

СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(III) И КОБАЛЬТА(II)

А.А. Карасева, А. Диалло, Д.В. Филиппов, А.С. Вашурин

Анастасия Александровна Карасева (ORCID 0009-0008-9010-4298), Амаду Диалло, Дмитрий Вячеславович Филиппов (ORCID 0000-0001-5296-2883)*

Кафедра неорганической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: filippov@isuct.ru *

Артур Сергеевич Вашурин (ORCID 0000-0003-2239-8753)

Кафедра неорганической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр., 31, Москва, Российская Федерация, 119991

С использованием метода прямого смешения и сольвотермического метода синтезированы цеолитоподобные каркасные материалы на основе 2-этилимидазолат кобальта (II), терефталата железа (III) и терефталата кобальта (II). Полученные материалы охарактеризованы с привлечением широкого набора физико-химических методов анализа. ИК-спектроскопия позволила сделать достоверные выводы о формировании связи металл-линкер, что подтверждает образование координационных связей в металл-органическом каркасе для всех синтезированных образцов. Установлено образование чистой фазы синтезированных каркасных структур, что зафиксировано с помощью метода рентгено-фазового анализа. На рентгенограммах всех образцов наблюдались характерные пики в интервале от 8° до 32°, относительная интенсивность и локальное расположение которых доказывают образование чистой фазы соответствующих этилимидазолатов и терефталатов. Исследование морфологии материалов показало, что образцы являются достаточно высокодисперсными гетерогенными системами. Средний размер частиц для материала на основе 2-этилимидазолат кобальта (II) составил 0,5±1 мкм. Материалы, полученные методом прямого смешения, характеризуются сферической формой частиц, в то время как образцы, полученные сольвотермическим методом, характеризуются кубической формой частиц. Для материалов на основе терефталатов железа (III) и кобальта (II) средний размер частиц составил 0,15-0,25 мкм. Отдельные частицы имеют форму усеченной с двух сторон призмы. Методом низкотемпературной адсорбции азота найдены параметры пористой структуры синтезированных образцов. Для всех материалов рассчитана величина удельной поверхности (по методу БЭТ) и объем пор. Удельная поверхность для различных образцов варьируется от 520 до 1100 м²/г. Достаточно широкий интервал площадей поверхности обусловлен различной степенью агрегации при изменении соотношения лиганд/металл в ходе синтеза. Результаты физико-химических исследований структурных и поверхностных характеристик синтезированных образцов подтверждают принципиальную возможность их использования в качестве сорбентов, в частности для извлечения ионов редкоземельных металлов.

Ключевые слова: металлоорганические каркасы, сольвотермический синтез, удельная поверхность

Для цитирования:

Карасева А.А., Диалло А., Филиппов Д.В., Вашурин А.С. Синтез и морфологические особенности материалов на основе соединений железа(III) и кобальта(II). *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 1. С. 77–84. DOI: 10.6060/ivkkt.20256801.7101.

For citation:

Karaseva A.A., Diallo A., Filippov D.V., Vashurin A.S. Synthesis and morphological features of materials based on iron (III) and cobalt (II) compounds. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 1. P. 77–84. DOI: 10.6060/ivkkt.20256801.7101.

SYNTHESIS AND MORPHOLOGICAL FEATURES OF MATERIALS BASED ON IRON(III) AND COBALT(II) COMPOUNDS

A.A. Karaseva, A. Diallo, D.V. Filippov, A.S. Vashurin

Anastasia A. Karaseva (ORCID 0009-0008-9010-4298), Amadou Diallo, Dmitry V. Filippov (ORCID 0000-0001-5296-2883)*

Department of Inorganic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: filippov@isuct.ru *

Artur S. Vashurin (ORCID 0000-0003-2239-8753)

Department of Inorganic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

Laboratory of Functional Materials and Processing of Mineral Raw Materials, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Leninskiy ave., 31, Moscow 119991, Russia

Zeolite-like frame materials based on 2-ethylimidazolate of cobalt (II), iron (III) terephthalate and cobalt (II) terephthalate were synthesized using the direct mixing method and the solvothermic method. The obtained materials are characterized using a wide range of physico-chemical analysis methods. IR spectroscopy allowed us to obtain reliable conclusions about the formation of a metal-linker bond, which confirms the formation of coordination bonds in the organometallic framework for all synthesized samples. The formation of a pure phase of synthesized frame structures was established, which was recorded using the method of X-ray phase analysis. Characteristic peaks in the range from 8° to 32°, were observed on the X-ray images of all samples, the relative intensity and local location of which prove the formation of the pure phase of the corresponding ethylimidazolates and terephthalates. The study of the morphology of the materials showed that the samples are quite highly dispersed heterogeneous systems. The average particle size for a material based on 2-ethylimidazolate of cobalt (II) was 0.5-1 μm. Materials obtained by direct mixing are characterized by a spherical particle shape, while samples obtained by the solvothermic method are characterized by a cubic particle shape. For materials based on iron (III) and cobalt (II) terephthalates, the average particle size was 0.15-0.25 μm. The individual particles have the shape of a prism truncated on both sides. The parameters of the porous structure of the synthesized samples were found by the method of low-temperature nitrogen adsorption. The specific surface area (according to the BET method) and the pore volume are calculated for all materials. The specific surface area for different samples varies from 520 to 1100 m²/g. A sufficiently wide range of surface areas is due to the varying degree of aggregation when the ligand/metal ratio changes during synthesis. The results of physico-chemical studies of the structural and surface characteristics of synthesized samples confirm the fundamental possibility of their use as sorbents, in particular for the extraction of rare earth metal ions.

Keywords: metal-organic framework, solvothermal synthesis, specific surface area

ВВЕДЕНИЕ

Развитие химии новых материалов открывает широкие перспективы развития новых технологий [1-3], например, высокопористые материалы

широко используются в промышленности и медицине [4]. Среди перспективных можно выделить материалы с нанесением активной компоненты на поверхность твердофазного носителя [5-11] и пористые металлоорганические каркасные структуры

(MOF – metal organic framework). MOF представляют собой структуры, построенные атомами металлов или кластеров, связанные, например, мультидентатными органическими линкерами посредством координационных связей [12]. Благодаря гибкости своей геометрии и возможности тонкой настройки и функционализации структуры MOF находят широкое применение в различных отраслях, таких как катализ [13-15], разделение и хранение газов [16, 17], адресная доставка лекарств [18,19], сорбционная очистка и селективное извлечение веществ [20-22]. За счет варьирования размера и формы пор, величины удельной поверхности, биосовместимости они являются очень привлекательными для исследования [23].

На сегодняшний день известно достаточное количество подходов и методов синтеза металлоорганических каркасных структур [24]. Среди наиболее эффективных можно выделить метод прямого смешения [25, 26], сольвотермический метод [27] и синтез с использованием микроволн [28, 29]. Подбор параметров синтеза, которые позволят сократить время его проведения, добиться нужной степени кристалличности, увеличить площадь удельной поверхности и объем пор, улучшить стабильность получаемых каркасов, является важной задачей.

Цель настоящей работы – подбор оптимальных условий для синтеза металлоорганических каркасных структур на основе кобальта(II) и железа(III) с необходимыми структурными параметрами, пригодными для дальнейшего применения полученных материалов в качестве сорбентов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза металлоорганических каркасных структур в данной работе использовались следующие реактивы: 2-этилимидазол (Sigma Aldrich, > 98,0%); терефталевая кислота (Sigma Aldrich, > 98,0%); хлорид кобальта(II) гексагидрат ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, «х.ч.»); хлорид железа (III) гексагидрат ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, «х.ч.»); N,N-диметилдодециламин-N-оксид («х.ч.»); триэтиламин («х.ч.»). Все реагенты использовались без дополнительной очистки.

Синтез металлоорганических каркасных структур методом прямого смешения.

Синтез материалов на основе соединений кобальта(II) осуществляли по методике, рекомендованной в [26]. Навески $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2-этилимидазола растворяли в 25 мл дистиллированной воды. Далее растворяли 550 мкл N,N-диметилдоде-

циламин-N-оксид (ДДАО) в 50 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании (500 об/мин). Спустя 2 мин к раствору ДДАО добавляли раствор хлорида кобальта, затем приливали раствор 2-этилимидазола. Реакционную смесь выдерживали в течение 30 мин при температуре 298 К и постоянном перемешивании 500 об/мин. Далее осадок отделяли от раствора путем центрифугирования. Образцы трехкратно промывали дистиллированной водой, затем изопропиловым спиртом, сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 80 °С до постоянной массы и измельчали в ступке. Параллельно было проведено 2 группы синтезов с различными мольными соотношениями кобальт(II):2-этилимидазол.

Соотношения прекурсоров $\text{Co}^{2+}:\text{Im}$ в первой группе составляли 1:4 (материал 1), для второй 1:8 (материал 2) при концентрации Co^{2+} 0,2 ммоль. Стоит отметить склонность материалов к повторной агрегации после их измельчения.

Синтез металлоорганических каркасных структур сольвотермическим методом.

Материал 3 синтезирован следующим методом. Навески $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,35 г) и терефталевой кислоты (0,83 г) растворяли в 25 мл N,N-диметилформамида (ДМФА). Далее растворы помещали в емкость реактора для сольвотермического синтеза и добавляли к смеси 1750 мкл триэтиламина (ТЭА). Реакционную смесь выдерживали в течение 8 ч при температуре 160 °С и постоянном перемешивании 500 об/мин. Далее осадок отделяли от раствора центрифугированием и трехкратно промывали ДМФА и однократно изопропиловым спиртом. Полученный материал сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянной массы и измельчали в ступке.

Материал 4 синтезирован следующим методом. Навески $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,48 г) и терефталевой кислоты (1,36 г) растворяли в 50 мл ДМФА. Далее к раствору терефталевой кислоты добавляли 1,75 мл триэтиламина при постоянном перемешивании (500 об/мин). Спустя 2 мин добавляли раствор хлорида кобальта. Растворы помещали в емкость реактора для сольвотермического синтеза. Реакционную смесь выдерживали в течение 9 ч при температуре 160 °С и постоянном перемешивании 500 об/мин. Далее осадок отделяли от раствора центрифугированием и трехкратно промывали ДМФА и изопропиловым спиртом. После чего полученный металлоорганический каркас сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 80 °С до постоянной массы и измельчали в ступке.

Материал 5 синтезирован следующим методом. Соотношение прекурсоров $\text{Co}^{2+}:\text{Im}$ составило 1:4. Навеску $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2-этилимидазола растворяли в 25 мл дистиллированной воды. Далее к раствору органического линкера добавляли 9,97 мл ТЭА. Спустя 5 мин добавили раствор неорганической соли. Реакционную смесь поместили в емкость реактора для сольвотермического синтеза и выдерживали в течение 9 ч при температуре 120 °С и постоянном перемешивании 500 об/мин. Далее осадок отделяли от раствора центрифугированием и пятикратно промывали дистиллированной водой и изопропиловым спиртом. После чего полученный металлоорганический каркас сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 80 °С до постоянной массы и измельчали в ступке. Стоит отметить склонность материала к повторной агрегации после измельчения.

Для анализа фазового состава синтезированных материалов использовали метод рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр Rigaku Miniflex 600, Япония), детектор с графитовым монохроматором и медным антикатодом, рабочее напряжение 40 кВ, рабочая сила тока 15 мА, $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ излучение, $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$. Съемку образцов проводили в диапазоне углов 2θ от 2° до 70° с шагом 0,02° при скорости съемки 2°/мин.

Для определения качественного состава образцов были получены ИК спектры синтезированных соединений, которые фиксировали на приборе «IR-Affinity-1S» в области 400–4000 cm^{-1} с использованием приставки НПВО для анализа в средней и дальней ИК областей Specac Quest ATR Accessory GS10800 Series. Визуализацию спектров и их анализ осуществляли при помощи программного обеспечения LabSolutions IR. Пробы для проведения анализа представляли собой сухие порошки образцов без какой-либо дополнительной подготовки.

Структура и морфология образцов были определены на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA 3 SBH при ускоряющем напряжении 5 kV.

Расчеты величин удельной поверхности и радиуса пор образцов проводились путем обработки изотерм, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Сорби-MS при температуре 77 К и давлении адсорбата 760 мм рт.ст. Площадь удельной поверхности металлоорганических каркасов вычисляли по линейным координатам уравнения БЭТ. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам и характеристики пор рассчитывали по уравнению Кельвина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены результаты рентгенофазового анализа для синтезированных материалов на основе 2-этилимидазолат кобальта(II). По данным РФА характерные пики наблюдались при 10.3°, 12.02°, 13.8°, 25.08°, 32.02°. Относительная интенсивность и локальное расположение характеристических сигналов доказывают, что образуется высококристаллическая и чистая фаза Co-MOF.

На рис. 1б представлена рентгенограмма, полученная для синтезированных металлоорганических каркасных структур на основе терефталата железа(III). Характерные пики наблюдались при 8.7°, 9.3°, 9.8°, 19.9°. Относительная интенсивность и локализация характерных сигналов свидетельствуют о формировании чистой фазы Fe-MOF.

На рис. 1в представлена рентгеновская дифракционная картина, полученная для материала 4. Характерные пики наблюдались при 8.1°, 13.3°, 15.6°, 26.4°. Относительная интенсивность и локализация характерных сигналов указывают на образование чистой фазы Co-MOF с высокой степенью кристалличности.

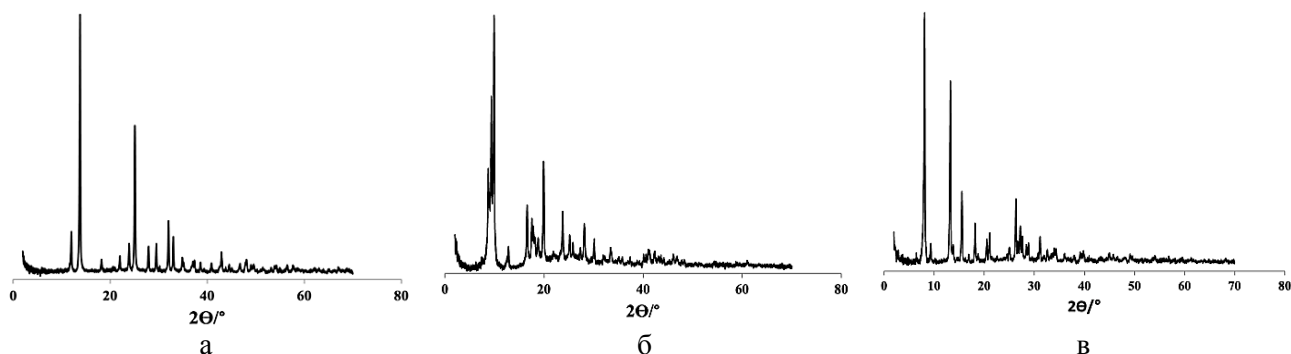


Рис. 1. Рентгенограммы металлоорганических каркасных структур а) материалы 1, 2 и 5; б) материал 3, в) материал 4
 Fig. 1. XRD of metal-organic frameworks а) materials 1, 2 and 5; б) material 3, в) material 4

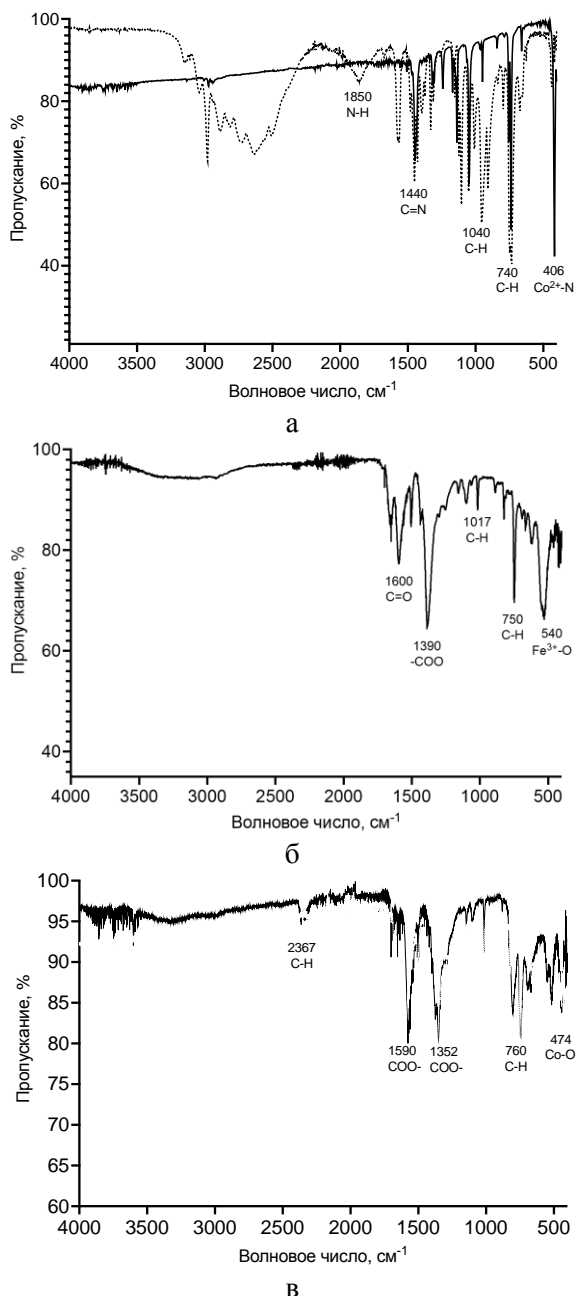


Рис. 2. ИК спектры MOF: а) материалы 1, 2 и 5 - сплошная линия, 2-этилимидазол - пунктирная линия, б) материал 3, в) материал 4.

Fig. 2. IR spectra of MOF: а) materials 1, 2 and 5 - solid line, 2-ethylimidazole - dotted line; б) material 3, в) material 4

По данным ИК-спектроскопии (рис. 2а) для каждой серии полученных образцов Co-MOF (материалы 1, 2 и 5) наблюдается валентное колебание $\text{Co}^{2+}\text{-N}$ в области частот 406 см^{-1} , что может говорить о формировании связи $\text{Co}^{2+}\text{-2-этилимидазол}$ и обуславливает образование координационных связей в металлоорганическом каркасе.

Вырождение валентного колебания при 1850 см^{-1} , соответствующего связи N-H 2-этили-

мидазола, указывает на отсутствие некоординированных молекул. Также присутствуют валентные колебания связи C=N в области 1440 см^{-1} , показывающие соответствующие связи в кольце 2-этилимидазола. Также присутствуют пики при 1040 и 740 см^{-1} , что соответствует связям C-H в гетероцикле 2-этилимидазола.

Для материала 3 (рис. 2б) наблюдается валентное колебание $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ в области частот 540 , колебание C-H при 1017 см^{-1} и колебание -COO при 1390 см^{-1} , что говорит о координации Fe^{3+} с терефталевой кислотой. Слабые пики в области $2932\text{-}3376\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к симметричным колебаниям C-H .

Для материала 4 Co-MOF (рис. 2в) пик при 1590 см^{-1} относился к асимметричному растяжению координированной группы -(O-C-O)- , а пик при 1352 см^{-1} – к симметричному растяжению координированной группы -(O-C-O)- . Эти результаты показали, что карбоксильная группа терефталевой кислоты имеет сильную координацию с металлическим кобальтом. Валентное колебание при 2367 см^{-1} объясняется колебаниями растяжения -CH- в цикле терефталевой кислоты. Наблюдается валентное колебание $\text{Co}^{2+}\text{-O}$ в области частот 474 см^{-1} , что может говорить о формировании связи $\text{Co}^{2+}\text{-терефталевая кислота}$ и обуславливает образование координационных связей в металлоорганическом каркасе.

Электронные микрофотографии материалов Co-MOF представлены на рис. 3. Частицы Co-MOF, полученного методом прямого смешения (материалы 1 и 2), имеют сферическую структуру. Образцы представляют собой микрогетерогенные материалы со средним размером частиц $0,5\text{-}1\text{ мкм}$, при этом частицы агрегированы в кластеры. Частицы Co-MOF, полученного сольвотермическим методом (материал 5) обладают кубической структурой. Стоит отметить значительные различия в морфологии для материалов 1 и 5 при одинаковом молярном соотношении прекурсоров. Это можно объяснить влиянием температуры в случае материала 5, синтезированного сольвотермическим способом [30].

Результаты исследований морфологии частиц Fe-MOF (материал 3) и Co-MOF (материал 4) представлены на рис. 4. Синтезированный материал представляет собой микрогетерогенную систему со средним размером частиц $0,15\text{-}0,25\text{ мкм}$. Отдельные частицы имеют форму усеченной с двух сторон призмы.

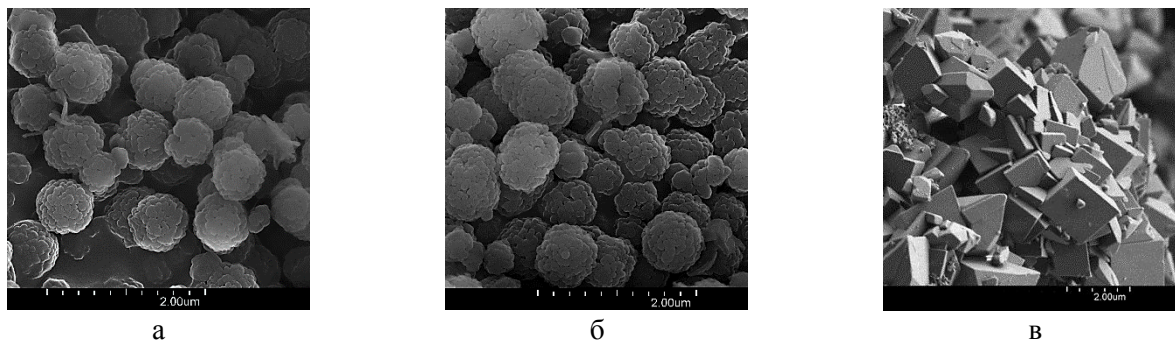


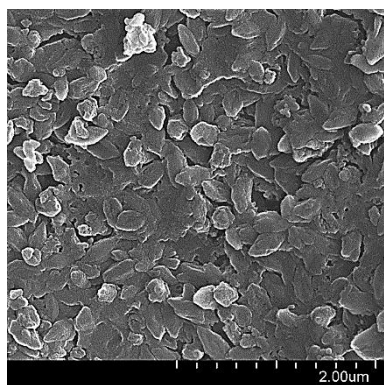
Рис. 3. СЭМ изображения образцов Co-MOF а) – материал 1 б) – материал 2, в) – материал 5
 Fig. 3. SEM images of Co-MOF samples а) – material 1, б) – material 2, в) – material 5

Таблица

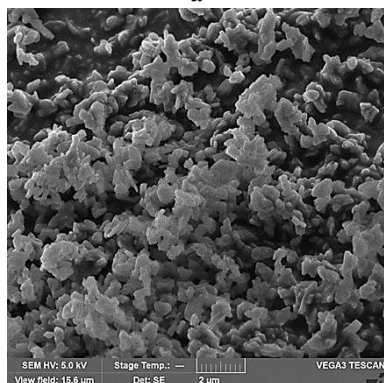
Параметры пористой структуры синтезированных материалов

Table. The synthesized material's porous structure parameters

Характеристика	S(BET), м ² /г	V пор, см ³ /г	D _{пор} , нм
Материал 1	530 ± 20,0	0,12 ± 0,02	1,42 ± 0,03
Материал 2	623 ± 20,0	0,13 ± 0,02	1,49 ± 0,04
Материал 3	524 ± 3,7	0,19 ± 0,02	1,84 ± 0,03
Материал 4	550 ± 20,0	0,11 ± 0,02	1,74 ± 0,04
Материал 5	1158 ± 9,6	5,63 ± 0,02	1,55 ± 0,04



а



б

Рис. 4. СЭМ изображения образцов MOF а) – материал 3 б) – материал 4
 Fig. 4. SEM images of MOF samples а) – material 3 б) – material 4

Обработка изотерм капиллярной конденсации, полученных в ходе низкотемпературной адсорбции азота, позволила определить параметры

пористой структуры синтезированных материалов. Значения величин удельной поверхности и объема пор представлены в таблице.

Большие различия в значениях площади удельной поверхности могут быть обусловлены разной степенью агрегации при изменении соотношения лиганд/металл, а также влиянием температурного фактора в случае металлоорганических каркасов, полученных сольвотермическим способом [30].

ВЫВОДЫ

В данной работе синтезированы металлоорганические каркасные структуры на основе 2-этилимидазолат кобальта(II), терефталата кобальта(II) и терефталата железа(III) с помощью метода прямого смешения и сольвотермического метода. Рентгеноструктурный анализ подтвердил высокую степень кристалличности синтезированных материалов. В ИК спектрах зафиксированы пики, соответствующие предполагаемым связям в каркасах. Исследование морфологии поверхности, проведенное с помощью сканирующей электронной микроскопии, позволило судить о преимущественной форме и размере частиц каркасов. Для материалов на основе 2-этилимидазолат кобальта(II), полученных методом прямого смешения, характерна сферическая форма частиц; а для материалов, полученных сольвотермическим методом – кубическая форма. Данное различие может являться следствием влияния температуры в процессе синтеза

металлоорганических каркасных структур. Отдельные частицы материалов на основе терефталата железа(III) и терефталата кобальта(II) имеют форму усеченной с двух сторон призмы. Схожую форму частиц можно объяснить влиянием органического линкера. Лучшими сорбционными характеристиками обладает материал 5 (величина удельной поверхности по БЭТ $\sim 1158 \pm 9,6 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $\sim 5,63 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$).

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №22-73-10158.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The research was supported by RSF (project No. 21-73-10158).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Медведева И.В., Медведева О.М., Студенок А.Г., Студенок Г.А., Цейтлин Е.М. Новые композитные материалы и процессы для химических, физико-химических и биохимических технологий водоочистки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 6-27. Medvedeva I.V., Medvedeva O.M., Studenok A.G., Studenok G.A., Tseytlin E.M. New composite materials and processes for chemical, physico-chemical and biochemical technologies of water purification. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 6-27 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
2. Бабкин М.Ю., Филиппов Д.В., Захаров О.В., Гушин А.А., Агеева А.А. Разработка метода синтеза полимерного коагулянта на основе дигандиамиды. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 8. С. 129-134. Babkin M.Yu., Filippov D.V., Zakharov O.V., Gushchin A.A., Ageeva A.A. The synthesis method development of polymeric coagulant based on dicyandiamide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 8. P. 129-134 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6779.
3. Вашурин А.С., Бобров А.В., Ботнар А.А., Бычкова А.Н., Горнухина О.В., Гречин О.В., Ерзунов Д.А., Кованова М.А., Ксенофонтова К.В., Кузнецов В.В., Лефедова О.В., Латыпова А.Р., Литова Н.А., Марфин Ю.С., Пуховская С.Г., Тарасюк И.А., Тихомирова Т.В., Румянцев Е.В., Усольцев С.Д., Филиппов Д.В. Химия жидкофазных систем и функциональных материалов на основе координационных соединений линейных и циклических полипирролов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 76-97. Vashurin A.S., Bobrov A.V., Botnar A.A., Bychkova A.N., Gornukhina O.V., Grechin O.V., Erzunov D.A., Kovanova M.A., Xenofontova K.V., Kuznetsov V.V., Lefedova O.V., Latypova A.R., Litova N.A., Marfin Yu.S., Pukhovskaya S.G., Tarasyuk I.A., Tikhomirova T.V., Rumyantsev E.V., Usoltsev S.D., Filippov D.V. Chemistry of liquid systems and functional materials based on coordination compounds of linear and cyclic polypyrroles. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 76-97 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6840j.
4. Sharanyakanth P.S., Radhakrishnan M. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) and its application in food packaging: A critical review. *Trend. Food Sci. Technol.* 2020. V. 104. P. 102-116. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.08.004.
5. Vashurin A.S., Badaukaite R.A., Futerman N.A., Pukhovskaya S.G., Shaposhnikov G.P., Golubchikov O.A. Catalytic properties of polymer matrix-immobilized cobalt complexes with sulfonated phthalocyanines. *Petrol. Chem.* 2013. V. 53. P. 197-200. DOI: DOI: 10.1134/S0965544113030122.
6. Goncharenko A.A., Tarasyuk I.A., Marfin Y.S., Grzegorzhevskii K.V., Muslimov A.R., Bondarenko A.B., Lebedev M.D., Kuz'min I.A., Vashurin A.S., Lepik K.V., Timin A.S., Rumyantsev E.V. DDAO controlled synthesis of organo-modified silica nanoparticles with encapsulated fluorescent boron dipyrins and study of their uptake by cancerous cells. *Molecules.* 2020. V. 25. N 17. P. 3802. DOI: 10.3390/molecules25173802.
7. Vashurin A.S., Marfin Y.S., Tarasyuk I.A., Kuzmin I.A., Znoyko S.A., Goncharenko A.A., Rumyantsev E.V. Sulfonated octa-substituted Co (II) phthalocyanines immobilized on silica matrix as catalyst for Thiuram E synthesis. *Appl. Organomet. Chem.* 2018. V. 32. N 9. P. e4482. DOI: 10.1002/aoc.4482.
8. Diaz U., Brunel D., Corma A. Catalysis using multifunctional organosiliceous hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. N 9. P. 4083-4097. DOI: 10.1039/C2CS35385G.
9. Srivastava A., Kaur H., Pahuja H., Rangarajan T.M., Rajender S. V., Sharda Pasricha. Optimal exploitation of supported heterogenized Pd nanoparticles for CC cross-coupling reactions. *Coord. Chem. Rev.* 2024. V. 507. P. 215763. DOI: 10.1016/j.ccr.2024.215763.
10. Xia K., Yamaguchi K., Suzuki K. Recent advances in hybrid materials of metal nanoparticles and polyoxometalates. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. V. 62. N 1. P. e202214506. DOI: 10.1002/anie.202214506.
11. Park S.S., Ha C.S. Hollow mesoporous functional hybrid materials: Fascinating platforms for advanced applications. *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. N 27. P. 1703814. DOI: 10.1002/adfm.201703814.
12. Evans J., Garai B., Reinsch H., Lic W., Dissegnaç S., Bona V., Senkovskaa I., Roland A., Fischerc R., Kaskel S., Janiak C., Stock N., Volkmer D. Metal-organic frameworks in Germany: From synthesis to function. *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 380. P. 378-418. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.10.002.
13. Bavykina A., Kolobov N., Khan I., Bau J., Ramirez A., Gascon J. Metal-organic frameworks in heterogeneous catalysis: recent progress, new trends, and future perspectives. *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 16. P. 8468-8535. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00685.
14. Singh M., Neogi S. Urea-engineering mediated hydrogen-bond donating Friedel-Crafts alkylation of indoles and nitroalkenes in a dual-functionalized microporous metal-organic framework with high recyclability and pore-fitting-induced size-selectivity. *Inorg. Chem. Front.* 2022. V. 9. N 9. P. 1897-1911. DOI: 10.1039/D2QI00206J.
15. Kittikhunnatham P., Leith G., Mathur A., Naglic J., Martin C., Park K., McCullough K., Jayaweera C., Corkill R., Lauterbach J., Karakalos S., Smith M., Garashchuk S., Chen D., Shustova N. A Metal-Organic Framework (MOF)-Based Multifunctional Cargo Vehicle for Reactive-Gas Delivery and Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. N 12. P. e202113909. DOI: 10.1002/anie.202113909.

16. **Shet S., Priya S., Sudhakar K., Tahir M.** A review on current trends in potential use of metal-organic framework for hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. N 21. P. 11782-11803. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.020.
17. **Hu J., Zhai Y., Li S., Li L., Tang F., Ruan L., Zhang Z.** Improvement of NO adsorptive selectivity by the embedding of Rh in MOF-177 as carrier. *Appl. Organomet. Chem.* 2023. V. 37. N 4. P. e7051. DOI: 10.1002/aoc.7051.
18. **Yang J., Yang Y.W.** Metal-organic frameworks for biomedical applications. *Small*. 2020. V. 16. N 10. P. 1906846. DOI: 10.1002/smll.201906846.
19. **de Moura Ferraz L., Tabosa A., Nascimento D., Ferreira A., de Albuquerque Wanderley Sales V., Silva J., Júnior S., Rolim L., de Souza Pereira J., Rolim-Neto P.** ZIF-8 as a promising drug delivery system for benzimidazole: development, characterization, in vitro dialysis release and cytotoxicity. *Sci. Rep.* 2020. V. 10. N 1. P. 16815. DOI: 10.1038/s41598-020-73848-w.
20. **Uddin M. J., Ampiauw R. E., Lee W.** Adsorptive removal of dyes from wastewater using a metal-organic framework: A review. *Chemosphere*. 2021. V. 284. P. 131314. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131314.
21. **Hu J., Wang Y., Wu L.** Selective Separation of Gases by Metal Organic Framework Materials (Mofs). *J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publ.* 2022. V. 2194. N 1. P. 012005. DOI: 10.1088/1742-6596/2194/1/012005.
22. **Yeh C.H., Khan A.H., Miyazaki T., Jiang J.C.** The investigation of methane storage at the Ni-MOF-74 material: a periodic DFT calculation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. N 21. P. 12270-12279. DOI: 10.1039/D1CP01276B.
23. **Kouser S., Hezam A., Khadri M.J.N., Khanum S.A.** A review on zeolite imidazole frameworks: Synthesis, properties, and applications. *J. Porous Mater.* 2022. V. 29. N 3. P. 663-681. DOI: 10.1007/s10934-021-01184-z.
24. **Bull O.S., Bull I., Amadi G.K., Odu C.** A Review on Metal-Organic Frameworks (MOFS), Synthesis, Activation, Characterisation, and Application. *Orient. J. Chem.* 2022. V. 38. N 3. P. 490. DOI: 10.13005/ojc/380301.
25. **Фуфаева В.А., Филиппов Д.В.** Высокоэффективное извлечение ионов меди(II) из водных растворов с использованием 2-этилимидазолата никеля. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 5. С. 24-29.
Fufaeva V.A., Filippov D.V. Highly efficient removal of copper(II) ions from aqueous solution by nickel 2-ethylimidazolate. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 5. P. 24-29 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6354.
26. **Карасева А.А., Филиппов Д.В., Вашурин А.С.** Синтез Fe-ZIF и особенности сорбции ионов цинка и меди на его поверхности. *Журн. неорг. химии*. 2023. V. 68. N 7. P. 939-945.
Karaseva A.A., Filippov D.V., Vashurin A.S. Synthesis of Fe-ZIF and Adsorption of Zinc and Copper Ions on Its Surface. *Zhurn. Neorg. Khim.* 2023. V. 68. N 7. P. 939-945 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044457X22602292.
27. **Remya V.R., Kurian M.** Synthesis and catalytic applications of metal-organic frameworks: a review on recent literature. *Int. Nano Lett.* 2019. V. 9. P. 17-29. DOI: 10.1007/s40089-018-0255-1.
28. **Phan P.T., Hong J., Tran N., Le T.H.** The Properties of Microwave-Assisted Synthesis of Metal-Organic Frameworks and Their Applications. *Nanomaterials*. 2023. V. 13. N 2. P. 352. DOI: 10.3390/nano13020352.
29. **Ahmadi M., Ayyoubzadeh S.M., Ghorbani-Bidkorbeh F., Shahhosseini S., Dadashzadeh S., Asadian E., Mosayebnia M., Siavashy S.** An investigation of affecting factors on MOF characteristics for biomedical applications: A systematic review. *Heliyon*. 2021. V. 7. N 4. DOI: 10.1016/j.cis.2023.102864.
30. **Sud D., Kaur G.** A comprehensive review on synthetic approaches for metal-organic frameworks: From traditional solvothermal to greener protocols. *Polyhedron*. 2021. V. 193. P. 114897. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114897.

Поступила в редакцию 02.05.2024

Принята к опубликованию 04.09.2024

Received 02.05.2024

Accepted 04.09.2024