

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ  
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.72;544.77

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ  
КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ  
ОКСО-ЦЕНТРИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА,  
МАГНИТНЫЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Р. К. Баймуратова<sup>а</sup>, В. А. Жинжило<sup>б</sup>, И. Е. Уфлянд<sup>б</sup>, А. И. Дмитриев<sup>а</sup>, М. В. Жидков<sup>а</sup>,  
Н. С. Ованесян<sup>а</sup>, Г. Д. Кугабаева<sup>а</sup>, Г. И. Джардималиева<sup>а,с,\*</sup>

<sup>а</sup>Российская академия наук, ФГБУН ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии, Черноголовка,  
Московская область, Россия

<sup>б</sup>Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>с</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

\*e-mail: dzhardim@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 03.06.2022 г.

После доработки 26.09.2022 г.

Принята к публикации 03.10.2022 г.

Настоящее исследование демонстрирует низкотемпературный подход получения мезопористых металл-органических каркасов с использованием нетоксичных растворителей и предсинтезированных полиядерных комплексов железа в качестве вторичных строительных блоков. Полученные соединения охарактеризованы с помощью ИК- и мессбаэровской спектроскопии, рентгенофазового анализа, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии; определена удельная поверхность полученных соединений и адсорбционная способность по отношению к органическим красителям метиленового синего и конго красного. Особое внимание уделено изучению зависимости магнитного момента от температуры  $M(T)$  и напряженности магнитного поля  $M(H)$  для полученных образцов. Адсорбционные характеристики и эффективность сорбции красителей были определены путем варьирования таких факторов, как время контакта, количество адсорбента и температуры. Показано, что удаление красителя исследуемой концентрации свыше 90% наблюдается уже через 20–30 мин от начала адсорбции. Изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха были использованы для описания экспериментальных данных. Показано, что процесс адсорбции при исследуемой начальной концентрации красителя наиболее точно описывается изотермой адсорбции Ленгмюра. На основе кинетических уравнений псевдвторого порядка рассчитаны константы скорости адсорбции.

*Ключевые слова:* металл-органический координационный полимер, магнитные свойства, адсорбция, сорбент

DOI: 10.31857/S0044453723040064, EDN: TEBTWC

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой подгруппу пористых материалов, которая за последние два десятилетия привлекает внимание все более широких групп исследователей по всему миру [1]. На сегодняшний день продемонстрировано, что эти гибридные системы, построенные чередованием неорганических и органических узлов, могут быть идеальными кандидатами для применения в разделении и хранении газов [2], разделении и тонкой очистки веществ [3], медицине [4], кристаллизации сложных органических структур [5], в качестве сенсорных материалов [6] и гетерогенном катализе [7, 8]. Следует отметить, что для получения МОКП разработаны различные синтети-

ческие подходы, основанные на реакциях осаждения при комнатной температуре и при конвективном нагреве, включая гидротермальные и сольвотермальные синтезы [9], а также используются альтернативные пути, основанные на других способах ввода энергии в систему, такие как электрохимические [10], механохимические [11], в условиях микроволнового [12] и ультразвукового [13] излучения, а также при их совместном воздействии [14]. Примечательным является тот факт, что такие материалы получают также в виде пленок [15] или мембран [16], что существенно расширяет сферы их применения.

Несомненным преимуществом МОКП над другими типами пористых материалов является

возможность целенаправленного построения топологии сетки путем варьирования природы структурообразующего элемента (тип металла и его хелатное окружение) и типа органического мостикового линкера, а также его размера, исходя из принципов комплементарности и геометрического соответствия [17]. Помимо этого возможность иерархического объединения нескольких координационных полимеров в одну конструкцию [18], создание композитных материалов [19], функционализация органического линкера [20], модуляция нековалентных взаимодействий и инженерия дефектов [21] создает уникальные возможности целенаправленного конструирования материала с заданными функциональными группами различной химической природы, тем самым создавая условия для специфического молекулярного взаимодействия молекул гостя и каркаса координационного полимера, а значит и управления процессом адсорбции [22] или протеканием выбранного селективного превращения в катализе [23]. По сути дела, это является биомиметическим подходом нового типа, вполне конкурентным с природой в части создания катализаторов или адсорбентов для зеленой химии.

Более ранние исследования были посвящены в основном созданию структурного многообразия МОКП или изучению применимости данных пористых представителей для хранения газа [24, 25]. На сегодняшний день исследования различных применений МОКП становится все обширнее, и все больше приоритетов отдается МОКП, используемым в качестве адсорбентов красителей [26]. Это связано с тем, что широко возрастает озабоченность по поводу загрязнения органическими красителями промышленных сточных вод, которые трудно поддаются очистке из-за их ярко выраженного цвета и стойкости [27]. Было показано, что адсорбционное удаление с помощью МОКП представляет собой относительно недорогую и эффективную альтернативу биологическим и химическим методам удаления [28]. Вместе с тем, очевидно, что экологические и экономические затраты на синтез МОКП все еще высоки для их широкого применения и внедрения в производство [29], поэтому поиск и разработка экологически безопасных методов получения наиболее перспективных МОКП с большим выходом и чистотой является насущной проблемой. Мы считаем, что решением данной проблемы может стать использование предсинтезированных полиядерных неорганических строительных блоков и последующее осуществление обменной реакции моноопных лигандов на полнотопные для получения пористых материалов с желаемой функциональностью. Поэтому в данной работе для того, чтобы полностью отказаться от использования токсичных органических растворителей, таких как DMF и DEF, и свести к ми-

нимуму энергетические затраты синтеза МОКП на основе железа (III) мы продемонстрировали возможности низкотемпературного экологически чистого способа получения наиболее адаптированной группы МОКП железо-карбоксилатных МОКП так называемого MIL-семейства (MIL = Materials of Institute Lavoisier) [30]. Следует отметить, что основоположниками подхода целенаправленного конструирования материала с заданной функциональностью и предсказуемой топологией из вторичных строительных блоков (Secondary Building Units, SBUs) путем самосборки, исходя из принципов комплементарности и геометрического соответствия, считается Р. Робсон и Б.Ф. Хоскинс [31]. Затем данный подход расширил и применил к карбоксилатным МОКП О. Яги со своими сотрудниками, это и послужило огромным толчком к дальнейшему развитию области МОКП [32]. МОКП, образованные связыванием неорганических комплексов типа  $[M_3(\mu^3O)(O_2CR)_6]$ , представляют особый интерес с точки зрения инженерии кристаллов и могут образовывать дискретные (0-D) многогранники, 2-D-сетки и 3-D-сетки, которые облегчают двухэтапную стратегию создания новых видов МОКП из простых недорогих материалов [33]. Такое многообразие неорганических комплексов, образуемых ионами железа, вносит трудности в общий дизайн МОКП с ожидаемой структурой из-за непредсказуемого формирования неорганических строительных блоков *in situ* из неорганических солей в процессе роста кристаллов координационного полимера [34, 35]. Поэтому при традиционных методах синтеза очень часто образуются смешанные фазы координационных полимеров, поликристаллические или даже аморфные продукты, что не только создает проблемы в определении структуры, но также влияет на свойства целевых продуктов [36–38]. Так в зависимости от условий, при использовании солей железа и терефталевой кислоты могут образовываться каркасы типа MIL-53, состоящий из неорганических цепей  $[Fe-OH]$ , соединенных с четырех сторон линкерными молекулами с соседними неорганическими цепями [39], MIL-101(Fe), представляющий собой трехмерный координационный полимер, в котором октаэдрические кластеры железа (III) связаны между собой молекулами терефталевой кислоты [40], каркас типа MIL-88, имеющий гексагональную топологию, в котором трехядерный кластер железа выступает в качестве шестисвязного узла с геометрией тригональной призмы [41]. На сегодняшний день, несмотря на исключительно гибкое поведение пористого семейства MIL-88, исследований, посвященных этим твердым веществам, немного, вероятно, из-за высокой конструктивной сложности образования этих каркасов [42, 43]. MIL-88 потенциальный кандидат также для биомедицинского при-

менения, так *in vivo* испытания на крысах на токсичность не выявили признаков токсичности [44]. Несмотря на то, что трехядерные карбоксилатные кластеры железа являются потенциальными строительными блоками для создания новых магнитных материалов со спиновой фрустрацией [45], детального изучения магнитных свойств координационных полимеров MIL семейства не проводилось.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и методики исследования*

Все химические реагенты, использованные для синтеза, были закуплены у Merck и Sigma-Aldrich. Содержание С, Н, N определяли на элементном анализаторе “VarioMicrocube” (Elementar GmbH, Германия), а содержание Fe – на атомно-абсорбционном спектрометре “AAS-3” (Zeiss, Германия). Удельную поверхность образцов, средний радиус и распределение пор по размерам определяли по низкотемпературной адсорбции азота (при 77 К) на сорбционном анализаторе “AUTOSORB-1” (“Quantachrome”, США) статическим объемметрическим методом. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) регистрировали с помощью дифференциального сканирующего калориметра METTLER TOLEDO DSC822e (Mettler Toledo, Швейцария) и термогравиметрического анализатора TGA/SDTA851e METTLER TOLEDO (Mettler Toledo, Швейцария). Образцы нагревали в атмосфере азота со скоростью нагрева 10 К мин<sup>-1</sup> в интервале температур 25–600°C. Идентификация функциональных групп и дополнительная информация по типу координации проводилась на ALPHA ИК-спектрометре (Bruker Optik GmbH, Германия) со спектральным разрешением 2 см<sup>-1</sup> для диапазона волновых чисел 4000–350 см<sup>-1</sup>. Электронно-микроскопические исследования полученных МОКП выполнены с использованием сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss LEO SUPRA 25, совмещенного с EDX системой для микроанализа. Фазовый состав образцов исследовали с помощью дифрактометра ДРОН-УМ-2 с CoK<sub>α</sub>-излучением (λ<sub>Co</sub> = 1.7902 Å). Зависимости магнитного момента от температуры *M(T)* и напряженности магнитного поля *M(H)* образца были измерены с помощью вибрационного магнитометра Cryogenic.

## МЕТОДИКИ СИНТЕЗА

### *Синтез оксо-ацетата железа(III) [Fe<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]OOCCH<sub>3</sub>*

Синтез проводился по оптимизированной методике [46]. К 11.2 г (0.2 моль) железного порош-

ка, помещенного в колбу объемом 100 мл, добавляли при непрерывном перемешивании 68 мл 50% уксусной кислоты (0.6 моль). Реакционную смесь с обратным холодильником выдерживали при 75°C до тех пор, пока металлическое железо полностью не прореагирует с уксусной кислотой и цвет смеси не станет буровато-красным. К полученному раствору, охлажденному до 10°C, добавляли 6 мл 30% пероксида водорода для полного окисления ионов Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup>. Образовавшийся осадок отделяли на воронке Бюхнера, промывали несколько раз охлажденным этанолом и абсолютизированным диэтиловым эфиром, затем сушили под вакуумом в течение 10 ч (10<sup>-3</sup> Торр, 40°C, 10 ч). Выход: 38.13 г (87%). Найдено (%): С, 24.1; Н, 4.47; Fe, 24.1. Рассчитано для [Fe<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]OOCCH<sub>3</sub> (мас. %): С, 23.9; Н, 4.7; Fe, 23.8; ИК (КВг-таблетка), ν/cm<sup>-1</sup>: 3431 (О–Н); 2929 ν(=C–Н); 1584 и 1444 (C=O); 1030, 663, 617.

### *Методика синтеза метал-органических координационных полимеров А и Б*

Для получения целевых продуктов расчетное количество органического лиганда, а именно 1,4-бензолдикарбоновой (0.01 моль, 1.66 г) для синтеза [Fe<sub>3</sub>O(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]OH (А) или 2-аминотерефталевой кислоты (0.01 моль; 1.81 г) для [Fe<sub>3</sub>O(C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]OH (Б), растворяли в 100 мл смеси этанол/вода (1/1 по объему) с добавлением 0.02 моля гидроксида калия. В отдельном реакционном сосуде в 250 мл этанола растворяли полученный оксо-ацетат железа (0.0034 моль, 2.17 г). К полученному раствору комплекса при перемешивании в течение 30 мин добавляли раствор органического лиганда. Смесь выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 ч. Полученный осадок выделяли центрифугированием при 4500 об./мин, несколько раз промывая этанолом и сушили в вакууме (10<sup>-3</sup> Торр, 80°C, 10 ч). Выход А: 2.20 г (88.7%). Найдено (мас. %): С, 38.5; Н, 2.6; Fe, 22.9; Рассчитано для [Fe<sub>3</sub>O(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]OH (мас. %): С, 38.8; Н, 2.2; Fe, 22.5; ИК (КВг-таблетка), ν/cm<sup>-1</sup>: 3397 (О–Н); 2925 ν(=C–Н); 1559 и 1389 (C=O), 1153; 1018, 748, 660, 533; Выход Б: 2.28 г (93.9%). Найдено (мас. %): С, 36.6; Н, 3.0; N, 4.6; Fe, 22.3; Рассчитано для [Fe<sub>3</sub>O(C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]OH (мас. %): С, 36.4; Н, 2.7; N, 5.3; Fe, 21.2; ИК (КВг-таблетка), ν/cm<sup>-1</sup>: 3445 и 3366 (О–Н); 2924, 2851 ν(=C–Н); 1620, 1565, 1434 и 1378 (C=O), 1252; 1046, 768, 508.

### *Методика определения адсорбционной способности*

Для исследования адсорбционной способности были выбраны два типа красителей, отличаю-

щихся разной формой существования в растворе: метиленовый синий (МВ) и конго красный (СР). Концентрация исходного раствора красителя составляла 20 мг/л. Растворы соответствующих красителей объемом 200 мл помещали в стакан объемом 300 мл, термостатируемый при 283, 293 и 308 К. Когда раствор достигал необходимую температуру, при непрерывном перемешивании вводился сорбент (0.1 г) и начинался отчет времени. Каждые 5, 10, 15, 30, 45, 60 мин отбирали 10 мл суспензии сорбента из раствора красителя и подвергали центрифугированию. Концентрацию остаточного красителя определяли в фильтрате с помощью УФ-видимого спектрофотометра (Varian, Cary 50) для СР при  $\lambda_{\max}$ , равной 492 нм, а для МВ при  $\lambda_{\max}$ , равной 664 нм.

### Исследование изотерм адсорбции

Эффективность удаления ( $R$ , %) красителя с помощью МОКП и емкость поглощения красителя ( $q_e$ ), т.е. количество красителя (в мг), адсорбированного на поверхности адсорбента (г), рассчитывали по следующим уравнениям:

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (2)$$

где  $C_0$ ,  $C_t$  и  $C_e$  – концентрации красителя в растворе (мг/л) первоначально, в момент времени  $t$  и в равновесии соответственно;  $m$  (г) и  $V$  (л) представляют количество адсорбента и объем раствора красителя соответственно.

Модель адсорбции, которая описывает адсорбцию растворенного вещества на твердой поверхности, может быть выражена как [47]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t). \quad (3)$$

После несложных математических преобразований и определенного интегрирования от  $t = 0$  до  $t = t$  и от  $q = 0$  до  $q = q_t$  уравнение принимает следующий вид:

$$\int_0^{q_t} \frac{dQ}{(q_e - q_t)} = k_1 \int_0^t dt, \quad (4)$$

$$\ln q_e - \ln(q_e - q_t) = k_1 t, \quad (5)$$

т.е.  $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ ,

где  $k_1$  (мин<sup>-1</sup>) – константа скорости модели псевдопервого порядка. Это уравнение описывает в экспериментах с перемешиванием адсорбцию, при которой пленочная диффузия контролирует скорость адсорбции [48].

Очевидно, что константу  $k_1$  можно определить экспериментально по наклону линейных графиков  $\ln(q_e - q_t)$  от  $t$ .

Уравнение псевдвторого порядка Хо и Маккея [49] может свидетельствовать о лимитирующем вкладе химических реакций и также может использоваться для описания кинетических закономерностей адсорбции. В интегрированной форме это уравнение может быть представлено следующим образом:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t,$$

где  $k_2$  – константа скорости адсорбции псевдвторого порядка, г мг<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>.

Поскольку моделирование изотерм адсорбции является способом предсказания механизмов взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом, то для интерпретации полученных данных по адсорбции использовались два известных уравнения изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха в линеаризованной форме:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (6)$$

или  $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} c_e$ ,

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln c_e, \quad (7)$$

где  $q_{\max}$  – максимальная адсорбционная емкость монослоя, (мг/г),  $K_L$  – константа Ленгмюра, учитывающая кинетическое равновесие между процессом адсорбции и десорбции и указывающая на степень взаимодействия между адсорбатом и поверхностью;  $K_F$  – постоянная Фрейндлиха, показывающая адсорбционную способность адсорбента (мг/г (л/мг)<sup>1/n</sup>), а  $n$  – эмпирическая константа, связанная с величиной движущей силы адсорбции и распределением энергетических центров на адсорбенте [50].

### Определение термодинамических параметров адсорбции красителей

Термодинамические параметры адсорбции: стандартное изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ , кДж/моль), энтальпии ( $\Delta H^0$ , кДж/моль) и энтропии ( $\Delta S^0$ , Дж/(моль К)) вычисляются либо графически по зависимости коэффициента распределения адсорбата  $\ln K_D$  от обратной температуры ( $1/T$ ), либо аналитически по уравнениям:

$$K_D = \frac{q_e}{C_e}, \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D, \quad (9)$$

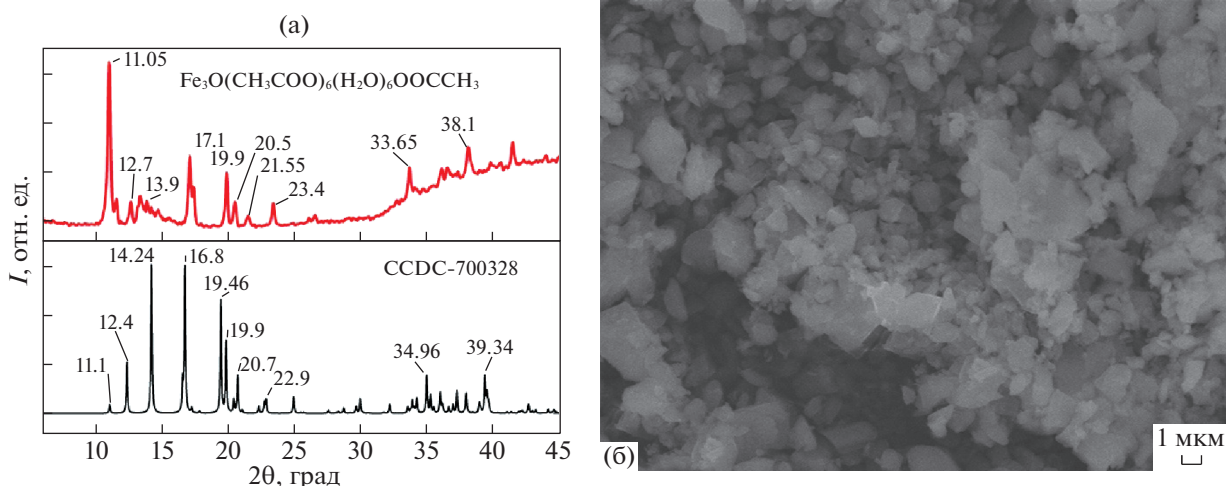


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы оксоцентрированного ацетата железа (расчетный и фактический) (а), СЭМ-фотография полученного оксоацетата железа (б).

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}, \quad (10)$$

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}, \quad (11)$$

$$\Delta H(T_2 - T_1) = \ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} RT_1 T_2, \quad (12)$$

$$\Delta H = \frac{\ln \frac{K_1}{K_2} RT_1 T_2}{T_2 - T_1}, \quad (13)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (14)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}. \quad (15)$$

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Состав и строение синтезированных МОКП

В данной работе для получения изоретикулярных координационных полимеров использовался рациональный подход получения МОКП. Так, на первом этапе синтезировали комплексное соединение, которое содержит необходимый узел решетки (в данном случае трехъядерный оксоацетат железа), затем остатки уксусной кислоты обменивали на терефталевую и 2-амино-терефталевую кислоты для образования трехмерной сетки координационного полимера.

**Состав и строение вторичного строительного блока  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$ .** Рентгенограмма полученного ацетата железа в сравнении с расчетным (CCDC-700328) представлена на рис. 1(а). Дифрактограмма полученного образца свидетельствует о наличии нескольких кристал-

лических фаз, при этом, основной является фаза целевого соединения ацетата железа(III) соответствующая трехъядерному кластерному соединению формулой  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$ , металлоцентры которого эквивалентны и каждый из них октаэдрически связан с шестью кислородными остатками уксусной кислоты. 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 [46].

Как видно из изображения, полученного с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) ацетатного комплекса железа(III) (рис. 1б), его микроструктура представлена частицами, имеющими острые грани, подобные стержням неправильной формы шириной 2–3 мкм, бипирамидами и треугольниками.

### Состав и строение синтезированных координационных полимеров

На основе данных элементного и термогравиметрического анализа и ДСК нами были предложены брутто-формулы полученных МОКП: для координационного полимера, построенного из молекул терефталевой кислоты:  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$  (А); из 2-амино-терефталевой  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$  (Б). Дифрактограммы полученных координационных полимеров в сравнении с расчетным CCDC 2088535 представлены на рис. 2. Полученные координационные полимеры представляют собой изотерикулярные каркасы типа MIL-88B (CCDC 2088535) без каких-либо других примесных фаз, профиль кривой полностью согласуется с ранее опубликованными данными [42]. Как видно из кривых ТГА

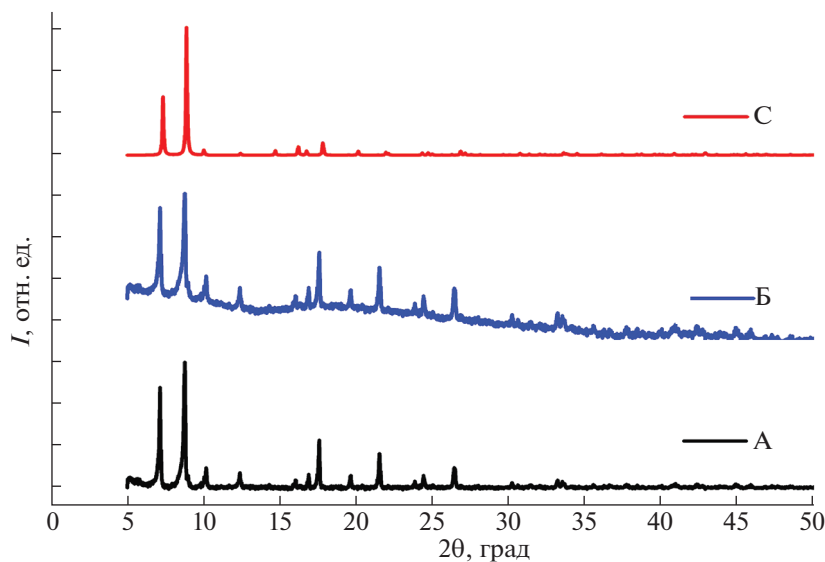


Рис. 2. Дифрактограммы полученных образцов А)  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ ; Б)  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ , С) – расчетный CCDC 2088535.

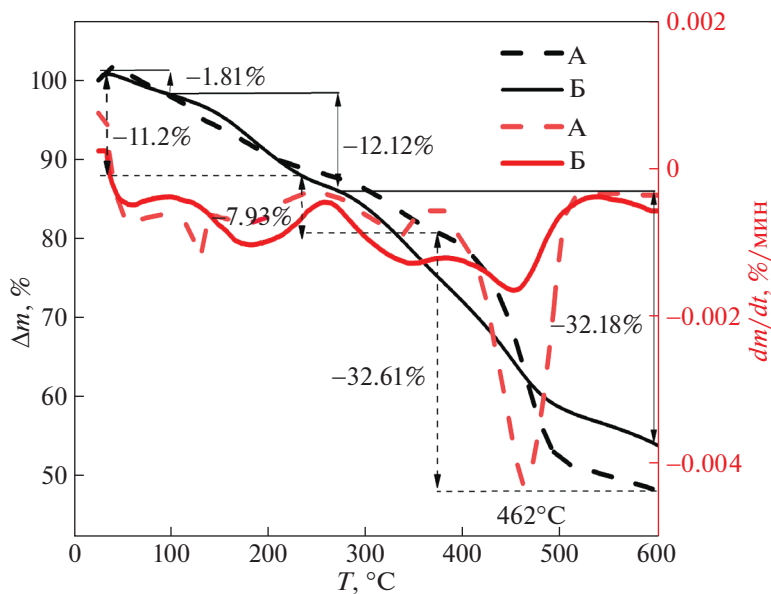


Рис. 3. Кривые ТГА (черным) и ДТА (красным) для полученных МОКП А –  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}$ ; Б –  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ .

(рис. 3) и ДСК (рис. 4), термическое разложение образцов протекает как минимум в три этапа с незначительными эндоэффектами на кривой ДСК. На первом и втором этапе разложения, протекающих при нагреве образца до  $180^\circ\text{C}$ , происходит отщепление как физически адсорбированных, так и координированных гостевых молекул воды и растворителя. Третий этап разложения, наблюдаемый в диапазоне  $180\text{--}300^\circ\text{C}$ , может быть отнесен к началу декарбоксилирования органическо-

го линкера. Дальнейшая потеря массы образца соответствует более глубокому разложению каркаса МОКП. ТГА полученных образцов свидетельствуют об устойчивости структур каркаса до  $260\text{--}300^\circ\text{C}$ .

Параметры мессбауэровских спектров (табл. 1) полученных МОКП подтверждают их трехъядерное строение и высокоспиновое состояние железа  $3+$  ( $S = 5/2$ ).

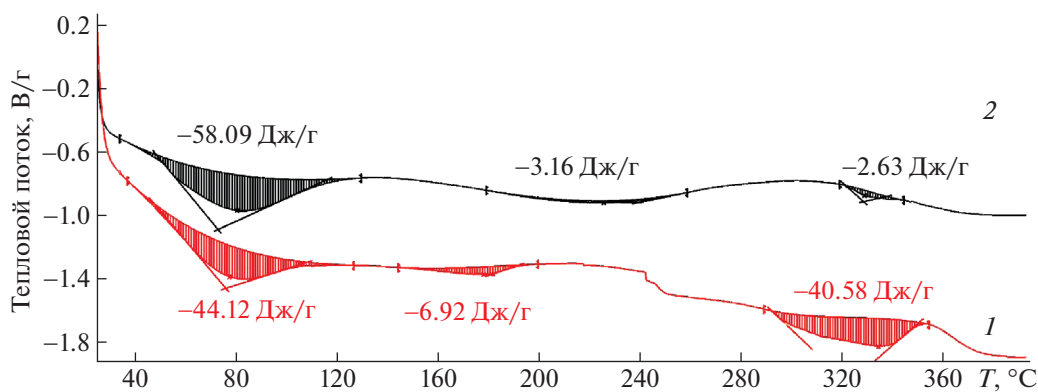


Рис. 4. Кривые ДСК полученных МОКП: 1 –  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}$ ; 2 –  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ .

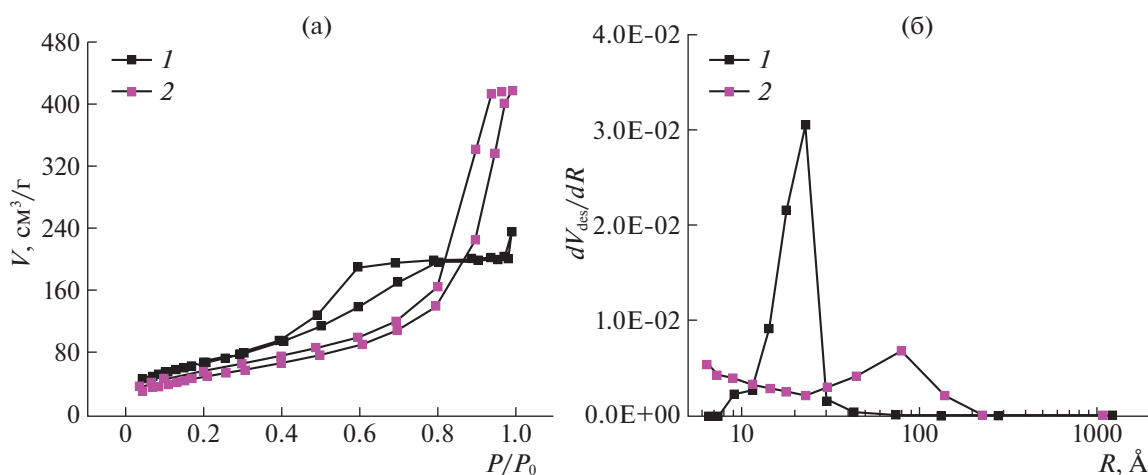


Рис. 5. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и дифференциальное распределение пор по радиусам (б) для полученных образцов МОКП: 1 –  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}$ ; 2 –  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ .

Полученные МОКП характеризуются изотермой IV типа с петлей гистерезиса, связанной с капиллярной конденсацией, происходящей в мезопорах, и ограничением поглощения в диапазоне высоких значений  $P/P_0$  (рис. 5а). Известно, что изотермы IV типа присущи многим мезопористым промышленным адсорбентам. На рис. 5б показано дифференциальное распределение пор по радиусам для полученных образцов МОКП. Анализ полученных данных показал, 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  $\text{см}^3/\text{г}$ . Удельная площадь поверхности для А и Б составила 303 и 191  $\text{м}^2/\text{г}$  соответственно. Следует отметить, что для MIL-88B(Fe), полученном в ДМФА, значения удельной поверхности варьируются 9–118  $\text{м}^2/\text{г}$  [51–54], максимальные значения были

получены для гидролизованного образца и составили 428  $\text{м}^2/\text{г}$  [55] (табл. 2).

В соответствии с данными ИК-спектроскопии, представленными на рис. 6, МОКП демонстрируют широкие полосы поглощения в диапазоне 2800–3600  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям ОН-групп, как физически адсорбированным, так и кристаллизационным

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров синтезированных МОКП

Образец	Относительная интенсивность	IS, мм/с	QS, мм/с	LW, мм/с
А	2	0.380(3)	0.695(8)	0.418(10)
	1	0.380(5)	1.118(13)	0.377(16)
Б	2	0.381(2)	0.689(4)	0.405(5)
	1	0.385(3)	1.156(7)	0.370(9)

**Таблица 2.** Удельная поверхность, объем и диаметр поры для координационного полимера MIL-88B в зависимости от способа получения

Условия получения	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V$ , см <sup>3</sup> /г	$d$ , нм	Ссылка
Этанол/вода, комнатная температура	303	0.34	2.6	Настоящая работа
ДМФА, 100°C	118	0.12	3.5	[51]
ДМФА, 100°C	30	—	—	[52]
Микроволновое излучение, комнатная температура, ДМФА	25	—	—	[53]
ДМФА, 150°C	47	—	—	[54]
ДМФА/вода, 150°C	427	—	2.5	[55]

**Таблица 3.** Константы скорости адсорбции псевдотретьего порядка и равновесные значения адсорбции, рассчитанные графически для разных температур

Адсорбент	Краситель	$T$ , К	Псевдотретьего порядка	
			$k_2$ , 10 <sup>-3</sup> мг г <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>	$q_e$ (кал), мг г <sup>-1</sup>
А	MB	283	1.292 ± 0.039	32.3 ± 1.16
		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
		293	9.33 ± 2.62	40.14 ± 0.90
		308	52.60 ± 23.11	40.13 ± 0.42
Б	MB	283	0.85 ± 0.009	37.16 ± 3.65
		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
		293	4.37 ± 0.47	41.19 ± 0.80
		308	15.03 ± 2.91	39.15 ± 0.61

молекулам воды. Валентные колебания группы =C—N в молекулах терефталевой кислоты проявляются в спектре при 2950–2640 см<sup>-1</sup> с максимальной интенсивностью при 2925 и 2855 см<sup>-1</sup>. Валентные и деформационные колебания C—N связи ароматических аминов наблюдаются при 1378 и 1252 см<sup>-1</sup> соответственно. Дублет, проявляющийся в диапазоне от 3300 до 3400 см<sup>-1</sup>, соответствует асимметричному и симметричному валентным колебаниям аминогруппы в 2-аминотерефталевой кислоте. Валентные асимметричные и симметричные колебания карбонильной груп-

пы C=O наблюдаются при 1584–1565 и 1444–1378 см<sup>-1</sup>. Поскольку по разнице между  $\nu_{\text{ас}}(\text{COO})$  и  $\nu_{\text{с}}(\text{COO})$  можно судить о природе карбоксилатной координации, то предполагается, что карбоксилат-ион координируется с катионом металла в бидентатном режиме координации ( $\Delta\nu \leq 187 \text{ см}^{-1}$ ) согласно литературным данным [56, 57]. Полоса колебания металл-кислород присутствует в области 535 см<sup>-1</sup>.

#### Адсорбционные свойства синтезированных МОКП

Результаты исследования адсорбционной способности полученных МОКП по отношению к водным растворам CR и MB представлены на рис. 7. Как можно видеть из зависимостей степени адсорбции от времени, адсорбционная способность сорбентов для красителей быстро увеличивается в начальный период адсорбции, что приводит к быстрому достижению равновесия. Полученные системы наиболее эффективно удаляют из раствора краситель анионного типа (CR). Удаление красителя исследуемой концентрации свыше 90% наблюдается уже через 20–30 мин от начала адсорбции. Самая медленная скорость адсорбции наблюдается при удалении из раствора MB (283 К), причем наличие аминогруппы в составе органического звена каркаса способствует более эффективному извлечению данного типа красителя.

Применимость кинетических моделей псевдопервого и псевдотретьего порядка для описания адсорбции на полученных координационных полимерах проверяли методом линеаризации полученных данных в координатах их интегральных уравнений и статистического анализа с определением коэффициентов детерминации. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 8. Как видно из полученных коэффициентов детерминации кинетическая модель псевдотретьего порядка лучше всего описывает наблюдаемую адсорбцию, поэтому можно утверждать, что удаление красителя происходит преимущественно в процессе хемосорбции или, другими словами, вклад химических реакций является лимитирующим процессом [58]. Константы скорости адсорбции псевдотретьего порядка и равновесные значения адсорбции, рассчитанные графически, приведены в табл. 3.

Для анализа экспериментальных данных адсорбции красителей использовались изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха. Графически полученные значения параметров Ленгмюра  $K_L$ , максимальных величин адсорбции монослоя ( $q_{\text{max}}$ ) и постоянных Фрейндлиха представлены в табл. 4. Видно, что большинство значений  $R^2$  превышает 0.9 для всех моделей изотерм. Это говорит о том, что большинство моделей достоверно описывают



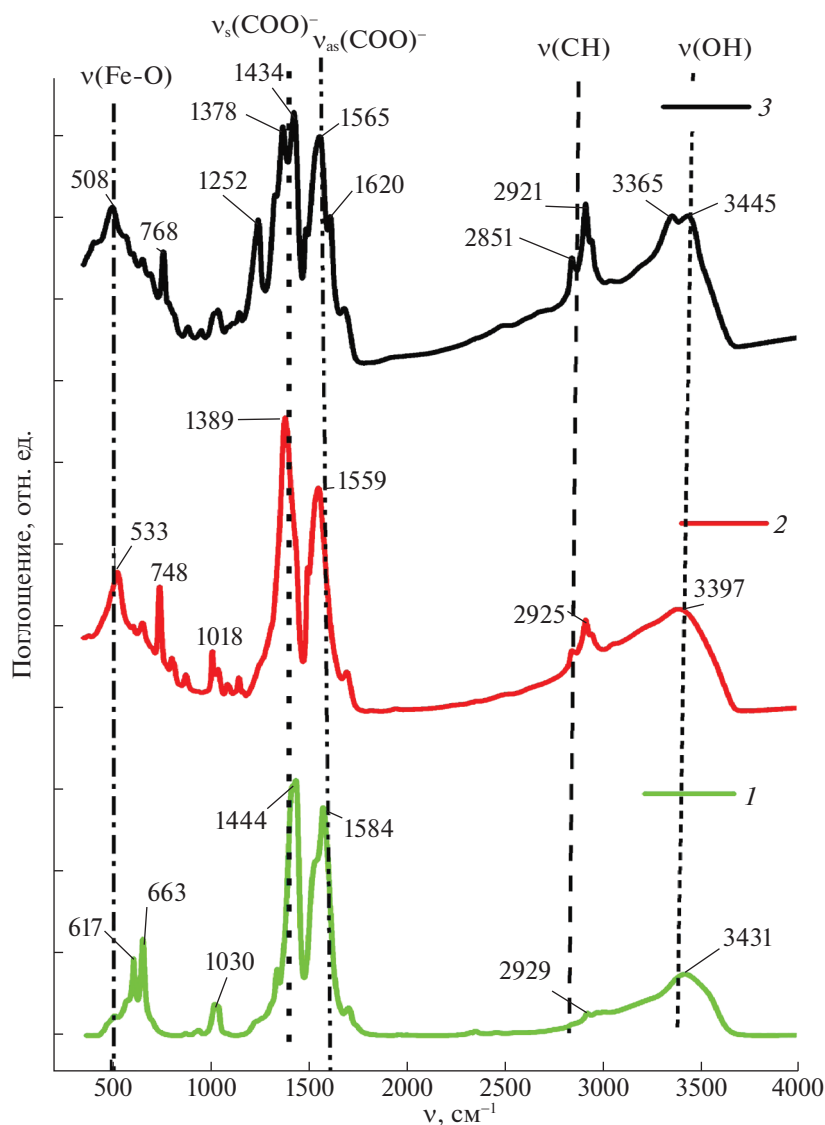
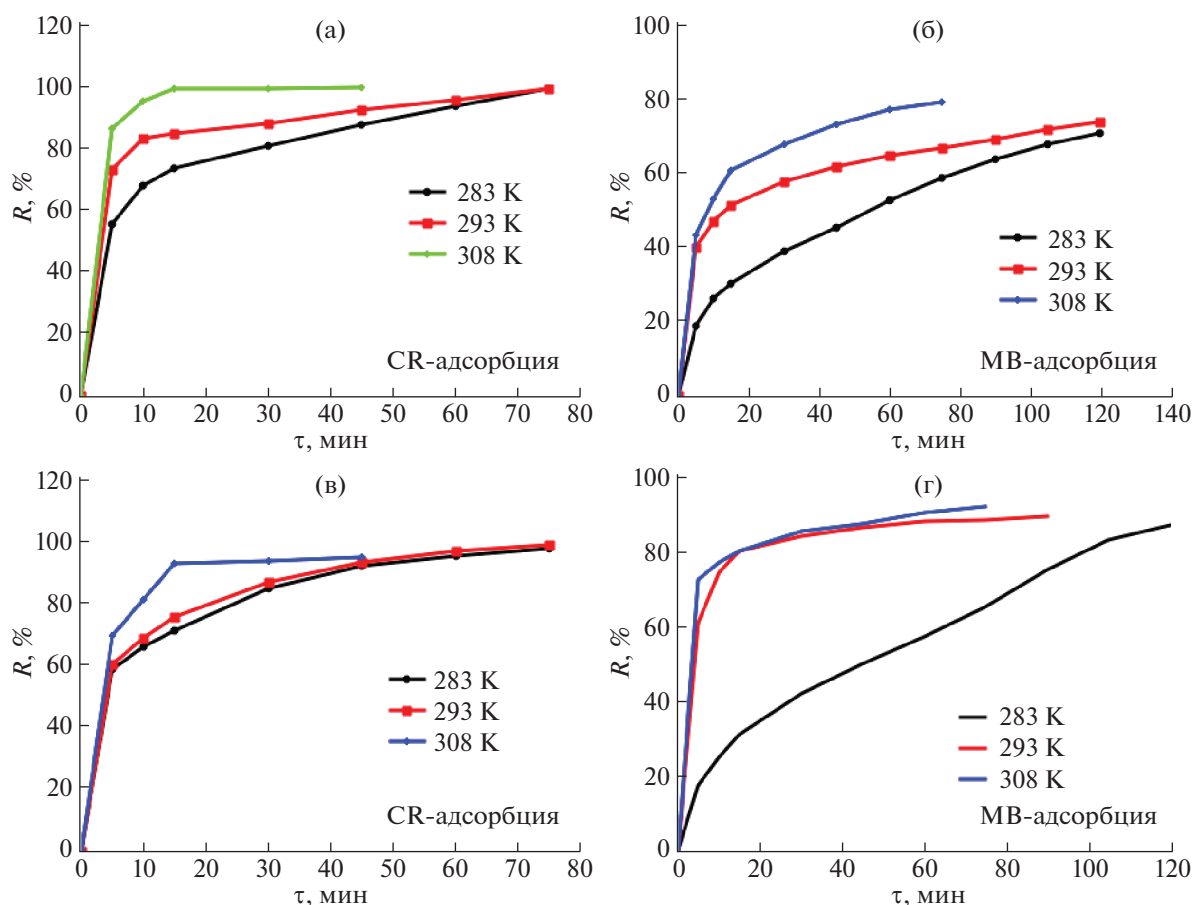


Рис. 6. ИК-спектры с преобразованием Фурье для полученных образцов: 1 –  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$ , 2 –  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}$ , 3 –  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ .

наблюдаемую адсорбцию. Значения  $K_L$  возрастают с увеличением температуры. Результаты, полученные с помощью изотермы Фрейндлиха, показывают, что значения  $K_F$  и  $1/n$  уменьшаются и увеличиваются с повышением температуры соответственно. Для определения максимальной адсорбционной емкости проводились эксперименты с постоянной концентрацией красителей и переменной массой адсорбента. В результате проведенных исследований обнаружено, что максимальные адсорбционные емкости для двух типов красителей CR и MB для А составляют 844 и 149.6 мг/г, а для Б 384 и 215 мг/г соответственно. По-видимому, это можно объяснить большей удельной поверхностью полученного образца А

(MIL-88b(Fe)). В литературе также можно встретить аналогичное поведение таких систем. Так, в работе [59] 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. [60] обнаружили, что эффективность адсорбции хризена на MIL-88B составляет  $98.9 \pm 1.83$ , тогда как для  $\text{NH}_2\text{-MIL-88 (Fe)}$  –  $95.2 \pm 1.00\%$ . Квантово-химическим моделированием авторами было показано, что такое поведение может быть обусловлено тем, что аминогруппа занимает доступное место внутри полости, тем самым создавая стерические затруднения для адсорбции.

Для оценки термодинамических параметров адсорбции красителей на сорбенте использова-



**Рис. 7.** Зависимости степени адсорбции от времени для полученных образцов  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}$  (а, б) и  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$  (в, г), определенная при разных температурах (283, 293 и 308 К) для двух типов красителей CR (а, в), MB (б, г).

лись графики зависимости  $\ln K_D$  от  $1/T$ . Из наклона кривой вычислены изменение энтальпии адсорбции ( $\Delta H$ ), а по пересечению – изменение энтропии процесса ( $\Delta S$ ). Значения  $\Delta G$  были рассчитаны по уравнению (14). Найденные значения термодинамических параметров приведены в табл. 5. Самопроизвольный характер процесса адсорбции подтверждают отрицательные значения изменения свободной энергии. Отрицательные значения  $\Delta H$  и положительные значения  $\Delta S$  характеризуют экзотермический и хаотичный процесс адсорбции на границе адсорбент–раствор. Следует отметить, что при адсорбции CR на А значение  $\Delta H$  выше 40 кДж/моль, показывая, что адсорбция протекает по типу хемосорбции [61].

#### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ МОКП

Зависимость магнитного момента от температуры  $M(T)$  измерена в диапазоне температур  $T = 2\text{--}300$  К в постоянном магнитном поле напря-

женностью  $H = 5$  кОе. Магнитный момент образца был скорректирован с учетом вклада держателя образца в виде желатиновой капсулы. Полученное значение магнитного момента было пересчитано в молярную магнитную восприимчивость  $\chi$  по формуле  $\chi = M/(H\nu)$ , здесь  $\nu$  – количество вещества, значение которой, в свою очередь, было скорректировано с учетом диамагнитной составляющей восприимчивости по правилу Паскаля [62]. Зависимость  $\chi(T)$ , в свою очередь, была пересчитана в температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}$  и эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}} = (8\chi T)^{1/2}$  (рис. 9). Зависимость  $M(H)$  измерена в магнитном поле напряженностью до  $H = 50$  кОе при температуре  $T = 2$  К. Измеренное значение магнитного момента было пересчитано в  $\mu_B/f.u.$  (число магнетонов Бора, приходящихся на формульную единицу, содержащую три иона  $\text{Fe}^{3+}$ ) по формуле  $M/\nu N_A \mu_B$ , здесь  $N_A$  – число Авогадро,  $\mu_B$  – магнетон Бора.

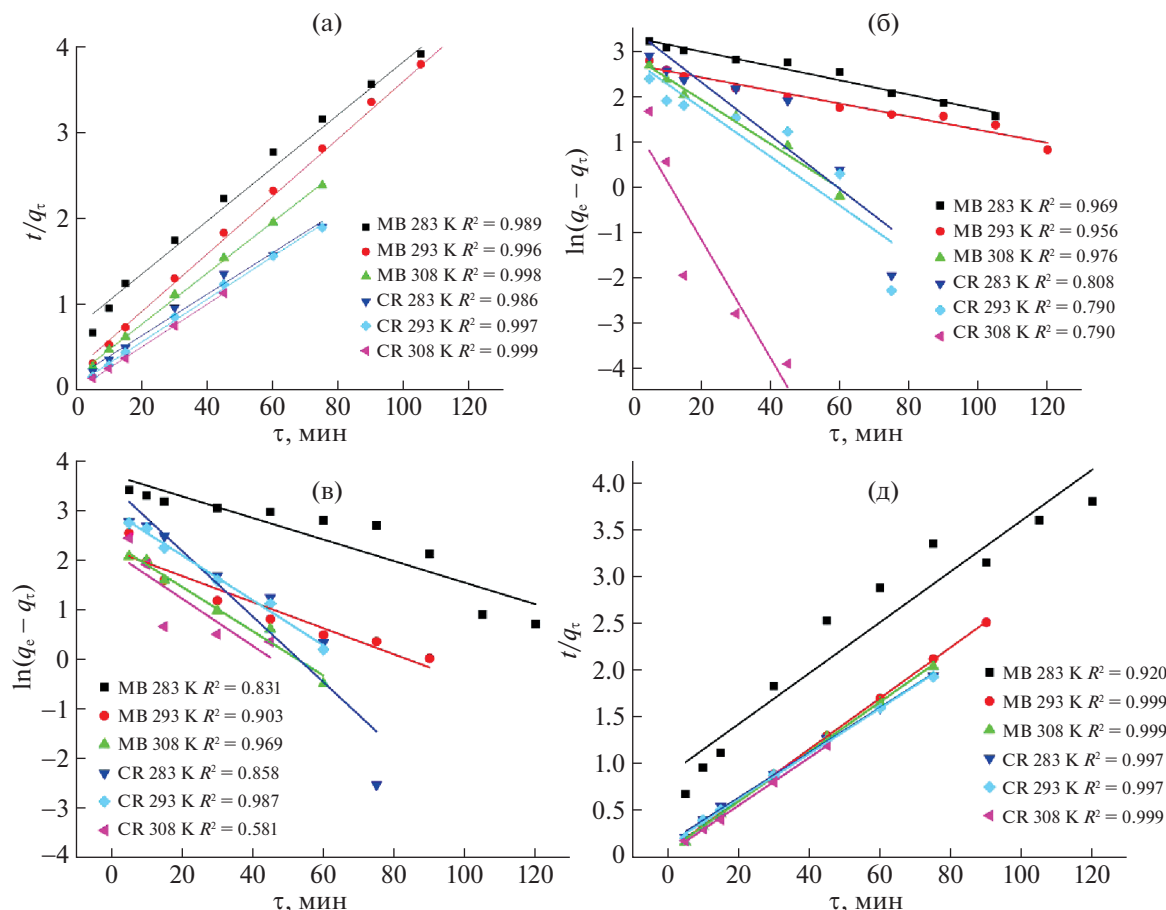


Рис. 8. Кинетические модели адсорбции псевдопервого (б, с) и псевдвторого порядка (а, д) в линейаризованной форме при 283 К, 291 К и 308 К для  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$  (а, б) и  $-\text{[Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$  (в, г).

Зависимость  $\chi^{-1}(T)$  линейна при высоких температурах, а при низких температурах заметно отклоняется от линейности. При экстраполяции сплошной прямой (на рис. 9 показана красным) до значения  $\chi^{-1} = 0$  получается ненулевое пересечение с осью температур. Такое поведение может быть интерпретировано в рамках закона Кюри–Вейсса [63]:

$$\frac{T - \theta}{C} = \chi^{-1}, \quad (16)$$

где  $C$  – константа Кюри,  $\theta$  – константа Вейсса. На рис. 9а красной линией показана аппроксимация высокотемпературной части зависимости  $\chi^{-1}(T)$  законом Кюри–Вейсса. Из аппроксимации было определено значение  $\theta = -205 \pm 1$  К для А и  $\theta = -262 \pm 1$  К для Б. Ненулевое значение  $\theta$  может быть обусловлено обменным взаимодействием между ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Отрицательный знак  $\theta$  указывает на то, что имеет место антиферромагнитный обмен.

Значение эффективного магнитного момента трехъядерного спинового кластера, состоящего

из ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , при комнатной температуре  $\mu_{\text{eff}} = 6.6 \mu_B$  (рис. 9 в). Это значение заметно ниже величины  $\mu_{\text{eff}} = 10.2 \mu_B$  для случая тройки невзаимодействующих ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с  $S = 5/2$ , вычисляемой по формуле  $\mu_{\text{eff}} = g(3S(S + 1))^{1/2}$  (здесь  $g$  – g-фактор), что указывает на антиферромагнитные обменные взаимодействия внутри кластера.

Спиновый гамильтониан изотропного обмена для трехъядерного спинового кластера, представляющего собой равнобедренный треугольник, в углах которого находятся идентичные ионы равен [64]:

$$H = -2J [(S_1S_2) + (S_1S_3) + (S_2S_3)], \quad (17)$$

где  $J$  – обменный интеграл,  $S_i$  – спиновый оператор.

Нахождение собственных значений гамильтониана (17) стандартными методами позволяет найти энергетические уровни. Подставив эти уровни в известное уравнение Ван Флека, можно получить выражение для магнитной восприим-

**Таблица 4.** Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции красителей на полученных МОКП

Адсорбент	Модель	T, К	MB			CR		
			$K_L$ , л мг <sup>-1</sup>	$q_m$ , мг г <sup>-1</sup>	$R^2$	$K_L$ , л мг <sup>-1</sup>	$q_m$ , мг г <sup>-1</sup>	$R^2$
А	Ленгмюр	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
Б	Ленгмюр	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	Модель	T, К	$K_F$ , мг г <sup>-1</sup> (л мг <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	$n_F$	$R^2$	$K_F$ , мг г <sup>-1</sup> (л мг <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	$n_F$	$R^2$
А	Фрейндлих	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
Б	Фрейндлих	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

**Таблица 5.** Термодинамические параметры процесса адсорбции

Адсорбент	Краситель	$-\Delta G_{273}^0$ , кДж/моль	$-\Delta H_{273}^0$ , кДж/моль	$-\Delta S_{273}^0$ , Дж/(моль К)
А	MB	28.57	12.72	58.08
	CR	167.97	83.05	311.05
Б	CR	47.93	21.39	97.22
	MB	38.15	16.37	79.79

чивости  $\chi_{\text{tri}}$  трехъядерного спинового кластера с  $S_i = 5/2$  [44]:

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

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

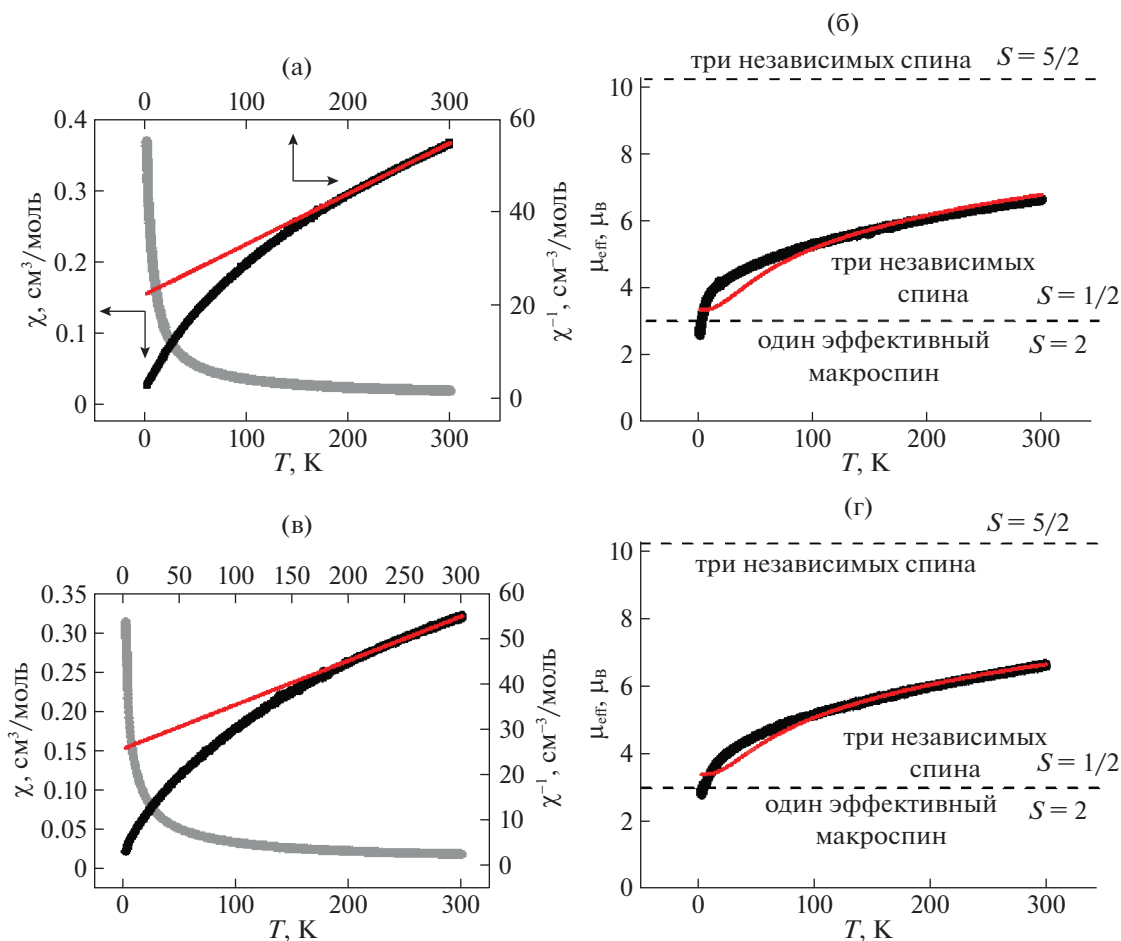
Зависимость  $\mu_{\text{eff}}(T)$  была аппроксимирована уравнением с учетом того, что вклад в суммарную магнитную восприимчивость  $\chi$  могут давать как трехъядерные спиновые кластеры, так и мономерная примесь ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с  $S = 5/2$   $\chi_{\text{mono}} = 4.376/T$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8\chi T}, \quad (19)$$

$$\chi = \alpha_{\text{mono}} + (1 - \alpha)_{\text{tri}},$$

где  $\alpha$  – доля мономерной примеси. Из аппроксимации были определены значения следующих параметров для А:  $\alpha = 0.27 \pm 0.01$ ,  $g = 1.96 \pm 0.01$ ,  $J = -20.9 \pm 0.5$  К ( $R^2 = 0.93$ ) и для Б:  $\alpha = 0.28 \pm 0.01$ ,  $g = 1.96 \pm 0.01$ ,  $J = -22.5 \pm 0.5$  К ( $R^2 = 0.97$ ).

На рис. 10 показаны зависимости магнитного момента образцов от напряженности маг-



**Рис. 9.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  (а, б) (серым) и обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}$  (черным); эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$  и его аппроксимация выражением (19) (в, г). Пунктирными горизонтальными линиями показаны расчетные значения для тройки не взаимодействующих ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с  $S = 5/2$  и  $S = 1/2$ , а также суммарного эффективного спина  $S = 2$ , отвечающему всему кластеру для  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$  (а, в) и  $-\text{[Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$  (б, г). Красной линией показана аппроксимация высокотемпературной части зависимости  $\chi^{-1}$  законом Кюри–Вейсса.

нитного поля и ее аппроксимация функцией Бриллюэна [42]:

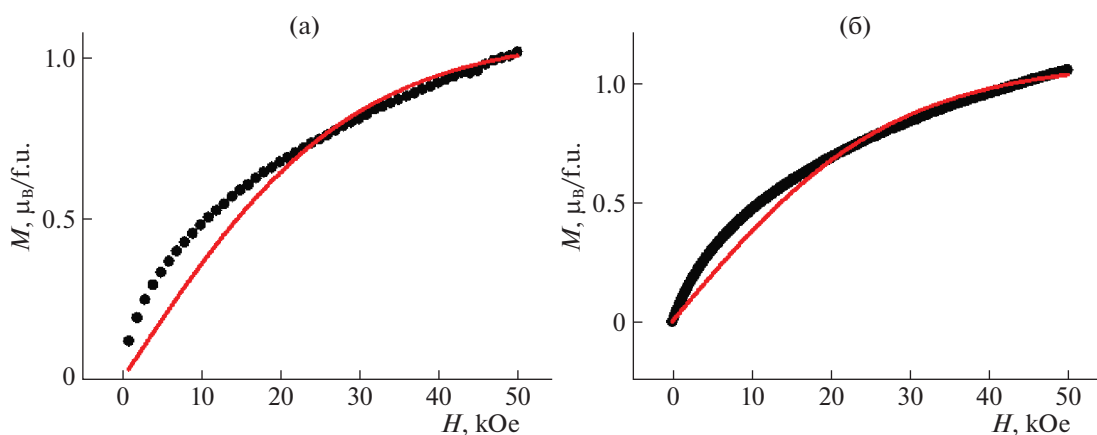
$$M = gSB_S(h),$$

$$B_S(h) = \frac{2S+1}{2S} \text{cth} \left[ \frac{2S+1}{2S} h \right] - \frac{1}{2S} \text{cth} \left[ \frac{1}{2S} h \right], \quad (20)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $h = gS\mu_B H/k_B T$ . Из аппроксимации были определены значения следующих параметров для А:  $g = 2.01 \pm 0.25$ ,  $S = 0.53 \pm 0.07$  ( $R^2 = 0.92$ ) и для Б:  $g = 2.11 \pm 0.03$ ,  $S = 0.52 \pm 0.01$  ( $R^2 = 0.96$ ).

Таким образом, в рамках проведенных исследований предложен низкотемпературный подход получения мезопористых металл-органических координационных полимеров с использованием нетоксичных растворителей и предсинтезированных полиядерных комплексов железа в качестве источников вторичных строительных блоков.

Осуществлено комплексное изучение состава и физико-химических свойств полученных металл-органических координационных полимеров. Образцы имеют постоянную пористость и мезопористую структуру с большой площадью поверхности ( $S_{\text{уд}} = 191$  и  $303 \text{ м}^2/\text{г}$ ), соответствующей четвертому типу изотермы адсорбции по классификации ИЮПАК. Полученные мезопористые адсорбенты показали эффективную способность удаления органических красителей из водных сред, таких как метиленовый синий и конго красный. Было показано, что модель кинетики адсорбции псевдвторого порядка является наиболее подходящей для интерпретации взаимодействия между красителями и синтезированными адсорбентами. Для полученных систем были рассчитаны константы скорости адсорбции псевдвторого порядка и равновесные значения



**Рис. 10.** Зависимости магнитного момента для  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$  (а) и  $-\text{[Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$  (б), от напряженности магнитного поля при температуре  $T = 2$  К и их аппроксимации функцией Бриллюэна.

адсорбции, значения параметров Ленгмюра  $K_L$ , максимальные величины адсорбции монослоя ( $q_{\text{max}}$ ) и постоянные Фрейндлиха. Расчет значений энергии Гиббса адсорбции  $\Delta G$  показал, что процесс адсорбции носит спонтанный характер. Снижение величины эффективных магнитных моментов указывает на антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в трехъядерном спиновом кластере координационных полимеров. Зависимости обратной магнитной восприимчивости линейны при высоких температурах, а при низких температурах заметно отклоняются от линейности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90182 и в соответствии с государственными заданиями, № государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4, АААА-А19-119092390079-8 и АААА-А19-119101590029-0 с использованием оборудования Аналитического Центра коллективного пользования ИПХФ РАН. Авторы выражают благодарность к.х.н. Иванову А.В. и к.ф.м.н. Шилову Г.В. за помощь в проведении экспериментов и анализе результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Batten S.R., Champness N.R., Chen X.M. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. № 8. P. 1715. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>
2. *Lin R.-B., Xiang S., Xing H. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 378. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.027>
3. *Pariichuk M.Y., Kopytin K.A., Onuchak L.A. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 95. P. 806. <https://doi.org/10.1134/S0036024421040208>
4. *Lázaro I.A., Forgan R.S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 380. P. 230. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.09.009>
5. *Lee S., Kapustin E.A., Yaghi O.M.* // *Science.* 2017. V. 353. № 630. P. 808. <https://doi.org/10.1126/science.aaf9135>
6. *Kustov L.M., Isaeva V.I., Přeč J., Bisht K.K.* // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. № 4. P. 361. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.07.001>
7. *Isaeva V.I., Nefedov O.M., Kustov L.M.* // *Catalysts.* 2018. V. 8. № 9. P. 1. <https://doi.org/10.3390/catal8090368>
8. *Golovashova E.S., Kulev V.A., Kudrik E.V. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. № 3. P. 638. <https://doi.org/10.1134/S0036024420030115>
9. *Hu H., He Y.P., Zhang Y.L. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. P. S44. <https://doi.org/10.1134/S0036024422140138>
10. *Jabarian S., Ghaffarinejad A.* // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2019. V. 29. P. 1565. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01120-4>
11. *Chen D., Zhao J., Zhang P., Dai S.* // *Polyhedron.* 2019. V. 162. P. 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.024>
12. *Khan N.A., Jhung S.H.* // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 285. P. 11. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.008>
13. *Sargazi G., Afzali D., Mostafavi A.* // *Ultrason. Sonochem.* 2018. V. 41. P. 234. <https://doi.org/10.1016/j.ultrasonch.2017.09.046>
14. *Burgaz E., Erciyes A., Andac M., Andac O.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 485. P. 118. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.10.014>
15. *Chen Y., Li S., Pei X. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 10. P. 3419. <https://doi.org/10.1002/anie.201511063>
16. *Zhang R., Ji S., Wang N. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 37. P. 9775. <https://doi.org/10.1002/anie.201403978>

17. *Kalmutzki M.J., Hanikel N., Yaghi O.M.* // *Sci. Adv.* 2018. V. 4. № 10. P. eaat9180.  
<https://doi.org/10.1126/sciadv.aat9180>
18. *Feng L., Wang K.-Y., Powell J., Zhou H.-C.* // *Matter.* 2019. V. 1. P. 801.  
<https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.08.022>
19. *Xue Y., Zheng S., Xue H., Pang H.* // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. P. 7301.  
<https://doi.org/10.1039/c8ta12178h>
20. *Baumann A.E., Burns D.A., Liu B., Thoi V.S.* // *Commun. Chem.* V. 2. № 1. P. 86.  
<https://doi.org/10.1038/s42004-019-0184-6>
21. *Wu H., Chua Y.S., Krungleviciute V.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 28. P. 10525.  
<https://doi.org/10.1021/ja404514r>
22. *Dzhardimalieva G.I., Baimuratova R.K., Knerelman E.I. et al.* // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 1024.  
<https://doi.org/10.3390/polym12051024>
23. *Chen Y., Ma S.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 9744.  
<https://doi.org/10.1039/C6DT00325G>
24. *Cheetham A.K., Rao C.N.R., Feller R.K.* // *Chem. Commun.* 2006. V. 46. P. 4780–4795.  
<https://doi.org/10.1039/B610264F>
25. *Baimuratova R.K., Golubeva N.D., Dzhardimalieva G.I. et al.* // *KEM.* 2019. V. 816. P. 108.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.816.108>
26. *Au V.K.-M.* // *Front. Chem.* 2020. V. 8.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00708>
27. *Khan N.A., Hasan Z., Jung S.H.* // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 244–245. P. 444.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.011>
28. *Katheresan V., Kandedo J., Lau S.Y.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 4676.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>
29. *Pakamorè I., Rousseau J., Rousseau C. et al.* // *Green Chem.* 2018. V. 20. P. 5292.  
<https://doi.org/10.1039/C8GC02312C>
30. *Huo S.-H., Yan X.-P.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 15. P. 7449.  
<https://doi.org/10.1039/C2JM16513A>
31. *Robson R., Abrahams B.F., Batten S.R. et al.* // *ACS Symp. Ser.* 1992. V. 499. № 19. P. 256.  
<https://doi.org/10.1021/bk-1992-0499.ch019>
32. *Rosi N.L., Eddaoudi M., Kim J. et al.* // *Cryst. Eng. Comm.* 2002. V. 4. № 68. P. 401.  
<https://doi.org/10.1039/B203193K>
33. *Schoedel A., Zaworotko M.J.* // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. № 4. P. 1269.  
<https://doi.org/10.1039/C4SC00171K>
34. *Zou M., Dong M., Zhao T.* // *IJMS.* 2022. V. 23. № 16. P. 9396  
<https://doi.org/10.3390/ijms23169396>
35. *Kuznicki A., Lorzing G.R., Bloch E.D.* // *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry,* 2021. V. 57. № 67. P. 8312.  
<https://doi.org/10.1039/D1CC02104D>
36. *Chen X.Y., Hoang V.-T., Rodrigue D., Kaliaguine, S.* *RSC Adv. The Royal Society of Chemistry,* 2013. V. 5. № 46. P. 24266.  
<https://doi.org/10.1039/C3RA43486A>
37. *Zorainy M.Y., Gar Alalm M., Kaliaguine S., Boffito D.C.* // *J. Mater. Chem. A.* 2021. V. 9. № 39. P. 22159.  
<https://doi.org/10.1039/D1TA06238G>
38. *Carson F., Su J., Platero-Prats A.E. et al.* // *Crystal Growth & Design.* 2013. V. 13. № 11. P. 5036.  
<https://doi.org/10.1021/cg4012058>
39. *Millange F., Guillou N., Walton R.I. et al.* // *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry.* 2008. № 39. P. 4732.  
<https://doi.org/10.1039/B809419E>
40. *Shin J., Kim M., Cirera J. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. № 8. P. 4738.  
<https://doi.org/10.1039/C4TA06694D>
41. *Pham H., Ramos K., Sua A. et al.* // *ACS Omega.* 2020. V. 5. № 7. P. 3418.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03696>
42. *Ma M., Bétard A., Weber I. et al.* // *Crystal Growth & Design. American Chemical Society.* 2013. V. 13. № 6. P. 2286.  
<https://doi.org/10.1021/cg301738p>
43. *Xuan Huynh N.T., Chihaiia V., Son D.N.* // *J Mater Sci.* 2019. V. 54. № 5. P. 3994.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-3140-4>
44. *McKinlay A.C., Morris R.E., Horcajada P. et al.* // *Angewandte Chemie International Edition.* 2010. V. 49. № 36. P. 6260.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201000048>
45. *Zheng Y.-Z., Tong M.-L., Xue W. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 32. P. 6076.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200701954>
46. *Laurikėnas A., Barkauskas J., Reklaitis J. et al.* // *Lith. J. Phys.* 2016. V. 56. № 1. P. 35.  
<https://doi.org/10.3952/physics.v56i1.3274>
47. *Simonin J.-P.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 300. P. 254.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>
48. *Yuh-Shan H.* // *Scientometrics.* 2004. V. 59. P. 171.  
<https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>
49. *Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G.* // *Separation and Purification Methods.* 2000. V. 29. P. 189.  
<https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
50. *Osmari T.A., Gallon R., Schwaab M. et al.* // *Adsorp. Sci. Technol.* 2013. V. 31. № 5. P. 433  
<https://doi.org/10.1260/0263-6174.31.5.433>
51. *Zhang H., Gong X., Song Z. et al.* // *Optical Materials.* 2021. V. 113. P. 110865.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110865>
52. *Horcajada P., Salles F., Wuttke S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 44. P. 17839.  
<https://doi.org/10.1021/ja206936e>
53. *Aguilar L.W., Otto G.P., Kupfer V.L. et al.* // *Materials Letters.* 2020. V. 276. P. 128127.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128127>
54. *Zorainy M.Y., Kaliaguine S., Gobara M. et al.* // *J. Inorg Organomet Polym.* 2022. V. 32. № 7. P. 2538.  
<https://doi.org/10.1007/s10904-022-02353-6.1>
55. *Guo M., Li H.* // *Front. Energy Res.* 2021. V. 9. P. 781008.  
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.781008>

56. *Nakamoto K.* Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 6th ed. Hoboken, N.J: Wiley, 2009. 419 p.
57. *Deacon G.B., Huber F., Phillips R.J.* // *Inorganica Chimica Acta.* 1985. V. 104. № 1. P. 41.  
[https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)83783-4](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)83783-4)
58. *Khamizov R.K.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. № 1. P. 171.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024420010148>
59. *McKinlay A.C., Eubank J.F., Wuttke S. et al.* // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. P. 1592.  
<https://doi.org/10.1021/cm304037x>
60. *Zango Z.U., Abu Bakar N.H.H., Sambudi N.S. et al.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8. P. 103544.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103544>
61. *Zhao X., Liu S., Tang Z. et al.* // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 11849.  
<https://doi.org/10.1038/srep11849>
62. *Bain G.A., Berry J.F.* // *J. Chem. Educ.* 2008. V. 85. № 4. P. 532.  
<https://doi.org/10.1021/ed085p532>
63. *Boča R.* A Handbook of Magnetochemical Formulae / R. Boča, 1st ed. 2012-е изд., London; Waltham, MA: Elsevier, 2012. 991 с.
64. *Dzjobkowski C., Wroblewski J.T., Brown D.B.* // *Inorg. Chem.* 1981. V. 20. № 3. P. 671.  
<https://doi.org/10.1021/ic50217a007>