. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area / G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre [et al.] // *Science*. – 2005. – Vol. 309. – № 5743. – P. 2040-2042.
168. Gavka J. H. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability / J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – № 42. – P. 13850-13851.
169. Farha O. K. Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal–Organic Framework Materials / O. K. Farha, J. T. Hupp // *Accounts of Chemical Research*. – 2010. – Vol. 43. – № 8. – P. 1166-1175.
170. Deegan M.M. Manipulating solvent and solubility in the synthesis, activation, and modification of permanently porous coordination cages / M. M. Deegan, A. M. Antonio, G. A. Taggart, E. D. Bloch // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2021. – Vol. 430. – P. 213679.
171. Matsuyama K. Supercritical fluid processing for metal–organic frameworks, porous coordination polymers, and covalent organic frameworks / K. Matsuyama // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2018. – Vol. 134. – P. 197-203.
172. Cooper A. I. Improving pore performance / A. I. Cooper, M. J. Rosseinsky // *Nature Chemistry*. – 2009. – Vol. 1. – № 1. – P. 26-27.
173. Dapaah M. F. Recent Advances of Supercritical CO₂ in Green Synthesis and Activation of Metal–Organic Frameworks / M. F. Dapaah, B. Liu // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2020. – Vol. 30. – № 3. – P. 581-595.
174. Bozbağ S. E. Supercritical deposition: Current status and perspectives for the preparation of supported metal nanostructures / S. E. Bozbağ, C. Erkey // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – Vol. 96. – Supercritical deposition. – P. 298-312.
175. Li X.-H. A gel-like/freeze-drying strategy to construct hierarchically porous polyoxometalate-based metal–organic framework catalysts / X.-H. Li, Y.-W. Liu, S.-M. Liu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – № 11. – P. 4678-4685.
176. Ma L. Freeze Drying Significantly Increases Permanent Porosity and Hydrogen Uptake in 4,4-Connected Metal–Organic Frameworks / L. Ma, A. Jin, Z. Xie, W. Lin // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – Vol. 48. – № 52. – P. 9905-9908.
177. Schaate A. Modulated Synthesis of Zr-Based Metal-Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals / A. Schaate, P. Roy, A. Godt [et al.] // *Chem. - Eur. J.* – 2011. – Vol. 17. – № 24. – P. 6643–6651.
178. Vermoortele F. Synthesis Modulation as a Tool To Increase the Catalytic Activity of Metal–Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr) / F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – № 31. – P. 11465-11468.
179. Feng Y. Tailoring the Properties of UiO-66 through Defect Engineering: A Review / Y. Feng, Q. Chen, M. Jiang, J. Yao // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58. – Tailoring the Properties of UiO-66 through Defect Engineering. – № 38. – P. 17646-17659.
180. Feng D. Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts / D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – Vol. 51. – Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222. – № 41. – P. 10307-10310.
181. Mondloch J.E. Vapor-Phase Metalation by Atomic Layer Deposition in a Metal–Organic Framework / J. E. Mondloch, W. Bury, D. Fairen-Jimenez [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – № 28. – P. 10294-10297.

182. Garibay S.J. Synthesis and functionalization of phase-pure NU-901 for enhanced CO₂ adsorption: the influence of a zirconium salt and modulator on the topology and phase purity/ S.J. Garibay, I. Iordanov, T. Islamoglu [et al.] // *CrystEngComm*. –2018. –Vol. 20, –№ 44. –P. 7066–7070.
183. Chen Y. Modulating Chemical Environments of Metal–Organic Framework-Supported Molybdenum(VI) Catalysts for Insights into the Structure–Activity Relationship in Cyclohexene Epoxidation/ Y. Chen, S. Ahn, M. R. Mian [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2022. –Vol. 144, –№ 8. P. 3554–3563.
184. Kato S. Isothermal Titration Calorimetry to Investigate Uremic Toxins Adsorbing onto Metal-Organic Frameworks / S. Kato, R. J. Drout, O. K. Farha // *Cell Reports Physical Science*. – 2020. – Vol. 1. – № 1. – P. 100006.
185. Kondo M. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: {[M₂(4, 4'-bpy)₃(NO₃)₄·xH₂O]}_n (M = Co, Ni, Zn) / M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1997. – Vol. 36. – Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules. – № 16. – P. 1725–1727.
186. He Y. Methane storage in metal–organic frameworks / Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43. – № 16. – P. 5657–5678.
187. Sopianik A.A. Rational synthesis and dimensionality tuning of MOFs from preorganized heterometallic molecular complexes / A. A. Sopianik, M. A. Kiskin, K. A. Kovalenko [и др.] // *Dalton Trans.* – 2019. – T. 48. – № 11. – C. 3676–3686.
188. Shteinman A. A. Metallocavitins as Advanced Enzyme Mimics and Promising Chemical Catalysts / A. A. Shteinman // *Catalysts*. – 2023. – Vol. 13. – № 2. – P. 415.
189. Pascanu V. Metal–Organic Frameworks as Catalysts for Organic Synthesis: A Critical Perspective / V. Pascanu, G. González Miera, A. K. Inge, B. Martín-Matute // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – Vol. 141. – № 18. – P. 7223–7234.
190. Dhakshinamoorthy A. Commercial metal–organic frameworks as heterogeneous catalysts / A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol. 48. – № 92. – P. 11275.
191. Yabushita M. Selective Metal–Organic Framework Catalysis of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Phosphate-Modified NU-1000 / M. Yabushita, P. Li, T. Islamoglu [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. – Vol. 56. – № 25. – P. 7141–7148.
192. Deria P. Framework-Topology-Dependent Catalytic Activity of Zirconium-Based (Porphinato)zinc(II) MOFs / P. Deria, D. A. Gómez-Gualdrón, I. Hod [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – № 43. – P. 14449–14457.
193. Zhu C. Chiral Nanoporous Metal–Metallosalen Frameworks for Hydrolytic Kinetic Resolution of Epoxides / C. Zhu, G. Yuan, X. Chen [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134. – № 19. – P. 8058–8061.
194. Alkordi M.H. Zeolite- like Metal–Organic Frameworks as Platforms for Applications: On Metalloporphyrin-Based Catalysts / M. H. Alkordi, Y. Liu, R. W. Larsen [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – Zeolite- like Metal–Organic Frameworks as Platforms for Applications. – № 38. – P. 12639–12641.
195. Jiang H.-L. Au@ZIF-8: CO Oxidation over Gold Nanoparticles Deposited to Metal–Organic Framework / H.-L. Jiang, B. Liu, T. Akita [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – Au@ZIF-8. – № 32. – P. 11302–11303.

196. Yuan B. A Highly Active Heterogeneous Palladium Catalyst for the Suzuki-Miyaura and Ullmann Coupling Reactions of Aryl Chlorides in Aqueous Media / B. Yuan, Y. Pan, Y. Li [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Vol. 49. – № 24. – P. 4054-4058.
197. Wang W. ZIF-8-based vs. ZIF-8-derived Au and Pd nanoparticles as efficient catalysts for the Ullmann homocoupling reaction / W. Wang, S. Chen, E. Guisasola Cal [et al.] // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2020. – Vol. 7. – № 20. – P. 3945-3952.
198. Hicks K. E. Zr₆O₈ Node-Catalyzed Butene Hydrogenation and Isomerization in the Metal–Organic Framework NU-1000 / K. E. Hicks, A. S. Rosen, Z. H. Syed [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – № 24. – P. 14959-14970.
199. Zhao T. TiC₂: a new two-dimensional sheet beyond MXenes / T. Zhao, S. Zhang, Y. Guo, Q. Wang // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8. – TiC₂. – № 1. – P. 233-242.
200. Xu T. Atomic-layer-deposition-formed sacrificial template for the construction of an MIL-53 shell to increase selectivity of hydrogenation reactions / T. Xu, K. Sun, D. Gao [et al.] // *Chemical Communications*. – 2019. – Vol. 55. – № 53. – P. 7651-7654.
201. Nagendiran A. Mild and Selective Catalytic Hydrogenation of the C=C Bond in α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds Using Supported Palladium Nanoparticles / A. Nagendiran, V. Pascanu, A. Bermejo Gómez [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2016. – Vol. 22. – № 21. – P. 7184-7189.
202. Bakuru V. R. Synergistic Hydrogenation over Palladium through the Assembly of MIL-101(Fe) MOF over Palladium Nanocubes / V. R. Bakuru, S. B. Kalidindi // *Chemistry - A European Journal*. – 2017. – Vol. 23. – № 65. – P. 16456-16459.
203. Han Y. Noble metal (Pt, Au@Pd) nanoparticles supported on metal organic framework (MOF-74) nanoshuttles as high-selectivity CO₂ conversion catalysts / Y. Han, H. Xu, Y. Su [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2019. – Vol. 370. – P. 70-78.
204. Tshuma P. Palladium(II) Immobilized on Metal–Organic Frameworks for Catalytic Conversion of Carbon Dioxide to Formate / P. Tshuma, B. C. E. Makhubela, N. Bingwa, G. Mehlana // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – № 10. – P. 6717-6728.
205. Zhang W. Integration of Quantum Confinement and Alloy Effect to Modulate Electronic Properties of RhW Nanocrystals for Improved Catalytic Performance toward CO₂ Hydrogenation / W. Zhang, L. Wang, H. Liu [et al.] // *Nano Letters*. – 2017. – Vol. 17. – № 2. – P. 788-793.
206. Wu H. Q. Pd@Zn-MOF-74: Restricting a Guest Molecule by the Open-Metal Site in a Metal–Organic Framework for Selective Semihydrogenation / H. Q. Wu, L. Huang, J. Q. Li [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – Pd@Zn-MOF-74. – № 20. – P. 12444-12447.
207. Fei H. Metalation of a Thiocatechol-Functionalized Zr(IV)-Based Metal–Organic Framework for Selective C–H Functionalization / H. Fei, S. M. Cohen // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137. – № 6. – P. 2191-2194.
208. Kulikov L.A. Unsaturated-compound hydrogenation nanocatalysts based on palladium and platinum particles immobilized in pores of mesoporous aromatic frameworks / L. A. Kulikov, M. V. Terenina, I. Yu. Kryazheva, E. A. Karakhanov // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – Vol. 57. – № 3. – P. 222-229.
209. Fracaroli A.M. Seven Post-synthetic Covalent Reactions in Tandem Leading to Enzyme-like Complexity within Metal–Organic Framework Crystals / A. M. Fracaroli, P. Siman, D. A. Nagib [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – № 27. – P. 8352-8355.
210. Xia Q. Multivariate Metal–Organic Frameworks as Multifunctional Heterogeneous Asymmetric Catalysts for Sequential Reactions / Q. Xia, Z. Li, C. Tan [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139. – № 24. – P. 8259-8266.

211. Qadri R. Freshwater Pollution: Effects on Aquatic Life and Human Health / R. Qadri, M. A. Faiq. – Text : electronic // Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation / eds. H. Qadri [et al.]. – Singapore : Springer Singapore, 2020. – Freshwater Pollution. – P. 15-26. – URL: http://link.springer.com/10.1007/978-981-13-8277-2_2 (date accessed: 31.03.2023).
212. Li J. Zirconium-based metal organic frameworks loaded on polyurethane foam membrane for simultaneous removal of dyes with different charges / J. Li, J.-L. Gong, G.-M. Zeng [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2018. – Vol. 527. – P. 267-279.
213. Kobielska P.A. Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water / P. A. Kobielska, A. J. Howarth, O. K. Farha, S. Nayak // Coordination Chemistry Reviews. – 2018. – Vol. 358. – P. 92-107.
214. Fan J. Adsorption and biodegradation of dye in wastewater with Fe₃O₄@MIL-100 (Fe) core–shell bio-nanocomposites / J. Fan, D. Chen, N. Li [et al.] // Chemosphere. – 2018. – Vol. 191. – P. 315-323.
215. Abdi J. Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal / J. Abdi, M. Vossoughi, N. M. Mahmoodi, I. Alemzadeh // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 326. – P. 1145-1158.
216. Moghaddar M. A simple approach for the sonochemical loading of Au, Ag and Pd nanoparticle on functionalized MWCNT and subsequent dispersion studies for removal of organic dyes: Artificial neural network and response surface methodology studies / M. Moghaddari, F. Yousefi, M. Ghaedi, K. Dashtian // Ultrasonics Sonochemistry. – 2018. – Vol. 42. – P. 422-433.
217. Niu P. Fabrication of Titanium Dioxide and Tungstophosphate Nanocomposite Films and Their Photocatalytic Degradation for Methyl Orange / P. Niu, J. Hao // Langmuir. – 2011. – Vol. 27. – № 22. – P. 13590-13597.
218. Pal S. Carboxymethyl Tamarind-g-poly(acrylamide)/Silica: A High Performance Hybrid Nanocomposite for Adsorption of Methylene Blue Dye / S. Pal, S. Ghorai, C. Das [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – Vol. 51. – Carboxymethyl Tamarind-g-poly(acrylamide)/Silica. – № 48. – P. 15546-15556.
219. Tuzen M. Response surface optimization, kinetic and thermodynamic studies for effective removal of rhodamine B by magnetic AC/CeO₂ nanocomposite / M. Tuzen, A. Sarı, T. A. Saleh // Journal of Environmental Management. – 2018. – Vol. 206. – P. 170-177.
220. Pu M. Synthesis of iron-based metal-organic framework MIL-53 as an efficient catalyst to activate persulfate for the degradation of Orange G in aqueous solution / M. Pu, Z. Guan, Y. Ma [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2018. – Vol. 549. – P. 82-92.
221. Li Y. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes / Y. Li, Q. Du, T. Liu [et al.] // Chemical Engineering Research and Design. – 2013. – Vol. 91. – № 2. – P. 361-368.
222. Ji L. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents / L. Ji, W. Chen, L. Duan, D. Zhu // Environmental Science & Technology. – 2009. – Vol. 43. – № 7. – P. 2322-2327.
223. Stejskal J. Interaction of conducting polymers, polyaniline and polypyrrole, with organic dyes: polymer morphology control, dye adsorption and photocatalytic decomposition / J. Stejskal // Chemical Papers. – 2020. – Vol. 74. – Interaction of conducting polymers, polyaniline and polypyrrole, with organic dyes. – № 1. – P. 1-54.
224. Roshanfekr Rad L. Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: A review / L. Roshanfekr Rad, M. Anbia // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 9. – Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water. – № 5. – P. 106088.

225. Wan Ngah W. S. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review / W. S. Wan Ngah, L. C. Teong, M. A. K. M. Hanafiah // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – Vol. 83. – Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites. – № 4. – P. 1446-1456.
226. Azimvand J. Preparation and Characterization of Nano-lignin Biomaterial to Remove Basic Red 2 dye from aqueous solutions / J. Azimvand, K. Didehban, S. A. Mirshokraie. – Текст : электронный // *Pollution*. – 2018. – Т. 4. – № 3. – URL: <https://doi.org/10.22059/poll.2017.243124.327> (дата обращения: 31.03.2023).
227. Porous Metal-Organic Frameworks for Advanced Applications / F. P. Kinik, S. Kampouri, F. M. Ebrahim [et al.]. – Text : electronic // *Comprehensive Coordination Chemistry III*. – Elsevier, 2021. – P. 590-616. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081026885000118> (date accessed: 31.03.2023).
228. Au V. K.-M. Recent Advances in the Use of Metal-Organic Frameworks for Dye Adsorption / V. K.-M. Au. – Text: electronic // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – Т. 8. – C. 708. – URL: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2020.00708/full> (date accessed: 02.04.2023).
229. Chu H. Highly Water-Stable Zn₅ Cluster-Based Metal–Organic Framework for Efficient Gas Storage and Organic Dye Adsorption / H. Chu, D. Sun, P. Cui. – Text : electronic // *Inorganic Chemistry*. – 2022. – Vol. 61. – № 48. – P. 19642-19648. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.inorgchem.2c03603> (date accessed: 02.04.2023).
230. Hang M.-T. Rational synthesis of isomorphic rare earth metal–organic framework materials for simultaneous adsorption and photocatalytic degradation of organic dyes in water / M.-T. Hang, Y. Cheng, Y.-T. Wang [et al.]. – Text : electronic // *CrystEngComm*. – 2022. – Vol. 24. – № 3. – P. 552-559. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D1CE01411K> (date accessed: 02.04.2023).
231. Ahmadijokani F. UiO-66 metal–organic frameworks in water treatment: A critical review/F. Ahmadijokani, H. Molavi, M. Reza kazemi, [et al.] // *Prog. Mater. Sci.* –2022. –Vol. 125.– P. 100904
232. Abd El Salam H. M. Removal of hazardous cationic organic dyes from water using nickel-based metal-organic frameworks / H. M. Abd El Salam, T. Zaki. – Text : electronic // *Inorganica Chimica Acta*. – 2018. – Vol. 471. – P. 203-210. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020169317311507> (date accessed: 02.04.2023).
233. Zhang Y. Synthesis of hierarchical-pore metal-organic framework on liter scale for large organic pollutants capture in wastewater / Y. Zhang, Q. Ruan, Y. Peng [et al.]. – Text : electronic // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018. – Vol. 525. – P. 39-47. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002197971830448X> (date accessed: 02.04.2023).
234. Molavi H. Selective dye adsorption by highly water stable metal-organic framework: Long term stability analysis in aqueous media / H. Molavi, A. Hakimian, A. Shojaei, M. Raeiszadeh. – Text : electronic // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 445. – P. 424-436. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433218308754> (date accessed: 02.04.2023).
235. Wang X. X. Four cobalt(II) coordination polymers with diverse topologies derived from flexible bis(benzimidazole) and aromatic dicarboxylic acids: syntheses, crystal structures and catalytic properties / X. X. Wang, B. Yu, K. Van Hecke, G. H. Cui. // *RSC Adv*. – 2014. – Vol. 4.– № 106. – P. 61281-61289.
236. Racles C. Siloxane-based metal–organic frameworks with remarkable catalytic activity in mild environmental photodegradation of azo dyes / C. Racles, M.-F. Zaltariov, M. Iacob [et al.]. – Text : electronic // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 205. – P. 78-92. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337316309651> (date accessed: 02.04.2023).

237. Cui J.-W. Two copper(I) cyanide coordination polymers modified by semi-rigid bis(benzimidazole) ligands: syntheses, crystal structures, and electrochemical and photocatalytic properties / J.-W. Cui, W.-J. An, K. Van Hecke, G.-H. Cui. // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45. – № 43. – P. 17474-17484.
238. Haque E. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235) / E. Haque, J. W. Jun, S. H. Jhung. – Text : electronic // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol. 185. – № 1. – P. 507-511. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389410011945> (date accessed: 02.04.2023).
239. Arora C. Iron based metal organic framework for efficient removal of methylene blue dye from industrial waste / C. Arora, S. Soni, S. Sahu [et al.]. – Text : electronic // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 284. – P. 343-352. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732219304106> (date accessed: 02.04.2023).
240. Fang Z. Defect-Engineered Metal-Organic Frameworks / Z. Fang, B. Bueken, D. E. De Vos, R. A. Fischer. – Text : electronic // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – Vol. 54. – № 25. – P. 7234-7254. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201411540> (date accessed: 02.04.2023).
241. Wu H. Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption / H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute [et al.]. – Text : electronic // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – № 28. – P. 10525-10532. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja404514r> (date accessed: 02.04.2023).
242. Jiang D. The application of different typological and structural MOFs-based materials for the dyes adsorption / D. Jiang, M. Chen, H. Wang [et al.]. – Text : electronic // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – Vol. 380. – P. 471-483. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854518303795> (date accessed: 02.04.2023).
243. Gkaniatsou E. Enzyme Encapsulation in Mesoporous Metal–Organic Frameworks for Selective Biodegradation of Harmful Dye Molecules / E. Gkaniatsou, C. Sicard, R. Ricoux [et al.]. – Text : electronic // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – Vol. 57. – № 49. – P. 16141-16146. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201811327> (date accessed: 02.04.2023).
244. Qin R. Design and Synthesis of Supported Nanoscale Metal–Organic Frameworks: Transformation from Transition Metal Silicates / R. Qin, H. C. Zeng. – Text : electronic // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – Vol. 6. – № 11. – P. 14979-14988. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.8b03468> (date accessed: 02.04.2023).
245. Darabdhara J., Ahmaruzzaman Md. Recent developments in MOF and MOF based composite as potential adsorbents for removal of aqueous environmental contaminants/ J. Darabdhara, Md. Ahmaruzzaman // *Chemosphere*. –2022. –Vol. 304. –P. 135261.
246. Wang Z. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks: 5/ Z. Wang, S.M. Cohen // *Chem. Soc. Rev.* –2009. –Vol. 38, –№ 5. –P. 1315.
247. Wang Z. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks / Z. Wang, S. M. Cohen. – Text : electronic // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – Vol. 38. – № 5. – P. 1315. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b802258p> (date accessed: 02.04.2023).
248. Tanabe K. K. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks—a progress report / K. K. Tanabe, S. M. Cohen. – Text : electronic // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol. 40. – № 2. – P. 498-519. – URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C0CS00031K> (date accessed: 02.04.2023).

249. Yuh-Shan H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions / H. Yuh-Shan // *Scientometrics*. – 2004. – Vol. 59. – № 1. – P. 171-177.
250. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis / S. Azizian // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 276. – Kinetic models of sorption. – № 1. – P. 47-52.
251. Plazinski W. Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity / W. Plazinski, J. Dziuba, W. Rudzinski // *Adsorption*. – 2013. – Vol. 19. – Modeling of sorption kinetics. – № 5. – P. 1055-1064.
252. Osmari T. A. Statistical Analysis of Linear and Non-Linear Regression for the Estimation of Adsorption Isotherm Parameters / T. A. Osmari, R. Gallon, M. Schwaab [et al.] // *Adsorption Science & Technology*. – 2013. – Vol. 31. – № 5. – P. 433-458.
253. Ding M. Acetic Acid-Modulated Room Temperature Synthesis of MIL-100 (Fe) Nanoparticles for Drug Delivery Applications / M. Ding, J. Qiu, S. Rouzière [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – Vol. 24. – № 2. – P. 1757.
254. Uflyand I. E. Coordination Polymer Based on Nickel(II) Maleate and 4'-Phenyl-2,2':6',2''-Terpyridine: Synthesis, Crystal Structure and Conjugated Thermolysis / I. E. Uflyand, V. A. Zhinzilo, G. I. Dzhardimalieva // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2020. – Vol. 30. – № 3. – P. 965-975.
255. Moya S. A. Metallic carbonyl complexes containing heterocycles nitrogen ligands / S. A. Moya, R. Pastene, H. Le Bozec [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2001. – Vol. 312. – № 1-2. – P. 7-14.
256. Potts K. T. 4-Vinyl-, 6-vinyl-, and 4'-vinyl-2,2':6',2''-terpyridinyl ligands: their synthesis and the electrochemistry of their transition-metal coordination complexes / K. T. Potts, D. A. Usifer, A. Guadalupe, H. D. Abruna // *Journal of the American Chemical Society*. – 1987. – Vol. 109. – № 13. – P. 3961-3967.
257. Hennig C. Solution Species and Crystal Structure of Zr(IV) Acetate / C. Hennig, S. Weiss, W. Kraus [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 56. – № 5. – P. 2473-2480.
258. Laurikėnas A. Formation peculiarities of iron (III) acetate: potential precursor for iron metal-organic frameworks (MOFs) / A. Laurikėnas, J. Barkauskas, J. Reklaitis [и др.]. – Text : electronic // *Lithuanian Journal of Physics*. – 2016. – Vol. 56. – № 1. – URL: <http://lmaleidykla.lt/ojs/index.php/physics/article/view/3274> (дата обращения: 26.10.2022).
259. Volchkova E. V. The formation of copper(ii) complexes with water soluble n-(furan-2-ylmethylidene)hydroxylamine / E. V. Volchkova, T. M. Buslaeva, I. E. Safronova // *Fine Chemical Technologies*. – 2016. – Т. 11. – № 2. – С. 50-56.
260. Bodkhe G. A. Selective and sensitive detection of lead Pb(II) ions: Au/SWNT nanocomposite-embedded MOF-199 / G. A. Bodkhe, B. S. Hedau, M. A. Deshmukh [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2021. – Vol. 56. – № 1. – P. 474-487.
261. Ghiamaty Z. Synthesis of palladium–carbon nanotube–metal organic framework composite and its application as electrocatalyst for hydrogen production / Z. Ghiamaty, A. Ghaffarinejad, M. Faryadras [et al.] // *Journal of Nanostructure in Chemistry*. – 2016. – Vol. 6. – № 4. – P. 299-308.
262. Baimuratova R. K. Metal-Organic Coordination Polymers Based on Copper: Synthesis, Structure and Adsorption Properties / R. K. Baimuratova, N. D. Golubeva, G. I. Dzhardimalieva [и др.] // *Key Engineering Materials*. – 2019. – Т. 816. – Metal-Organic Coordination Polymers Based on Copper. – С. 108-113.
263. 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, E. I. Knerelman [et al.] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – № 5. – P. 1024.

264. Minh T. T. Microwave synthesis and voltammetric simultaneous determination of paracetamol and caffeine using an MOF-199-based electrode / T. T. Minh, N. H. Phong, H. Van Duc, D. Q. Khieu // *Journal of Materials Science*. – 2018. – Vol. 53. – № 4. – P. 2453-2471.
265. 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 [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2020. – Vol. 869. – P. 119-128.
266. Porollo N.P. Synthesis and reactivity of metal-containing monomers: 47. Synthesis and structure of salts of unsaturated dicarboxylic acids / N. P. Porollo, Z. G. Aliev, G. I. Dzhardimalieva [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 1997. – Vol. 46. – № 2. – P. 362-370.
267. Wang X. Synthesis of Coordination Polymers Using Different Maleic Acid Ligands under Hydrothermal Conditions / X. Wang, E. Wang, X. Xu // *Chemical Research in Chinese Universities*. – 2007. – Vol. 23. – № 3. – P. 245-249.
268. Fu M. Facile preparation of MIL-88B-Fe metal-organic framework with high peroxidase-like activity for colorimetric detection of hydrogen peroxide in milk and beer / M. Fu, B. Chai, J. Yan [et al.] // *Applied Physics A*. – 2021. – Vol. 127. – № 12. – P. 928.
269. Jiang S. et al. Recent research progress and challenges of MIL-88(Fe) from synthesis to advanced oxidation process/ S. Jiang, Z. Zhao, J.Chen [et al.] // *Surf. Interfaces*. –2022. –Vol. 30. – P. 101843.
270. An G. Metal-Organic Frameworks for Ammonia-Based Thermal Energy Storage / G. An, X. Xia, S. Wu [et al.] // *Small*. – 2021. – Vol. 17. – № 44. – P. 2102689.
271. Aguiar L.W. Simple, fast, and low-cost synthesis of MIL-100 and MIL-88B in a modified domestic microwave oven / L. W. Aguiar, G. P. Otto, V. L. Kupfer [et al.] // *Materials Letters*. – 2020. – Vol. 276. – P. 128127.
272. Horcajada P. How Linker's Modification Controls Swelling Properties of Highly Flexible Iron(III) Dicarboxylates MIL-88 / P. Horcajada, F. Salles, S. Wuttke [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – № 44. – P. 17839-17847.
273. Zhang X. Wood-based carbon quantum dots for enhanced photocatalysis of MIL-88B(Fe) / H. Zhang, X. Gong, Z. Song [et al.] // *Optical Materials*. – 2021. – Vol. 113. – P. 110865.
274. Zorainy M.Y. Microwave-Assisted Synthesis of the Flexible Iron-based MIL-88B Metal-Organic Framework for Advanced Energetic Systems / M. Y. Zorainy, S. Kaliaguine, M. Gobara [и др.] // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2022. – T. 32. – № 7. – P. 2538-2556.
275. 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.
276. Cheetham A. K. Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic-organic framework materials / A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller // *Chem. Commun.* – 2006. – № 46. – P. 4780-4795.
277. Khan N. A. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review / N. A. Khan, Z. Hasan, S. H. Jung // *Journal of Hazardous Materials*. – 2013. – Vols. 244-245. – P. 444-456.
278. Liu D. et al. Recent advances in MOF-derived carbon-based nanomaterials for environmental applications in adsorption and catalytic degradation/ D. Liu, W. Gu, L. Zhou[et al.] // *Chem. Eng. J.* –2022.– Vol. 427. –P. 131503.

279. 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.
280. McKinlay A.C. Nitric Oxide Adsorption and Delivery in Flexible MIL-88(Fe) Metal–Organic Frameworks / A. C. McKinlay, J. F. Eubank, S. Wuttke [et al.] // Chemistry of Materials. – 2013. – Vol. 25. – № 9. – P. 1592-1599.
281. Zango Z.U. Adsorption of chrysene in aqueous solution onto MIL-88(Fe) and NH₂-MIL-88(Fe) metal-organic frameworks: Kinetics, isotherms, thermodynamics and docking simulation studies / Z. U. Zango, N. H. H. Abu Bakar, N. S. Sambudi [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – Vol. 8. – № 2. – P. 103544.
282. Ho Y. S. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review / Y. S. Ho, J. C. Y. Ng, G. McKay // Separation and Purification Methods. – 2000. – Vol. 29. – № 2. – P. 189-232.
283. Es-Said A. Adsorptivity and selectivity of heavy metals Cd(II), Cu(II) and Zn(II) toward phosphogypsum / A. Es-Said, H. Nafai, L. El Hamdaoui [и др.] // DESALINATION AND WATER TREATMENT. – 2020. – Т. 197. – С. 291-299.
284. Zhao X. Synthesis of magnetic metal-organic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water / X. Zhao, S. Liu, Z. Tang [et al.] // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5. – № 1. – P. 11849.
285. Митькина В. А. Определение термодинамических параметров процесса адсорбции на наноразмерном железоуглеродном сорбенте / В. А. Митькина, Т. А. Юрмазова, А. И. Галанов. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 24-27.
286. Zheng Y.-Z., A “Star” Antiferromagnet: A Polymeric Iron(III) Acetate That Exhibits Both Spin Frustration and Long-Range Magnetic Ordering / Y.-Z. Zheng, M.-L. Tong, W. Xue [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – Vol. 46. – № 32. – P. 6076-6080.
287. Boudalis A.K. An Octanuclear Complex Containing the {Fe₃O⁺}⁷⁺ Metal Core: Structural, Magnetic, Mössbauer, and Electron Paramagnetic Resonance Studies / A. K. Boudalis, Y. Sanakis, F. Dahan [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2006. – Vol. 45. – № 1. – P. 443-453.
288. Bain G. A. Diamagnetic Corrections and Pascal’s Constants / G. A. Bain, J. F. Berry // Journal of Chemical Education. – 2008. – Vol. 85. – № 4. – P. 532.
289. Boča R. A handbook of magnetochemical formulae : Elsevier insights / R. Boča. – 1st ed. 2012. – London ; Waltham, MA : Elsevier, 2012. – 991 с.
290. Dziobkowski C. T. Magnetic properties and Moessbauer spectra of several iron(III)-dicarboxylic acid complexes / C. T. Dziobkowski, J. T. Wroblewski, D. B. Brown // Inorganic Chemistry. – 1981. – Vol. 20. – № 3. – P. 671-678.
291. Shen L. Metal-Organic Frameworks Triggered High-Efficiency Li storage in Fe-Based Polyhedral Nanorods for Lithium-ion Batteries / L. Shen, H. Song, C. Wang // Electrochimica Acta. – 2017. – Vol. 235. – P. 595-603.
292. Guo M. The Hydrolyzed Mil-88B(Fe) With Improved Surface Area for High-Capacity Lithium Ion Battery / M. Guo, H. Li // Frontiers in Energy Research. – 2021. – Т. 9. – С. 781008.
293. Férey G. Mixed-Valence Li/Fe-Based Metal–Organic Frameworks with Both Reversible Redox and Sorption Properties / G. Férey, F. Millange, M. Morcrette [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – Vol. 46. – № 18. – P. 3259-3263.

294. Yarmolenko O.V. Influence of the Lithium Cation Desolvation Process at the Electrolyte/Electrode Interface on the Performance of Lithium Batteries / O.V. Yarmolenko [et al.] // *Inorganics*. – 2022. – Vol. 10. – № 11. – P. 176.
295. Xu L. Effect of cross-linking on electrochemical performances of polyaniline as the cathode material of lithium-ion batteries / L. Xu, H. Xin, C. Su // *Polymer Bulletin*. – 2022. – Vol. 79. – № 7. – P. 5261-5278.
296. Schaate A. Modulated Synthesis of Zr-Based Metal-Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals / A. Schaate, P. Roy, A. Godt [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2011. – Vol. 17. – № 24. – P. 6643-6651.
297. Valenzano L. Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory / L. Valenzano, B. Civalieri, S. Chavan [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23. – № 7. – P. 1700-1718.
298. Yan F. Study on energy storage properties of Metal-organic frameworks nanofluids (UIO-67/Water and UIO-67/Methanol) by an experimental and theoretical method / F. Yan, Q. Wang, F. Wang, Z. Huang // *Journal of Materials Science*. – 2021. – Vol. 56. – № 16. – P. 10008-10017.
299. Pangestu A. Green Electro-Synthesized MIL-101(Fe) and Its Aspirin Detoxification Performance Compared to MOF-808 / A. Pangestu, W. W. Lestari, F. R. Wibowo, L. Larasati // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2022. – Vol. 32. – № 5. – P. 1828-1839.
300. Pietrantonio Di. K. Hydrogenation of allyl alcohols catalyzed by aqueous palladium and platinum nanoparticles / K. Di Pietrantonio, F. Coccia, L. Tonucci [et al.] // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – № 84. – P. 68493-68499.
301. 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 [et al.] // *J. Compos. Sci.* – 2022. – Vol. 6. – № 10. – P. 299.
302. 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>, IF 0.45.