

УДК 541.49:547.62:543.544

О. Е. Марцинко¹, К. К. Цимбалюк^{1,2}¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна; e-mail: lborn@ukr.net²Випробувальний центр ТОВ «ІНСПЕКТОРАТ УКРАЇНА», Удільний провулок, 1, Одеса, 65044, Україна

ГІБРИДНІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ АНСАМБЛІ НА ОСНОВІ КООРДИНАЦІЙНИХ МЕТАЛ-ЛІГАНДНИХ ФРАГМЕНТІВ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ У ХРОМАТОГРАФІЇ

В роботі систематизовано дані щодо методів синтезу метал-органічних каркасних структур (MOF – metal-organic framework) на основі координаційних сполук металів, в тому числі Германію, з полідентатними ароматичними кислотами, їх властивостей та застосування у якості стаціонарної фази у хроматографії, сорбентів для твердофазної екстракції та мікроекстракції, а також магнітної твердофазної екстракції. Означено перспективу використання гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі координаційно метал-лігандних фрагментів для визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів – високотоксичних органічних забруднюючих речовин.

Ключові слова: координаційні сполуки, метало-органічні каркаси (MOF), хроматографія, ВЕРХ, ГХ–МС, сорбенти, поліциклічні ароматичні вуглеводні.

Останні роки зростає науковий інтерес до розробки методів одержання, виділення та всебічного дослідження певного типу гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі координаційно зв'язаних фрагментів, що отримали назву металоорганічних каркасних матеріалів (*MOF – metal-organic framework*). Це численний клас кристалічних матеріалів з надвисокою пористістю (до 90% вільного об'єму) і розвиненою поверхнею, які представляють інтерес для потенційного застосування у якості високоємних адсорбентів, каталізаторів, сенсорів, оптоелектронних пристроїв, тощо. Велику роль у розвитку даної галузі координаційної хімії відіграє розробка синтетичних підходів до отримання сполук із заданою просторовою будовою та фізико-хімічними властивостями.

В даній роботі поставлено за мету систематизувати дані щодо методів синтезу метал-органічних каркасних структур на основі координаційних сполук металів, в тому числі Германію, з полідентатними ароматичними кислотами, їх властивостей та застосування, а також означити перспективу використання MOF такого типу для визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів (*PAHs – polycyclic aromatic hydrocarbons*) та інших високотоксичних органічних забруднюючих речовин [1] (рис. 1).

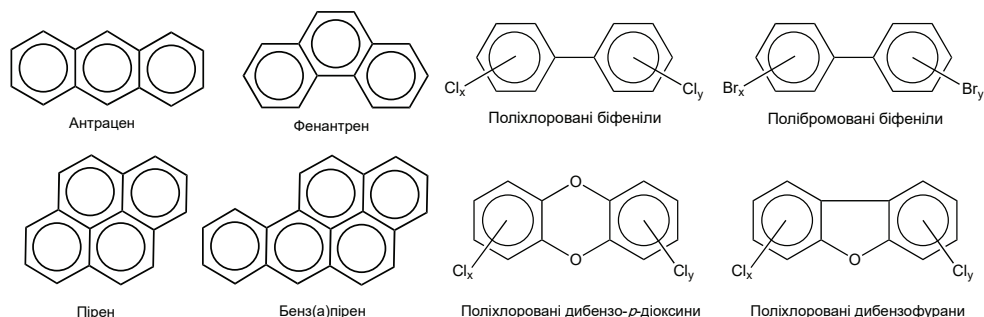


Рис. 1. Структурні формули найбільш небезпечних ПАНс, біфенілів, дибензо-р-діоксинів та дибензофуранів

Fig. 1. Structural formulas of the most dangerous PAHs, biphenyls, dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans

1. Методи синтезу метал-органічних каркасних структур на основі координаційних сполук з полідентатними ароматичними кислотами

На теперішній час для отримання MOF на основі координаційних сполук застосовують метод повільної дифузії [2, 3], гідротермальний (сольвотермальний) синтез [4–6], електрохімічні [7, 8], механохімічні [9–11], мікрохвильові [12, 13] та ультразвукові методи [14–16].

Метод повільної дифузії полягає у поступовому змішуванні на поверхні розділу фаз «рідина-рідина» реагентів, розчинених у рідинах різної густини, або вихідних сполук та розчинника-осаджувача. Наприклад, мікропористі координаційні полімери лантанідів з 2-амінотерефталевою кислотою (АТФК) синтезовано шляхом повільної дифузії розчину солей металів у 2-пропанолі через шар суміші 2-пропанол: вода (1:1) у водний розчин ліганду [2]. Іншими варіантами даного методу є дифузія через фізичні бар'єри та застосування гелів в якості середовищ для кристалізації. Перевагами дифузійних методів є можливість отримання монокристалів, придатних для рентгеноструктурного аналізу.

Гідро(сольво)термічний метод, який спочатку використовувався для синтезу цеолітів, на теперішній час є одним з найбільш застосованих для отримання метал-органічних каркасів. Метод полягає у самозбірці просторово-організованих полімерних структур у водних розчинах (гідротермічний метод) або в середовищі органічного розчинника (сольвотермічний метод) в автоклаві під автогенним тиском, який досягається нагріванням у робочому діапазоні температур 80–260 °С. Важливим етапом після завершення реакції є подальше поступове охолодження із запрограмованою швидкістю. У деяких випадках потрібні тривалі періоди (від декількох діб до багатьох тижнів). Таким методом одержано MOF на основі комплексу германію з 1,2-діаміноциклогексаном $[C_6H_{10}(NH_2)_2Ge_3O_6]$ шаруватої будови, подібної до структури мінералу піроксену [17].

В ході систематичних досліджень в межах наукової школи «Координаційна хімія металів з органічними молекулами» (керівник – д.х.н., проф. Сейфулліна І.Й.) на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти ОНУ імені І.І. Мечникова гідро(сольво)термічним методом синтезовано великий ряд супрамолекулярних ансамблів – гетерометальних-змішанолігандних комплексів германію(IV) з гідроксикарбоновими, гідроксидилдендифосфоновими кислотами та гетероциклічними амінами [18–20] (рис. 2).

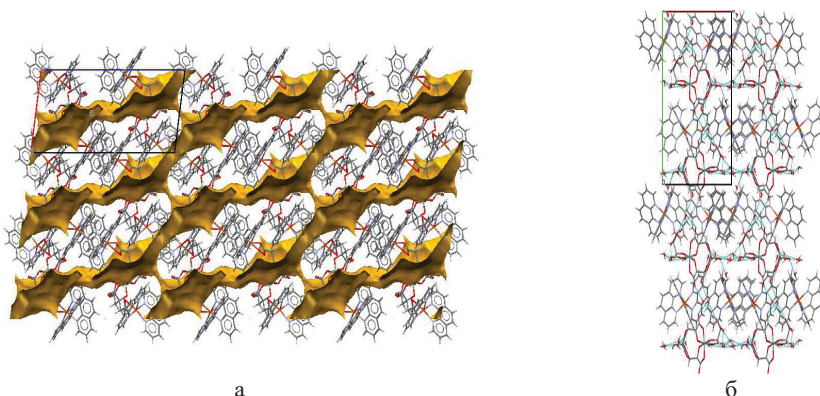


Рис. 2. Структури MOF на основі комплексів германію(IV):
 $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Ge}(\text{Cit})_2\text{Cu}(\text{phen})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (а) (phen – 1,10-фенантролін,
 H_4Cit – лимонна кислота) [18]; $[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (б)
 $(\text{H}_4\text{Tart}$ – винна кислота) [19]

Fig. 2. MOF structures based on germanium(IV) complexes:
 $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Ge}(\text{Cit})_2\text{Cu}(\text{phen})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (а)
 (phen – 1,10-phenanthroline, H_4Cit – citric acid) [18];
 $[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (б) (H_4Tart – tartaric acid) [19]

Мікрохвильвий метод, який застосовують для синтезу малих частинок металів та їх оксидів, не знайшов широкого впровадження для отримання кристалічних метал-органічних каркасів, оскільки не дозволяє отримувати монокристали для рентгенівського аналізу. Однак, за допомогою цього методу синтез матеріалів відбувається з високою швидкістю, а форму та розмір отриманих частинок можна контролювати, змінюючи енергію та час мікрохвильової обробки реакційної суміші. При створенні відповідних умов, таких як випаровування розчинника, використання насичених розчинів та підвищення розчинності з температурою, мікрохвильовим методом можна отримувати нанорозмірні кристали з достатньо однорідним розподілом за формою та розмірами.

Для отримання порошків метал-органічних каркасів у промислових та напівпромислових масштабах застосовуються *електрохімічні техніки*. Перевагою цих методів є відсутність аніонів з солей металів (наприклад, нітратів), нижча температура реакції та надзвичайно швидкий синтез порівняно з сольвотермічним методом. Контроль кристалізації на основній стадії синтезу за рахунок без-

посереднього утворення комплексів іонів металів «*in situ*» дозволяє уникнути небажаного накопичення дрібних кристалів. Крім того, більш м'які температурні умови корисні для зменшення термічного розтріскування в процесі охолодження. Метал-органічні каркаси, що отримані даним методом, характеризуються негативним коефіцієнтом теплового розширення. Таким чином, методи електрохімічного синтезу створюють більше засобів впливу на фізичні властивості отриманих матеріалів.

Останнім часом зростає увага до *механохімічного методу* синтезу сполук, основною перевагою якого є його екологічність. Механохімічні реакції дозволяють уникнути органічних розчинників, реакції можна проводити при температурі навколишнього середовища. При отриманні метал-органічних каркасів даним методом в якості вихідних сполук можна використовувати оксиди металів, які через низьку розчинність майже не застосовують в інших методах. Для отримання кристалічних сполук використовують органічні реагенти з низькою температурою плавлення та гідратовані солі металів, наприклад, ацетати або карбонати металів. При цьому оцтова кислота, що є побічним продуктом, добре видаляється з пор шляхом термічної активації [21, 22].

Додавання мінімальних кількостей розчинників (Liquid-Assisted Grinding, LAG) прискорює механохімічні реакції, можливо, через ескалацію рухливості реагентів на рівні молекул [23]. Водночас рідина може чинити структуроутворюючу дію при виділенні координаційних сполук. Невеликі кількості солей та рідини прискорюють і спрямовують механохімічне конструювання MOF з оксиду металу (Ionic Liquid-Assisted Grinding, ILAG) [24].

2. Властивості метал-органічних каркасних структур та їх застосування у визначенні поліциклічних ароматичних вуглеводнів

MOF через їхні унікальні властивості, включаючи велику площу поверхні, рівномірно структуровані нанорозмірні порожнини, регульовані розміри пор, адаптовані молекулярні властивості та термічну стабільність, являються перспективними матеріалами для застосування у аналітичній хімії. Зокрема, вони знайшли застосування у відборі проб атмосферного повітря в польових умовах [25], у якості *стаціонарної фази у хроматографії* (ВЕРХ – високоефективна рідинна хроматографія, ГХ – газова хроматографія, ВЕРХ-ФЛД – ВЕРХ з флуоресцентним детектуванням, ГХ–МС – ГХ з мас-спектрометричним детектуванням) [26], *сорбентів для твердофазної екстракції* (ТФЕ) [27], *твердофазної мікроекстракції* (ТФМЕ) [28] та *магнітної твердофазної екстракції* (МТФЕ) [29].

В залежності від структури лігандів MOF можуть забезпечувати молекулярне розпізнавання за рахунок різних типів взаємодій широкого спектру сполук, таких як поліциклічні ароматичні вуглеводні (РАНs) [30], поліхлоровані біфеніли (ПХБ) [31], піретроїди [32], нітрозаміни [33] та парабени [34], що становлять велику загрозу здоров'ю людини, пригнічуючи імунітет та порушуючи функції нервової системи. Наприклад, π - π -стекинг і гідрофобні взаємодії з органічними лінкерами дозволяють гідрофобним органічним сполукам (наприклад, РАНs, ПХБ) легко адсорбуватися MOF [35]. Тоді як для органічних сполук з гідрофільними групами

(наприклад, нітрозамінів), процес екстракції відбувається за рахунок електростатичної взаємодії та водневих зв'язків [33].

Слід зазначити, що в літературі обмежена інформація щодо застосування MOF на основі координаційних метал-лігандних фрагментів як сорбентів при хроматографічному визначенні РАНs. Однак, проаналізований авторами обсяг дозволяє стверджувати, що використання таких сполук є перспективним, оскільки дозволяє розробити ефективні, селективні й чутливі методи концентрування, розділення та визначення РАНs, які у матрицях навколишнього середовища містяться в слідових кількостях (на рівні мільярдних часток – «ppb»).

Одним з перших прикладів застосування метало-органічних каркасних структур у визначенні РАНs був комплекс купруму(II) з ізонікотиною кислотою $[\text{Cu}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ [36]. Даний координаційний полімер є порошкоподібним матеріалом з середнім діаметром пор ~ 2 нм і питомою площею поверхні $146 \text{ м}^2/\text{г}$. Електронна скануюча мікрофотографія купрум(II) ізонікотинату показана на рис. 3а.

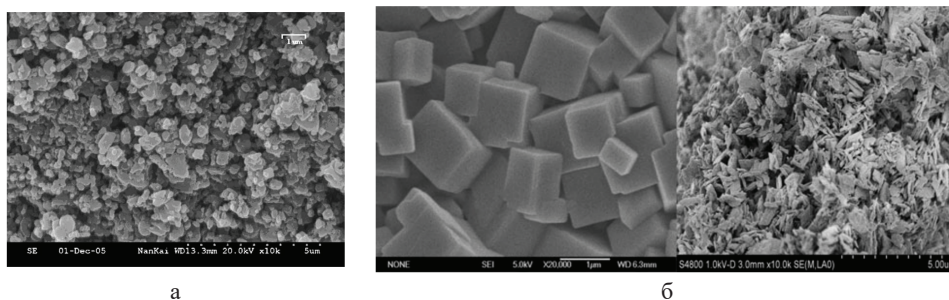


Рис. 3. Скануюча електронна мікрофотографія:
а – купрум(II) ізонікотинату [36]; б – MOF-5 до та після взаємодії з водою [37]

Fig. 3. Scanning electron microscopy image:
а – copper(II) isonicotinate [36]; б – MOF-5 before and after interaction with water [37]

Координаційний полімер $[\text{Cu}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ досліджено в якості ТФЕ сорбенту для проточно-інжекційного концентрування РАНs при їх визначенні у зразках води методом ВЕРХ. Для концентрування РАНs використовували передколону, заповнену 200 мг купрум(II) ізонікотинату.

В якості ТФЕ сорбенту для екстракції слідових кількостей РАНs зі зразків природних вод застосовується також комплекс цинку(II) з терефталевою кислотою $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3]_n$, на основі якого взаємодією ацетату цинку та терефталевої кислоти в середовищі N, N-диметилформаміду отримано нанорозмірний пористий метал-органічний каркас (MOF-5) [37]. Матеріал складається з кубічних кристалів правильної форми з розмірами від 300 до 800 нм, площа поверхні Ленгмюра становить $1787 \text{ м}^2/\text{г}$.

Дослідження MOF-5 після взаємодії з водою методом рентгенографії та скануючої електронної мікроскопії показало, що сорбент переходить в іншу форму, яка складається з продовгуватих кристалів мікронних розмірів (рис. 3б). Крім того,

вимірювання адсорбції газу показали зменшення площі поверхні до $19 \text{ м}^2/\text{г}$ після впливу води. В якості ТФЕ сорбенту для наповнення картриджів був використаний матеріал, оброблений водою. Не дивлячись на зменшення площі поверхні, оброблений сорбент виявляє добрі екстракційні властивості. Для ТФЕ-ВЕРХ-ФЛД методу визначення РАНs у природних водах одержано задовільні рівні чутливості з низькими лімітами детектування в діапазоні від 0.4 до 4.0 нг/л та лінійністю $0.004\text{--}20 \text{ г/л}$ ($R^2 > 0.996$). Метод перевірено в аналізі реальних проб води з вилученнями в діапазоні $80.2\text{--}120.2\%$ і RSD в діапазоні $0.5\text{--}11.7\%$. Отримані дані свідчать про те, що у сорбції РАНs ключову роль відіграють $\pi\text{-}\pi$ -стекинг взаємодії між каркасними молекулами терефталевої кислоти та РАНs, а не фізична сорбція за рахунок великої поверхні та пористої структури.

Авторами [38] в якості сорбентів запропоновано MOF Ge4A-Zn, утворений взаємодією солі цинку з *тетракіс*(4-карбоксіфеніл)германієм $[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_4]$. В Ge4A-Zn центральний атом цинку має октаедричний координаційний поліедр, а кінцеві – координаційне число від чотирьох до шести (рис. 4). Встановлено, що площа поверхні Ge4A-Zn, розрахована за ізотермами сорбції азоту, становить $417.7 \text{ м}^2/\text{г}$, а об'єм мікропор $0.277 \text{ см}^3/\text{г}$, за ізотермами вуглекислого газу – $284.2 \text{ м}^2/\text{г}$ та $0.122 \text{ см}^3/\text{г}$, відповідно.

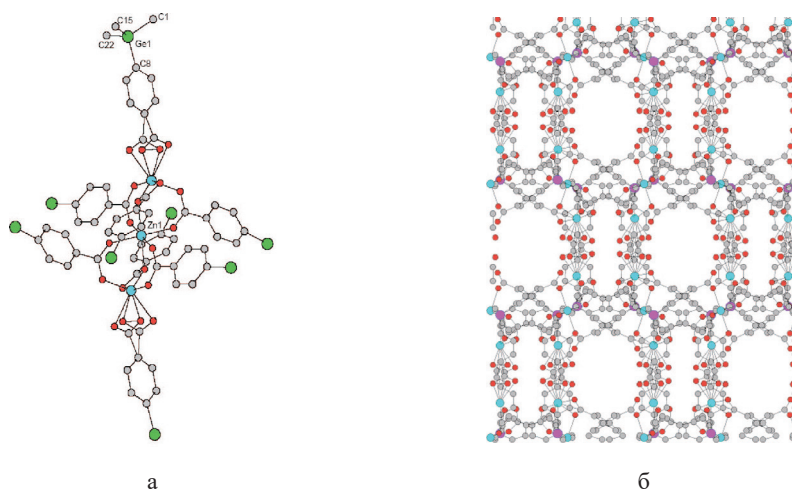


Рис. 4. Молекулярна (а) та кристалічна (б) структура MOF Ge4A-Zn [38]

Fig. 4. Molecular (a) and crystal (b) structure of MOF Ge4A-Zn [38]

Для визначення РАНs у зразках води та ґрунтів методом *твердофазної мікроекстракції* ТФМЕ-ГХ-МС був застосований координаційний полімер UiO-66, створений з цирконієвих кластерів $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ і терефталатних лігандів, осаджений на основу з модифікованого силікагелю [39].

За даними рентгенографічних досліджень встановлено, що отриманий матеріал є стабільним у кислому, лужному водному середовищі та органічних розчинниках. Крива термогравіметричного аналізу показує, що синтетичний порошок

UiO-66 є стабільним до 350 °С, а температура розкладання волокна, покритого UiO-66, становить 500 °С. Висока термічна стабільність отриманого матеріалу є сприятливою для термічної десорбції адсорбованих аналітів з волокна ТФМЕ в розділенні методом газової хроматографії. Запропонований ТФМЕ-ГХ-МС метод [39] продемонстрував задовільну лінійність в діапазоні 1.0–5000.0 нг/л для десяти досліджених ПАНс. Нижні межі виявлення становили від 0.28 нг/л до 0.60 нг/л, хорошу повторюваність (менше 8.2%, n=5) і задовільну відтворюваність (менше 8.9%, n=5). Цей метод був успішно використаний для одночасного визначення десяти ПАНс у зразках води та ґрунту із задовільними коефіцієнтами повернення від 87.0% до 113.6% та 83.8% до 116.7%, відповідно.

Композитний матеріал, отриманий з UiO-66 та сульфиду молібдену (UiO-66/MoS₂) був досліджений в якості покриття для твердофазної мікроекстракції (ТФМЕ) при визначенні ПАНс у зразках риб [40].

Встановлено задовільні коефіцієнти повернення 80.2–101%, відносно стандартне відхилення RSD < 6% та межі виявлення ПАНс 0.11–1.40 нг/кг. Отримані результати продемонстрували, що метод є простим, чутливим та робастним [40].

Отже, перевагами методу ТФМЕ у поєднанні з ГХ-МС є його експресність, скорочення витрат токсичних розчинників та висока чутливість. Метал-органічні каркасні структури є перспективними сорбентами для вирішення даної прикладної аналітичної задачі. При цьому вони забезпечують селективну сорбцію ПАНс з проби, термодесорбцію ПАНс в інжекторі, стабільність протягом багатьох циклів нагрівання-охолодження.

MOF використовуються як темплати для отримання пористих вуглецевих матеріалів, які також можуть застосовуватися у якості ТФМЕ сорбентів. Так, нанопористий вуглецевий композит (C-Al-MOF) отримано шляхом одноетапної прямої карбонізації металоорганічного каркасу на основі іонів Al³⁺ та 2-амінотерефталевої кислоти без використання будь-яких додаткових вуглецевих прекурсорів [46]. C-Al-MOF був нанесений на волокна з нержавіючої сталі за допомогою золь-гель техніки та протестований в методі ТФМЕ для виділення п'яти різних ПАНс із зразків води та ґрунту. Для зразків води діапазон лінійності спостерігався від 0.1 до 12.0 мкг/л з r від 0.9962 до 0.9979; для зразків ґрунту – від 0.6 до 30 мкг/кг з r від 0.9934 до 0.9985. Межа детектування методу складала 5.0–20.0 нг/л для води і 30.0–90.0 нг/кг для проб ґрунту залежно від сполуки. Межа кількісного визначення при співвідношенні сигнал/шум для проб води становила 10.0–40.0 нг/л, для ґрунту – 60.0–180.0 нг/кг. При п'яти повторних екстракціях за однакових умов RSDs для одного волокна були нижче 11.2%, тоді як RSDs для різних волокон, отриманих описаним синтетичним методом, становили менше 12.3% [46].

Слід зазначити, що часто складність визначення ПАНс полягає у тому, що вони зв'язані з ліпофільними компонентами матриці. Так, при визначенні аналітів у молоці та молочних продуктах, агропродукції, біологічних рідинах тощо, необхідно розділити ПАНс від коекстрактивних сполук матриці. Для даних цілей необхідне застосування селективних сорбентів для виділення та концентрування ПАНс.

Ефективність застосування *магнітної твердофазної екстракції* (МТФЕ) для виділення та концентрування ПАНс з проб молока була продемонстрована на прикладі багатошарового нанокompозиту типу «ядро-оболонка» [41]. Сорбент готу-

вали шляхом модифікації поверхні магнітних наночастинок NiFe_2O_4 (ядра) шаром SiO_2 , а потім шаром полівінілпіролідону (PVP). Отриманий наногібрид $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PVP}$ був імпренований комплексом феруму(III) з 2-амінотерефталевою кислотою $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ з отриманням функціонального гібридного матеріалу $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PVP}@ \text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$.

Перевагами отриманого сорбенту є селективність відокремлення ПАНс від матриці, експресність підготовки проби для аналізу методом ВЕРХ з флуоресцентним детектуванням, можливість багаторазового застосування сорбенту, екологічність методу за рахунок зменшення витрат органічних розчинників та висока чутливість методу [41].

Авторами [42] одержано сорбент для МТФЕ для визначення ПАНс на основі комплексу Zn(II) з терефталевою кислотою (MOF-5) у присутності нанокompозиту «ядро-оболонка» $\text{Fe}@ \text{SiO}_2$, який був синтезований методом Штробера (рис. 5).



Рис. 5. Схематична ілюстрація синтезу композитного сорбенту $\text{Fe}@ \text{SiO}_2@ \text{MOF-5}$ для магнітної твердофазної екстракції ПАНс [42]

Fig. 5. Schematic illustration of composite sorbent $\text{Fe}@ \text{SiO}_2@ \text{MOF-5}$ synthesis for magnetic solid phase extraction of PAHs [42]

$\text{Fe}@ \text{SiO}_2@ \text{MOF-5}$ був використаний в якості сорбенту для N- та S-вмісних поліциклічних ароматичних вуглеводнів у зразках води. Результати показали, що даний метод забезпечує хорошу чутливість з межею детектування в діапазоні 0.025–0.033 мкг/л.

На основі координаційного полімеру Zn(II) з бензол-1,3,5-трикарбоною кислотою (Zn-MOF), нанесеного на скловолокно, розроблено метод визначення слідових кількостей ПАНс у атмосферному повітрі [43]. У скловолокно з нанесеним покриттям розміщувалась голка, через яку прокачувалася проба повітря. Встановлено, що голка з сорбованою пробєю ПАНс може зберігатися при температурі $+4\text{ }^\circ\text{C}$ до 60 днів без суттєвих втрат сорбованих аналітів, що вказує на ефективну сорбцію ПАНс Zn-MOF.

Згідно [43] для досліджуваних аналітів оптимальна температура та час десорбції складає $379\text{ }^\circ\text{C}$ та 9 хв, відповідно; межа виявлення $0.011\text{--}0.021\text{ мг/м}^3$, межа кількісного визначення $0.03\text{--}0.07\text{ мг/м}^3$, повторюваність 3.6–9.9, відтворюваність 5.3–24.1. Можна зробити висновок, що метод, заснований на використанні Zn-MOF є надійним і високоефективним методом вилучення ПАНс, порівняно з методом Національного інституту безпеки та гігієни праці (NIOSH)-5515 [43].

Групою пекинських вчених разом з співробітниками Техаського університету у Сан-Антоніо розроблено метод розпізнавання та зв'язування двох репрезентативних поліхлорованих дибензо-*p*-діоксинів (2,3-дихлордібензо- та 2,3,7,8-тетрахлордібензо-*p*-діоксину), заснований на гасінні флуоресценції, із застосуванням нового MOF на основі комплексу $[Zr_6O_4(OH)_8(HCOO)_2(CPTTA)_2]$ – BUT-17 (H_4CPTTA – 5'-(4-карбоксіфеніл)-[1,1':3',1''-терфеніл]-3,4'',5-трикарбонова кислота; BUT-17 = Beijing University of Technology) [44].

В роботі [45] досліджено структуру та застосування як адсорбуючих матеріалів для вилучення антрацену та хризену з водних розчинів комплексів Zr(IV) з терефталевою $UiO-66(Zr)$ та амінотерефталевою $NH_2-UiO-66(Zr)$ кислотами. Модель молекулярного докінгу була використана для встановлення теоретичних взаємодій зв'язування антрацену і хризену з MOF. Показано вплив наявності замісника у бензолному кільці ліганду на структуру та властивості MOF.

Дані координаційні полімери синтезовано сольватотермічним методом з тетрахлориду цирконію та відповідного ліганду у середовищі *N,N*-диметилформаміду. Дослідження морфології поверхні MOF показали наявність кубічних частинок на поверхні $UiO-66(Zr)$ (рис. 6а) та менші за розмірами та більш агломеровані частинки $NH_2-UiO-66(Zr)$ (рис. 6б).

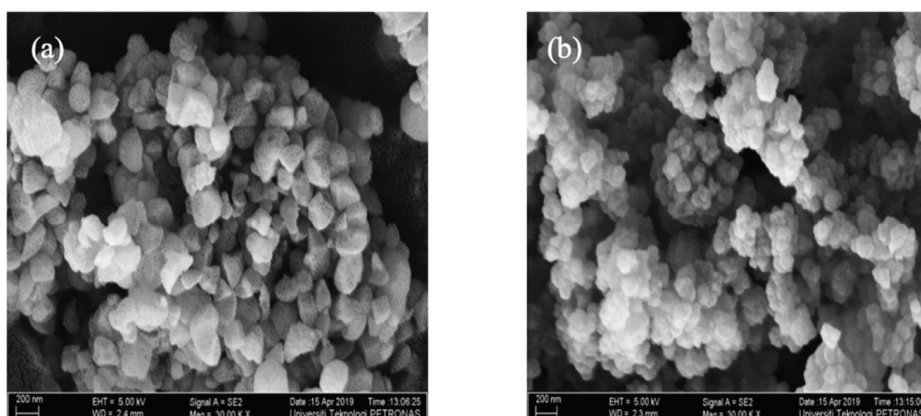


Рис. 6. Скануючі електронні мікрофотографії $UiO-66(Zr)$ (а) та $NH_2-UiO-66(Zr)$ (б) [45]

Fig. 6. Scanning electron microscopy image of $UiO-66(Zr)$ (a) and $NH_2-UiO-66(Zr)$ (b) [45]

Для дослідження поверхні сполук використовували ізотерми адсорбції–десорбції азоту при 77К. Площа поверхні $UiO-66(Zr)$ вища ($1420 \text{ м}^2/\text{г}$), ніж у амінофункціоналізованій сполуці $UiO-66(Zr)$ ($985 \text{ м}^2/\text{г}$). Дослідження кінетики адсорбції як антрацену, так і хризену на $UiO-66(Zr)$ і $NH_2-UiO-66(Zr)$ продемонструвало швидку сорбцію PAHs: рівновага була досягнута протягом 30 хв для антрацену з адсорбційною здатністю 23.644 мг/г і 23.918 мг/г , тоді як для хризену рівновага була досягнута за 25 хв з адсорбційною здатністю 22.288 мг/г і 18.832 мг/г для $UiO-66(Zr)$ і $NH_2-UiO-66(Zr)$, відповідно. Ефективність сорбції для хризену дося-

гає 98.6 та 96.4% для UiO-66(Zr) й NH₂-UiO-66(Zr), відповідно; ступінь вилучення антрацену з розчину 97.9 і 95.7% для UiO-66(Zr) та NH₂-UiO-66(Zr), відповідно.

З метою пояснення механізмів адсорбції забруднювачів PAHs на UiO-66(Zr) і NH₂-UiO-66(Zr) проведено молекулярний докінг з розрахунком найбільш стабільного конформера та енергії зв'язування. Найстабільніші конформації для комплексів «гість-хазяїн» UiO-66(Zr)-антрацен, UiO-66(Zr)-хризен, NH₂-UiO-66(Zr)-антрацен та NH₂-UiO-66(Zr)-хризен показані на рис. 7. Показано, що молекули антрацену і хризену краще розташовуються усередині пор UiO-66(Zr), але мають різну орієнтацію в просторі.

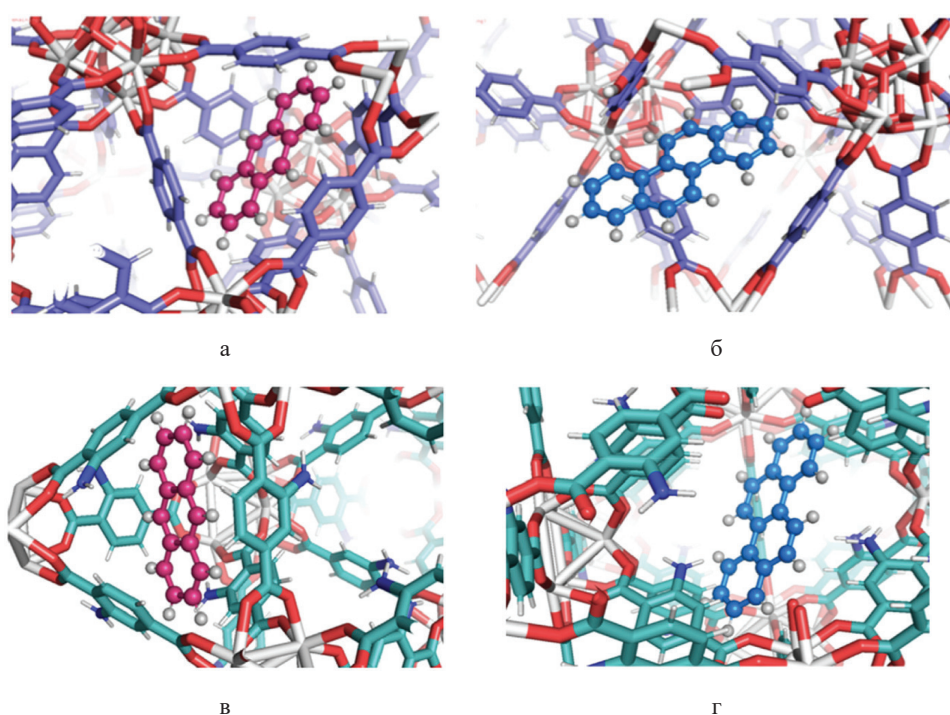


Рис. 7. Молекулярна структура UiO-66(Zr)-антрацен (а), UiO-66(Zr)-хризен (б), NH₂-UiO-66(Zr)-антрацен (в) та NH₂-UiO-66(Zr)-хризен (г) [45]

Fig. 7. Molecular structure of UiO-66(Zr)-anthracene (a), UiO-66(Zr)-chrysene (b), NH₂-UiO-66(Zr)-anthracene (c) та NH₂-UiO-66(Zr)-chrysene (d) [45]

На основі отриманих моделей структури були розраховані енергії зв'язування ΔG_{bind} PAHs та MOF, які складають -2.65 і -2.32 ккал/моль для антрацену і хризену на UiO-66(Zr), відповідно, та -2.24 і -2.17 ккал/моль для антрацену і хризену на NH₂-UiO-66(Zr), відповідно. Було продемонстровано, що дані квантово-механічних розрахунків добре узгоджуються з експериментально отриманими даними. Отже, молекулярний докінг може бути застосований для прогнозування сорбційних властивостей та супрамолекулярних взаємодій метал-органічних каркасних структур.

Таким чином, можна визначити перелік MOF з координаційними метал-лігандними фрагментами, які на сьогодні знаходять застосування в якості сорбентів у хроматографії (табл.).

Таблиця

**Перелік, характеристика та методи синтезу MOF,
що застосовуються як сорбенти**

Table

**Nomenclature, characteristics and methods of synthesis of MOFs
that are used as sorbents**

№	MOF	Координаційні фрагменти у складі MOF	Метод синтезу	Застосування	Поси- лання
1	2	3	4	5	6
1	$[\text{Cu}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$	комплекс Cu(II) з ізонікотиною кислотою	Гідротермічний синтез: змішування водних розчинів $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (60 °C) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (170 °C) та ізонікотино- вої кислоти	сорбент для ТФЕ – ВЕРХ	[36]
2	MOF-5	комплекс Zn з терефталевою кислотою (ТФК) $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3]_n$	Сольвотермічний метод (120 °C, 5 год): взаємодія розчинів $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та ТФК у ДМФА	сорбент для ТФЕ- ВЕРХ- ФЛД	[37]
3	UiO-66 на модифікованому силікагелі	кластери $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ і терефталатних лігандів	Сольвотермічний метод (120 °C, 6 год): зану- рення функціоналізо- ваного 3-амінопропіл- триетокси-силаном кремнеземного волокна у розчин ДМФА – ZrCl_4 – ТФК – оцтова кислота	сорбент для ТФМЕ-ГХ– МС	[39]
4	UiO-66/MoS ₂	кластери $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ і терефталатних лігандів	Ультразвуковий метод: змішування суспензії порошків UiO-66 та MoS ₂ у середовищі во- да-ацетонітрил під дією ультразвуку.	сорбент для ТФМЕ-ГХ– МС	[40]
5	UiO-66(Zr)	комплекс Zr(IV) з ТФК	Сольвотермічний метод (120 °C, 16 год): взаємодія ZrCl_4 з ТФК у ДМФА в тефлоново- му автоклаві	сорбент для ТФМЕ-ГХ– МС	[45]
6	NH ₂ -UiO-66(Zr)	комплекс Zr(IV) з амінотерефталевою кислотою (АТФК)	Сольвотермічний метод аналогічний до синтезу UiO-66(Zr)	сорбент для ТФМЕ-ГХ– МС	[45]
7	C-Al-MOF	комплекс Al з 2-АТФК	Сольвотермічний метод (125 °C, 5 год): взаємодія $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з 2-АТФК у метанолі в автоклаві	сорбент для ТФМЕ-ГХ– МС	[46]

1	2	3	4	5	6
8	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@$ $\text{PVP}@(\text{NH}_2-$ $\text{MIL-101}(\text{Fe}))$	комплекс Fe(III) з 2-АТФК	Сольвотермічний метод (110 °С, 24 год): просочування наногібридів $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PVP}$ розчином $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і 2- АТФК у ДМФА та витримування в тefлоновому автоклаві	сорбент для МТФЕ- ВЕРХ-ФЛД	[41]
9	$\text{Fe}@\text{SiO}_2@$ MOF-5	комплекс Zn(II) з ТФК	Метод співосадження, копреципітації (кімнатна температура, 6 год): диспергування в розчині етанолу $\text{Fe}@\text{SiO}_2$ і $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з подальшим додаванням розчину ТФК та триетиламіну у ДМФА	сорбент для МТФЕ- ВЕРХ-ФЛД	[42]
10	Zn-MOF	комплекс Zn з бензол-1,3,5-трикарбоною кислотою (ТВС)	Електрохімічний метод: 1 – отримання прекурсору взаємодією $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з ТВС у водно-етанольному розчині (2.5 год, pH = 2.1, 20 °С); 2 – синтез плівки MOF електролізом з постійним струмом на вугільній пластині; 3 – витримування плівки 24 год в печі (150 °С) для видалення розчинника; 4 – активація Zn-MOF при 200 °С у вакуумній печі 5 год	сорбція PAHs з повітря	[43]
11	BUT-17	комплекс $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_8(\text{HCOO})_2(\text{СРТТА})_2]$, $\text{H}_4\text{СРТТА} - 5'$ -(4-карбоксіфеніл)-[1,1':3',1''-терфеніл]-3,4'',5-трикарбонова кислота	Сольвотермічний метод (120 °С, 48 год): розчинення суміші ZrCl_4 , ліганду та оцтової кислоти в ДМФА, витримування у закритій віалі в сушильній шафі.	розпізнавання та зв'язування поліхлорованих дібензо-р-діоксинів	[44]
12	Ge4A-Zn	<i>тетракіс</i> (4-карбоксіфеніл)германій $[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_4]$	Сольвотермічний метод (75 °С, 72 год): витримування $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_4]$ у суміші ДМФА-етанол-вода у закритій віалі в сушильній шафі.	сорбція N_2 та CO_2	[38]

Слід зазначити, що використання наведених в таблиці MOF в якості сорбентів порівняно з неорганічними речовинами в хроматографічних методах визначення забезпечує їх селективність, чутливість та екологічність (за рахунок зменшення витрат органічних розчинників та можливості багаторазового застосування сорбенту). При цьому метрологічні характеристики (межа виявлення, межа кількісного визначення, повторюваність, відтворюваність) залежать від методу дослідження (ВЕРХ, ГХ, ВЕРХ-ФЛД, ГХ-МС), типу аналізу (РАНс, ПХБ тощо), матриці (атмосферне повітря, вода, ґрунт, молоко та молочні продукти, агропродукція) та способу застосування сорбенту (ТФЕ, ТФМЕ або МТФЕ).

ВИСНОВКИ

Аналіз експериментальних даних щодо методів синтезу, характеристик та перспектив застосування метал-органічних каркасних структур дозволяє дійти наступних висновків.

1. Гібридні органо-неорганічні ансамблі на основі координаційних сполук металів з лігандами, що містять ароматичні фрагменти, в якості стаціонарної фази у хроматографії для визначення РАНс мають ряд суттєвих переваг порівняно з неорганічними сорбентами.

2. Ефективними методами синтезу метал-органічних каркасних структур розглянутого типу є гідро(сольво)термальний синтез та механохімічний метод, модифікований за рахунок додавання невеликої кількості розчинників.

3. Супрамолекулярні асоціати на основі гомо- та гетерометалічних комплексів р- та d-металів, з такими лігандами, як 1,10-фенантролін, 2,2-біпіридин, гідроксикарбонові кислоти з ароматичними фрагментами, є перспективними для зв'язування РАНс за рахунок π - π -стекингових, катіон- π -, гідрофобних, електростатичних та водневих взаємодій.

На завершення слід відзначити, що не дивлячись на достатньо велику кількість синтезованих та випробуваних сорбентів на основі MOF, механізм сорбції РАНс з різних матриць метал-органічними каркасними структурами залишається малодослідженим. Тому важливою науковою задачею є цілеспрямований синтез та дослідження ефективних сорбентів, структури яких здатні забезпечити розпізнавання та визначення стійких, високотоксичних РАНс, біфенілів, дибензо-*p*-діоксинів та дибензофуранів хроматографічними методами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kodavanti P.R.S., Valdez M. C., Yang Jae-Ho, Curras-Collazo M., Loganathan B. G. Polychlorinated biphenyls, polybrominated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans. Chapter 37 in book: «Reproductive and Developmental Toxicology». – Academic Press, 2022. – P. 727–758. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89773-0.00037-0>
2. Chen X.Y., Zhao B., Shi W., Xia J., Cheng P., Liao D. Z., Jiang Z. H. Microporous metal-organic frameworks built on a Ln3 cluster as a six-connecting node // Chem. Mater.– 2005. – Vol. 17, N11. – P. 2866–2874. <https://doi.org/10.1021/cm050526o>
3. Wu J.Y., Chao T.C., Zhong M.S. Influence of counteranions on the structural modulation of silver-di(3-pyridylmethyl)amine coordination polymers // Cryst. Growth Des.– 2013. – Vol. 13, N7. – P. 2953–2964. <https://doi.org/10.1021/cg400363e>

4. Qiu S., Zhu G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metaleorganic frameworks with multifunctional properties // *Coord. Chem. Rev.*– 2009. – Vol. 253. – P. 2891–2911. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.020>
5. Serre C., Millange F., Thouvenot C., Nogues M., Marsolier G., Lauer D., Ferey G. Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$ // *J. Am. Chem. Soc.*– 2002. – Vol. 124. – P. 13519–13526. <https://doi.org/10.1021/ja0276974>
6. Zhang Y., Bo X., Nsabimana A., Han C., Li M., Guo L. Electrocatalytically active cobalt-based metal-organic framework with incorporated macroporous carbon composite for electrochemical applications // *J. Mater. Chem. A.*– 2015. – Vol. 3, N2. – P. 732–738. <https://doi.org/10.1039/C4TA04411H>
7. Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., Pastre J. Metal-organic frameworks – prospective industrial applications // *J. Mater. Chem.*– 2006. – Vol. 16. – P. 626–636. <https://doi.org/10.1039/B511962F>
8. Campagnol N., Souza E. R., De Vos D. E., Binnemans K., Franssaer J. Luminescent terbium-containing metal-organic framework films: new approaches for the electrochemical synthesis and application as detectors for explosives // *Chem. Commun.*– 2014. – Vol. 50. – P. 12545–12547. <https://doi.org/10.1039/C4CC05742B>
9. Pichon A., Lazuen-Garay A., James S. L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework // *Cryst. Eng. Commun.*– 2006. – Vol. 8. – P. 211–214. <https://doi.org/10.1039/B513750K>
10. James S. L., Adams C. J., Bolm C., Braga D., Collier P., Friscic T., Krebs A. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis // *Chem. Soc. Rev.*– 2012. – Vol. 41. – P. 413–447. <https://doi.org/10.1039/C1CS15171A>
11. Masoomi M. Y., Morsali A., Junk P. C. Rapid mechanochemical synthesis of two new Cd(II)-based metal-organic frameworks with high removal efficiency of Congo red // *Cryst. Eng. Commun.*– 2015. – Vol. 17. – P. 686–692. <https://doi.org/10.1039/C4CE01783H>
12. Ni Z., Masel R. I. Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis // *J. Am. Chem. Soc.*– 2006. – Vol. 128. – P. 12394–12395. <https://doi.org/10.1021/ja0635231>
13. Sabouni R., Kazemian H., Rohani S. Microwave synthesis of the CPM-5 metal organic framework // *Chem. Eng. Technol.*– 2012. – Vol. 35. – P. 1085–1092. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100626>
14. Son W. J., Kim J., Kim J., Ahn W. S. Sonochemical synthesis of MOF-5 // *Chem. Commun.*– 2008. – Vol. 47. – P. 6336–6338. <https://doi.org/10.1039/B814740J>
15. Haque E., Khan N. A., Park J. H., Jung S. H. Synthesis of a metal-organic framework material, iron terephthalate, by ultrasound, microwave, and conventional electric heating: a kinetic study // *Chem. Eur. J.*– 2010. – Vol. 16. – P. 1046–1052. <https://doi.org/10.1002/chem.20090238>
16. Jin L. N., Liu Q., Sun W. Y. An introduction to synthesis and application of nanoscale metal-carboxylate coordination polymers // *Cryst. Eng. Commun.*– 2014. – Vol. 16. – P. 3816–3828. <https://doi.org/10.1039/C3CE41962B>
17. Gándara F., Medina M. E., Snejko N., Gómez-Lor B., Iglesias M., Gutiérrez-Puebla E., Monge M. A. Two-Dimensional Hybrid Germanium Zeotype Formed by Selective Coordination of the *trans*-1,2-Diaminocyclohexane Isomer to the Ge Atom: Heterogeneous Acid–Base Bifunctional Catalyst // *Inorg. Chem.*– 2008. – Vol. 47, N15. – P. 6791–6795. <https://doi.org/10.1021/ic8004097>
18. Martsinko E., Buchko O., Chebanenko E., Seifullina I., Dyakonenko V., Shishkina S. Different structural types of hetero-metal bis(citrate)germanates with 1,10-phenanthroline: Targeted synthesis, spectral, thermal properties and Hirshfeld surface analysis // *J. Mol. Struct.*– 2021. – Vol. 1237. – P. 130297. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
19. Seifullina I., Martsinko E., Afanasenko E. Biocoordination compounds of Germanium (IV): formation of supramolecular salts with tartratogermanate anions. Chapter in book: «Selected Topics in Germanium». – New York: Nova Science Publishers Inc., 2022. – P. 93–126. <https://novapublishers.com/shop/selected-topics-in-germanium/>
20. Марцинко О. Е., Сейфуллина І. Й., Чебененко О. А., Пессарогло О. Г. Змішанолігандні германій–лантанідні комплекси з 1-гідроксиетилідендифосфоновою кислотою та 2,2'-біпіридином // *Вісник ОНУ. Хімія.*– 2022. – Т. 27, № 3(83). – С. 53–62. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268690](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268690)
21. Willans C. E., French S., Anderson K. M., Barbour L. J., Gertenbach J. A., Lloyd G. O., Dyer R. J., Junk P. C., Steed J. W. Tripodal imidazole frameworks: reversible vapour sorption both with and without significant structural changes // *Dalton Trans.*– 2011. – Vol. 40. – P. 573–582. <https://doi.org/10.1039/C0DT01011A>
22. Friscic T., Fabian L. Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG) // *Cryst. Eng. Commun.*– 2009. – Vol. 11. – P. 743–749. <https://doi.org/10.1039/B822934C>

23. *Ying P., Yu J., Su W.* Liquid-Assisted Grinding Mechanochemistry in the Synthesis of Pharmaceuticals // *Adv. Synth. Catal.*– 2021. – Vol. 363, N5. – P. 1246–1271. <https://doi.org/10.1002/adsc.202001245>
24. *Friščić T., Reid D., Halasz I., Stein R., Dinnebie R., Duer M.* Ion- and Liquid-Assisted Grinding: Improved Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks Reveals Salt Inclusion and Anion Templating // *Angew. Chemie.*– 2010. – Vol. 49, N4. – P. 712–715. <https://doi.org/10.1002/anie.200906583>
25. *Gu Z.Y., Wang G., Yan X.P.* MOF-5 metal-organic framework as sorbent for in-field sampling and preconcentration in combination with thermal desorption GC/MS for determination of atmospheric formaldehyde. // *Anal. Chem.*– 2010. – Vol. 82, N4. – P. 1365–1370. <https://doi.org/10.1021/ac902450f>
26. *Van der Perre S., Liekens A., Bueken B., De Vos D.E., Baron G.V., Denayer J.F.M.* Separation properties of the MIL-125(Ti) Metal-Organic Framework in high-performance liquid chromatography revealing cis/trans selectivity // *J. Chromatogr., A.*– 2016. – Vol. 1469. – P. 68–76. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2016.09.057>
27. *Liu X., Wang C., Wang Z., Wu Q., Wang Z.* Nanoporous carbon derived from a metal organic framework as a new kind of adsorbent for dispersive solid phase extraction of benzoylurea insecticides // *Microchim. Acta.*– 2015. – Vol. 182, N11–12. – P. 1903–1910. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1530-8>
28. *Rocio-Bautista P., Pino V., Ayala J.H., Pasán J., Ruiz-Pérez C., Afonso A.M.* A magnetic-based dispersive micro-solid-phase extraction method using the metal-organic framework HKUST-and ultra-high-performance liquid chromatography with fluorescence detection for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in waters and fruit tea infusions // *J. Chromatogr., A.*– 2016. – Vol. 1436. – P. 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.067>
29. *Salarian M., Ghanbarpour A., Behbahani M., Bagheri S., Bagheri A.* A metal-organic framework sustained by a nanosized Ag₁₂ cuboctahedral node for solid-phase extraction of ultra traces of lead(II) ions // *Microchim. Acta.*– 2014. – Vol. 181, N9–10. – P. 999–1007. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1200-2>
30. *Gao J., Huang C., Lin Y., Tong P., Zhang L.* In situ solvothermal synthesis of metal-organic framework coated fiber for highly sensitive solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons // *J. Chromatogr., A.*– 2016. – Vol. 1436. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.051>
31. *Lv F., Gan N., Huang J., Hu F., Cao Y., Zhou Y., Dong Y., Zhang L., Jiang S.* A poly-dopamine based metal-organic framework coating of the type PDA-MIL-53(Fe) for ultrasound-assisted solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls prior to their determination by GC–MS // *Microchim. Acta.*– 2017. – Vol. 184, N8. – P. 2561–2568. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2208-1>
32. *Lu N., He X., Wang T., Liu S., Hou X.* Magnetic solid-phase extraction using MIL-101(Cr)-based composite combined with dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of a floating organic droplet for the determination of pyrethroids in environmental water and tea samples // *Microchem. J.*– 2018. – Vol. 137. – P. 449–455. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.12.009>
33. *Huang Z., Liu S., Xu J., Yin L., Sun F., Zhou N., Ouyang G.* Fabrication of 8-aminocaprylic acid doped UIO-66 as sensitive solid-phase microextraction fiber for nitrosamines // *Talanta.*– 2018. – Vol. 178. – P. 629–635. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.090>
34. *Rocio-Bautista P., Martínez-Benito C., Pino V., Pasán J., Ayala J.H., Ruiz-Pérez C., Afonso A.M.* The metal-organic framework HKUST-1 as efficient sorbent in a vortex-assisted dispersive micro solid-phase extraction of parabens from environmental waters, cosmetic creams, and human urine // *Talanta.*– 2015. – Vol. 139. – P. 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.02.032>
35. *Gu Z.Y., Yang C.X., Chang N., Yan X.P.* Metal-organic frameworks for analytical chemistry: From sample collection to chromatographic separation // *Acc. Chem. Res.*– 2012. – Vol. 45, N5. – P. 734–745. <https://doi.org/10.1021/ar2002599>
36. *Zhou Y.Y., Yan X.P., Kim K.N., Wang S.W., Liu M.G.* Exploration of coordination polymer as sorbent for flow injection solid-phase extraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental materials // *J. Chromatogr., A.*– 2006. – Vol. 1116, N1–2. – P. 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.061>
37. *Yang S., Chen C., Yan Z., Cai Q., Yao S.* Evaluation of metal-organic framework 5 as a new SPE material for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental waters // *J. Sep. Sci.*– 2013. – Vol. 36, N7. – P. 1283–1290. <https://doi.org/10.1002/jssc.201200983>
38. *Lambert J.B., Liu Zh., Liu Ch.* Metal–Organic Frameworks from Silicon- and Germanium-Centered Tetrahedral Ligands // *Organometallics.*– 2008. – Vol. 27, N7. – P. 1464–1469. <https://doi.org/10.1021/om701262m>
39. *Gao J., Huang C., Lin Y., Tong P., Zhang L.* In situ solvothermal synthesis of metal-organic framework coated fiber for highly sensitive solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons // *J. Chromatogr., A.*– 2016. – Vol. 1436. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.051>
40. *Yuan Y., Lin X., Li T., Pang T., Dong Y., Zhuo R., Wang Q., Cao Y., Gan N.* A solid phase microextraction Arrow with zirconium metal–organic framework/molybdenum disulfide coating coupled with gas chromatography–

- mass spectrometer for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish samples // *J. Chromatogr., A.* – 2019. – Vol. 1592. – P. 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.066>
41. Zhou P., Wang R., Fan R., Yang X., Mei H., Chen H., Wang H., Wang Z., Wang X. Magnetic amino-functionalized metal-organic frameworks as a novel solid support in ionic liquids-based effervescent tablets for efficient extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in milks // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2012. – Vol. 222. – P. 112482. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112482>
 42. Zhou Q., Lei M., Li J., Liu Y., Zhao K., Zhao D. Magnetic solid phase extraction of N- and S-containing polycyclic aromatic hydrocarbons at ppb levels by using a zerovalent iron nanoscale material modified with a metal organic framework of type Fe@MOF-5, and their determination by HPLC // *Microchim. Acta.* – 2017. – Vol. 184, N4. – P. 1029–1036. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2094-6>
 43. Soury S., Bahrami A., Alizadeh S., Ghorbani S.F., Nematollahi D. Development of a needle trap device packed with zinc based metal-organic framework sorbent for the sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air // *Microchem. J.* – 2019. – Vol. 148. – P. 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.019>
 44. Wang B., Wang P., Xie L.-H., Lin R.-B., Lv J., Li J.-R., Chen B. A stable zirconium based metal-organic framework for specific recognition of representative polychlorinated dibenzo-p-dioxin molecules // *Nat. Commun.* – 2019. – Vol. 10. – P. 3861. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11912-4>
 45. Zango Z.U., Sambud N.S., Jumbri K., Abu Bakar N.H.H., Abdullah N.A.F., Negim E.S.M., Saad B. Experimental and molecular docking model studies for the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto UiO-66(Zr) and NH₂-UiO-66(Zr) metal-organic frameworks // *Chem. Eng. Sci.* – 2020. – Vol. 220. – P. 115608. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115608>
 46. Zhang X., Zang X.H., Wang J.T., Wang C., Wu Q.H., Wang Z. Porous carbon derived from aluminum-based metal organic framework as a fiber coating for the solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water and soil // *Microchim. Acta.* – 2015. – Vol. 182. – P. 2353–2359. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1566-9>

Стаття надійшла до редакції 23.07.2023

O. E. Martsynko¹, K. K. Tsymbalyuk^{1,2}

¹Odesa Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education, Dvoryanska St., 2, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: lborn@ukr.net

²LLC “INSPECTORAT UKRAINE”, ave. Udilny, 1, Odesa, 65044, Ukraine

HYBRID ORGANIC–INORGANIC ASSEMBLIES BASED ON COORDINATION METAL–LIGAND FRAGMENTS: SYNTHESIS, PROPERTIES, APPLICATION IN CHROMATOGRAPHY

The data on the synthetic methods of metal-organic frameworks (MOF) based on the coordination compounds of metals, including germanium, with the polydentate aromatic acids, their properties and applications are systemised in the paper. The prospect of using such types of MOFs to determine the highly toxic organic pollutants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) has been identified.

Due to their unique properties, including large surface area, uniformly structured nanoscale cavities, tunable pore sizes and thermal stability MOFs are promising materials for use in analytical chemistry. They have been used in air sampling, as a stationary phase in chromatography, and as sorbents for solid-phase extraction, solid-phase microextraction, and magnetic solid-phase extraction.

Depending on the structure of the ligands, MOFs can provide molecular recognition through different types of interactions of a wide range of compounds, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), pyrethroids, nitrosamines and parabens, that are immunosuppressors, endocrine disruptors and cancerogenic compounds. For example, MOFs adsorb hydrophobic organic compounds (e.g., PAHs, PCBs) due to π - π stacking and hydrophobic interactions with organic linkers. Whereas the extraction of organic

compounds with hydrophilic groups (for example, nitrosamines) occurs due to electrostatic interaction and hydrogen bonds.

The most effective methods of synthesis of the considered type MOF are hydro(solvo)thermal synthesis and mechanochemical methods modified by adding a small amount of solvents. The slow diffusion methods are advisable to use to obtain crystals suitable for single-crystal X-ray diffraction.

Keywords: coordination compounds, metal-organic frameworks (MOF), chromatography, HPLC, GC–MS, sorbents, polycyclic aromatic hydrocarbons.

REFERENCES

1. Kodavanti P.R.S., Valdez M. C., Yang Jae-Ho, Curras-Collazo M., Loganathan B. G. *Polychlorinated biphenyls, polybrominated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans*. Chapter 37 in book: *Reproductive and Developmental Toxicology*, Academic Press, 2022, pp. 727–758. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89773-0.00037-0>
2. Chen X.Y., Zhao B., Shi W., Xia J., Cheng P., Liao D.Z., Jiang Z.H. *Microporous metal-organic frameworks built on a Ln3 cluster as a six-connecting node*. *Chem. Mater.*, 2005, vol. 17, no 11, pp. 2866–2874. <https://doi.org/10.1021/cm050526o>
3. Wu J.Y., Chao T.C., Zhong M.S. *Influence of counteranions on the structural modulation of silver-di(3-pyridylmethyl)amine coordination polymers*. *Cryst. Growth Des.*, 2013, vol. 13, no 7, pp. 2953–2964. <https://doi.org/10.1021/cg400363e>
4. Qiu S., Zhu G. *Molecular engineering for synthesizing novel structures of metaleorganic frameworks with multifunctional properties*. *Coord. Chem. Rev.*, 2009, vol. 253, pp. 2891–2911. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.020>
5. Serre C., Millange F., Thouvenot C., Nogues M., Marsolier G., Louer D., Ferey G. *Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or Cr^{III}(OH)₂{O₂C-C₆H₄-CO₂}₂·{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x·H₂O_y*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 13519–13526. <https://doi.org/10.1021/ja0276974>
6. Zhang Y., Bo X., Nsabimana A., Han C., Li M., Guo L. *Electrocatalytically active cobalt-based metal-organic framework with incorporated macroporous carbon composite for electrochemical applications*. *J. Mater. Chem. A.*, 2015, vol. 3, no 2, pp. 732–738. <https://doi.org/10.1039/C4TA04411H>
7. Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., Pastre J. *Metal-organic frameworks – prospective industrial applications*. *J. Mater. Chem.*, 2006, vol. 16, pp. 626–636. <https://doi.org/10.1039/B511962F>
8. Campagnol N., Souza E.R., De Vos D.E., Binnemans K., Franssaer J. *Luminescent terbium-containing metal-organic framework films: new approaches for the electrochemical synthesis and application as detectors for explosives*. *Chem. Commun.*, 2014, vol. 50, pp. 12545–12547. <https://doi.org/10.1039/C4CC05742B>
9. Pichon A., Lazuen-Garay A., James S.L. *Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework*. *Cryst. Eng. Commun.*, 2006, vol. 8, pp. 211–214. <https://doi.org/10.1039/B513750K>
10. James S.L., Adams C. J., Bolm C., Braga D., Collier P., Friscic T., Krebs A. *Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis*. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, pp. 413–447. <https://doi.org/10.1039/C1CS15171A>
11. Masoomi M.Y., Morsali A., Junk P.C. *Rapid mechanochemical synthesis of two new Cd(II)-based metal-organic frameworks with high removal efficiency of Congo red*. *Cryst. Eng. Commun.*, 2015, vol. 17, pp. 686–692. <https://doi.org/10.1039/C4CE01783H>
12. Ni Z., Masel R.I. *Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, pp. 12394–12395. <https://doi.org/10.1021/ja0635231>
13. Sabouni R., Kazemian H., Rohani S. *Microwave synthesis of the CPM-5 metal organic framework*. *Chem. Eng. Technol.*, 2012, vol. 35, pp. 1085–1092. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100626>
14. Son W.J., Kim J., Kim J., Ahn W.S. *Sonochemical synthesis of MOF-5*. *Chem. Commun.*, 2008, vol. 47, pp. 6336–6338. <https://doi.org/10.1039/B814740J>
15. Haque E., Khan N.A., Park J.H., Jhung S.H. *Synthesis of a metal-organic framework material, iron terephthalate, by ultrasound, microwave, and conventional electric heating: a kinetic study*. *Chem. Eur. J.*, 2010, vol. 16, pp. 1046–1052. <https://doi.org/10.1002/chem.20090238>
16. Jin L.N., Liu Q., Sun W.Y. *An introduction to synthesis and application of nanoscale metal-carboxylate coordination polymers*. *Cryst. Eng. Commun.*, 2014, vol. 16, pp. 3816–3828. <https://doi.org/10.1039/C3CE41962B>

17. Gándara F., Medina M.E., Snejko N., Gómez-Lor B., Iglesias M., Gutiérrez-Puebla E., Monge M.A. *Two-Dimensional Hybrid Germanium Zeotype Formed by Selective Coordination of the trans-1,2-Diaminocyclohexane Isomer to the Ge Atom: Heterogeneous Acid-Base Bifunctional Catalyst*. Inorg. Chem., 2008, vol. 47, no 15, pp. 6791–6795. <https://doi.org/10.1021/ic8004097>
18. Martsinko E., Buchko O., Chebanenko E., Seifullina I., Dyakonenko V., Shishkina S. *Different structural types of hetero-metal bis(citrato)germanates with 1,10-phenanthroline: Targeted synthesis, spectral, thermal properties and Hirshfeld surface analysis*. J. Mol. Struct., 2021, vol. 1237, pp. 130297. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
19. Seifullina I., Martsinko E., Afanasenko E. *Biocoordination compounds of Germanium (IV): formation of supramolecular salts with tartratogermanate anions*. Chapter in book: Selected Topics in Germanium, New York, Nova Science Publishers Inc., 2022, pp. 93–126. <https://novapublishers.com/shop/selected-topics-in-germanium/>
20. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Chebanenko E.A., Pesaroglo A.G. *Mixed-ligand germanium–lanthanide complexes with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid and 2,2'-bipyridine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 3, pp. 53–62. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268690](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268690) (in Ukrainian)
21. Willans C.E., French S., Anderson K.M., Barbour L.J., Gertenbach J.A., Lloyd G.O., Dyer R.J., Junk P.C., Steed J.W. *Tripodal imidazole frameworks: reversible vapour sorption both with and without significant structural changes*. Dalton Trans., 2011, vol. 40, pp. 573–582. <https://doi.org/10.1039/C0DT01011A>
22. Friscic T., Fabian L. *Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG)*. Cryst. Eng. Commun., 2009, vol. 11, pp. 743–749. <https://doi.org/10.1039/B822934C>
23. Ying P., Yu J., Su W. *Liquid-Assisted Grinding Mechanochemistry in the Synthesis of Pharmaceuticals*. Adv. Synth. Catal., 2021, vol. 363, no 5, pp. 1246–1271. <https://doi.org/10.1002/adsc.202001245>
24. Friščić T., Reid D., Halasz I., Stein R., Dinnebie R., Duer M. *Ion- and Liquid-Assisted Grinding: Improved Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks Reveals Salt Inclusion and Anion Templating*. Angew. Chemie., 2010, vol. 49, no 4, pp. 712–715. <https://doi.org/10.1002/anie.200906583>
25. Gu Z.Y., Wang G., Yan X.P. *MOF-5 metal-organic framework as sorbent for in-field sampling and preconcentration in combination with thermal desorption GC/MS for determination of atmospheric formaldehyde*. Anal. Chem., 2010, vol. 82, no 4, pp. 1365–1370. <https://doi.org/10.1021/ac902450f>
26. Van der Perre S., Liekens A., Bueken B., De Vos D.E., Baron G.V., Denayer J.F.M. *Separation properties of the MIL-125(Ti) Metal-Organic Framework in high-performance liquid chromatography revealing cis/trans selectivity*. J. Chromatogr., A., 2016, vol. 1469, pp. 68–76. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2016.09.057>
27. Liu X., Wang C., Wang Z., Wu Q., Wang Z. *Nanoporous carbon derived from a metal organic framework as a new kind of adsorbent for dispersive solid phase extraction of benzoylurea insecticides*. Microchim. Acta., 2015, vol. 182, no 11–12, pp. 1903–1910. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1530-8>
28. Rocío-Bautista P., Pino V., Ayala J.H., Pasán J., Ruiz-Pérez C., Afonso A.M. *A magnetic-based dispersive micro-solid-phase extraction method using the metal-organic framework HKUST-and ultra-high-performance liquid chromatography with fluorescence detection for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in waters and fruit tea infusions*. J. Chromatogr., A., 2016, vol. 1436, pp. 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.067>
29. Salarian M., Ghanbarpour A., Behbahani M., Bagheri S., Bagheri A. *A metal-organic framework sustained by a nanosized Ag12 cuboctahedral node for solid-phase extraction of ultra traces of lead(II) ions*. Microchim. Acta, 2014, vol. 181, no 9–10, pp. 999–1007. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1200-2>
30. Gao J., Huang C., Lin Y., Tong P., Zhang L. *In situ solvothermal synthesis of metal-organic framework coated fiber for highly sensitive solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons*. J. Chromatogr., A., 2016, vol. 1436, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.051>
31. Lv F., Gan N., Huang J., Hu F., Cao Y., Zhou Y., Dong Y., Zhang L., Jiang S. *A poly-dopamine based metal-organic framework coating of the type PDA-MIL-53(Fe) for ultrasound-assisted solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls prior to their determination by GC-MS*. Microchim. Acta, 2017, vol. 184, no 8, pp. 2561–2568. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2208-1>
32. Lu N., He X., Wang T., Liu S., Hou X. *Magnetic solid-phase extraction using MIL-101(Cr)-based composite combined with dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of a floating organic droplet for the determination of pyrethroids in environmental water and tea samples*. Microchem. J., 2018, vol. 137, pp. 449–455. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.12.009>
33. Huang Z., Liu S., Xu J., Yin L., Sun F., Zhou N., Ouyang G. *Fabrication of 8-aminocaprylic acid doped UIO-66 as sensitive solid-phase microextraction fiber for nitrosamines*. Talanta, 2018, vol. 178, pp. 629–635. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.090>

34. Rocío-Bautista P., Martínez-Benito C., Pino V., Pasán J., Ayala J. H., Ruiz-Pérez C., Afonso A. M. *The metal-organic framework HKUST-1 as efficient sorbent in a vortex-assisted dispersive micro solid-phase extraction of parabens from environmental waters, cosmetic creams, and human urine*. *Talanta*, 2015, vol. 139, pp. 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.02.032>
35. Gu Z.Y., Yang C.X., Chang N., Yan X.P. *Metal-organic frameworks for analytical chemistry: From sample collection to chromatographic separation*. *Acc. Chem. Res.*, 2012, vol. 45, no 5, pp. 734–745. <https://doi.org/10.1021/ar2002599>
36. Zhou Y.Y., Yan X.P., Kim K.N., Wang S.W., Liu M.G. *Exploration of coordination polymer as sorbent for flow injection solid-phase extraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental materials*. *J. Chromatogr., A*, 2006, vol. 1116, no 1–2, pp. 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.061>
37. Yang S., Chen C., Yan Z., Cai Q., Yao S. *Evaluation of metal-organic framework 5 as a new SPE material for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental waters*. *J. Sep. Sci.*, 2013, vol. 36, no 7, pp. 1283–1290. <https://doi.org/10.1002/jssc.201200983>
38. Lambert J.B., Liu Zh., Liu Ch. *Metal-Organic Frameworks from Silicon- and Germanium-Centered Tetrahedral Ligands*. *Organometallics*, 2008, vol. 27, no 7, pp. 1464–1469. <https://doi.org/10.1021/om701262m>
39. Gao J., Huang C., Lin Y., Tong P., Zhang L. *In situ solvothermal synthesis of metal-organic framework coated fiber for highly sensitive solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons*. *J. Chromatogr., A*, 2016, vol. 1436, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.051>
40. Yuan Y., Lin X., Li T., Pang T., Dong Y., Zhuo R., Wang Q., Cao Y., Gan N. *A solid phase microextraction Arrow with zirconium metal-organic framework/molybdenum disulfide coating coupled with gas chromatography-mass spectrometer for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish samples*. *J. Chromatogr., A*, 2019, vol. 1592, pp. 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.066>
41. Zhou P., Wang R., Fan R., Yang X., Mei H., Chen H., Wang H., Wang Z., Wang X. *Magnetic amino-functionalized metal-organic frameworks as a novel solid support in ionic liquids-based effervescent tablets for efficient extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in milks*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2012, vol. 222, pp. 112482. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112482>
42. Zhou Q., Lei M., Li J., Liu Y., Zhao K., Zhao D. *Magnetic solid phase extraction of N- and S-containing polycyclic aromatic hydrocarbons at ppb levels by using a zerovalent iron nanoscale material modified with a metal organic framework of type Fe@MOF-5, and their determination by HPLC*. *Microchim. Acta*, 2017, vol. 184, no 4, pp. 1029–1036. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2094-6>
43. Soury S., Bahrami A., Alizadeh S., Ghorbani S.F., Nematollahi D. *Development of a needle trap device packed with zinc based metal-organic framework sorbent for the sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air*. *Microchem. J.*, 2019, vol. 148, pp. 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.019>
44. Wang B., Wang P., Xie L.-H., Lin R.-B., Lv J., Li J.-R., Chen B. *A stable zirconium based metal-organic framework for specific recognition of representative polychlorinated dibenzo-p-dioxin molecules*. *Nat. Commun.*, 2019, vol. 10, pp. 3861. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11912-4>
45. Zango Z.U., Sambud N.S., Jumbri K., Abu Bakar N.H.H., Abdullah N.A.F., Negim E.S.M., Saad B. *Experimental and molecular docking model studies for the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto UiO-66(Zr) and NH₂-UiO-66(Zr) metal-organic frameworks*. *Chem. Eng. Sci.*, 2020, vol. 220, pp. 115608. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115608>
46. Zhang X., Zang X.H., Wang J.T., Wang C., Wu Q.H., Wang Z. *Porous carbon derived from aluminum-based metal organic framework as a fiber coating for the solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water and soil*. *Microchim. Acta*, 2015, vol. 182, pp. 2353–2359. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1566-9>