Статья поступила в редакцию: 20.10.2026
Статья принята к публикации: 27.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 544.18

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23615

Сольвотермальный синтез металлоорганического каркаса Mg-MOF-74 и рентгенофазовый анализ его кристаллической структуры

Эргашев Ойбек Каримович
д-р хим. наук, проф., ректор
Наманганский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: okergashev711@gmail.com
Уракбоев Бекзод Тоштемирович
начальник отдела учебно-методического обеспечения Национальный институт художеств и дизайна имени Камолиддина Бехзода
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: urakboyevbekzod@gmail.com
Абдулхаев Толибжон Долимжонович
д-р хим. наук, доц.
Институт гражданской защиты при Академии Министерства по чрезвычайным ситуациям
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Ганиев Аброр Саттарович
канд. физ.-мат. наук, доц.
Ташкентский университет информационных технологий имени Мухаммада аль-Хорезмий
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ganiyev58@mail.ru

Solvothermal synthesis of the Mg-MOF-74 metal-organic framework and X-ray diffraction analysis of its crystal structure

Ergashev Oybek
doctor of Chemical Sciences, Professor, Rector
Namangan State Technical University
Uzbekistan, Namangan
Urakboev Bekzod
Head of the Department of Academic and Methodological Support, National Institute of Fine Arts and Design named after Kamoliddin Behzod
Uzbekistan, Tashkent
Abdulkhaev Tolibjon
doctor of Chemical Sciences, Associate Professor
Institute of Civil Protection under the Academy of the Ministry of Emergency Situations
Uzbekistan, Tashkent

Библиографическое описание: Сольвотермальный синтез металлоорганического каркаса Mg-MOF-74 и рентгенофазовый анализ его кристаллической структуры // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Эргашев О.К. [и др.]. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23615

Ganiev Abror
candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor
Tashkent University of Information Technologies named after Muhammad al-Khwarizmi
Uzbekistan, Tashkent

Аннотация

Представлены результаты сольвотермального синтеза металлоорганического каркаса Mg-MOF-74 и исследования его кристаллической структуры методом рентгенофазового анализа. Цель работы заключалась в получении материала на основе соли магния и органического лиганда, а также в выявлении дифракционных признаков формирования целевой кристаллической фазы. Исходными реагентами служили 2,5-дигидрокситерефталевая кислота и гексагидрат нитрата магния при молярном соотношении Mg:лиганд 3,3:1. В качестве реакционной среды использовали смесь N,N-диметилформамида, этанола и дистиллированной воды в объёмном соотношении 15:1:1. Кристаллизацию проводили в герметичном автоклаве с тефлоновым вкладышем при температуре 125 °C в течение 20 часов. Полученный продукт промывали диметилформамидом, подвергали обмену растворителя в метаноле, сушили при 80 °C и активировали под вакуумом при 220 °C в течение 12 часов. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре SHIMADZU XRD-6100. На экспериментальной дифрактограмме выявлены характерные максимумы при 2θ около 6,8° и в диапазоне 11,8-12,3°, согласующиеся с формированием фазы Mg-MOF-74. Дополнительно рассмотрены рефлексы в области 2θ=20-45°. Отсутствие выраженных дополнительных пиков в указанном диапазоне позволяет предварительно оценить фазовый состав продукта, однако не исключает присутствия аморфных примесей. Полученные результаты создают основу для дальнейшей структурной характеристики и исследования физико-химических и адсорбционных свойств материала. Окончательная идентификация фазы и оценка её чистоты требуют сопоставления полного экспериментального профиля с эталонными данными.

Abstract

This study reports the solvothermal synthesis of the Mg-MOF-74 metal–organic framework and its structural characterization by powder X-ray diffraction. The objective was to prepare the material from a magnesium salt and an organic ligand and identify diffraction features associated with the target crystalline phase. The starting reagents were 2,5-dihydroxyterephthalic acid and magnesium nitrate hexahydrate, with a magnesium-to-ligand molar ratio of 3.3:1. The reaction medium comprised N,N-dimethylformamide, ethanol, and distilled water at a volume ratio of 15:1:1. Crystallization proceeded in a sealed autoclave with a polytetrafluoroethylene liner at 125 °C for 20 hours. The product was washed with dimethylformamide, subjected to solvent exchange in methanol, dried at 80 °C, and activated under vacuum at 220 °C for 12 hours. Diffraction measurements were performed using a SHIMADZU XRD-6100 diffractometer. Characteristic reflections at approximately 2θ=6.8° and within 11.8-12.3° were consistent with the formation of Mg-MOF-74. Reflections within 2θ=20-45° were also examined. The absence of pronounced additional peaks in this region supports a preliminary assessment of the phase composition,

although amorphous impurities cannot be excluded. The findings provide a basis for subsequent structural, physicochemical, and adsorption studies. Definitive phase identification and purity assessment require comparison of the complete experimental pattern with reference diffraction data.

Ключевые слова: Mg-MOF-74, металлоорганический каркас, сольвотермальный синтез, рентгенофазовый анализ, кристаллическая структура, фазовый состав, пористые материалы.

Keywords: Mg-MOF-74, metal–organic framework, solvothermal synthesis, X-ray diffraction, crystal structure, phase composition, porous materials.

Введение

Металлоорганические каркасы (metal-organic frameworks, MOF) представляют собой гибридные материалы, образующиеся в результате координационного взаимодействия ионов металлов или металлических кластеров с органическими лигандами и характеризующиеся упорядоченной кристаллической структурой и развитой пористой системой. Структурные и функциональные свойства этих материалов зависят от природы металлического центра, состава органического лиганда и условий синтеза. MOF-материалы считаются перспективными для применения в разделении и хранении газов, улавливании диоксида углерода, катализе и других современных технологических процессах [2, с. 121853; 14, с. 383].

Семейство MOF-74 представляет особый интерес благодаря наличию открытых координационных центров металлов и пористой структуры с одномерными каналами. Mg-MOF-74 формируется на основе ионов магния и 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (H_4DOBDC). В его кристаллическом каркасе органические лиганды связывают центры магния, образуя каналы приблизительно шестиугольного сечения. После удаления координированных молекул растворителя в процессе активации образуются открытые центры магния, способные взаимодействовать с молекулами газов. Благодаря этим особенностям Mg-MOF-74 относится к перспективным материалам для адсорбционных процессов [4, с. 35223-35231; 12, с. 17873-17880].

Свойства Mg-MOF-74 определяются не только его химическим составом, но и размером кристаллов, морфологией и количеством структурных дефектов. Исследования показывают, что состав реакционной смеси, молярное соотношение соли металла и лиганда, кислотность среды, а также использование модификаторов влияют на рост кристаллов. В частности, изменение содержания воды и состава реакционной смеси позволяет регулировать размер и форму кристаллов Mg-MOF-74 [13, с. 20604-20608; 15, с. 1541].

Для получения Mg-MOF-74 широко применяется сольвотермальный синтез. При данном подходе соль магния и органический лиганд H_4DOBDC смешивают в соответствующей растворительной системе, после чего кристаллизацию проводят в герметичном реакторе при заданных температуре и продолжительности. Система растворителей, состоящая из DMF, этанола и воды, широко исследуется при синтезе Mg-MOF-74. При этом молярное соотношение реагентов, состав растворителя, температура и продолжительность кристаллизации влияют на степень кристалличности и структурные характеристики конечного продукта [10, с. 9462-9471; 11, с. 205502].

При синтезе важно учитывать влияние растворителя и условий реакции. В частности, формиатные группы, образующиеся в результате разложения DMF, могут замещать некоторые органические лиганды в каркасе MOF-74, приводя к возникновению структурных дефектов. Такие дефекты влияют на количество открытых металлических центров и адсорбционные свойства материала. Поэтому синтезированный материал необходимо оценивать не только по внешнему виду или химическому составу, но и по его кристаллической фазе и структурным характеристикам [1, с. 2386]. В настоящее время также изучаются альтернативные методы получения Mg-MOF-74. При синтезе с использованием паровой фазы взаимодействие оксида магния с H_4DOBDC зависит от температуры, влажности и природы пара. Результаты рентгеновской дифракции показывают, что в ходе данного процесса могут образовываться промежуточные фазы, а формирование конечной фазы MOF-74 зависит от условий синтеза. Это подтверждает необходимость контроля параметров реакции для получения целевой кристаллической фазы [12, с. 17873-17880].

Рентгенофазовый анализ (XRD) является одним из основных методов исследования кристаллической структуры Mg-MOF-74, идентификации образовавшихся фаз и оценки характеристик кристаллизации. Положение, интенсивность и ширина рефлексов на порошковой рентгенограмме предоставляют информацию о кристаллической решётке, фазовом составе и характеристиках кристаллитов. Сопоставление экспериментальной дифрактограммы с эталонными данными или дифракционными моделями из баз данных позволяет оценить образование фазы Mg-MOF-74 и наличие дополнительных кристаллических фаз [7, с. 2300288; 8, с. 19920-19929].

Однако при интерпретации результатов XRD неправильно объяснять изменения интенсивности или ширины рефлексов исключительно степенью кристалличности. Такие различия также могут быть связаны с размером кристаллитов, структурными дефектами, преимущественной ориентацией кристаллов и условиями измерения. Для более полной характеристики кристаллической структуры Mg-MOF-74 целесообразно рассматривать результаты XRD совместно с данными ИК-Фурье-спектроскопии (FTIR), анализа элементного состава и показателями пористости, определёнными методом адсорбции азота [1, с. 2386; 3, с. 105470; 6, с. 1-9].

Таким образом, синтез металлоорганического каркаса Mg-MOF-74 и исследование его кристаллической структуры методом XRD имеют важное значение для оценки формирования целевой фазы, установления взаимосвязи между условиями синтеза и структурными характеристиками, а также создания научной основы для дальнейшего изучения практических свойств материала.

Цель настоящего исследования заключается в синтезе металлоорганического каркаса Mg-MOF-74 сольвотермальным методом на основе соли магния и 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (H_4DOBDC), а также в детальном изучении кристаллической структуры и фазового состава полученного продукта методом рентгенофазового анализа (XRD). В рамках исследования предусмотрены оценка влияния выбранных условий синтеза на формирование целевого металлоорганического каркаса, определение основных дифракционных максимумов экспериментальной дифрактограммы и их сопоставление с эталонными данными для Mg-MOF-74. Кроме того, анализ положения и характера дифракционных рефлексов позволяет оценить формирование кристаллической

фазы образца, возможное присутствие дополнительных кристаллических фаз и особенности его структуры. Полученные результаты послужат научной основой для оценки воспроизводимости синтеза Mg-MOF-74, характеристики его структурных свойств и дальнейшего исследования физико-химических и адсорбционных характеристик.

Материалы и методы

Металлоорганический каркас Mg-MOF-74 был синтезирован сольвотермальным методом на основе 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (H_4DOBDC) и гексагидрата нитрата магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). В качестве реакционной среды использовали смесь N,N-диметилформамида (DMF), абсолютного этанола и дистиллированной воды. Для синтеза брали 0,56 ммоль H_4DOBDC и 1,85 ммоль $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Молярное соотношение соли металла и органического лиганда Mg:лиганд составляло 3,3:1. Объёмное соотношение DMF, этанола и дистиллированной воды в растворительной системе составляло 15:1:1. Данное соотношение соответствует условиям, применяемым в сольвотермальных методах синтеза Mg-MOF-74.

На первом этапе готовили растворительную среду путём смешивания DMF, этанола и дистиллированной воды в соответствующем соотношении. В полученную смесь добавляли H_4DOBDC и перемешивали для обеспечения равномерного распределения реагента в растворительной среде. Затем вводили $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и продолжали перемешивание в течение 30 минут. В результате получали реакционную смесь, предназначенную для последующей сольвотермальной кристаллизации.

Подготовленную реакционную смесь переносили в автоклав объёмом 200 мл с тефлоновым вкладышем. Автоклав герметично закрывали и подвергали термической обработке при температуре 125 °C в течение 20 часов. В этих условиях в результате координационного взаимодействия ионов Mg^{2+} с органическим лигандом формировался кристаллический каркас Mg-MOF-74. По завершении реакции автоклав естественным образом охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся твёрдый продукт жёлтого цвета отделяли от раствора фильтрованием.

Полученный осадок трижды промывали свежим DMF. На следующем этапе образец обрабатывали метанолом с целью удаления DMF из пор материала и осуществления обмена растворителя. Обработку метанолом проводили в течение трёх суток, регулярно заменяя растворитель. Промытый продукт сначала сушили под вакуумом при температуре 80 °C, а затем активировали под вакуумом при температуре 220 °C в течение 12 часов для удаления остаточных молекул растворителя, сохранившихся в порах материала (рис. 1).

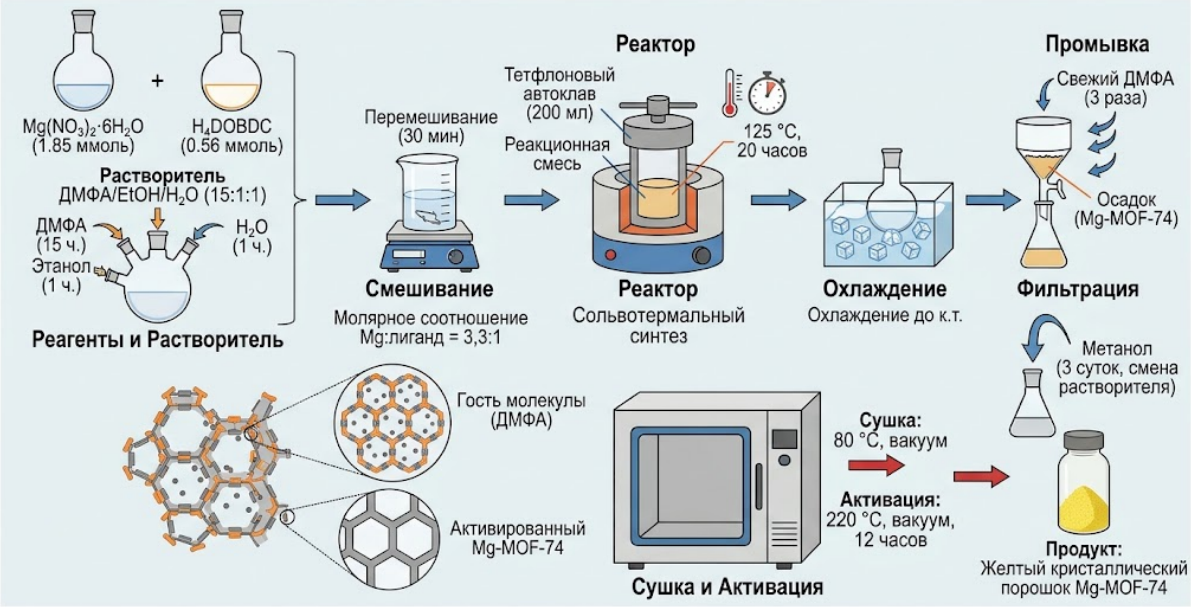


Рисунок 1. Схема сольвотермального синтеза Mg-MOF-74

Образование конечного продукта и особенности его кристаллической структуры оценивали методом рентгенофазового анализа (РФА, XRD). Дифрактограмму анализировали с целью идентификации кристаллической фазы, характерной для Mg-MOF-74, и оценки возможного присутствия дополнительных фаз.

Результаты и обсуждение

С целью изучения кристаллической структуры и фазового состава металлоорганического каркаса Mg-MOF-74 рентгенофазовый анализ (XRD) проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6100. Метод рентгеновской дифракции позволяет оценивать структурную упорядоченность кристаллических материалов, выявлять характерные дифракционные рефлексы и идентифицировать кристаллические фазы, образовавшиеся в процессе синтеза. Mg-MOF-74, также известный как CPO-27-Mg, представляет собой пористый металлоорганический каркас, основанный на координационных связях между ионами магния и лигандами 2,5-дигидрокситерефталата. Его кристаллическая структура характеризуется наличием одномерных каналов. Интенсивные дифракционные максимумы, наблюдаемые на полученной дифрактограмме в области малых углов, в частности при значениях 2θ около 6,8° и 11,8-12,3°, имеют важное значение для оценки формирования кристаллической фазы Mg-MOF-74. Эти рефлексы связаны с периодической повторяемостью структуры каркаса и упорядоченным расположением атомов и ионов в кристаллической решётке. Появление дифракционных максимумов при малых углах отражает характерную периодичность кристаллической решётки материалов типа MOF-74.

Интенсивность и полуширина дифракционных максимумов предоставляют дополнительную информацию о кристаллических свойствах материала. Относительно узкие и чётко выраженные рефлексы связаны с наличием кристаллических областей и структурной упорядоченностью. Вместе с тем ширина рефлексов зависит не только от размера

кристаллитов, но и от микродеформаций, дефектов кристаллической решётки, инструментального уширения и условий измерения. Участок дифрактограммы в диапазоне 2θ=20-45° также имеет значение для фазовой идентификации (рис. 2).

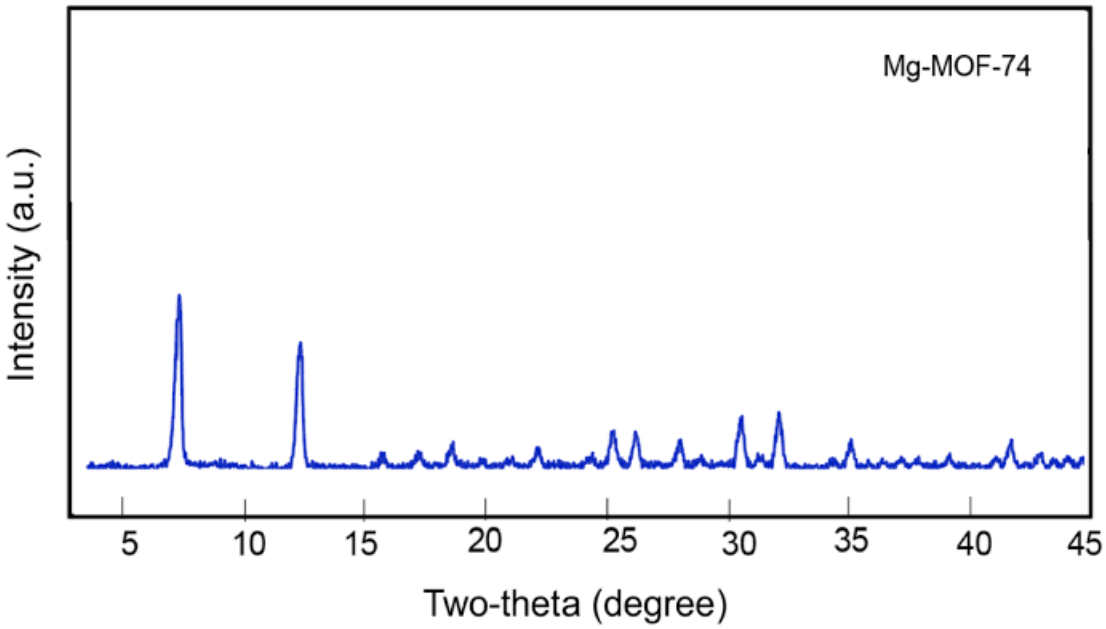


Рисунок 2. Рентгенограмма (XRD) металлоорганического каркаса Mg-MOF-74

Рефлексы, зарегистрированные в указанном диапазоне, соответствуют другим периодическим особенностям кристаллической структуры. Отсутствие в этой области дополнительных рефлексов, характерных для оксида магния, непрореагировавшего органического лиганда или других кристаллических продуктов, рассматривается как предварительное свидетельство в пользу фазового состава образца. Однако отсутствие дополнительных рефлексов не доказывает полного отсутствия аморфных примесей, поскольку аморфные компоненты обычно формируют широкий диффузный фон, а не чётко выраженные дифракционные пики. Результаты рентгеновской дифракции, полученные на дифрактометре SHIMADZU XRD-6100, служат основой для оценки кристаллической структуры и фазового состава металлоорганического каркаса Mg-MOF-74. Характерные рефлексы при 2θ около 6,8° и в диапазоне 11,8-12,3° являются важными диагностическими признаками при идентификации фазы Mg-MOF-74. Соответствие остальных рефлексов эталонным данным, а также отсутствие пиков, относящихся к дополнительным кристаллическим фазам, позволяют сделать вывод о фазовой чистоте продукта при условии подтверждения результатов сопоставлением с эталонной дифрактограммой.

Заключение

В ходе исследования металлоорганический каркас Mg-MOF-74 был синтезирован сольвотермальным методом на основе 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (H_4DOBDC) и гексагидрата нитрата магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). В процессе синтеза использовали растворительную систему, состоящую из DMF, абсолютного этанола и дистиллированной воды. Кристаллизацию проводили при температуре 125 °C в течение 20 часов. Промывка

полученного продукта DMF и метанолом, последующая сушка и активация под вакуумом при температуре 220 °C в течение 12 часов создавали условия для удаления молекул растворителя, сохранившихся в порах материала.

Кристаллическую структуру и фазовый состав синтезированного продукта исследовали на дифрактометре SHIMADZU XRD-6100. Характерные дифракционные максимумы, наблюдаемые на дифрактограмме при 2θ около 6,8° и в диапазоне 11,8-12,3°, были оценены как признаки, соответствующие формированию кристаллической фазы Mg-MOF-74. Кроме того, рефлексы в диапазоне 2θ=20-45° позволили дополнительно охарактеризовать кристаллическую структуру. Отсутствие в этом диапазоне чётко выраженных дополнительных рефлексов, характерных для посторонних кристаллических фаз, свидетельствует о положительных результатах предварительной оценки фазового состава образца.

Таким образом, сольвотермальный синтез и последующая активация были использованы для получения Mg-MOF-74, а результаты XRD позволили оценить его кристаллическую фазу. Полученные результаты создают основу для дальнейшего изучения условий синтеза и структурных характеристик металлоорганического каркаса Mg-MOF-74. Для окончательной идентификации фазы, количественной оценки фазовой чистоты и подтверждения соответствия структуры эталонным данным необходимы детальное сопоставление экспериментальной дифрактограммы с эталонным профилем и, при необходимости, дополнительные структурные исследования.

Список литературы

1. Fu Y., Yao Y., Forse A.C., Li J., Mochizuki K., Long J.R., Reimer J.A., De Paëpe G., Kong X. Solvent-derived defects suppress adsorption in MOF-74 // Nature Communications. – 2023. – T. 14. – Art. 2386. – DOI: 10.1038/s41467-023-38155-8.
2. Hu J., Chen Y., Zhang H., Chen Z. Controlled syntheses of Mg-MOF-74 nanorods for drug delivery // Journal of Solid State Chemistry. – 2021. – T. 294. – Art. 121853. – DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121853.
3. Jian Y., Zou J., Zheng J., Liao D., Lan Q., Prakash O., Liu J., Kumar A., Ouyang J., Pan Y. Current status and prospect of MOF-74-based materials for biomedical applications // Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2024. – T. 94. – Art. 105470. – DOI: 10.1016/j.jddst.2024.105470.
4. Kim K.-J., Culp J.T., Ohodnicki P.R., Thallapally P.K., Tao J. Synthesis of high-quality Mg-MOF-74 thin films via vapor-assisted crystallization // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – T. 13, № 29. – P. 35223–35231. – DOI: 10.1021/acsami.1c12000.
5. Li F., Chen Y., Gong M., Chen A., Li L., Zhang Z., Liu Y., Dan N., Li Z. Core-shell structure Mg-MOF-74@$MSiO_2$ with mesoporous silica shell having efficiently sustained release ability of magnesium ions potential for bone repair application // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2023. – T. 600. – Art. 122018. – DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.122018.

6. Mabuza M.M., Makuwa G.N. Development and characterization of magnesium-derived metal-organic framework-74 for post-combustion CO_2 capture applications // South African Journal of Chemical Engineering. – 2025. – T. 54. – P. 1–9. – DOI: 10.1016/j.sajce.2025.07.002.
7. Maile R., Wei Z., Achazi A.J., Wang K., Henkel P., Mollenhauer D., Janek J., Müller-Buschbaum K. Dualism of remarkable magnesium ion conduction with low activation energy over a wide temperature range versus limited stability of the hybrid composite electrolyte Mg-MOF-74/MgX_2/propylene carbonate // Advanced Energy and Sustainability Research. – 2024. – T. 5, № 9. – Art. 2300288. – DOI: 10.1002/aesr.202300288.
8. Ling J., Zhou A., Wang W., Jia X., Ma M., Li Y. One-pot method synthesis of bimetallic MgCu-MOF-74 and its CO_2 adsorption under visible light // ACS Omega. – 2022. – T. 7, № 23. – P. 19920–19929. – DOI: 10.1021/acsomega.2c01717.
9. Zhang L., Qu Y., Zhao Y., Zhao J., Zhang J., Duan C., Huang M., Wang J. Synthesis and phosphate removal of Ce/Mg-MOF-74 // Polish Journal of Environmental Studies. – 2025. – T. 34, № 4. – P. 4915–4925. – DOI: 10.15244/pjoes/190322.
10. Tavani F., Tofoni A., Vandone M., Busato M., Braglia L., Torelli P., Stanzione M.G., Armstrong A.R., Morris R.E., Colombo V., D'Angelo P. A combined soft X-ray and theoretical investigation discloses the water harvesting behaviour of Mg-MOF-74 at the crystal surface // Chemical Science. – 2025. – T. 16, № 21. – P. 9462–9471. – DOI: 10.1039/D5SC01482D.
11. Ullah S., Bustam M.A., Sagir M., Raza M.R., Nawaz S., Assiri M.A., Al-Sehemi A.G., Mukhtar A., Feng C.L., Ayoub M. Synthesis and doping of alkali metals on MOF-74 for CO_2 and CH_4 pure and binary mixtures adsorption // Gas Science and Engineering. – 2025. – T. 134. – Art. 205502. – DOI: 10.1016/j.jgsce.2024.205502.
12. Wauteraerts N., Tu M., Chanut N., Rodríguez-Hermida S., Gandara-Loe J., Ameloot R. Vapor-assisted synthesis of the MOF-74 metal–organic framework family from zinc, cobalt, and magnesium oxides // Dalton Transactions. – 2023. – T. 52, № 47. – P. 17873–17880. – DOI: 10.1039/D3DT01785K.
13. Wu C., Chu X., Wu X., Zhou H., Zeng Y., Wang D., Liu W. Size and morphology control over MOF-74 crystals // RSC Advances. – 2024. – T. 14, № 29. – P. 20604–20608. – DOI: 10.1039/D4RA03943B.
14. Xin C., Hou S., Yu L., Zhou X., Fu Y., Yang X., Sun W., Yang F., Wang X., Liu L. Controlled synthesis of Mg-MOF-74 and its CO_2 adsorption in flue gas // Coatings. – 2024. – T. 14, № 4. – Art. 383. – DOI: 10.3390/coatings14040383.
15. Zhang Y., Haning E.J., Sun H., Su T.-R., Wang A.X., Kim K.-J., Ohodnicki P.R., Chang C.-H. Facile synthesis of Mg-MOF-74 thin films for enhanced CO_2 detection // Nanomaterials. – 2025. – T. 15, № 20. – Art. 1541. – DOI: 10.3390/nano15201541.