

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ
КАРКАСНЫХ СТРУКТУР UiO-66 И MOF-808**

Вергун В.В., Дейко Г.С., Кравцов Л.А., Глухов Л.М.

Институт органической химии РАН

119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47

Металл-органические каркасы (MOF) – активно развивающийся класс координационных полимеров, структура которых построена из ионов металлов и полидентатных органических лигандов (линкеров). Особого внимания заслуживают каркасы на основе оксокластера $Zr_6O_4(OH)_4^{12-}$, отличающиеся повышенной термической и химической стабильностью. Наиболее доступны среди них структуры UiO-66 ($Zr_6O_4(OH)_4bdc_6$, bdc = бензол-1,4-дикарбоксилат) и MOF-808 ($Zr_6O_4(OH)_4btc_2fa_6$, btc = бензол-1,3,5-трикарбоксилат, fa = формиат).

Известна возможность полной замены Zr^{4+} , в составе кластера, на ионы Hf^{4+} и Ce^{4+} , однако такие материалы изучены недостаточно, из-за сложности их синтеза и сниженной стабильности. Известные в литературе, единичные примеры методов синтеза UiO-66 и MOF-808 на основе ионов Hf^{4+} и Ce^{4+} существенно отличаются от методов синтеза МОК на основе Zr^{4+} , не позволяют получать значимые количества каркасов.

В рамках текущей работы были разработаны оригинальные, высокопроизводительные методы синтеза материалов UiO-66 и MOF-808 на основе ионов Zr^{4+} , Hf^{4+} и Ce^{4+} . Методом ПРСА было показано что все материалы UiO-66 имеют кубическую ячейку типа Fm-3m, а MOF-808 - Fd-3m, при этом параметр ячейки, в обоих случаях, линейно изменялся в соответствии с изменением ионного радиуса в последовательности $Hf^{4+} > Zr^{4+} > Ce^{4+}$. Корреляция между ионным радиусом и параметром ячейки была более выраженной для материалов MOF-808, что может быть обусловлено меньшей жесткостью этого каркаса.

Термическая стабильность каркасов варьировалась от 400 °С до 100 °С и снижалась в ряду UiO-66(Zr) \approx UiO-66(Hf) > MOF-808(Zr) \approx MOF-808 (Hf) > UiO-66(Ce) > MOF-808(Ce), что обусловлено комбинацией высокой окислительной способности иона Ce^{4+} и сниженной термостабильностью формиата в составе MOF-808. Определенная методом БЭТ, исходя из данных адсорбции N_2 (77К), удельная поверхность материалов на основе Zr^{4+} , Hf^{4+} и Ce^{4+} существенно различалась, однако, было показано, что при нормировании к молярной массе ячейки, материалы на основе Zr^{4+} и Hf^{4+} эквивалентны, тогда как у их цериевых аналогов этот параметр существенно снижен, что может быть обусловлено их сниженной кристаллическостью.

Были разработаны оригинальные, высокопроизводительные, методы синтеза материалов UiO-66 и MOF-808 на основе ионов Zr^{4+} , Hf^{4+} и Ce^{4+} . Для синтезированных каркасов были определены их важнейшие характеристики, позволяющие проанализировать корреляции между природой металла и свойствами MOF.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 23-73-30007