**Механохимический синтез полимерных терефталатов РЗЭ: темплатирующий эффект терефталевой кислоты**

***Карпов И.А.1, Цымбаренко Д.М.2***

*Студент, 1 курс магистратуры*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*2Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: karpovia@my.msu.ru*

Металл-органические каркасы (пористые трёхмерные координационные полимеры) вызывают повышенный исследовательский интерес в связи с привлекательными свойствами этих соединений: для них характерны высокие (1000–10 000 м2/г) значения удельной площади поверхности, а также поразительное структурное и химическое разнообразие, что открывает возможность для сборки материала под конкретную задачу.

В основном, металл-органические каркасы получают сольвотермальным методом, который обладает рядом существенных недостатков: он плохо поддаётся масштабированию, требует значительных временных и энергетических затрат, а также использования вредных для окружающей среды органических растворителей. Достойной альтернативой сольвотермальному методу является механохимический, в рамках которого реакционная способность вещества повышается за счёт механической активации. Несмотря на колоссальный промышленный и научный потенциал механохимического метода, его фундаментальные основы остаются практически не изученными, особенно в контексте синтеза металл-органических каркасов.

В рамках настоящей работы изучались особенности механохимического превращения Ln2(BDC)3(H2O)4 (Ln – РЗЭ, BDC2- – терефталат–анион) в металл-органический каркас, содержащий диметилформамид (DMF) в пустотах. Синтез проводился по предложенной нами простой методике, заключающейся в активации смеси Ln2(BDC)3(H2O)4 с терефталевой кислотой и последующей выдержке продукта в диметилформамиде.

В результате исследований совокупностью методов РФА и ТГА было установлено, что для лёгких РЗЭ синтез приводит к образованию описанного в литературе каркаса общего состава Ln6(BDC)9(DMF)6(H2O)3⋅3DMF. С празеодимом данное вещество выделено нами впервые. При движении далее по ряду РЗЭ наблюдается образование смесей двух фаз в разных соотношениях, однако для элементов конца ряда продукт снова однофазный.

В случае La и Eu наличие или отсутствие терефталевой кислоты в механически активируемой смеси не оказывает существенного влияния на итоговый продукт синтеза, в то время как для Tb в отсутствие терефталевой кислоты полностью исчезает ранее доминировавшая фаза. Это позволило нам предположить темплатирующий эффект терефталевой кислоты.

Средствами РФА на примере La2(BDC)3(H2O)4 нами был проведён мониторинг процесса механической обработки и взаимодействия продукта обработки с диметилформамидом. В результате было показано, что наличие терефталевой кислоты в смеси приводит к структурной перестройке исходного терефталата в ходе механической обработки, причём при контакте с диметилформамидом полученное вещество сразу же переходит в итоговый каркас La6(BDC)9(DMF)6(H2O)3⋅3DMF. В отсутствие терефталевой кислоты терефталат при обработке лишь аморфизуется. В этом случае продукт обработки при контакте с диметилформамидом переходит в итоговый каркас крайне медленно (около часа). Полученные данные в явном виде показывают темплатирующий эффект терефталевой кислоты в механохимическом синтезе полимерных терефталатов РЗЭ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №22-73-10089.*