

МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, КЛАССИФИКАЦИЯ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА (ОБЗОР)

© 2022 г. В. А. Жинжило^{а,*}, И. Е. Уфлянд^а

^а Южный федеральный университет, ул. Зорге 7, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: zhinzhilo@sfedu.ru

Поступило в редакцию 18 мая 2022 г.

После доработки 18 мая 2022 г.

Принято к печати 10 июля 2022 г.

Рассмотрено современное состояние исследований синтеза, строения и свойств магнитных нанокompозитов на основе металлоорганических каркасных структур. Магнитные нанокompозиты представляют собой комбинацию металлоорганических каркасных структур с суперпарамагнитными наночастицами. Проанализированы методы получения различных магнитных нанокompозитов: метод смешения, синтез *in situ* (выращивание каркасных структур на магнитных наночастицах *in situ*, рост магнитных наночастиц *in situ* в каркасных структурах), темплатный метод (метод жертвенного темплата, метод эмульсионных темплатов), метод послойной самосборки, механохимический синтез. Магнитные нанокompозиты разделены на два класса: простые, включающие только магнитные наночастицы и металлоорганические каркасные структуры, и сложные, включающие третий компонент. Магнитные нанокompозиты могут иметь структуру ядро–оболочка, неядерную, встроенную и смешанную структуры. Проанализированы свойства магнитных нанокompозитов: площадь поверхности, пористость, оптические, магнитные и каталитические свойства. Магнитные композиты перспективны в качестве катализаторов, смазочных материалов, суперконденсаторов, материалов для фотодинамической терапии и т. д.

Ключевые слова: металлоорганическая каркасная структура, магнитные наночастицы, магнитный нанокompозит, структура ядро–оболочка

DOI: 10.31857/S0044460X22100092, **EDN:** JYGKHS

1. Введение	1563
2. Методы получения магнитных нанокompозитов	1564
3. Классификация магнитных нанокompозитов	1572
4. Строение магнитных нанокompозитов	1576
5. Свойства магнитных нанокompозитов	1580
6. Заключение	1583

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные нанокompозиты на основе металло-органических каркасных структур – функциональные материалы, состоящие из пористых каркасных структур и магнитных наночастиц [1–6]. Наиболее часто в качестве главных компонентов магнитных нанокompозитов используют металлоорганические каркасные структуры семейств MOF (Metal-Organic Framework), MIL (Materials of Institut Lavoisier), UiO (Universitetet i Oslo), HKUST (Hong Kong University of Science and Technology) и ZIF (Zeolite Imidazolate Framework). Материалы семейств MIL, ZIF и UiO обладают высокой устойчивостью к воде и к органическим растворителям, что облегчает их использование в синтезе магнитных нанокompозитов [7]. Другие широко используемые каркасные структуры, в частности, MOF-5, MOF-177 и HKUST-1, менее устойчивы к воздействию влаги, поэтому их модифицируют введением функциональных групп до взаимодействия с магнитными наночастицами.

Несомненные достоинства металлоорганических каркасных структур – пористость, легкость модификации путем введения различных функциональных групп, большая удельная поверхность, биосовместимость, высокая адсорбционная способность [8–12]. Магнитные наночастицы индивидуальных металлов, сплавов и оксидов металлов, таких как Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 , характеризуются большими удельными площадями поверхности и отношением площади поверхности к объему, биосовместимостью, суперпарамагнетизмом [13–15]. Однако из-за высокой поверхностной энергии металлические магнитные наночастицы термодинамически нестабильны и склонны к агрегации, что отрицательно сказывается на их применении [16]. Металлоорганические каркасные структуры стабилизируют наночастицы, поэтому магнитные нанокompозиты могут использоваться и как стабилизирующие, и как сохраняющие свойства наночастиц системы [17–19]. Объединение магнитных наночастиц и металлоорганических каркасных структур для создания нового типа магнитных нанокompозитов – новое направление развития химии нанокompозиционных материалов. Включение магнитных наночастиц в металлоорга-

нические каркасные соединения приводит к композитам с различными пространственными структурами (ядро–оболочка, неядерные, встроенные, смешанные). Магнитные нанокompозиты характеризуются повышенной стабильностью, высокой электропроводностью, механической, химической и термической стойкостью. Включение магнитных наночастиц в нанокompозиты облегчает отделение композитов от реакционной смеси после использования в качестве адсорбентов, катализаторов и т. д. [20, 21]. Быстро развивающиеся исследования синтеза и использования магнитных нанокompозитов иллюстрируются более чем восьмикратным увеличением числа публикаций в период с 2010 по 2020 год [22].

В данном обзоре приведен анализ научных достижений в области магнитных нанокompозитов на основе металлоорганических каркасных структур.

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

2.1. Метод смешения

Механическое смешивание металлоорганических каркасных структур и магнитных наночастиц – простейший метод получения магнитных нанокompозитов. Для предотвращения агрегации наночастиц используют ультразвуковую обработку смеси [23–27]. Полученная смесь продуктов реакции может включать как основной, так и нежелательные компоненты: чистые кристаллы металлоорганических каркасных соединений и непрореагировавшие магнитные наночастицы, которые могут быть легко удалены.

Метод смешения применяли для синтеза нанокompозита $\text{NH}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF-5}$ путем взаимодействия аминофункционализированных наночастиц Fe_3O_4 ($\text{NH}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$) с MOF-5 в сольвотермальных условиях (рис. 1) [28, 29]. В нанокompозите наночастицы Fe_3O_4 закрепляются на поверхности MOF-5, кубическая кристаллическая решетка исходного MOF-5 сохраняется.

Нанокompозит $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MIL-101(Fe)}$ получен смешением цистеин-функционализированных наночастиц Fe_3O_4 с MIL-101(Fe) на основе 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты под воздействием

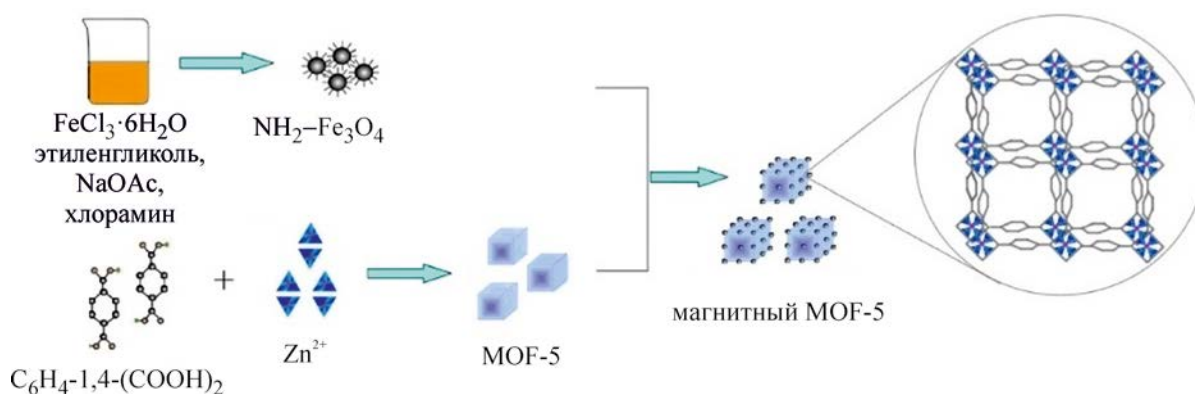


Рис. 1. Схема синтеза нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MOF-5}$ [28].

ультразвука [30]. Полученный нанокompозит восприимчив к магнитным полям, легко выделялся из водного раствора и показал более высокую каталитическую активность в синтезе 2,3-диаминофеназина, чем исходные компоненты. Методом смешения на основе 1,4-бензолдикарбоновой кислоты получен стабильный нанокompозит $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$ с высокой удельной поверхностью ($803.62 \text{ м}^2/\text{г}$) и сильным магнитным откликом [31].

Были получены сложные магнитные нанокompозиты, включающие более двух компонентов, например, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIL-101}(\text{Cr})$ [24, 32] и $\text{ZIF-8}(\text{Zn})\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-оксид графена}$ [33]. Формирование композита было достигнуто за счет электростатического взаимодействия между MIL-101 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Синтезирован и более сложный нанокompозит, состоящий из $\text{ZIF-67}(\text{Co})$, гидроксированных многостенных углеродных нанотрубок и ионной жидкости – 1-гексил-3-метилимидазолийхлорида – в качестве покрытия. Трудоемкость получения сложного нанокompозита с включением нескольких компонентов компенсируется более высокой активностью и селективностью нанокompозита в экстракции α -химотрипсина по сравнению с нанокompозитом без ионной жидкости [34].

Связывание магнитных наночастиц и металлоорганических каркасных структур осуществляется за счет слабых нековалентных взаимодействий, вследствие чего происходит разрушение композита [29]. Поэтому необходима предварительная

модификация магнитных наночастиц введением функциональных групп с целью более сильного ковалентного их связывания с металлоорганическим каркасом. Это позволяет предотвратить агрегацию наночастиц и контролировать пространственное распределение магнитных наночастиц в нанокompозитах [35–37].

2.2. Метод синтеза *in situ*

Широко распространенный метод получения нанокompозитов – выращивание металлоорганических каркасных структур на поверхности магнитных наночастиц *in situ* в ультразвуковых или гидротермальных условиях в результате введения магнитных наночастиц в раствор с прекурсорами металлоорганических каркасных структур [38–42]. Для обеспечения удовлетворительного покрытия металлоорганических каркасных структур предварительно полученные магнитные наночастицы модифицируют защитными агентами или поверхностно-активными веществами. Например, поверхность магнитного ядра модифицируют полидопамином, диоксидом кремния, полиакриловой кислотой, поли(бутадиен-4-сульфонатом натрия), поливинилпирролидоном, хитозаном и т. д. Часто используемый допамин подвергается окислительной полимеризации, приводящей к образованию полидопамина с большим количеством функциональных групп, которые взаимодействуют с ионами металлов металлоорганического каркаса, образуя хелаты. В зависимости от условий синтеза

получаются разные оболочки металлоорганических каркасных структур: дискретные тонкие покрытия на отдельных или на нескольких магнитных наночастицах, инкапсулированных в более крупные кристаллы металлоорганических каркасных соединений. Пространственное распределение инкапсулированных магнитных наночастиц в матрице металлоорганического каркаса можно регулировать, контролируя длительность синтеза нанокompозитов, и осуществлять контролируемое включение более чем одного типа наночастиц в одну металлоорганическую каркасную структуру. Типичные примеры магнитных нанокompозитов, синтезированных *in situ*, представлены в табл. 1.

При выращивании металлоорганических каркасных структур на магнитных наночастицах *in situ* трудно предотвратить прямое зарождение и рост каркаса в растворе, поэтому часть магнитных наночастиц внедряется в поры каркаса, и это не позволяет получить композиты с желаемой площадью поверхности, с равномерным распределением магнитных наночастиц в композитах и с большим объемом пор [28, 37, 56]. Большое количество непрореагировавших магнитных наноматериалов затрудняет последующие этапы разделения [57]. Для обеспечения роста магнитных нанокompозитов *in situ* необходимо, чтобы предварительно полученные магнитные наночастицы были устойчивыми в условиях, используемых для синтеза магнитных нанокompозитов, и это ограничивает применение метода синтеза *in situ*.

Выращивание магнитных наночастиц *in situ* в растворе металлоорганических каркасных структур предполагает использование предварительно полученных металлоорганических структур и прекурсоров магнитных наночастиц [58]. В результате магнитные наночастицы закрепляются на поверхности каркаса в отличие от роста металлоорганических структур на поверхности магнитных наночастиц *in situ*. Для применения этого метода необходимо, чтобы используемое металлоорганическое соединение было устойчиво в условиях синтеза наночастиц. Только часть полученных магнитных наночастиц закрепляется на поверхности или в порах каркаса, и в растворе остается большое количество свободных наночастиц. Магнитные наночастицы можно легко отделить

центрифугированием, поскольку размер кристаллов металлоорганического каркасного соединения обычно больше размера наночастицы; магнитные нанокompозиты могут быть отделены от немагнитных кристаллов металлоорганического каркасного соединения с помощью внешнего магнитного поля.

Выращивая магнитные наночастицы *in situ*, получили магнитный нанокompозит Fe₃O₄-MIL-101 [59]. Растворы MIL-101 и ионов Fe³⁺/Fe²⁺ сначала смешивали в октане, а затем синтезировали наночастицы Fe₃O₄ на поверхности кристалла MIL-101 с использованием раствора аммиака в качестве осадителя. Полученный композит имеет большую площадь поверхности и большой объем пор, а также более высокий положительный заряд, чем MIL-101, что обуславливает его применение в адсорбции и для удаления анионных красителей из водных растворов.

Предварительно полученный MIL-101(Cr) добавляли в водный раствор солей FeCl₂ и FeCl₃ для получения магнитного нанокompозита Fe₃O₄@MIL-101 [60]. Кубическая симметрия MIL-101(Cr) обеспечивает высокую дисперсность и закрепление магнитных наночастиц магнетита на его поверхности. Полученный нанокompозит сульфировали хлорсульфоновой кислотой с целью получения бифункционального катализатора для синтеза 1,3,5-триарилбензолов и 2,4,6-триарилпиридинов.

Объединением процессов пиролиза Fe(CH₃COO)₂ (прекурсор магнитных наночастиц γ-Fe₂O₃) и синтеза *in situ* магнитных нанокompозитов на основе ZIF-8 или MIL-53(Al) получены магнитные нанокompозиты, сохраняющие пористую структуру и термостабильность исходных металлоорганических структур и проявляющие суперпарамагнитные свойства [61].

2.3. Темплатный метод

Темплатный метод широко применяется для получения разнообразных наноматериалов [62, 63]. Он основан на использовании в качестве темплатов материалов со стабильной структурой и контролируемой морфологией, из которых получают магнитные нанокompозиты с заданными морфологией и структурой после удаления темплата.

Таблица 1. Примеры магнитных наноконкомпозитов, синтезированных методом роста металлоорганических каркасных структур на наночастицах *in situ*

Магнитный наноконкомпозит	Реагенты	Условия синтеза	Морфология	Применение	Ссылка
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ полидопамин@ UiO-66	Fe_3O_4 , полидопамин, ZrCl_4 , C_6H_4 -1,4-(COOH) ₂	ДМФА, перемешивание, 140°C, 20 мин	Ядро–оболочка – оболочка, в которой ядро Fe_3O_4 покрыто промежуточной оболочкой полидо- памина и внешней оболочкой Zr-MOF	Концентрирование фосфопептидов	[43]
Fe_3O_4 -MIL-96(Al)	Fe_3O_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, C_6H_3 -1,3,5-(COOH) ₃	ДМФА– H_2O , кипячение, 140°C, 36 ч	Веретенообразные частицы MIL-96(Al) и зернистая морфо- логия Fe_3O_4 наряду с равномерным внедрением Fe_3O_4 в MIL-96(Al)	Адсорбция Pb(II)	[44]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ Mg-MOF-74	Fe_3O_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 2,5-(OH) ₂ - C_6H_2 -1,4- (COOH) ₂	ДМФА–этанол– H_2O , автоклав, 125°C, 20 ч	Наночастицы Fe_3O_4 включены в матрицу Mg-MOF-74	Поглощение и высвобождение CO_2	[45]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ IRMOF-3 ^a	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 2-NH ₂ - C_6H_3 - 1,4-(COOH) ₂ , суспензия Fe_3O_4 , поливинилпиро- лидон	ДМФА–этанол, автоклав, 4 ч, 100°C	Наночастицы Fe_3O_4 включены в IRMOF-3	Целевая доставка лекарственных средств и контрастное веще- ство для магнитно- резонансной томографии	[46]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 2-метилими- дазол, Fe_3O_4	Перемешивание, 30 мин	Наночастицы Fe_3O_4 включены в ZIF-8	Адсорбция и разделение UO_2^{2+}	[47]
Покрытый полимером $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ NH ₂ -MIL-125 (Ti)	Покрытые полимером наночастицы Fe_3O_4 , $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, 2-NH ₂ - C_6H_3 - 1,4-(COOH) ₂	ДМФА–мета- нол, нагревание, 160°C, 12 ч	Наночастицы Fe_3O_4 расположены на поверхности и во внутренней полости оболочки NH ₂ -MIL-125	Адсорбция Pb(II)	[48]

Таблица 1. (продолжение)

Магнитный нанокompозит	Реагенты	Условия синтеза	Морфология	Применение	Ссылка
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO}-66$ @поли(пропиленмин)	а) Fe_3O_4 , ZrCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_4-1,4-(\text{COOH})_2$ б) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO}-66$, поли(пропиленмин)	а) ДМФА, нагревание, 130°C , 12 ч б) метанол, комнатная температура, 2 ч	$\text{UiO}-66$ с покрытием на основе наночастиц Fe_3O_4	Адсорбция прямых и кислотных красителей	[49]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TMU}-17\text{-NH}_2^a$	CoFe_2O_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $2\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_3-1,4-(\text{COOH})_2$, 1,4-ди(пиридин-4-ил)-2,3-диаза-2,3-бутадиен	ДМФА, автоклав, 90°C , 3 сут	Наночастицы CoFe_2O_4 включены в матрицу $\text{TMU}-17\text{-NH}_2$	Катализ (синтез дигидропиримидина)	[50]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NH}_2\text{-MIL}-101(\text{Fe})$	Fe_3O_4 , FeCl_3 , $2\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_3-1,4-(\text{COOH})_2$	Перемешивание, 70°C , 4 ч	Fe_3O_4 включен в $\text{NH}_2\text{-MIL}-101(\text{Fe})$	Адсорбционное удаление фосфатов	[51]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{UiO}-66$	Fe_3O_4 , $(\text{EtO})_4\text{Si}$, ZrCl_4 , $2\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_3-1,4-(\text{COOH})_2$	ДМФА, перемешивание, 120°C , 6 ч	Структура ядро-оболочка с ядром Fe_3O_4 и оболочкой $\text{UiO}-66\text{-NH}_2$	Адсорбционное удаление салициловой и ацетилсалициловой кислот	[52]
$\text{ZIF}-8@\text{CoFe}_2\text{O}_4$	CoFe_2O_4 , поливинилпирролидон, 2-метилимидазол, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Метанол, 70°C , 20 ч	Ядро-оболочка $\text{ZIF}-8@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, имеющая ядро CoFe_2O_4 и оболочку $\text{ZIF}-8$	Адсорбционное удаление Конго красного и основного красителя Красный-2	[53]
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MIL}-101(\text{Fe})$	Модифицированный полиакриловой кислотой Fe_3O_4 , поливинилпирролидон, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, терефталевая кислота	ДМФА, перемешивание, 110°C , 24 ч	Fe_3O_4 , инкапсулированный в $\text{Fe-MIL}-101$	Катализ (окисление спиртов и эпексидирование олефинов)	[54]
Fe_3O_4 @полидопамин@HKUST-1	Fe_3O_4 , полидопамин, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{C}_6\text{H}_3-1,3,5-(\text{COOH})_3$	Этанол, перемешивание, 70°C	Fe_3O_4 @полидопамин, обернутый мелкими кристаллами слоя HKUST-1	Носитель для иммобилизации ферментов	[55]

^a IRMOF – изоретикулярная металлоорганическая каркасная структура, TMU – Tarbiat Modares University.

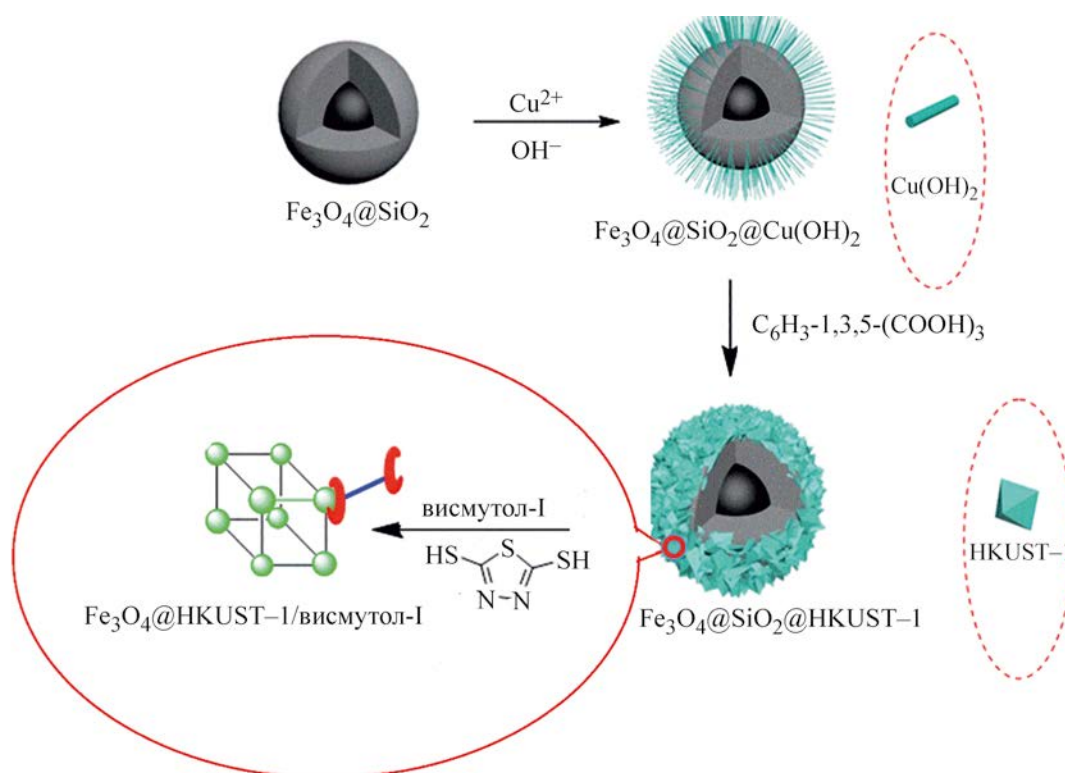


Рис. 2. Схема получения магнитных наноконпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@HKUST-1$ [65].

Суть метода жертвенного темплата заключается в том, что в синтезе используют различные темплаты (шаблоны), с помощью которых и образуются магнитные наноконпозиты [64]. Пример подобного синтеза – получение композита $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@HKUST-1$ с использованием наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – жертвенного темплата, предоставляющего ионы Cu^{2+} (рис. 2) [65]. Пост-синтетическая модификация полученного композита висмутолом-1 (1,3,4-тиадиазол-2,5-дитиолом) позволила получить селективный адсорбент.

Метод жертвенного темплата использовали для получения магнитного наноконпозита Fe_3O_4 –берлинская лазурь, которая выступает не только в качестве металлоорганической каркасной структуры, но и в качестве темплата, предоставляющего ионы железа [66].

Биметаллические наночастицы применяют в качестве жертвенного темплата для синтеза магнитного наноконпозита с заданной структурой [67]. Магнитные «наноцветки», легированные

Rh-Ni , использовали для синтеза инкапсулированных в $\text{MOF-74}(\text{Ni})$ иерархических структур Rh-Ni [$\text{Rh-Ni}@MOF-74(\text{Ni})$] [68]. Состояние инкапсуляции и толщину сформированной оболочки металлоорганической каркасной структуры можно контролировать изменением количества Ni в темплатных «наноцветках» Rh-Ni .

Метод получения пористых материалов, названный методом эмульсионных темплатов, основан на использовании в качестве темплата микрокапель эмульсии из микрофлюидики, на поверхность которых наносятся прекурсоры наноконпозитов физическими или химическими методами. После отверждения сплошной фазы эмульсии темплат удаляют и получают пористые наноконпозиты. Однородные пористые пленки с закрепленными наночастицами $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag$ внутри и наночастицами $\text{ZIF-8}@ZnO$ на поверхности получены введением наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag$ в микрокапли эмульсии [69]. Благодаря направленной миграции капель эмульсии можно точно контроли-

ровать пространственное положение наночастиц ZIF-8@ZnO и Fe₃O₄@Ag в магнитных нанокompозитах.

Магнитные нанокompозиты были получены методом межфазной сборки–эмульсионной полимеризации с использованием капли эмульсии в качестве темплата [70]. Изделиям из нанокompозитов можно легко придать заданную пространственную форму в виде сфер, колонн и частиц неправильной формы, отливая эмульсию, стабилизированную металлоорганическим каркасным соединением, в специальные формы перед полимеризацией.

Магнитный макропористый полиакриламидный полимер, полученный с использованием Fe₃O₄, акриламида и поливинилового спирта, использовали для роста кристаллов UiO-66 и Fe-MIL-101 (-NH₂) в высокотемпературной эмульсионной матрице [71].

Метод эмульсионных темплатов позволяет не только эффективно предотвращать уменьшение удельной поверхности металлоорганического каркаса, вызванное добавлением магнитных наночастиц, но и создавать макропористые материалы. Однако получение нанокompозитов с помощью этого метода многостадийно и трудоемко [72].

2.4. Метод послойной самосборки

Метод послойной сборки включает последовательное (послойное) выращивание металлоорганических каркасных структур в растворах, содержащих лиганд и ион металла, с последующим добавлением в реакционную смесь магнитных наночастиц [73, 74]. Необходимое условие для применения метода послойной сборки – введение функциональных групп на поверхность магнитных наночастиц с целью иммобилизации прекурсора металла. Функционализация магнитных наночастиц способствует росту кристаллического ядра нанокompозитов и обеспечивает сильное взаимодействие ядра и оболочки, повышая стабильность магнитных нанокompозитов. Существуют три способа функционализации магнитных наночастиц – одностадийный синтез и функционализация полученных магнитных наночастиц, синтез магнитных наночастиц и последующее покрытие их функционализирующими агентами, синтез магнитных наночастиц и их последующее связывание

с инкапсулирующим агентом. Функциональные группы (карбоксилатные, фосфонатные, тиоловые и гидроксильные) связываются с поверхностью магнитных наночастиц за счет координационных связей [75]. В синтезе магнитных нанокompозитов желательно использовать магнитные наночастицы с анионообменными свойствами или наночастицы, функционализированные хелатирующими группами [76].

Эффективный способ оптимизации трудозатрат – автоматизация синтеза композитов с использованием поточных методов [77]. Предложен способ, основанный на использовании мезофлюидной платформы, которая позволяет точно контролировать рост покрытий наночастиц металлоорганическим каркасным соединением. Автоматизированный метод применяли для получения металлоорганических покрытий на функциональных подложках и может быть использован для получения металлоорганических покрытий на магнитных наночастицах.

Типичные примеры магнитных нанокompозитов, синтезированных методом послойной сборки, представлены в табл. 2.

2.5. Метод преобразования сухого геля

Метод преобразования сухого геля заключается в том, что реагенты сначала отделяют от растворителя, помещают в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и обрабатывают парами растворителя (ДМФА) при высокой температуре, чтобы инициировать рост кристаллов металлоорганического каркасного соединения вокруг магнитных наночастиц (рис. 3). Получение магнитных нанокompозитов методом конверсии сухого геля было впервые предложено в 2017 г. [82].

Этим методом был, в частности, получен магнитный нанокompозит Fe₃O₄-HKUST-1 для удаления тиофена и индола из модельного топлива (изооктан) [82]. Несомненные преимущества метода – отсутствие закупорки пор материала, вызванной присутствием непрореагировавших магнитных наночастиц в порах полученного металлоорганического каркаса, снижение потерь органических растворителей и продолжительности синтеза.

Разработан непрерывный и быстрый метод синтеза магнитных нанокompозитов с помощью

Таблица 2. Примеры синтеза магнитных нанокompозитов с использованием метода послойной сборки

Магнитный нанокompозит	Реагенты	Условия синтеза	Описание состава	Применение	Ссылка
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MIL-100(Fe)	Fe_3O_4 , HSCH_2COOH , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_3-1,3,5-(\text{COOH})_3$	Этанол, 70°C, 30 мин для повторных ци- клов	Структура ядро–оболочка, в которой ядро Fe_3O_4 покрыто оболочкой MIL- 100(Fe)	Обогащение фосфопептидов	[78]
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2@$ MOF-235	Функционали- зированный гексаметиленди- амином Fe_3O_4 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_3-1,4-(\text{COOH})_2$	DMFA, автоклав, 80°C, 24 ч	Оболочка MOF- 235 на ядре Fe_3O_4	Адсорбционное удаление инсектицидов бензоилмочевины	[79]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@$ MIL-100(Fe)	CoFe_2O_4 , HSCH_2COOH , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_3-1,3,5-(\text{COOH})_3$	Этанол, 70°C, 30 мин	Микроструктура ядро–оболочка, в которой слой MIL-100(Fe) покрыт CoFe_2O_4	Адсорбционное удаление мышьяка	[80]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PCN-250 ^a	Модифицированный цитратом Fe_3O_4 , кла- стеры металлов $\text{Fe}_2\text{Co}(\mu-3\text{-O})$ $(\text{CH}_3\text{COO})_6$, 3,3',5,5'-азобензолте- тракарбоновая кислота	Смешивание вихревым сме- сителем, воздей- ствие магнитного поля, 1.5 ч	Рост кристаллов металлооргани- ческого соединения вокруг магнит- ных наночастиц	Поглощение и высвобождение CO_2	[81]

^a PCN – пористая координационная сетка.

микрофлюидного устройства. Органические и металлические прекурсоры металлоорганических каркасных структур растворяют в полярной среде, затем инкапсулируют в микрореакторы (состоящие из микрокапель), которые переносятся неполярным масляным носителем в перфторалкоксилкановую трубку, где протекает сольвотермальный синтез нанокompозита [83]. Существенный недо-

статок метода – образование большого количества побочных продуктов реакции.

2.6. Механохимический синтез

Механохимический синтез магнитных нанокompозитов заключается в использовании механического воздействия (высокое давление и механическое напряжение между реагентами и шариками)

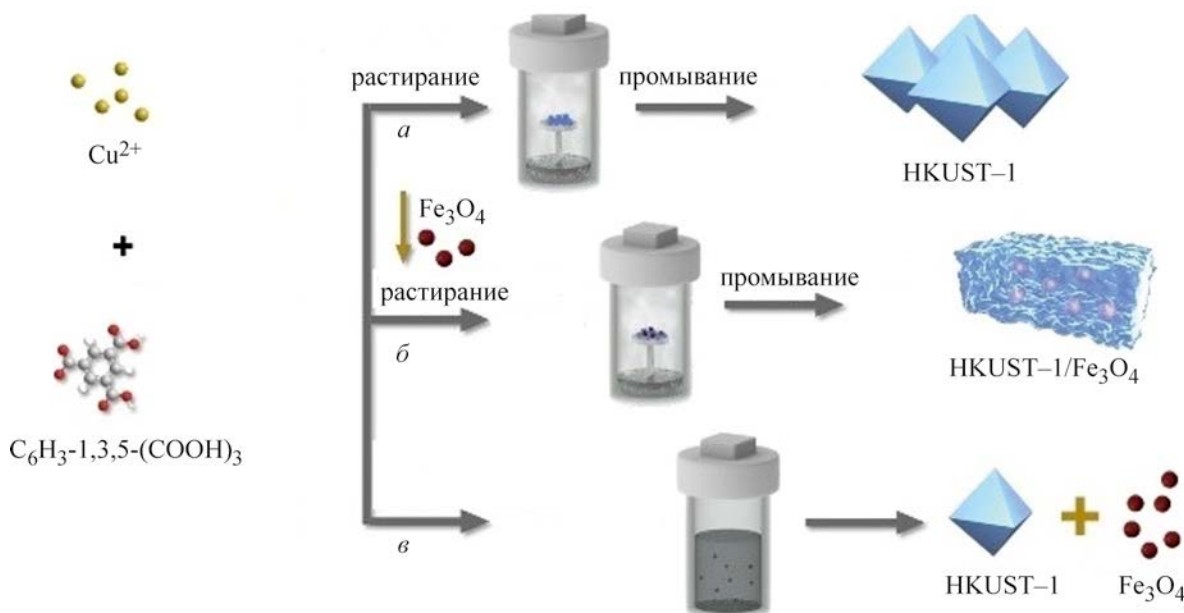


Рис. 3. Схема синтеза HKUST-1 (а) и магнитных нанокмпозитов (б) методом конверсии сухого геля. Для сравнения показана схема обычного сольвотермального синтеза HKUST-1 (в) [82].

при комнатной температуре или при температурах, более низких, чем при традиционном твердофазном синтезе [84, 85]. Так синтезировали нанокмпозит, получая на первом этапе наночастицы Fe_3O_4 из FeCl_3 и NaOH с использованием NaCl в качестве диспергирующего агента измельчением в шаровой мельнице. Затем магнитные наночастицы растирали с бензол-1,3,5-трикарбоновой кислотой и смешивали образовавшуюся смесь с водой и этанолом. Магнитные наночастицы Fe_3O_4 легко встраивались в каркасную матрицу металлоорганического соединения.

Несмотря на то, что для получения металлоорганических каркасных структур использовано небольшое количество лигандов, а получающиеся магнитные нанокмпозиты неоднородны, следует ожидать широкого применения механохимического синтеза из-за его простоты и экономичности.

2.7. Сравнение методов получения магнитных нанокмпозитов

Каждый метод получения магнитных нанокмпозитов характеризуется определенными преимуществами и недостатками, которые необходимо

учитывать при выборе стратегии синтеза (табл. 3).

3. КЛАССИФИКАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОКМПОЗИТОВ

Предложено несколько классификаций магнитных нанокмпозитов на основе металлоорганических каркасных структур, учитывающих характер структуры, природу гостевой молекулы и метод синтеза [1, 18, 86]. Более удобно деление магнитных нанокмпозитов на две категории в зависимости от их состава: простые и сложные магнитные нанокмпозиты [87].

Простые магнитные нанокмпозиты состоят исключительно из двух компонентов: магнитных наночастиц и металлоорганических каркасных структур [17, 88, 89].

Многокомпонентные сложные магнитные нанокмпозиты включают магнитные наночастицы, металлоорганические каркасные структуры и третий компонент, вводимый в состав композита с учетом предполагаемого применения и требуемых свойств.

Таблица 3. Характеристики различных методов получения магнитных нанокompозитов

Метод	Преимущества	Недостатки
Метод смешения	Простой метод, подходит для получения многих магнитных нанокompозитов. Металлоорганические каркасные соединения смешанной структуры образуются за счет химической связи и физической адсорбции	Сложное отделение нанокompозита, образование нанокompозитов с неоднородной структурой, сольватированные молекулы растворителя трудно удалить
Рост металлоорганических каркасных структур на магнитных наночастицах <i>in situ</i>	Простота синтеза при комнатной температуре, получение нанокompозитов со структурой ядро–оболочка с большой удельной поверхностью и высокой адсорбционной способностью	Прямое зарождение и росте металлоорганических каркасных структур в растворе сопровождается попаданием магнитных наночастиц в поры, что приводит к уменьшению площади поверхности и адсорбционной способности. Толщина оболочки каркасных структур неравномерна, имеет низкие магнитные характеристики, очистка затруднена
Рост магнитных наночастиц <i>in situ</i> на металлоорганических каркасных структурах	Бездефектная структура каркасных структур, хорошие адсорбционные свойства и высокий магнитный отклик нанокompозитов	Магнитные наночастицы закрепляются только на поверхности или в порах каркасных структур, большое количество свободных наночастиц находится в растворе
Метод жертвенного темплата	Структуры ядро–оболочка, синтез в мягких условиях	Необходимость подходящего темплата
Метод эмульсионных темплатов	Предотвращение встраивания магнитных наночастиц в поры каркасных структур, получение макропористых полимеров	Сложный многостадийный синтез
Метод послонной самосборки	Структура ядро–оболочка, точный контроль толщины и возможность регулирования свойств магнитных нанокompозитов, синтез при комнатной температуре	Большая продолжительность синтеза, отсутствие широкого набора лигандов для получения металлоорганических каркасных структур
Метод преобразования сухого геля	Предотвращение встраивания магнитных наночастиц в поры каркасных структур, уменьшение потерь органических растворителей	Трудно контролировать равномерность роста металлоорганических каркасных структур
Механохимический синтез	Синтез при комнатной температуре	Ограниченное количество лигандов для синтеза каркасных структур, получение неоднородных магнитных нанокompозитов

При получении как простых, так и сложных магнитных нанокompозитов наиболее востребован магнетит Fe_3O_4 благодаря своим суперпарамагнитным свойствам. Выбор металлоорганических каркасных структур в значительной степени зависит от предполагаемого применения композита. Синтез простого магнитного нанокompозита

относительно несложен. Наиболее часто магнитные наночастицы инкапсулируются в структуру металлоорганического каркасного соединения или осаждаются в его порах. В отличие от сложных магнитных нанокompозитов третий компонент не задействован. Дополнительный компонент, в качестве которого могут выступать функциональные

Таблица 4. Примеры простых и сложных магнитных наноконпозитов

Состав	Магнитная наночастица	Металлоорганические каркасные структуры	Применение	Ссылка
		Простые наноконпозиты		
Fe ₃ O ₄ @MIL-100(Fe)	Fe ₃ O ₄	MIL-100(Fe)	Адсорбция красителей Адсорбция и биодеградация красителей Адсорбционное удаление бисфенола А Адсорбционное поглощение ципрофлоксацина Экстракция гербицидов на основе фенилмочевины	[93] [94] [95] [96] [97]
Fe ₃ O ₄ -NH ₂ @MIL-100(Fe)	Fe ₃ O ₄ -NH ₂	MIL-100 (Fe)	Иммобилизация лакказ	[98]
Fe ₃ O ₄ -MIL-101(Fe)	Fe ₃ O ₄	MIL-101(Fe)	Адсорбционное удаление сарафлоксацина	[99]
Fe ₃ O ₄ -MIL-88A	Fe ₃ O ₄	MIL-88A	Адсорбция красителей	[100]
Fe ₃ O ₄ @MIL-101(Cr)	Fe ₃ O ₄	MIL-101(Cr)	Извлечение полиароматических углеводов Удаление ионов U(VI)	[101] [102]
Fe ₃ O ₄ -NH ₂ @MIL-101(Cr)	Fe ₃ O ₄ -NH ₂	MIL-101(Cr)	Адсорбция ципрофлоксацина Иммобилизация фермента лактазы Экстракция пиретроидов	[103] [104] [105]
			Определение хлорорганических пестицидов методом магнитной твердофазной экстракции	[106]
			Экстракция полициклических ароматических углеводов	[107]
Fe ₃ O ₄ @MIL-101-NH ₂ (Fe)	Fe ₃ O ₄	MIL-101-NH ₂ (Fe)	Иммобилизация лакказ Определение фтортеломерных спиртов методом магнитной твердофазной экстракции	[108] [109]
Fe ₃ O ₄ @MIL-53(Al)	Fe ₃ O ₄	MIL-53(Al)	Адсорбционное удаление бисфенола А, тетрациклина и красителей	[110]
Fe ₃ O ₄ @MIL-53(Al)-NH ₂	Fe ₃ O ₄	MIL-53(Al)-NH ₂	Адсорбционное удаление бисфенола А и тетрациклина	[111]
Fe ₃ O ₄ @UiO-66	Fe ₃ O ₄	UiO-66	Экстракция фенолов Адсорбционное удаление арсената	[112] [113]
			Адсорбция красителей	[114]
			Поглощение и высвобождение красителей	[115]
Fe ₃ O ₄ @UiO-66-OH	Fe ₃ O ₄	UiO-66-OH	Определение диуретиков в моче методом магнитной твердофазной экстракции	[116]
Fe ₃ O ₄ @UiO-66-NH ₂	Fe ₃ O ₄	UiO-66-NH ₂	Адсорбция ионов Sr ²⁺	[117]

Таблица 4. (продолжение)

Состав	Магнитная наночастица	Металлоорганические каркасные структуры	Применение	Ссылка
Fe ₃ O ₄ @HKUST-1	Fe ₃ O ₄	HKUST-1	Катализ (восстановление нитроароматических соединений) Адсорбционное удаление красителей Разделение смеси CO ₂ и N ₂ Адсорбционное удаление тиофена Катализ (окисление спиртов и эпоксидирование олефинов) Адсорбция фторхинолоновых антибиотиков	[118] [119, 120] [121] [122] [123] [124]
Fe ₃ O ₄ -COOH/HKUST-1	Fe ₃ O ₄ -COOH	HKUST-1	Адсорбция красителей	[125]
Fe ₃ O ₄ -карбоксиметил-целлюлоза@ZIF-8@углеродные квантовые точки	Fe ₃ O ₄	Сложные наноконкомпозиты ZIF-8	Обнаружение/адсорбция урана	[126]
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ @ионная жидкость-ZIF-8			Катализ (синтез пиримидинов)	[127]
Fe ₃ O ₄ /оксид графена/ZIF-8			Адсорбция амфетамина	[128]
Fe ₃ O ₄ -графен@SiO ₂ @ZIF-8			Адсорбция сложных эфиров фталевой кислоты	[129]
Fe ₃ O ₄ -многостенные углеродные нанотрубки-ZIF-8			Адсорбция фосфорорганических пестицидов	[130]
Fe ₃ O ₄ @ZIF-8@полиметакриловая кислота			Экстракция бисфенолов	[131]
Fe ₃ O ₄ @ковалентный органический каркас на основе 1,3,5-трис(4-аминофенил)бензола@ZIF-8			Адсорбция цефтазидима	[132]
ZIF-8@SiO ₂ @Fe ₃ O ₄				[133]
ZIF-8@Fe ₃ O ₄ @бентонит			Адсорбция красителей	[134]
Fe ₃ O ₄ @C@ZIF-8				[135]
Fe ₃ O ₄ @полиакриловая кислота@ZIF-8			Определение бруцина и стрихнина методом магнитной твердофазной экстракции	[136]
Аттапульгит@Fe ₃ O ₄ @ZIF-8			Определение бензоилмочевины методом магнитной твердофазной экстракции	[137]
Fe ₃ O ₄ @3-аминопропилтриэтоксисилан-оксид графена-ZIF-8			Адсорбционное удаление фунгицидов	[138]

Таблица 4. (продолжение)

Состав	Магнитная наночастица	Металлоорганические каркасные структуры	Применение	Ссылка
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ лигносульфонат@ZIF-8	Fe_3O_4	ZIF-9	Фотокатализ (разложение фармацевтических препаратов) Адсорбция тетрациклинов Адсорбционное удаление ионов Cr(VI) Экстракция гербицидов на основе сульфонилмочевин Адсорбция красителей	[139]
$\text{ZnO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ -оксид графена-ZIF-8				[140]
Fe_3O_4 -ZIF-8-графен				[141]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ полидопамин@ZIF-8				[142]
Графитоподобный нитрид углерода/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8				[143]
ZIF-9@цитрат-функционализированный Fe_3O_4 -восстановленный оксид графена				[144]
Fe_3O_4 -восстановленный оксид графена-ZIF-67				[145]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-67-полидопамин				[146]
Fe_3O_4 -оксид графена@полидопамин@ZIF-67				[147]
$\text{Pd}@$ ZIF-67- Fe_3O_4 - TiO_2				[148]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{NH}_2@$ ZIF-90@карнозин	Fe_3O_4	ZIF-90	Адсорбция инсектицидов (празиквантел и пиметрозин) Катализ (превращения оксидов)	[149]
MIL-53(Fe)@ полидопамин@ Fe_3O_4	Fe_3O_4	MIL-53(Fe)	Обогащение фосфопептидов Адсорбция гербицидов на основе сульфонилмочевин	[150] [151]

материалы, включая наночастицы металлов, углеродные квантовые точки, углеродные нанотрубки, оксид графена, полимеры и т. д., способствует повышению синергетического эффекта в полученных композитах [14, 90–92].

Примеры простых и сложных магнитных нанокompозитов приведены в табл. 4.

4. СТРОЕНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Большинство полученных к настоящему времени магнитных нанокompозитов характеризуются структурой ядро–оболочка, в которой магнитные наночастицы выступают в качестве ядра, а оболочка образуется из металлоорганического каркасного соединения. Структура ядро–оболоч-

ка характерна для магнитного нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1, включающего ядро из функционализированных сульфанилуксусной кислотой наносфер Fe_3O_4 и оболочку HKUST-1 [39]. Более правильно представлять структуру полученного таким способом магнитного нанокompозита как ядро–оболочка–оболочка. Получен нанокompозит $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MIL-100(Fe) со структурой ядро–оболочка, в котором оболочка из MIL-100(Fe) была равномерно выращена на сферической поверхности Fe_3O_4 . Толщину оболочки можно точно установить от 73.5 до 148 нм, контролируя продолжительность синтеза (рис. 4а–в) [93]. Микросферы исходного Fe_3O_4 однородные, хорошо диспергированные, без конгломератов, со средним диаметром сферы около 507 нм (рис. 4г). По сравнению

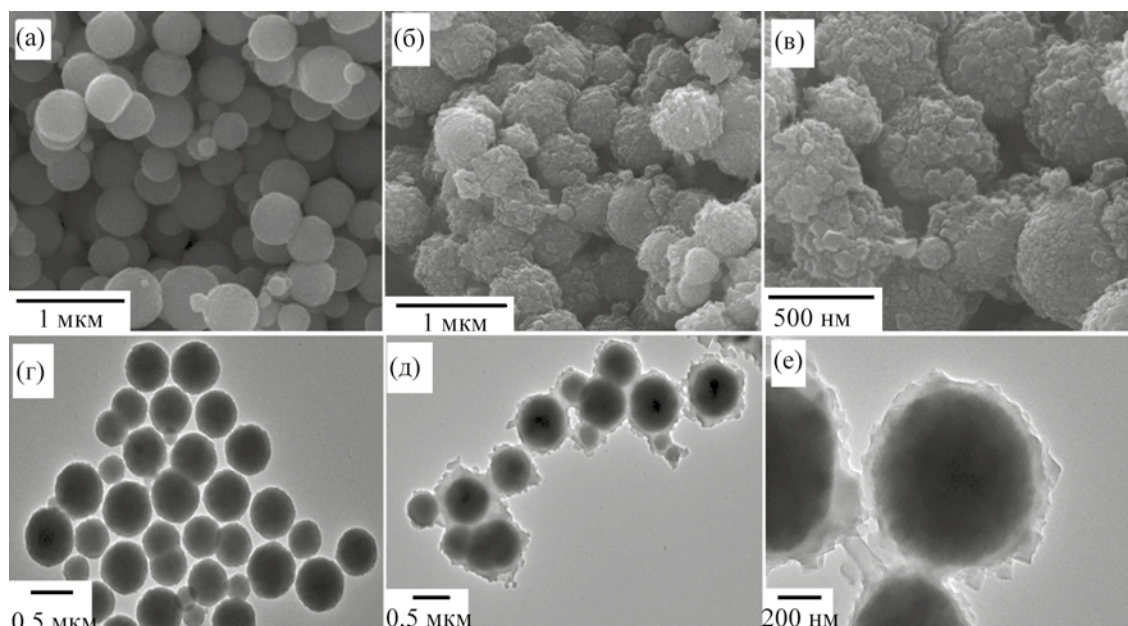


Рис. 4. Изображения СЭМ Fe_3O_4 (а) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100(Fe)}$ (б, в). Изображения ПЭМ Fe_3O_4 (г) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100(Fe)}$ (д, е) [93].

с Fe_3O_4 сферы нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100(Fe)}$ имеют больший размер и более шероховатую поверхность благодаря выращиванию MIL-100(Fe) на поверхности Fe_3O_4 . Для синтезированных микросфер $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100(Fe)}$ характерна четко выраженная структура ядро–оболочка со средним диаметром 654.0 нм (рис. 4д, е).

Толщину оболочки магнитного нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{UiO-66}$ можно регулировать изменением концентрации прекурсора UiO-66 от 12.5 до 25.0 ммоль/л [152]. При дальнейшем увеличении концентрации прекурсора UiO-66 до 50.0 ммоль/л некоторые из полученных наночастиц композита образовывали гораздо более крупные кристаллы, а не нанокompозит со структурой ядро–оболочка.

В другом композите 4',4''(5'')-ди-трет-бутилдициклогексано-18-краун-6@ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO-66-NH}_2$ со структурой ядро–оболочка поверхность композита покрыта 4',4''(5'')-ди-трет-бутилдициклогексано-18-крауном-6 – селективным рецептором радионуклида ^{90}Sr [153]. Покрытие нанокompозита краун-эфиром приводит к дополнительному набуханию поверхности, а большая зернистость

после адсорбции ионов стронция свидетельствует о присутствии ионов металлов.

Нанокompозит $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{HKUST-1}$ характеризуется полиэдрической морфологией, которая отличается от палочковидной морфологии исходного HKUST-1 [154]. Средний размер частиц композита 30 ± 2 нм.

Получена тераностическая платформа на основе UiO-66 с магнитным ядром Fe_3O_4 , загруженная лекарственным средством доксорубицином [155]. Присутствие магнитного ядра с высокой спин-решеточной (поперечной) релаксивностью позволяет использовать композит в качестве контрастного вещества для магнитно-резонансной томографии и следить за распределением наночастиц в организме.

Поверхность магнитного нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{UiO-66}$ со структурой ядро (200–300 нм)–оболочка (30–50 нм) модифицировали термочувствительным полимером – поли-N-изопропилакриламидом и получили композит $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{UiO-66}$ –поли-N-изопропилакриламид [156]. В композите $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}@MIL-100(Fe)$

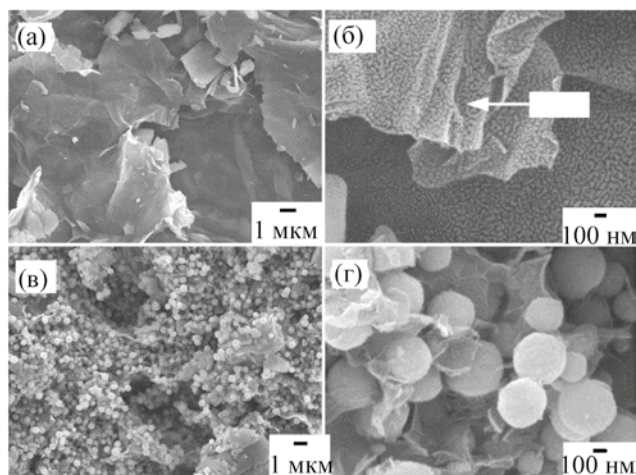


Рис. 5. Изображения ПЭМ композитов Nd-MOF/оксид графена (а, б) и Nd-MOF/оксид графена/Fe₃O₄ (в, г) [161].

толщина оболочки MIL-100(Fe) составляет 2 ± 1 нм, а наночастицы Au с узким распределением по размерам 15 ± 3 нм равномерно прикреплены к сфере Fe₃O₄ [157]. Покрытие ядра оболочкой MIL-100(Fe) не приводит к явному изменению морфологии ядра Fe₃O₄-Au (отсутствие видимой агрегации или отслоения). Сложный магнитный нанокompозит Au-Fe₃O₄@MIL-100(Fe) состоит из магнитного ядра Au-Fe₃O₄ и пористой оболочки MIL-100(Fe) регулируемой толщины [158]. Мелкие наночастицы Au (3–5 нм) расположены между ядром Fe₃O₄ и пористой оболочкой MIL-100(Fe). В магнитной биметаллической структуре Fe₃O₄@SiO₂@(Zr-Ti-терефталевая кислота)₁₅ толщина ядра Fe₃O₄ составляет 330 нм, оболочки SiO₂ – 8 нм, 30 слоев Zr-терефталевая кислота – 8 нм и оболочки Zr-Ti-терефталевая кислота – 7 нм [159].

В магнитном нанокompозите графитоподобный нитрид углерода-Fe₃O₄@ZIF-8 обнаружена «половинная» структура ядро-оболочка [142]. На исходный графитоподобный нитрид углерода, который имеет пластинчатую листовую морфологию, были загружены наночастицы Fe₃O₄. В нанокompозите графитоподобный нитрид углерода-Fe₃O₄@ZIF-8 наблюдается равномерное распределение ZIF-8 вокруг наночастиц графитоподобный нитрид углерода-Fe₃O₄. По сравнению с исходным ZIF-8,

который имеет кристаллическую додекаэдрическую структуру с размером около 350 нм, наночастицы ZIF-8 в нанокompозите характеризуются относительно гладкими краями и малым размером (~140 нм), что, возможно, связано с ограничивающим влиянием наноллистов графитоподобного нитрида углерода на рост наночастиц ZIF-8. Наночастицы Fe₃O₄ не видны на изображениях, полученных методом ПЭМ, что подтверждает встраивание наночастиц Fe₃O₄ в ZIF-8 и получение нанокompозита с «половинной» структурой ядро-оболочка.

Помимо структуры ядро-оболочка для многих нанокompозитов характерна неядерная структура, в которой магнитные наночастицы закреплены на внешней поверхности предварительно синтезированного металлоорганического каркасного соединения или третьего компонента [28, 160]. Пример нанокompозитов с такой структурой – фотокатализатор Nd-MOF-оксид графена-Fe₃O₄, в котором наночастицы Nd-MOF и листы оксида графена связаны сильными межфазными контактами (рис. 5а, б), а микросферы Fe₃O₄ диаметром около 400 нм равномерно закреплены на поверхности оксида графена, и магнитные микросферы однородны по размеру [161]. Помимо большого количества микросфер Fe₃O₄, на поверхности оксида графена закреплено также значительное количество наночастиц Nd-MOF (рис. 5в, г).

Магнитные нанокompозиты, состоящие из модифицированных поливинилпирролидоном магнитных наночастиц и ZIF-8, характеризуются встроенной структурой (рис. 6) [162]. Пространственное распределение магнитных наночастиц в кристаллах ZIF-8 может контролироваться последовательностью их добавления: вначале (T_0) или через определенное время (T) синтеза композита. Пространственная организация полученных нанокompозитов представлена как распределение в виде наночастиц одного типа в центральных областях (рис. 6а) или за пределами центральных областей (рис. 6б) кристаллов металлоорганического каркасного соединения, а также в виде двух типов наночастиц в центральных областях (рис. 6в) или одного типа в центральной области, а другого типа – в переходных слоях (рис. 6г) кристаллов металлоорганического каркасного соединения.

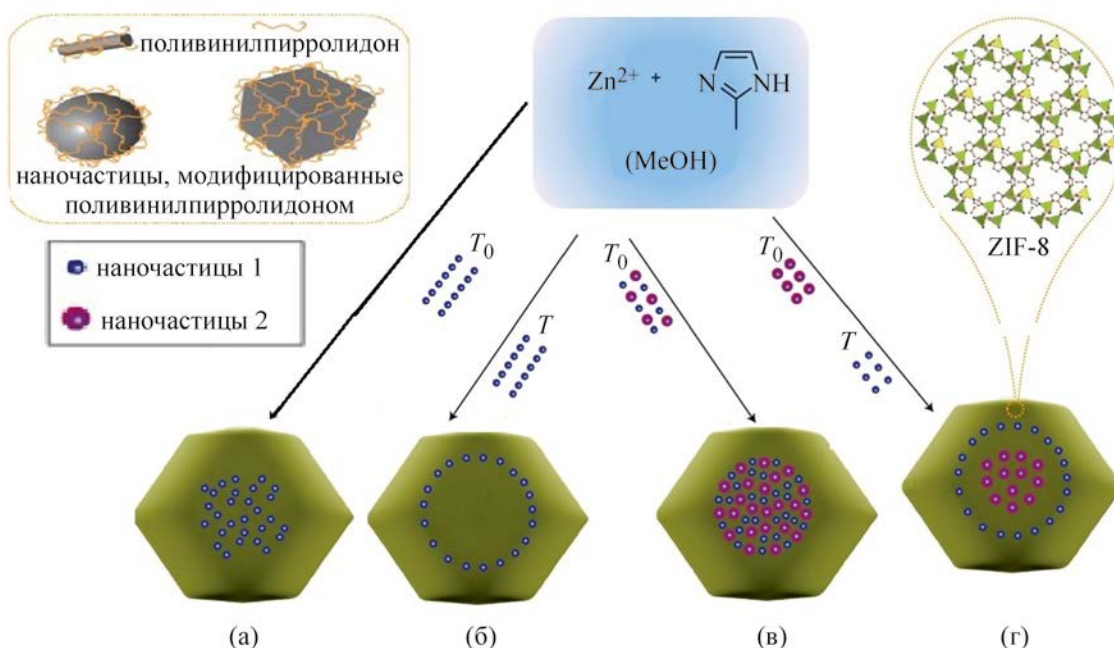


Рис. 6. Схема синтеза магнитных наноконпозитов со встроенной структурой [162].

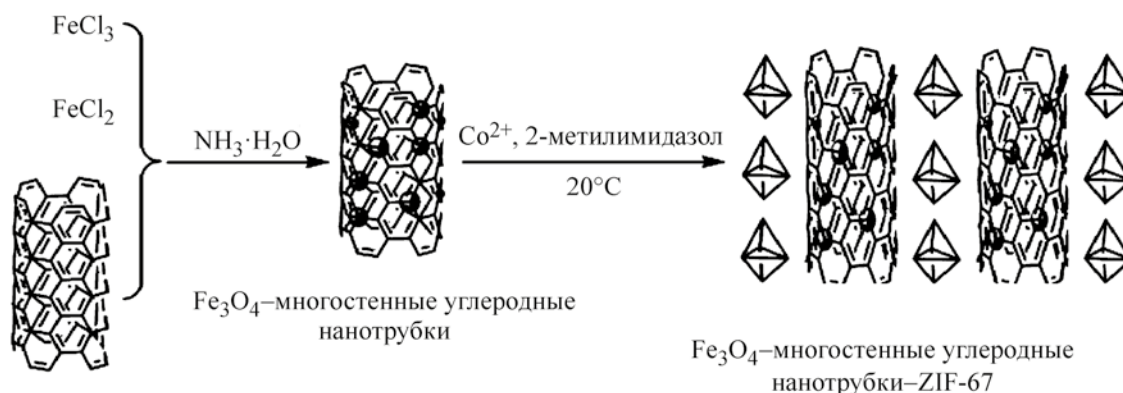


Рис. 7. Схематическая иллюстрация получения магнитного наноконпозита Fe_3O_4 -многостенные углеродные нанотрубки-ZIF-67 [164].

Морфология Fe_3O_4 представляет собой скопления наночастиц неправильной формы и разного размера, а ZIF-8 имеет правильную морфологию ромбических додекаэдров одинакового размера [163]. Морфология магнитного наноконпозита $Fe_3O_4@ZIF-8$ отличается от морфологии исходных компонентов – Fe_3O_4 и ZIF-8. Магнитный наноконпозит характеризуется уникальной структурой, в которой магнитные наночастицы встроены в неправильные многогранники.

Смешанная структура, состоящая как из структур ядро-оболочка, так и неядерных структур, характерна для композита Fe_3O_4 -многостенные углеродные нанотрубки-ZIF-67 (рис. 7) [164].

К магнитному наноконпозиту со смешанной структурой относится также композит Fe_3O_4 -графен@полидопамин@Zr-MOF, в котором полидопамин выступает в качестве буферной границы для роста Zr-MOF и увеличивает гидрофильность композита [165].

Таблица 5. Магнитные наноконпозиты и площади их поверхности по Брунауэру–Эммету–Теллеру

Магнитный наноконпозит	Площадь поверхности, м ² /г	Ссылка
Fe ₃ O ₄ @HKUST-1	231.0	[101]
Fe ₃ O ₄ @MIL-100(Fe)	265.8	
Fe ₃ O ₄ @HKUST-1/MIL-100(Fe)	434.8	
Fe ₃ O ₄ @MIL-101(Cr)	803.0	[178]
Fe ₃ O ₄ -NHSO ₃ H@HKUST-1	526.0	[179]
Fe ₃ O ₄ -карбоксиметилцеллюлоза@ZIF-8	711.4	[180]
Fe ₃ O ₄ -карбоксиметилцеллюлоза@ZIF-8@циклодекстрин	539.2	
Fe ₃ O ₄ @UiO-66	230.1	[153]
NH ₂ -углеродные нанотрубки-Fe ₂ O ₃ -ZIF-8	1659	[181]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @Ti-MOF	895.4	[182]

5. СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ НАНОКОМПЗИТОВ

Высокие площади поверхности и пористость материала относятся к числу важных физических свойств магнитных наноконпозитов, которые определяют их применение при хранении газа, катализе и разделении веществ [166–169]. Материалы с мезо- или макропористыми структурами применяются для адсорбции малых органических молекул, а материалы с микропористыми структурами лучше подходят для адсорбции молекул газа. металлоорганические каркасные соединения имеют микропористую структуру и характеризуются рекордными значениями удельной поверхности более 6000 м²/г [170–172]. Существует ряд структур, для которых удельная поверхность варьируется от 2000 до 4000 м²/г, что выше удельной поверхности цеолитов (до ~725 м²/г) и сопоставимо со значениями удельной поверхности активированных углеродных материалов (~2000 м²/г) [173]. Присутствие металлоорганического каркасного соединения в магнитном наноконпозите влияет на величину площади поверхности и на синергетические свойства. Например, магнитный наноконпозит ZIF-8–CoFe₂O₄–оксид графена имеет площадь поверхности до 2490 м²/г, в то время как площади поверхности оксида графена и магнитного компонента CoFe₂O₄ – 46 и 52 м²/г соответственно [174]. Магнитные наноконпозиты с высокой площадью поверхности (табл. 5) применяют для поглощения загрязняющих веществ (красители, полицикличе-

ские углеводороды, тяжелые металлы) [175–177].

Удельные поверхности наночастиц CoFe₂O₄ и CoFe₂O₄@TiO₂ составляют 21.8 и 1.78 м²/г [154]. Уменьшение удельной поверхности может свидетельствовать о том, что в образце CoFe₂O₄@TiO₂ наночастицы CoFe₂O₄ покрыты TiO₂. В сложном магнитном наноконпозите CoFe₂O₄@TiO₂@HKUST-1 удельная поверхность достигает 142.6 м²/г. Уменьшение удельной поверхности по сравнению с HKUST-1 (438 м²/г) указывает на то, что наночастицы CoFe₂O₄@TiO₂ расположены на поверхности HKUST-1. Сравнение общего объема пор HKUST-1 (0.27 см³/г) и CoFe₂O₄@TiO₂@HKUST-1 (0.20 см³/г) показало, что в наноконпозите оно ниже.

По сравнению с активированным углем (121 м²/г) и наночастицами Fe₃O₄@активированный уголь (351 м²/г) площадь поверхности наноконпозита MIL-100(Fe)@Fe₃O₄@активированный уголь значительно выше (620 м²/г) [183].

Анализ площади поверхности, объема микропор и общего объема пор магнитных наноконпозитов на основе HKUST-1 [Fe₃O₄–HKUST-1, TiO₂–HKUST-1 и (Fe₃O₄, TiO₂)–HKUST-1] (табл. 6) показал, что площадь поверхности и объем микропор в наноконпозитах ниже, чем в HKUST-1 [121]. Это уменьшение связано с дефектами кристаллической структуры HKUST-1, окруженной внедренными наночастицами. Высокий суммарный объем пор обусловлен наличием мезопор между субмикронными частицами.

Таблица 6. Площади поверхности и характеристики пор образцов металлоорганических каркасных соединений и композитов [121]

Образец	Площадь поверхности, м ² /г		Объем микропор, см ³ /г		Общий объем пор, см ³ /г
	нанокompозит	HKUST-1	нанокompозит	HKUST-1	
HKUST-1	–	1572	–	0.49	1.40
Fe ₃ O ₄ –HKUST-1	1492	1559	0.46	0.49	1.10
TiO ₂ –HKUST-1	1390	1460	0.40	0.42	1.20
(Fe ₃ O ₄ , TiO ₂)–HKUST-1	1237	1307	0.37	0.39	0.82

Во время образования магнитных нанокompозитов включение более крупных органических лигандов приводило к увеличению объема пор металлоорганического каркасной структуры. Например, магнитный нанокompозит на основе MOF-177 с размером пор более 10.8 Å и площадью поверхности 4170 м²/г был получен путем замены терефталевой кислоты в MOF-5 на бензол-1,3,5-три(фенил-4-карбоновую кислоту) [184].

Магнетизм – важное физическое свойство магнитных нанокompозитов, которое позволяет использовать внешнее магнитное поле для отделения композита от реакционной среды после использования, что не только экономично и эффективно, но и менее трудоемко [185–188]. Как правило, про-

стые магнитные нанокompозиты обладают более высокими магнитными свойствами, чем сложные магнитные нанокompозиты. Металлоорганическое каркасное соединение в простом магнитном нанокompозите – единственный немагнитный компонент, и происходит относительно небольшое снижение магнитных свойств магнитных наночастиц при образовании композита. Намагниченность насыщения Fe₃O₄ снижается с 66.5 до 46.6 эме/г после его включения в состав простого магнитного нанокompозита Fe₃O₄@MIL-100(Fe) (рис. 8а) [93].

Для улучшения функциональных свойств сложных магнитных нанокompозитов необходимо добавлять дополнительные компоненты, обычно

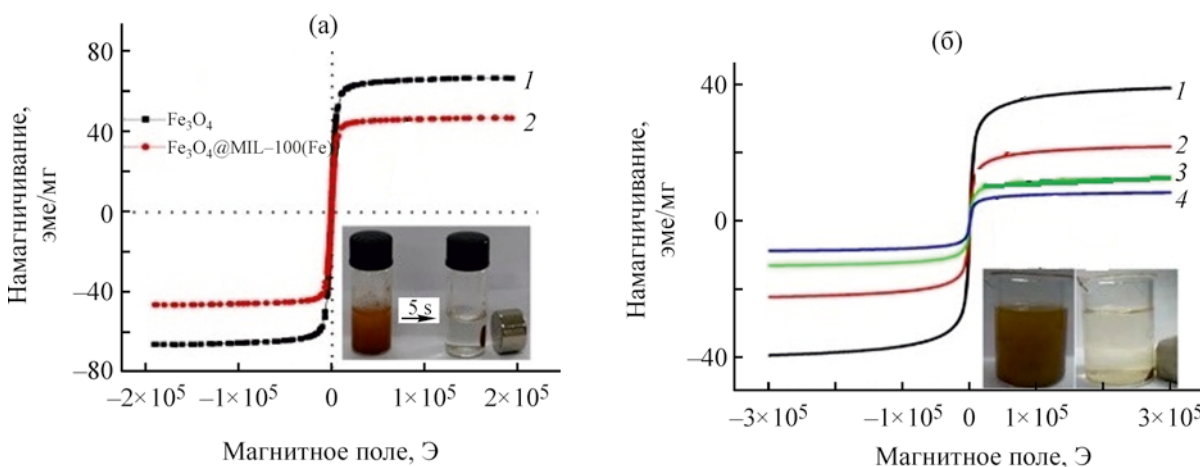


Рис. 8. Кривые намагничивания магнитных нанокompозитов, показывающие влияние состава на магнитные свойства: (а) – простой магнитный нанокompозит Fe₃O₄@MIL-100(Fe) [93], (б) – сложный магнитный нанокompозит Fe₃O₄@SiO₂@HKUST-1 [65]. 1 – Fe₃O₄@SiO₂, 2 – Fe₃O₄@SiO₂@Cu(OH)₂, 3 – Fe₃O₄@SiO₂@HKUST-1, 4 – функционализированный висмутолом Fe₃O₄@SiO₂@HKUST-1. На вставках представлены фотографии до и после магнитного разделения во внешнем магнитном поле.

немагнитные, и магнитные свойства полученных магнитных нанокompозитов снижаются. В частности, намагниченность насыщения функционализированного 1,3,4-тиадиазол-2,5-дитиолом сложного магнитного нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HKUST-1}$ снижается с 39 эме/г для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ до 8 эме/г (рис. 8б) [65].

Были объединены плазмонный фотокатализатор Ag/AgCl , стабильный в воде $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ и магнитный компонент CoFe_2O_4 для получения композита $\text{Ag}/\text{AgCl}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)-CoFe}_2\text{O}_4$ [189]. Композиты $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)-CoFe}_2\text{O}_4$ и $\text{Ag}/\text{AgCl}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)-CoFe}_2\text{O}_4$ показывают намагниченность насыщения 26.1 и 8.6 эме/г соответственно. Более низкие магнитные свойства композита $\text{Ag}/\text{AgCl}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)-CoFe}_2\text{O}_4$ по сравнению с частицами $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)-CoFe}_2\text{O}_4$ обусловлены низким количеством CoFe_2O_4 в единице массы композита. Тем не менее, магнитные характеристики композита $\text{Ag}/\text{AgCl}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)-CoFe}_2\text{O}_4$ позволяют проводить его быстрое и легкое отделение от загрязненного раствора.

Магнитное насыщение наночастиц Fe_3O_4 и нанокompозита $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ – около 72 и 12 эме/г соответственно, что достаточно для быстрого разделения с помощью внешнего магнита [174]. Слабая степень намагниченности композита $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ по сравнению с наночастицами Fe_3O_4 свидетельствует о том, что Fe_3O_4 включен в каркасную структуру. Полученный нанокompозит $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ может быть полностью отделен методом магнитного разделения после использования для удаления красителей из сточных вод.

Магнитный нанокompозит из наночастиц суперпарамагнитного оксида железа сверхмалого размера и металлоорганического каркасного соединения использовали для создания датчика магнитно-резонансной томографии, который позволяет обнаруживать следы бисфенола А [190]. Нанокompозит имеет более высокую скорость релаксации протонов, чем диспергированные наночастицы суперпарамагнитного оксида железа сверхмалого размера, что обусловлено более высоким кажущимся коэффициентом диффузии нанокompозита. Это улучшение объясняется высокой пористостью каркаса

и связанным с ней меньшим количеством молекул воды, попадающих в магнитные ядра наночастиц суперпарамагнитного оксида железа сверхмалого размера.

Оптические свойства магнитных нанокompозитов – еще одна важная физическая характеристика, определяющая области их применения. Оптические свойства композита, т. е. его взаимодействие со светом, как правило, зависят от морфологии, размера и формы частиц. Введение благородных металлов (Au, Ag, Pt) оказывает существенное влияние на оптические свойства магнитных нанокompозитов из-за их поверхностного плазмонного резонанса и флуоресценции, которые являются функциями размера частиц [36]. Эти свойства позволяют использовать нанокompозиты в качестве генераторов цвета и сигнальных меток при проведении колориметрического анализа для обнаружения аналитов невооруженным глазом [191]. Интеграция благородных металлов в нанокompозиты приводит к образованию материалов с уникальными оптическими свойствами. Такие материалы эффективно используются в качестве датчиков в различных областях, включая обнаружение CO_2 в газовых смесях, фунгицидов в пробе воды и тяжелых металлов [100, 157].

Некоторые магнитные нанокompозиты проявляют люминесценцию, придаваемую им металлом, используемым при получении (люминесценция на основе металла), лигандом (флуоресценция и фосфоресценция на основе лиганда) или возникающую при передаче заряда и энергии во взаимодействии *хозяин-гость*. Разработан нанокompозитный материал с динамическими изотропными и анизотропными оптическими свойствами за счет сочетания люминесценции и высокой отражательной способности [192]. Нанокompозит сформирован в виде анизотропных частиц ядро-оболочка путем покрытия суперпарамагнитных частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ слоем люминесцентного Eu-металлоорганического каркасного соединения на основе 1,4-бензолдикарбоновой кислоты. Оптические свойства нанокompозита, зависящие от вращения с помощью внешнего магнита, дополняются изотропной люминесценцией, возникающей в результате образования оболочки из каркасного соединения. Люминесцентные металлоорганические

каркасные соединения на основе 4,4'-бипиридина, включающие лантаниды, соединяют с магнитными наночастицами $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ для формирования люминесцентного магнитного нанокompозита [193].

Магнитные свойства могут быть использованы для магнитного сбора частиц из дисперсий в жидкостях. Собирая их в одном месте, можно усиливать люминесценцию, возникающую в результате модификации частиц металлоорганического каркасного соединения. Такие нанокompозиты могут использоваться для обнаружения следов воды в органических растворителях в качестве люминесцентного детектора воды с магнитным усилением. Люминесцентные магнитные нанокompозиты применялись для обнаружения метилпаратиона [194]. Нанокompозиты $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Tb-MOF}$ продемонстрировали характерную флуоресцентную эмиссию как в суспензии, так и в твердом состоянии [170]. Магнитный нанокompозит, включающий светящиеся наночастицы Fe_3O_4 , функционализированные комплексом Eu(III) и инкапсулированные в ZIF-8, использовали в качестве флуоресцентного зонда для селективного и чувствительного обнаружения ионов ClO^- и SCN^- [195].

Каталитические свойства магнитных нанокompозитов активно используются в целом ряде химических реакций. Металлоорганические каркасные соединения в составе магнитных нанокompозитов включают различные металлы (Fe, Cu, Zn, Ni, Zr, Ag, Co, Mn), которые катализируют определенные химические реакции. Часто используется инкапсуляция наночастиц благородных металлов в магнитные нанокompозиты для создания высокоэффективных нанокатализаторов. Например, нанокompозит $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{M-MIL-100 (Fe)}$ ($\text{M} = \text{Au, Pt, Pd}$), в котором синергетический эффект между ультрадисперсными наночастицами благородных металлов (2–3 нм) и оболочкой из металлоорганической каркасной структуры значительно улучшил каталитические характеристики нанокompозита в реакции восстановления нитроароматических соединений [196]. Длительный срок службы и возможность повторного использования полученных нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{M-MIL-100(Fe)}$ ($\text{M} = \text{Au, Pt, Pd}$) без видимого снижения их каталитических характеристик после нескольких рабочих циклов – ценные свойства таких катализаторов.

Магнитные нанокompозиты, обладающие фотокаталитическими свойствами, используются при фоторазложении загрязняющих красителей [197]. Включение магнитных наночастиц, а также оксида графена, сильного акцептора электронов, привело к значительному снижению интенсивности пиков в спектрах образцов нанокompозитов по сравнению с исходным MIL-101(Fe). При введении оксида графена уменьшалась рекомбинация электронно-дырочных пар и увеличивалось время жизни носителей заряда [162].

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ экспериментальных данных показывает, что синтетическая химия магнитных нанокompозитов на основе металлоорганических каркасных структур достаточно хорошо развита. Получение магнитных нанокompозитов, включающих любые типы металлоорганических каркасных соединений и магнитных наночастиц, не представляет значительных синтетических трудностей.

Промышленное внедрение композитов остается сложной задачей из-за отсутствия устойчивости к воде большинства магнитных нанокompозитов. Помимо низкой стабильности, стоимость органических лигандов, сложные методики синтеза и относительно низкие выходы – главные недостатки, препятствующие получению магнитных нанокompозитов на основе металлоорганических каркасных соединений. На сегодняшний день отсутствует внедрение в промышленность магнитных нанокompозитов на основе металлоорганических каркасных соединений. Однако ряд металлоорганических каркасных соединений и магнитных частиц производится в промышленном масштабе, что позволяет надеяться на промышленное производство магнитных нанокompозитов в ближайшем будущем.

Магнитные нанокompозиты на основе металлоорганических каркасных соединений характеризуются набором разнообразных структур и важных физико-химических свойств. Они востребованы там, где необходима большая площадь поверхности (функция, обеспечиваемая металлоорганическими каркасными структурами) и легкое извлечение материала за счет использова-

ния магнитного поля (функция, обеспечиваемая встроенной магнитной частицей). Возможность повторного использования материалов на основе магнитных композитов определяется их магнитными свойствами: стандартного магнита достаточно, чтобы легко отделить материалы от жидкой фазы, а приложение переменного магнитного поля позволяет высвободить адсорбированные вещества в контролируемой среде и регенерировать адсорбирующие материалы.

Структуры магнитных нанокompозитов разнообразны, демонстрируя примеры всех типов взаимосвязей структура–свойство. По сравнению с аналогичными системами, такими как металлоорганические каркасные соединения с магнитными узлами (например, Mn или Gd), можно ожидать применение магнитных нанокompозитов в области биомедицины, в частности, для терапевтического лечения и диагностики. Хотя магнитные нанокompозиты имеют большие перспективы для катализа, потеря активности в последующих циклах остается открытой проблемой. Чтобы решить эту проблему и осуществить промышленное производство магнитных нанокompозитов, необходимы магнитные нанокompозиты с повышенной стабильностью. Улучшенная водо- и термическая стабильность, длительный срок хранения и способность к повторному использованию – важные предпосылки для любого применения магнитных нанокompозитов на основе металлоорганических каркасных соединений. Использование магнитных нанокompозитов в качестве сенсоров недостаточно изучено, ожидается дальнейший прогресс в этой области благодаря недавней разработке люминесцентных материалов на основе магнитных нанокompозитов.

Несмотря на большое количество публикаций, изучение магнитных нанокompозитов на основе металлоорганических каркасных соединений находится на ранней стадии исследований. Постоянно увеличивается количество металлоорганических каркасных структур, обладающих различными функциональными возможностями, индивидуальными размерами и расположением пор, наблюдается быстрый прогресс в методах получения наночастиц и металлоорганических каркасных соединений. Предстоит изучить ком-

позиты сложных неорганических наносистем с различными свойствами, включая плазмонные, электро- и термохромные свойства, и многокомпонентных нанокompозитных систем, которые могут содержать несколько наночастиц в различных металлоорганических каркасных структурах, а также добиться фундаментального понимания механизмов, которые наделяют композиты уникальными свойствами (например, механизмов теплопередачи и модуляции энергетической щели). Это поможет создать прочную платформу для разработки новых материалов для практического применения.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Жинжило Владимир Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8423-7205>

Уфлянд Игорь Ефимович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7164-8168>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nadar S.S., Varadan O.N., Suresh S., Rao P., Ahirrao D. J., Adsare S. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2018. Vol. 91. P. 653. doi 10.1016/j.jtice.2018.06.029
2. Nadar S.S., Rathod V.K. // Int. J. Biol. Macromol. 2018. Vol. 120. P. 2293. doi 10.1016/j.ijbiomac.2018.08.126
3. Coronado E., Minguez Espallargas G. // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. P. 1525. doi 10.1039/C2CS35278H
4. Gao Y., Du W., Yu A., Li X., Zhao W., Zhang S. // Anal. Methods. 2018. Vol. 10. P. 5811. doi 10.1039/C8AY01876F
5. Wang R., Zhang C., Wang S., Zhou Y. // Progress Chem. 2015. Vol. 27. P. 945. doi 10.7536/PC150110
6. Yadav S., Dixit R., Sharma S., Dutta S., Solanki K., Sharma R.K. // Mater. Adv. 2021. Vol. 2. P. 2153. doi 10.1039/D0MA00982B
7. Maya F., Cabello C.P., Frizzarin R.M., Estela J.M., Palomino G.T., Cerda V. // Trends Anal. Chem. 2017. Vol. 90. P. 142. doi 10.1016/j.trac.2017.03.004
8. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. // RSC Adv. 2017. Vol. 7. P. 42242. doi 10.1039/C7RA05302A
9. Бутова В.В., Солдатов М.А., Гуда А.А., Ломаченко К.А., Lamberti C. // Усп. хим. 2016. Т. 85. № 3. С. 280; Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Lamberti C. // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. P. 280. doi 10.1070/RCR4554

10. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Усп. хим. 2019. Т. 88. № 9. С. 925; Tsivadze A.Y., Knyazeva M.K., Solovtsova O.V., Men'Shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Khozina E.V., Grachev V.A., Aksyutin O.E., Ishkov A.G. // Russ. Chem. Rev. 2019. Vol. 88. P. 925. doi 10.1070/RCR4873
11. Арсланов В.В., Калинина М.А., Ермакова Е.В., Райтман О.А., Горбунова Ю.Г., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Грачев В.А., Цивадзе А.Ю. // Усп. хим. 2019. Т. 88. № 8. С. 775; Arslanov V.V., Kalinina M.A., Ermakova E.V., Raitman O.A., Gorbunova Y.G., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Grachev V.A., Tsivadze A.Y. // Russ. Chem. Rev. 2019. Vol. 88. P. 775. doi 10.1070/RCR4878
12. Дыбцев Д.Н., Самсоненко Д.Г., Федин В.П. // Коорд. хим. 2016. Т. 42. № 9. С. 515; Dybtsev D.N., Samsonenko D.G., Fedin V.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. Vol. 42. P. 557. doi 10.1134/S1070328416090013
13. Huang Y.-F., Liu Q.-H., Li K., Li Y., Chang N. // J. Sep. Sci. 2018. Vol. 41. P. 1129. doi 10.1002/jssc.201700927
14. Liu Q., Deng C.H., Sun N. // Nanoscale. 2018. Vol. 10. P. 12149. doi 10.1039/C8NR03174F
15. Rossi L.M., Costa N.J.S., Silva F.P., Wojcieszak R. // Green Chem. 2014. Vol. 16. P. 2906. doi 10.1039/C4GC00164H
16. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
17. Wu M.-X., Gao J., Wang F., Yang J., Song N., Jin X., Mi P., Tian J., Luo J., Liang F., Yang Y.-W. // Small. 2018. Vol. 14. Article ID 1704440. doi 10.1002/smll.201704440
18. Mínguez Espallargas G., Coronado E. // Chem. Soc. Rev. 2018. Vol. 47. P. 533. doi 10.1039/C7CS00653E
19. Xiong G., Chen X.-L., You L.-X., Ren B.-Y., Ding F., Dragutan I., Dragutan V., Sun Y.-G. // J. Catal. 2018. Vol. 361. P. 116. doi 10.1016/j.jcat.2018.02.026
20. Iranmanesh M., Hulliger J. // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. P. 5925. doi 10.1039/c7cs00230k
21. Falcaro P., Lapierre F., Marmiroli B., Styles M., Zhu Y., Takahashi M., Hill A.J., Doherty C.M. // J. Mater. Chem. (C). 2013. Vol. 1. P. 42. doi 10.1039/C2TC00241H
22. Reshadi M.A.M., Bazargan A., McKay G. // Sci. Total Environ. 2020. Vol. 731. ID138863. doi 10.1016/j.scitotenv.2020.138863
23. Huo S.-H., Yan X.-P. // Analyst. 2012. Vol. 137. P. 3445. doi 10.1039/C2AN35429B
24. Abazari R., Mahjoub A.R., Molaie S., Ghaffarifar F., Ghasemi E., Slawin A.M.Z., Carpenter-Warren C.L. // Ultrason. Sonochem. 2018. Vol. 43. P. 248. doi 10.1016/j.ultsonch.2018.01.022
25. Ma Y.J., Jiang X.X., Lv Y.K. // Chem. Asian J. 2019. Vol. 14. P. 3515. doi 10.1002/asia.201901139
26. Du F., Qin Q., Deng J., Ruan G., Yang X., Li L., Li J. // J. Sep. Sci. 2016. Vol. 39. P. 2356. doi 10.1002/jssc.201600100
27. Zhang S., Yao W., Ying J., Zhao H. // J. Chromatogr. (A). 2016. Vol. 1452. P. 18. doi 10.1016/j.chroma.2016.05.039
28. Ma J., Wu G., Li S., Tan W., Wang X., Li J., Chen L. // J. Chromatogr. (A). 2018. Vol. 1553. P. 57. doi 10.1016/j.chroma.2018.04.034
29. Hu Y., Huang Z., Liao J., Li G. // Anal. Chem. 2013. Vol. 85. P. 6885. doi 10.1021/ac4011364
30. Jiang Z.W., Dai F.Q., Huang C.Z., Li Y.F. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 86443. doi 10.1039/C6RA19170C
31. Peña-Méndez E.M., Mawale R.M., Conde-González J.E., Socas-Rodríguez B., Havel J., Ruiz-Pérez C. // Talanta. 2020. Vol. 207. Article ID 120275. doi 10.1016/j.talanta.2019.120275
32. Huo S.-H., An H.-Y., Yu J., Mao X.-F., Zhang Z., Bai L., Huang Y.-F., Zhou P.-X. // J. Chromatogr. A. 2017. Vol. 1517. P. 18. doi 10.1016/j.chroma.2017.08.039
33. Peng J., Tian H., Du Q., Hui X., He H. // Microchim. acta. 2018. Vol. 185. Article ID 141. doi 10.1007/s00604-018-2697-6
34. Wei X., Wang Y., Chen J., Xu P., Zhou Y. // Talanta. 2018. Vol. 182. P. 484. doi 10.1016/j.talanta.2018.02.022
35. Jiang Z., Li Y. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. Vol. 59. P. 373. doi 10.1016/j.jtice.2015.09.002
36. Falcaro P., Ricco R., Yazdi A., Imaz I., Furukawa S., Maspoch D., Ameloot R., Evans J.D., Doonan C.J. // Coord. Chem. Rev. 2016. Vol. 307. P. 237. doi 10.1016/j.ccr.2015.08.002
37. Li L., Chen Y., Yang L., Wang Z., Liu H. // Coord. Chem. Rev. 2020. Vol. 411. Article ID 213235. doi 10.1016/j.ccr.2020.213235
38. Safari M., Yamini Y., Masoomi M.Y., Morsali A., Mani-Varnosfaderani A. // Microchim. Acta. 2017. Vol. 184. P. 1555. doi 10.1007/s00604-017-2133-3
39. Ke F., Qiu L.-G., Yuan Y.-P., Jiang X., Zhu J.-F. // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 9497. doi 10.1039/C2JM31167D
40. Falcaro P., Normandin F., Takahashi M., Scopece P., Amenitsch H., Costacurta S., Doherty C.M., Laird J.S., Lay M.D.H., Lisi F., Hill A.J., Buso D. // Adv. Mater. 2011. Vol. 23. P. 3901. doi 10.1002/adma.201101233
41. He J., Sun S., Zhou Z., Yuan Q., Liu Y., Liang H. // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. P. 2077. doi 10.1039/C8DT04857F
42. Toyao T., Styles M.J., Yago T., Sadiq M.M., Ricco R., Suzuki K., Horiuchi Y., Takahashi M., Matsuoka M.,

- Falcaro P.* // *CrystEngComm*. 2017. Vol. 19. P. 4201. doi 10.1039/C7CE00390K
43. *Huang X., Liu Y., Liu H., Liu G., Xu X., Li L., Lv J., Gao H., Xu D.* // *RSC Adv*. 2019. Vol. 9. P. 39272. doi 10.1039/C9RA07617D
44. *Mehdinia A., JahediVaighan D., Jabbari A.* // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. Vol. 6. P. 3176. doi 10.1021/acssuschemeng.7b03301
45. *Li H., Sadiq M.M., Suzuki K., Ricco R., Doblin C., Hill A.J., Lim S., Falcaro P., Hill M.R.* // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28. P. 1839. doi 10.1002/adma.201505320
46. *Chowdhuri A.R., Bhattacharya D., Sahu S.K.* // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45. P. 2963. doi 10.1039/C5DT03736K
47. *Min X., Yang W., Hui Y.-F., Gao C.-Y., Dang S., Sun Z.-M.* // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53. P. 4199. doi 10.1039/C6CC10274C
48. *Venkateswarlu S., Panda A., Kim E., Yoon M.* // *ACS Appl. Nano Mater.* 2018. Vol. 1. P. 4198. doi 10.1021/acsanm.8b00957
49. *Far H.S., Hasanzadeh M., Nashtaei M.S., Rabbani M., Haji A., Moghadam B.H.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. Vol. 12. P. 25294. doi 10.1021/acsaami.0c04953
50. *Yadollahi M., Hamadi H., Nobakht V.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2019. Vol. 33. Article ID e4629. doi 10.1002/aoc.4629
51. *Li Y., Xie Q., Hu Q., Li C., Huang Z., Yang X., Guo H.* // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. Article ID 30651. doi 10.1038/srep30651
52. *Zhang R., Wang Z., Zhou Z., Li D., Wang T., Su P., Yang Y.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. Vol. 58. P. 3876. doi 10.1021/acs.iecr.8b05244
53. *Xu Y., Jin J., Li X., Han Y., Meng H., Wu J., Zhang X.* // *J. Sep. Sci.* 2016. Vol. 39. P. 3647. doi 10.1002/jssc.201600630
54. *Jin Z., Luan Y., Yang M., Tang J., Wang J., Gao H., Lu Y., Wang G.* // *RSC Adv*. 2015. Vol. 5. P. 78962. doi 10.1039/C5RA17180F
55. *Zhao M., Zhang X., Deng C.* // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 8116. doi 10.1039/C5CC01908G
56. *Zhao M., Deng C., Zhang X.* // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 6228. doi 10.1039/C4CC01038H
57. *Yang Q., Zhao Q., Ren S., Lu Q., Guo X., Chen Z.* // *J. Solid State Chem.* 2016. Vol. 244. P. 25. doi 10.1016/j.jssc.2016.09.010
58. *Saikia M., Bhuyan D., Saikia L.* // *New J. Chem.* 2015. Vol. 39. P. 64. doi 10.1039/C4NJ01312C
59. *Bagheri A., Taghizadeh M., Behbahani M., Akbar Asgharinezhad A., Salarian M., Dehghani A., Ebrahimzadeh H., Amini M.M.* // *Talanta*. 2012. Vol. 99. P. 132. doi 10.1016/j.talanta.2012.05.030
60. *Boroujeni M.B., Hashemzadeh A., Faroughi M.-T., Shaabani A., Amini M.M.* // *RSC Adv*. 2016. Vol. 6. P. 100195. doi 10.1039/C6RA24574A
61. *Wu Y.N., Zhou M., Li S., Li Z., Li J., Wu B., Li G., Li F., Guan X.* // *Small*. 2014. Vol. 10. P. 2927. doi 10.1002/sml.201400362
62. *Liu Y., Goebel J., Yin Y.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 2610. doi 10.1039/C2CS35369E
63. *Ермакова Е.В., Енакиева Ю.Ю., Мешков И.Н., Баранчиков А.Е., Звягина А.И., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю., Калинина М.А., Арсланов В.В.* // *Макрогетероциклы*. 2017. Т. 10. № 4–5. С. 496; *Ermakova E.V., Enakieva Yu.Yu., Meshkov I.N., Baranchikov A.E., Zvyagina A.I., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu., Kalinina M.A., Arslanov V.V.* // *Macroheterocycles*. 2017. Vol. 10. P. 496. doi 10.6060/mhcl171259a
64. *Chen L.-N., Li H.-Q., Yan M.-W., Yuan C.-F., Zhan W.-W., Jiang Y.-Q., Xie Z.-X., Kuang Q., Zheng L.-S.* // *Small*. 2017. Vol. 13. ID 1700683. doi 10.1002/sml.201700683
65. *Huang L., He M., Chen B., Hu B.* // *J. Mater. Chem. (A)*. 2015. Vol. 3. P. 11587. doi 10.1039/C5TA01484K
66. *Cai W., Wu S., Liu Y., Li D.* // *Appl. Organometal. Chem.* 2018. Vol. 32. ID e3909. doi 10.1002/aoc.3909
67. *Ma R., Jiang H., Wang C., Zhao C., Deng H.* // *Chem. Commun.* 2020. Vol. 56. P. 2715. doi 10.1039/C9CC09144K
68. *Chen L., Li H., Zhan W., Cao Z., Chen J., Jiang Q., Jiang Y., Xie Z., Kuang Q., Zheng L.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8. P. 31059. doi 10.1021/acsaami.6b11567
69. *Chen L., Zhang M.-J., Zhang S.-Y., Shi L., Yang Y.-M., Liu Z., Ju X.-J., Xie R., Wang W., Chu L.-Y.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. Vol. 12. P. 35120. doi 10.1021/acsaami.0c11283
70. *Jin P., Tan W., Huo J., Liu T., Liang Y., Wang S., Bradshaw D.* // *J. Mater. Chem. (A)*. 2018. Vol. 6. P. 20473. doi 10.1039/C8TA06766J
71. *Liu B., Lu Y., Wang B., Yan Y., Liang H., Yang H.* // *Chem. Select*. 2019. Vol. 4. P. 2200. doi 10.1002/slct.201803527
72. *Zhu H., Zhang Q., Zhu S.* // *Chem. – Eur. J.* 2016. Vol. 22. P. 8751. doi 10.1002/chem.201600313
73. *Silvestre M.E., Franzreb M., Weidler P.G., Shekhah O., Wöll C.* // *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23. P. 1210. doi 10.1002/adfm.201202078
74. *Allendorf M.D., Houk R.J.T., Andruszkiewicz L., Talin A.A., Pikarsky J., Choudhury A., Gall K.A., Hesketh P.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 14404. doi 10.1021/ja805235k

75. Nosrati H., Salehiabar M., Davaran S., Ramazani A., Manjili H.K., Danafar H. // *Res. Chem. Intermed.* 2017. Vol. 43. P. 7423. doi 10.1007/s11164-017-3084-3
76. Ohhashi T., Tsuruoka T., Nawafune H., Akamatsu K. // *Trans. Mat. Res. Soc. Japan.* 2014. Vol. 39. P. 153. doi 10.14723/tmrsj.39.153
77. Maya F., Palomino Cabello C., Clavijo S., Estela J.M., Cerda V., Turnes Palomino G. // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 8169. doi 10.1039/C5CC01186H
78. Zhang H., Jieying W., Zhengji L., Fan R., Chen Q., Shan X., Jiang C., Sun G. // *New J. Chem.* 2020. Vol. 44. P. 1548. doi 10.1039/C9NJ05553C
79. Imaz I., Hernando J., Ruiz-Molina D., MasPOCH D. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. Vol. 48. P. 2325. doi 10.1002/anie.200804255
80. Yang J.-C., Yin X.-B. // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. ID 40955. <https://doi.org/10.1038/srep40955>
81. Tao Y., Huang G., Li H., Hill M.R. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. Vol. 7. N 16. P. 13627. doi 10.1021/acssuschemeng.9b02323
82. Tan P., Xie X.-Y., Liu X.-Q., Pan T., Gu C., Chen P.-F., Zhou J.-Y., Pan Y., Sun L.-B. // *J. Hazard. Mater.* 2017. Vol. 321. P. 344. doi 10.1016/j.jhazmat.2016.09.026
83. Faustini M., Kim J., Jeong G.-Y., Kim J.Y., Moon H.R., Ahn W.-S., Kim D.-P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. P. 14619. doi 10.1021/ja4039642
84. Bellusci M., Guglielmi P., Masi A., Padella F., Singh G., Yaacoub N., Peddis D., Secci D. // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57. P. 1806. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b02697
85. Bellusci M., Masi A., Albino M., Peddis D., Petrecca M., Sangregorio C., La Barbera A., Varsano F. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2021. Vol. 328. Article ID 111458. doi 10.1016/j.micromeso.2021.111458
86. Kurmoo M. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38. P. 1353. doi 10.1039/B804757J
87. Meteku B.E., Huang J., Zeng J., Subhan F., Feng F., Zhang Y., Qiu Z., Aslam S., Li G., Yan Z. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 413. Article ID 213261. doi 10.1016/j.ccr.2020.213261
88. Li W., Li G., Liu D. // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 94113. doi 10.1039/C6RA17824C
89. Wang L., Yang S., Chen L., Yuan S., Chen Q., He M.Y., Zhang Z.H. // *Catal. Sci. Technol.* 2017. Vol. 7. P. 2356. doi 10.1039/C7CY00467B
90. Yang Q., Zhu Y., Luo B., Lan F., Wu Y., Gu Z. // *J. Mater. Chem. (B).* 2017. Vol. 5. P. 1236. doi 10.1039/C6TB02662A
91. Nirumand L., Farhadi S., Zabardasti A., Khataee A. // *Ultrason. Sonochem.* 2018. Vol. 42. P. 647. doi 10.1016/j.ultsonch.2017.12.033
92. Du F., Sun L., Tan W., Wei Z., Nie H., Huang Z., Ruan G., Li J. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2019. Vol. 411. P. 2239. doi 10.1007/s00216-019-01660-1
93. Aslam S., Zeng J., Subhan F., Li M., Lyu F., Li Y., Yan Z. // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. Vol. 505. P. 186. doi 10.1016/j.jcis.2017.05.090
94. Fan J.X., Chen D.Y., Li N. J., Xu Q.F., Li H., He J.H., Lu J.M. // *Chemosphere.* 2018. Vol. 191. P. 315. Doi 10.1016/j.chemosphere.2017.10.042
95. Liu Q., Yao C., Liu J., Wang S., Shao B., Yao K. // *Microchem. J.* 2021. Vol. 165. Article ID 106168. doi 10.1016/j.microc.2021.106168
96. Moradi S.E., Shabani A.M.H., Dadfarnia S., Emami S. // *J. Iran. Chem. Soc.* 2016. Vol. 13. P. 1617. doi 10.1007/s13738-016-0878-y
97. Xu J., Xing Y., Liu Y., Liu M., Hou X. // *Anal. chim. acta.* 2021. Vol. 1179. Article ID 338825. doi 10.1016/j.aca.2021.338825
98. Wang D., Lou J., Yuan J., Xu J., Zhu R., Wang Q., Fan X. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. Vol. 9. Article ID 105000. doi 10.1016/j.jece.2020.105000
99. Samadi-Maybodi A., Nikou M. // *Polyhedron.* 2020. Vol. 179. ID 114342. doi 10.1016/j.poly.2019.114342
100. Liu Y., Huang Y., Xiao A., Qiu H., Liu L. // *Nanomaterials.* 2019. Vol. 9. ID 51. doi 10.3390/nano9010051
101. Li Y., Zhou X., Dong L., Lai Y., Li S., Liu R., Liu J. // *Environ. Pollut.* 2019. Vol. 252. Pt B. P. 1574. doi 10.1016/j.envpol.2019.04.137
102. Chen W., Cai Y., Lv Z., Wang X., Feng J., Fang M., Tan X. // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 334. Article ID 116495. doi 10.1016/j.molliq.2021.116495
103. Bayazit Ş.S., Danalioğlu S.T., Salam M.A., Kuyumcu Ö.K. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017. Vol. 24. Article ID 25452. doi 10.1007/s11356-017-0121-0
104. Amari A., Alzahrani F.M., Alsaiani N.S., Katubi K.M., Rebah F.B., Tahoona M.A. // *Processes.* 2021. Vol. 9. Article ID 774. doi 10.3390/pr9050774
105. He X., Yang W., Li S., Liu Y., Hu B., Wang T., Hou X. // *Microchim. Acta.* 2018. Vol. 185. ID 125. doi 10.1007/s00604-018-2672-2
106. He X., Zhou Y., Yang W., Li S., Liu T., Wang T., Hou X. // *Talanta.* 2019. Vol. 196. Article ID 572. doi 10.1016/j.talanta.2018.12.019
107. Wang Y., Yan M., Ji Q., Wang M., Wang Q., Wang X., Hao Y. // *Anal. Methods.* 2020. Vol. 12. P. 2872. doi 10.1039/D0AY00449A

108. Wu E., Li Y., Huang Q., Yang Z., Wei A., Hu Q. // *Chemosphere*. 2019. Vol. 233. P. 327. doi 10.1016/j.chemosphere.2019.05.150
109. Chen M., Zhao Y., Yang Y., Yang Y., Wang H., Luo D., Xie S., Chen D. // *Food Chem.* 2021. Vol. 363. Article ID 130205. doi 10.1016/j.foodchem.2021.130205
110. Zhang G., Wo R., Sun Z., Hao G., Liu G., Zhang Y., Guo H., Jiang W. // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11. Article ID 1917. doi 10.3390/nano11081917
111. Zhang G., Wo R., Sun Z., Xiao L., Liu G., Hao G., Guo H., Jiang W. // *Front. Chem.* 2021. Vol. 9. Article ID 70755. doi 10.3389/fchem.2021.707559
112. Boontongto T., Burakham R. // *J. Separ. Sci.* 2020. Vol. 43. P. 3083. doi 10.1002/jssc.202000426
113. Huo J.B., Xu L., Chen X., Zhang Y., Yang J.C.E., Yuan B., Fu M.L. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. Vol. 276. P. 68. doi 10.1016/j.micromeso.2018.09.017
114. Ahmadipouya S., Heidarian Haris M., Ahmadijokani F., Jarahiyan A., Molavi H., Moghaddam F.M., Rezakazemi M., Arjmand M. // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 322. Article ID 114910. doi 10.1016/j.molliq.2020.114910
115. Zhan X.-Q., Yu X.-Y., Tsai F.-C., Ma N., Liu H.-L., Han Y., Xie L., Jiang T., Shi D., Xiong Y. // *Crystals*. 2018. Vol. 8. Article ID 250. doi 10.3390/cryst8060250
116. Liu M., Lv B., Jiang H., Yuan P., Zhu H., Gao B. // *Biomed. Chromatogr.* 2020. Vol. 34. Article ID e4876. doi 10.1002/bmc.4876
117. Yin L.L., Kong X.Y., Zhang Y., Ji Y.Q. // *Biomed. Environ. Sci.* 2018. Vol. 31. P. 483. doi 10.3967/bes2018.065
118. Yang S., Zhang Z.H., Chen Q., He M.Y., Wang L. // *Appl. Organomet. Chem.* 2018. Vol. 32. Article ID e4132. doi 10.1002/aoc.4132
119. Zhao X., Liu S., Tang Z., Niu H., Cai Y., Meng W., Wu F., Giesy J. P. // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. Article ID 11849. doi 10.1038/srep11849
120. Sun H., Zhang H., Mao H., Yu B., Han J., Bhat G. // *Environ. Chem. Lett.* 2019. Vol. 17. P. 1091. doi 10.1007/s10311-018-00833-1
121. Kubo M., Moriyama R., Shimada M. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. Vol. 280. Article ID 227. doi 10.1016/j.micromeso.2019.02.010
122. Chen M., Wang Z., Liu Y., Chen J., Liu J., Gan D. // *J. Mater. Sci.* 2021. Vol. 56. P. 2979. doi 10.1007/s10853-020-05422-8
123. Li J., Gao H., Tan L., Luan Y., Yang M. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 2016. P. 4906. doi 10.1002/ejic.201600761
124. Wu G., Ma J., Li S., Guan J., Jiang B., Wang L., Li J., Wang X., Chen L. // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 538. P. 360. doi 10.1016/j.jcis.2018.05.105
125. Wang R., Ge C., Xing T., Zhang Y., Zhang Y., Zhang X. // *Appl. Organometal. Chem.* 2017. Vol. 31. Article ID e3798. doi 10.1002/aoc.3798
126. Bakhshali-Dehkordi R., Ghasemzadeh M.A. // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1236. Article ID 130298. doi 10.1016/j.molstruc.2021.130298
127. Cao S., Tang T., Xi C., Chen Z. // *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 422. Article ID 130096. doi 10.1016/j.cej.2021.130096
128. Lu Y., Wang B., Yan Y., Liang H., Wu D. // *Chromatographia*. 2019. Vol. 82. P. 625. doi 10.1007/s10337-018-3673-3
129. Liu G., Li L., Huang X., Zheng S., Xu X., Liu Z., Zhang Y., Wang J., Lin H., Xu D. // *J. Mater. Sci.* 2018. Vol. 53. P. 10772. doi 10.1007/s10853-018-2352-y
130. Wan M., Xiang F., Liu Z., Guan D., Shao Y., Zheng L., Jin M., She Y., Cao L., Jin F., Chen R., Wang S., Wu Y., Abd El-Aty A.M., Wang J. // *Food Chem.* 2021. Vol. 365. Article ID 130485. doi 10.1016/j.foodchem.2021.130485
131. Jiang H.-L., Fu Q.-B., Wang M.-L., Lin J.-M., Zhao R.-S. // *Food Chem.* 2021. Vol. 345. Article ID 128841. doi 10.1016/j.foodchem.2020.128841
132. Duan H., Hu X., Sun Z. // *J. Hazard. Mater.* 2020. Vol. 384. Article ID 121406. doi 10.1016/j.jhazmat.2019.121406
133. Ecer Ü., Zengin A., Şahan T. // *Colloids Surf. (A)*. 2021. Vol. 630. Article ID 127558. doi 10.1016/j.colsurfa.2021.127558
134. Xiong Z., Zheng H., Hu Y., Hu X., Ding W., Ma J., Li Y. // *Separ. Purif. Technol.* 2021. Vol. 277. Article ID 119053. doi 10.1016/j.seppur.2021.119053
135. Ding Y.-W., Jin L., Feng S.-L., Chen J. // *J. Chromatogr. (B)*. 2021. Vol. 1173. Article ID 122702. doi 10.1016/j.jchromb.2021.122702
136. Niu M., Li Z., He W., Zhou W., Lu R., Li J., Gao H., Zhang S., Pan C. // *Food Chem.* 2020. Vol. 317. Article ID 126425. doi 10.1016/j.foodchem.2020.126425
137. Senosy I.A., Guo H.-M., Ouyang M.-N., Lu Z.-H., Yang Z.-H., Li J.-H. // *Food Chem.* 2020. Vol. 325. Article ID 126944. doi 10.1016/j.foodchem.2020.126944

138. Lu Z.-H., Lv D.-Z., Zhou D.-D., Yang Z.-H., Wang M.-Y., Senosy I. A., Liu X., Chen M., Zhuang L.-Y. // *Separ. Purif. Technol.* 2021. Vol. 279. Article ID 119785. doi 10.1016/j.seppur.2021.119785
139. Chen L., Peng J., Wang F., Liu D., Ma W., Zhang J., Hu W., Li N., Dramou P., He H. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021. Vol. 28. P. 21799. doi 10.1007/s11356-020-12253-2
140. Wang Z., Chen X., Meng Z., Zhao M., Zhan H., Liu W. // *Water Sci. Technol.* 2020. Vol. 81. P. 2322. doi 10.2166/wst.2020.283
141. Zhu K.R., Chen C.L., Xu H., Gao Y., Tan X.L., Alsaedi A., Hayat T. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. Vol. 5. P. 6795. doi 10.1021/acssuschemeng.7b01036
142. Qi Y., Wan M., Abd El-Aty A.M., Li H., Cao L., She Y., Shao Y., Jin F., Wang S., Wang J. // *Microchim. acta.* 2020. Vol. 187. Article ID 279. Doi 10.1007/s00604-020-04243-5
143. Zhao L., Lv W., Hou J., Li Y., Duan J., Ai S. // *Microchem. J.* 2021. Vol. 152. ID 104425. doi 10.1016/j.microc.2019.104425
144. Zhang S.-F., Li H., Hou C., Liu L.-N., Wang Y., Zhao M.-K., Liang C. // *Cellulose.* 2020. Vol. 27. P. 3287. doi 10.1007/s10570-020-02998-x
145. Lin K.Y.A., Lee W.D. // *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 361. P. 114. doi 10.1016/j.apsusc.2015.11.108
146. Yang X., Wu W., Wang B., Lin F., Wu X., Lu X. // *J. Chin. Pharm. Sci.* 2020. Vol. 38. P. 195. doi 10.3724/SP.J.1123.2019.05045
147. Feng X., Li Y., Yang Y., Ma Y., Ji W., Sun Y., Chen T., Chen Y. // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45. P. 9382. doi 10.1039/D1NJ00703C
148. Sharma S., Sharma C., Kaur M., Paul S. // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45. P. 20309. doi 10.1039/D1NJ03738B
149. Qi H., Li Z., Zheng H., Jia Q. // *Anal. chim. acta.* 2021. Vol. 1157. Article ID 338383. doi 10.1016/j.aca.2021.338383
150. Deng Y., Zhang R., Li D., Sun P., Su P., Yang Y. // *J. Sep. Sci.* 2018. Vol. 41. P. 2046. doi 10.1002/jssc.201701391
151. Yang Y., Xia F., Yang Y., Gong B., Xie A., Shen Y., Zhu M. // *J. Mater. Chem. (B).* 2017. Vol. 5. P. 8600. doi 10.1039/C7TB01680H
152. Huang L., He M., Chen B., Hu B. // *Chemosphere.* 2018. Vol. 199. P. 435. doi 10.1016/j.chemosphere.2018.02.019
153. Yin L., Kong X., Shao X., Ji Y. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. Vol. 7. Article ID 103073. doi 10.1016/j.jece.2019.103073
154. Heydari M., Gharagozlou M., Ghahari M., Sadjadi S. // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. Vol. 130. Article ID 108693. doi 10.1016/j.inoche.2021.108693
155. Zhao H.-X., Zou Q., Sun S.-K., Yu C., Zhang X., Li R.-J., Fu Y.-Y. // *Chem. Sci.* 2016. Vol. 7. P. 5294. doi 10.1039/C6SC01359G
156. Jia Y., Su H., Wong Y.L.E., Chen X., Dominic Chan T.W. // *J. Chromatogr. (A).* 2016. Vol. 1456. P. 42. doi 10.1016/j.chroma.2016.06.004
157. Lai H., Shang W., Yun Y., Chen D., Wu L., Xu F. // *Microchim. acta.* 2019. Vol. 186. Article ID 144. doi 10.1007/s00604-019-3257-4
158. Ke F., Wang L., Zhu J. // *Nanoscale.* 2015. Vol. 7. P. 1201. doi 10.1039/C4NR05421K
159. Xiao R., Pan Y., Li J., Zhang L., Zhang W. // *J. Chromatogr. (A).* 2019. Vol. 1601. P. 45. doi 10.1016/j.chroma.2019.05.010
160. Ricco R., Malfatti L., Takahashi M., Hill A.J., Falcaro P. // *J. Mater. Chem. (A).* 2013. Vol. 1. P. 13033. doi 10.1039/C3TA13140H
161. Bai Y., Zhang S., Feng S., Zhu M., Ma S. // *Dalton Trans.* 2020. Vol. 49. P. 10745. doi 10.1039/D0DT01648A
162. Jiang X., Chen H.-Y., Liu L.-L., Qiu L.-G., Jiang X. // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 646. P. 1075. doi 10.1016/j.jallcom.2015.06.021
163. Huo J., Yu G., Wang J. // *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 412. Article ID 125298. doi 10.1016/j.jhazmat.2021.125298
164. Huang X., Liu G., Xu D., Xu X., Li L., Zheng S., Lin H., Gao H. // *Appl. Sci.* 2018. Vol. 8. Article ID 959. doi 10.3390/app8060959
165. Jin R., Ji F., Lin H., Luo C., Hu Y., Deng C., Cao X., Tong C., Song G. // *J. Chromatogr. (A).* 2018. Vol. 1577. P. 1. doi 10.1016/j.chroma.2018.09.041
166. An J., Rosi N.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 5578. doi 10.1021/ja1012992
167. Saha D., Bao Z., Jia F., Deng S. // *Environ. Sci. Technol.* 2010. Vol. 44. P. 1820. doi 10.1021/es9032309
168. Wang D., Pillai S.C., Ho S.H., Zeng J., Li Y., Dionysiou D.D. // *Appl. Catal. (B).* 2018. Vol. 237. P. 721. doi 10.1016/j.apcatb.2018.05.094
169. Li J., Zhao T., Chen T., Liu Y., Ong C.N., Xie J. // *Nanoscale.* 2015. Vol. 7. P. 7502. doi 10.1039/C5NR00857C
170. Qian J.-J., Qiu L.-G., Wang Y.-M., Yuan Y.-P., Xie A.-J., Shen Y.-H. // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. P. 3978. doi 10.1039/C3DT52777H
171. Adatoz E., Avci A.K., Keskin S. // *Separ. Purif. Technol.* 2015. Vol. 152. P. 207. doi 10.1016/j.seppur.2015.08.020

172. Sridhar S., Veerapur R.S., Patil M.B., Gudasi K.B., Aminabhavi T.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 106. P. 1585. doi 10.1002/app.26306
173. Jarrah A., Farhadi S. // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 39881. doi 10.1039/D0RA04603E
174. Lv S.-W., Liu J.-M., Li C.-Y., Ma H., Wang Z.-H., Zhao N., Wang S. // *New J. Chem.* 2019. Vol. 43. P. 7770. doi 10.1039/C9NJ01324E
175. Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. // *Egypt. J. Pet.* 2016. Vol. 25. P. 107. doi 10.1016/j.ejpe.2015.03.011
176. Qi P., Luo R., Pichler T., Zeng J., Wang Y., Fan Y., Sui K. // *J. Hazard. Mater.* 2019. Vol. 378. Article ID 120721. doi 10.1016/j.jhazmat.2019.05.114
177. Liu J., Yang F., Zhang Q., Chen W., Gu Y., Chen Q. // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58. P. 3564. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b03103
178. Karimi M.A., Masrouri H., Karami H., Andishgar S., Mirbagheri M.A., Pourshamsi T. // *J. Chin. Chem. Soc.* 2019. Vol. 66. P. 1327. doi 10.1002/jccs.201800378
179. Guo X., Liu Q., Liu J., Zhang H., Yu J., Chen R., Song D., Li R., Wang J. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 491. P. 640. doi 10.1016/j.apsusc.2019.06.108
180. Lin C., Xu K., Zheng R., Zheng Y. // *Chem. Commun.* 2019. Vol. 55. P. 5697. doi 10.1039/C9CC02038A
181. Mahmoodi N. M., Taghizadeh A., Taghizadeh M., Abdi J. // *J. Hazard. Mater.* 2019. Vol. 378. Article ID 120741. doi 10.1016/j.jhazmat.2019.06.018
182. Moradi Z., Alipanahpour Dil E., Asfaram A. // *Analyst.* 2019. Vol. 144. P. 4351. doi 10.1039/C9AN00120D
183. Hamedi A., Trotta F., Zarandi M.B., Zanetti M., Caldera F., Anceschi A., Nateghi M.R. // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. Vol. 20. Article ID 5612. doi 10.3390/ijms20225612
184. Wang G.-H., Lei Y.-Q., Song H.-C. // *Anal. Methods.* 2014. Vol. 6. P. 7842. doi 10.1039/C4AY00822G
185. Yang Z., Zhu L., Chen L. // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. Vol. 539. P. 76. doi 10.1016/j.jcis.2018.11.064
186. Lian L., Zhang X., Hao J., Lv J., Wang X., Zhu B., Lou D. // *J. Chromatogr. (A).* 2018. Vol. 1579. P. 1. doi 10.1016/j.chroma.2018.10.019
187. Shi Z., Xu C., Guan H., Li L., Fan L., Wang Y., Liu L., Meng Q., Zhang R. // *Colloids Surf. (A).* 2018. Vol. 539. P. 382. doi 10.1016/j.colsurfa.2017.12.043
188. Zhou Q., Li J., Wang M., Zhao D. // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 46. P. 783. doi 10.1080/10643389.2016.1160815
189. Abu-Dief A.M., Abdel-Fatah S.M. // *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* 2017. Vol. 7. P. 55. doi 10.1016/j.bjbas.2017.05.008
190. Xu Z., Chen Y., Chen M., Chen W., Cheng Y. // *J. Mater. Chem. C.* 2021. Vol. 9. P. 11915. doi 10.1039/D1TC01524A
191. Wang H., Xiang L., Wei W., An J., He J., Gong C., Hou Y. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9. P. 42102. doi 10.1021/acsami.7b13796
192. Mandel K., Granath T., Wehner T., Rey M., Stracke W., Vogel N., SEXTL G., Müller-Buschbaum K. // *ACS Nano.* 2017. Vol. 11. P. 779. doi 10.1021/acsnano.6b07189
193. Wehner T., Mandel K., Schneider M., SEXTL G., Müller-Buschbaum K. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8. P. 5445. doi 10.1021/acsami.5b11965
194. Hu L., Wu N., Zheng J., Xu J., Zhang M., He P. // *Anal. Sci.* 2014. Vol. 30. P. 663. doi 10.2116/analsci.30.663
195. Li C., Hai J., Li S., Wang B., Yang Z. // *Nanoscale.* 2018. Vol. 10. P. 8667. doi 10.1039/C8NR01487F
196. Zhang H., Qi S., Niu X., Hu J., Ren C., Chen H., Chen X. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4. P. 3013. doi 10.1039/C4CY00072B
197. Bagherzadeh S.B., Kazemeini M., Mahmoodi N.M. // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. Vol. 602. P. 73. doi 10.1016/j.jcis.2021.05.181

Magnetic Nanocomposites Based on Metal-Organic Frameworks: Preparation, Classification, Structure, and Properties (A Review)

V. A. Zhinzhilo^{a,*} and I. E. Uflyand^a

^a Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: zhinzhilo@sfedu.ru

Received May 18, 2022; revised May 18, 2022; accepted July 10, 2022

The current state of research in the field of synthesis, study of the structure and properties of magnetic nanocomposites based on metal-organic frameworks (MOFs) is considered. Magnetic nanocomposites are a combination of MOFs with superparamagnetic nanoparticles. Methods for obtaining various magnetic nanocomposites are analyzed, including the mixing method, *in situ* synthesis (MOF growth on magnetic nanoparticles *in situ*, *in situ* growth of magnetic nanoparticles in MOFs), template method (sacrificial template method, emulsion template method), layer-by-layer self-assembly, mechanochemical synthesis. Magnetic nanocomposites are classified into two classes: simple, which include only magnetic nanoparticles and MOFs, and complex, which additionally contain a third component. The structures of magnetic nanocomposites, including the core-shell, nonnuclear, embedded, and mixed structures, are considered. The main properties of magnetic nanocomposites are analyzed, among which the surface area, porosity, optical, magnetic, and catalytic properties are singled out. Such composites are promising as catalysts, lubricants, supercapacitors, materials for photodynamic therapy, etc.

Keywords: metal-organic framework, magnetic nanoparticles, magnetic nanocomposite, core-shell structure, nonnuclear structures, embedded structures