

ФИО соискателя: Исаева Вера Ильинична

Название диссертации *«Гибридные материалы на основе металл-органических каркасов (MOF) и исследование их каталитических и физико-химических свойств»*

Шифр специальности: 02.00.04 – физическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 002.222.02

Федеральное государственное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института <http://zioc.ru/> 19 февраля 2016 года

Дата приема к защите 26 февраля 2016 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК vak2.ed.gov.ru
11 марта 2016 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РАН**

На правах рукописи

Исаева Вера Ильинична



**ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ
КАРКАСОВ (MOF) ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор
Кустов Леонид Модестович
ФГБУН ИОХ РАН, г. Москва

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Романовский Борис Васильевич
ФГОУ ВПО "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова"

доктор химических наук, профессор
Алехина Марина Борисовна
ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

доктор химических наук, профессор
Ягодовский Виктор Дмитриевич
ФГБОУ ВПО Российский Университет Дружбы народов

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, г. Москва

Защита диссертации состоится 14 июня 2016 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.222.02 по присуждению ученой степени доктора химических наук при ИОХ РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте Института <http://zioc.ru/>.

Автореферат разослан ____ мая 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.222.02 при ИОХ РАН
кандидат химических наук



Елисеев О.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Высокоупорядоченные неорганические материалы - микропористые цеолиты и мезопористые силикаты, алюмофосфаты (AlPO) и металлоалюмофосфаты (MeAPO) - лежат в основе многочисленных технологических процессов и устройств. Эти матрицы отличаются свойствами, имеющие ключевое значение для успешного практического применения: жесткий неорганический каркас, высокая удельная поверхность, гомогенное распределение пор по размерам и форме, позволяющая контролировать массоперенос в объеме носителя, высокая адсорбционная емкость, наличие активных центров, молекулярно-ситовые свойства, а также высокая термостабильность (до ~ 800 - 1000°C).

Разработка нового класса высокоупорядоченных гибридных структур - металл-органических каркасов (metal organic frameworks, MOF) - является следующим этапом развития исследований, связанных с созданием цеолитоподобных материалов. MOF представляют собой кристаллические нанопористые координационные полимеры, структура которых образована ионами металлов, соединенных полидентатными органическими мостиковыми лигандами (линкерами) в трехмерный каркас. Аналогично цеолитам, структура MOF может быть представлена в виде элементарных строительных единиц (или строительных блоков) – модулей, при этом, органической строительной единицей является полидентатный лиганд или линкер, а неорганической – кластер или ион металла. Металл-органические каркасы отличаются свойствами, объединяющими их с неорганическими высокоупорядоченными носителями - цеолитами, цеолитоподобными молекулярными ситами, включая (силико)алюминофосфаты, металлосиликаты (AlPO₄, SAPO, MeAPO и MeAPSO), а также мезопористыми силикатами. К этим свойствам относятся высокоупорядоченная структура, в основе которой лежит трехмерный каркас, большая удельная поверхность, регулярная доступная система пор и однородное распределение пор по размерам и форме. Более подробно сведения о положении, которое занимают MOF среди неорганических пористых материалов будет изложено в главе I. Наряду с указанными характеристиками, MOF проявляют уникальные физические и химические свойства, к которым относятся: широкие возможности разнообразного варьирования их химического состава, гибкость металл-органического каркаса, возможность формирования т.н. «переплетающихся» (типа катенановых структур) а также чрезвычайно высокая пористость и низкая кристаллическая плотность. Модульная или блочная структура MOF способствует регулированию пространственного строения, а также геометрии и функциональности пор этих материалов путем рационального подбора неорганических и органических строительных единиц, а также способов, которым они связаны. Например, в зависимости, от координационного числа неорганического центра (иона металла) и природы органического линкера, в матрицах MOF могут формироваться поры размером от ~ 0.5 до нескольких нанометров.

Благодаря перечисленным выше свойствам, металл-органические каркасы привлекают внимание исследователей, как перспективные материалы для адсорбции/хранения и разделения газов, катализа, биомедицины, а также создания

сенсорных устройств. Особый интерес представляет дальнейшее модифицирование структуры MOF, включая их внутрикристаллическое пространство, для создания новых свойств или оптимизации уже имеющихся характеристик (каталитических, адсорбционных и т.д.). Иллюстрацией этого подхода может служить введение наночастиц металлов в пористые матрицы MOF для создания гетерогенных катализаторов.

В настоящее время признано, что MOF, как и высокоупорядоченные неорганические матрицы являются перспективными материалами для применения в технологических областях, которые являются критическими для развития индустриального общества. Таким образом, с учетом значения цеолитоподобных структур для решения ряда важнейших практических и социальных задач, использование металл-органических каркасов в качестве основы для создания гибридных материалов - компонентов гетерогенных каталитических систем и адсорбентов - представляет несомненную актуальность.

Целью работы являлось дальнейшее развитие исследований, связанных с созданием на основе MOF гибридных материалов - носителей гетерогенных катализаторов, мембран с нанесенным селективным слоем и MMM-мембран со смешанной матрицей (MMM, mixed matrix membranes), разработка новых подходов для их получения, а также изучение их каталитических и физико-химических свойств.

Формирование новых гибридных материалов проводилось с учетом различных аспектов структуры металл-органических каркасов. Высокая пористость и наличие высокоупорядоченной системы пор и/или каналов создают условия для инкапсулирования функциональных «гостевых» молекул и частиц во внутрикристаллическое пространство MOF. Гибридная природа металл-органических каркасов обеспечивает возможность создания мембран в виде тонких слоев и пленок MOF на поверхности, как органических, так и неорганических твердых субстратов, а также использования нанокристаллитов MOF в качестве наполнителей полимеров для создания мембран со смешанной матрицей. Разработка новых подходов к получению гибридных материалов проводилась на различных уровнях их организации: на молекулярном - варьирование пористой структуры каркасов путем рационального выбора строительных блоков (органических молекул и неорганических узлов), на супрамолекулярном – введение «гостевых» молекул и частиц в пустоты MOF, на макроскопическом - создание ансамблей кристаллов MOF на поверхности твердых субстратов и модифицирование наночастицами MOF полимерных матриц (MMM-мембраны). С учетом вышеизложенного, были сформулированы следующие задачи.

1) Получение MOF известного строения для создания гибридных функциональных материалов – адсорбентов, носителей гетерогенных катализаторов, содержащих наночастицы металлов, и мембран со смешанной матрицей. Разработка новых способов и экспресс-методов получения металл-органических каркасов, а также комплексное изучение физико-химических свойств полученных соединений.

(2) Создание новых металл-органических каркасов с гетероароматическими линкерами – компонентов гетерогенных каталитических систем - и изучение их структурных, адсорбционных и спектральных свойств.

(3) Формирование новых гибридных каркасов за счет введения функциональных молекул (каликс[4]аренов), а также наночастиц Pd, Au и Co в пористую структуру MOF.

Исследование полученных материалов в качестве катализаторов в реакциях селективного гидрирования, гидроаминирования, а также синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу.

(4) Формирование интегрированных мембран в виде тонких слоев MOF (мембранные материалы с селективным слоем) на поверхности пористых субстратов различной природы. Исследование их морфологии, структурных и спектральных характеристик, а также измерение газопроницаемости.

(5) Получение гибридных МММ мембранных материалов на основе наночастиц MOF, распределенных в матрицах полимеров различного состава, исследование их физико-химических характеристик, а также измерение газопроницаемости.

Новизна работы Разработаны оригинальные способы формирования металл-органических каркасов с контролируемой морфологией и размером кристаллитов в микро- и нанодиапазоне - микропористого каркаса MIL-53(Al) (Al(OH)bdc), bdc = бензол-1,4-дикарбоксилат) и мезопористой структуры NH₂-MIL-101(Al) (Al₃O(OH)(bdc)₃) в условиях СВЧ-активации реакционной массы при атмосферном давлении. Впервые образцы MIL-53(Al) были применены в качестве эффективного адсорбента (стационарной фазы) для жидкостной хроматографии при адсорбции серии ароматических соединений.

С применением оригинальных подходов синтезированы и охарактеризованы новые координационные структуры различной топологии на основе ионов Zn²⁺ с карбоксилатными N-содержащими гетероциклическими лигандами, включая три новых MOF. Впервые исследована адсорбция азота и водорода на новом цинк-пиридин-2,5-дикарбоксилатном каркасе.

Получен новый линейный координационный полимер с пиразин-2,5-дикарбоксилатными лигандами. Его структура установлена методом рентгенофазового анализа высокого разрешения и подтверждена результатами, полученными методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS).

Впервые синтезированы гибридные каркасы каликс[4]арен/MOF-5 на основе металл-органического каркаса MOF-5 (Zn₄O(bdc)₃) и каликс[4]аренов, содержащих различные функциональные заместители в ареновом фрагменте. На основе супрамолекулярных структур каликс[4]арен/MOF-5 приготовлены палладий-содержащие катализаторы.

Разработаны новые каталитические системы на основе металл-органических каркасов, содержащих наночастицы палладия, золота и кобальта. Впервые наночастицы палладия были инкапсулированы в пористых матрицах MOF методом флюидного синтеза в сверхкритическом диоксиде углерода. Впервые получены кобальтсодержащие наногибриды на основе MOF.

Впервые палладий-содержащие наногибриды на основе MOF использованы в качестве катализаторов парциального гидрирования замещенных алкинов: бутин-1,4-диола, фенилацетилена и дифенилацетилена. Каталитические свойства золото-содержащих наногибридов на основе MOF впервые исследованы в модельной реакции селективного гидроаминирования фенилацетилена анилином.

Разработан новый одностадийный метод синтеза *in situ* - непосредственное формирование цеолитоподобного цинк-имидазольного каркаса ZIF-8 (Zn(mIm)₂, mIm = 2-метилимидазоль) на поверхности пористых носителей различной природы (полимерных и

неорганических). Впервые измерена газопроницаемость полученных таким образом интегрированных мембран с селективным поликристаллическим слоем на основе структуры ZIF-8.

Предложен новый метод стадийного темплатного синтеза («вторичного роста») на основе металл-органического каркаса MOF-199 ($\text{Cu}_3(1,3,5\text{-btc})_2$, $\text{btc} = 1,3,5\text{-бензолтрикарбоксилат}$), и создано непрерывное поликристаллическое покрытие трубчатых керамических носителей. Измерена газопроницаемость полученных таким образом новых интегрированных мембран.

Получены новые гибридные MMM мембранные материалы путем одновременного введения в полимерную матрицу PIM-1 (полимер с внутренней микропористостью) наночастиц MOF с различной пористой структурой - микропористого каркаса $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ (Al(OH)abdc), $\text{abdc} = 2\text{-аминобензол-1,4-дикарбоксилат}$) и мезопористого каркаса $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$.

Впервые показана принципиальная возможность синтеза нанодобавки (наночастиц ZIF-8) *in situ* - непосредственно в растворе полимерных матриц (высокопроницаемого и низкоселективного полимера PIM-1 и высокоселективного стеклообразного полиимида 6FDA-ODA). С применением этого метода синтезированы новые гибридные MMM мембраны ZIF-8/Полимер (PIM-1, Полиимид).

Практическая значимость проведенных исследований заключается в разработке эффективных, воспроизводимых и надежных методов формирования гибридных материалов на основе MOF. Предложены новые энергосберегающие способы получения гибридных материалов на основе MOF, в том числе, путем СВЧ-активации.

Разработаны методики получения каркасов $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ и MIL-53 под воздействием СВЧ-излучения, позволяющие сократить время (до 20 мин вместо 4 - 6 ч) и температуру синтеза (\sim на 100°C) и проводить реакцию при атмосферном давлении. Приготовленные с применением оригинального способа нанокристаллы MIL нашли применение в качестве наполнителя при создании мембран типа MMM ($\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$), а также носителя гетерогенных каталитических систем (MIL-53(Al)).

Показано, что кристаллиты образца микропористого каркаса MIL-53(Al) со средним размером (7–8 мкм), полученного сольвотермальным способом, могут быть использованы в качестве эффективного адсорбента для жидкостной хроматографии без предварительного выделения узкой фракции при адсорбции ароматических соединений.

Разработан одностадийный (*in situ*) способ формирования новых супрамолекулярных структур путем введения функциональных молекул (каликс[4]аренов) в пористую систему MOF.

Предложены новые катализаторы на основе MOF, содержащие внедренные наночастицы палладия, золота и кобальта, активность и селективность которых можно регулировать путем подбора топологии и состава носителя. Наногибриды Pd/MOF проявляют более высокую активность и селективность в парциальном гидрировании замещенных алкинов, чем катализатор сравнения Pd/C.

Предложена методика получения палладий-содержащих катализаторов на основе MOF флюидным синтезом, в результате применения которой наночастицы палладия

формируются в объеме матрицы носителя. Этот тип локализации активной фазы позволяет повысить селективность катализаторов Pd/MOF в реакции парциального гидрирования фенилацетилена и избежать образования насыщенного продукта - этилбензола.

Созданы новые золото-содержащие каталитические системы на основе мезопористых каркасов MIL-100(Fe) ($\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{btc})_2$) и $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$), которые отличаются высокой активностью и селективностью (до 100 %) в отношении имина при проведении на них реакции гидроаминирования фенилацетилена анилином.

Разработан новый одностадийный метод синтеза *in situ* - непосредственное формирование селективного поликристаллического слоя цеолитоподобного имидазольного каркаса ZIF-8 на поверхности неорганического (на основе цирконата алюминия) и полимерного (полиакрилонитрил) носителей. Для достижения сплошного поликристаллического покрытия и создания таким образом новых мембранных материалов разработан метод стадийного темплатного синтеза («вторичного роста») металл-органического каркаса MOF-199 на поверхности трубчатых керамических носителей на предварительно созданных центрах кристаллизации.

Разработаны гибридные MMM мембранные материалы, содержащие одновременно два вида нанодобавок - микропористого каркаса $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ и мезопористого каркаса $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$.

Предложены новые гибридные MMM мембранные материалы путем формирования *in situ* наночастиц MOF в матрицах полимеров различной природы: PIM-1 и полиимида 6FDA-ODA.

Результаты исследования новых гибридных материалов методом рентгеновской дифракции по порошку (РФА) депонированы в Кембриджский банк структурных данных и доступны для научной общественности.

Личный вклад автора

Цель и задачи исследования были определены и сформулированы автором диссертации. Ею были проведены серии экспериментов в процессе разработки новых подходов к формированию гибридных материалов, в том числе, низкотемпературный синтез при атмосферном давлении и СВЧ-активация реакционной массы. Лично ею были получены серии палладий- и золото-содержащих гетерогенных каталитических систем на основе металл-органических каркасов. Под ее руководством и с ее участием были проведены эксперименты по изучению каталитических свойств палладий-содержащих нанокомпозитов в реакциях гидрирования циклогексена, замещенных алкинов и диенов. Непосредственно ею были проведены эксперименты по изучению золото-содержащих каталитических систем на основе MOF в реакции селективного гидроаминирования фенилацетилена анилином. Соискатель участвовала в анализе и интерпретации экспериментальных данных, полученных методом рентгенофазового анализа, спектроскопическими и другими физико-химическими методами, в каталитических экспериментах, а также определяла дальнейшие направления работы. Автору принадлежит ведущая роль в разработке экспериментальных подходов и обобщении результатов проведенных исследований. 19 печатных работ (статьи, обзоры и главы в книгах) по теме диссертации написаны автором лично, а 4 остальных при ее непосредственном участии.

Соискатель представляла результаты работы на конференциях, в том числе, в виде устных докладов.

Часть экспериментальной работы, включая физико-химические исследования, выполнена сотрудниками и аспирантами Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14 ИОХ РАН под руководством д.х.н., проф. Л.М. Кустова, являющегося научным консультантом данной диссертации; при этом соискатель принимала участие в постановке задач, интерпретации и обсуждении результатов. Некоторые результаты по исследованию каталитических свойств металлосодержащих гибридных материалов на основе MOF, были получены в результате совместной работы с Лабораторией катализа нанесенными металлами и их оксидами № 35 ИОХ РАН под руководством д.х.н., проф. А.Ю. Стахеева и Лаборатории каталитических реакций окислов углерода № 40 ИОХ РАН под руководством член-корреспондента РАН, д.х.н., проф. А.Л. Лapidуса. Некоторые результаты (включая совместные физико-химические исследования) были получены сотрудниками и студентами ИНХС РАН под руководством д.х.н., проф. Ю.П. Ямпольского и д.х.н., проф. В.В. Теплякова, ИФХЭ РАН под руководством д.х.н., проф. А.А. Фомкина. В ходе выполнения исследования под руководством автора были защищены две кандидатские и две дипломные работы.

Апробация. Основные результаты работы представлены на международных и российских научных конференциях: 10th Symposium “Scientific bases and Preparation of Heterogeneous Catalysts” (Belgium 2010), 16th International Conference on zeolites with the 7th International Symposium of mesostructure materials (Italy, 2010), XIV всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Клязьма, 2010), 10th Symposium “EuropaCatX” (Glasgow, 2011), XI Международная конференция «Современные проблемы адсорбции» (Москва-Клязьма, 2011), 6^я всероссийская цеолитная конференция: «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Звенигород, 2011); 5th International conference FEZA (Valencia, Spain, 2011), VIII национальной конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов» (Москва 2011); Международная конференция EUROMEMBRANE-2012, London 2012 г.; 12th International Conference on Inorganic Membranes, 2012, Entschede; XX Всероссийская Конференция СТРУКТУРА И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ «ЯЛЬЧИК -2013», 2013; The 6th Membrane conference of Vysegrad Countries Warsaw, Poland, 2013; Всероссийская научная конференция с международным участием "МЕМБРАНЫ-2013" Владимир, 2013; 17th International Zeolite Conference, Moscow, 2013; Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Москва-Клязьма, 2014; 11th International Symposium «Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts – PREPA11», Louvain-La-Neuve, 2014; Международная конференция "Molecular Complexity in Modern Chemistry" (MCMC-2014); 7-ая Всероссийская цеолитная конференции с международным участием «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы», Звенигород, 2015; 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, Kazan, 2015, 1st and 2nd International Symposium “Nanomaterials and Environment”, Moscow, 2013, 2015.

Публикации. Результаты данной работы опубликованы в 2 главах в книгах, 3 обзорах в журналах «Всероссийский химический журнал», «Нефтехимия», «Органическая химия», 19 статьях в отечественных и международных научных журналах (список ВАК), 5 патентах Российской Федерации и 34 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура работы.

Диссертация изложена на 373 страницах, содержит 152 рисунка и 56 таблиц. Работа состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (466 наименований).

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва) № темы госрегистрации, в рамках проектов РФФИ (12-03-01097-а, 12-03-00169-а), государственных контрактов Министерства образования и науки №№ 02.740.11.0628, 14.613.21.0012, 14.613.21.0034, 1729.2012.3, проектов Программ Отделения химии и наук о материалах РАН № 3 и 6.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

I. Создание гибридных материалов на основе MOF (краткий литературный обзор)

В главе приведен краткий литературный обзор, в котором обсуждается особое положение MOF, как нового класса пористых упорядоченных структур, рассматриваются их специфические характеристики. В заключении главы приведены основные подходы к целенаправленному формированию гибридных функциональных материалов на основе MOF – адсорбентов и гетерогенных каталитических систем, а также сформулировано обоснование задач исследования.

II. Формирование металл-органических каркасов с известной структурой

Глава посвящена результатам получения и исследованию физико-химических свойств серии металл-органических каркасов с известной структурой. В рамках проведения исследования полученные металл-органические каркасы были использованы в качестве основы для создания функциональных гибридных материалов - адсорбентов, гетерогенных катализаторов и мембран со смешанной матрицей. Таким образом, выбор MOF был обусловлен их характеристиками, определяющими потенциальную область применения. Этими свойствами являются - пористость, наличие функциональных групп в органическом линкере, химическая и термическая стабильность, а также топология каркаса. Для получения MOF были оптимизированы известные методики и разработаны новые способы синтеза, не требующие применения повышенной температуры и автогенного давления (создаваемого парами растворителя), в отличие от распространенного в настоящее время сольвотермального метода. Таким образом, были синтезированы металл-органические каркасы различной структуры и состава: MOF-5, IRMOF-3, MOF-199, MIL-53(Al), NH₂-MIL-53(Al), MIL-100(Fe), NH₂-MIL-101(Al) и ZIF-8 (табл. 1). В качестве неорганических узлов каркаса были выбраны ионы Zn²⁺, Cu²⁺, Al³⁺ и Fe³⁺, а органическими блоками служили

бензол-1,4-дикарбоновая кислота (H_2bdc), 2-амино-бензол-1,4-дикарбоновая кислота (H_2abdc), бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота (H_3btc) и 2-метилимидазол (mIm).

Структура полученных металл-органических каркасов была подтверждена методами РФА и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS). Морфология образцов MOF изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), их адсорбционные характеристики установлены по адсорбции азота¹.

Анализ литературных данных указывает на то, что степень кристалличности, фазовая чистота и текстурные свойства (величина удельной поверхности, пористость) MOF, т.е. характеристики, определяющие их адсорбционные, каталитические и иные свойства, существенным образом зависят от способа получения этих материалов. В связи с этим, были разработаны новые подходы к приготовлению образцов MOF, позволяющие регулировать размер и морфологию кристаллитов в соответствии с потенциальной областью их применения.

Таблица 1. MOF с известной структурой, полученные в настоящей работе

MOF	Состав, *	Пористая структура	Удельная поверхность, $S_{БЭТ}$, м ² /г
MOF-5	$Zn_4O(bdc)_3$	Микропористая	2860
MOF-5 ⁷	$Zn_4O(bdc)_3$	Микропористая	380
IRMOF-3	$Zn_4O(abdc)_3$	Микропористая	565
MOF-199	$Cu_3(btc)_2$	Микропористая	1400
MIL-53(Al)	$Al(OH)bdc$	Микропористая, 1D линейные каналы	1085
NH ₂ -MIL-53(Al)	$Al(OH)abdc$	Микропористая, 1D линейные каналы	980
MIL-100(Fe)	$Fe_3O(OH)(btc)_2$	Мезопористая	1665
NH ₂ -MIL-101(Al)	$Al_3O(OH)(abdc)_3$	Мезопористая	2100
ZIF-8	$Zn(mIm)_2$	Микропористая	1630

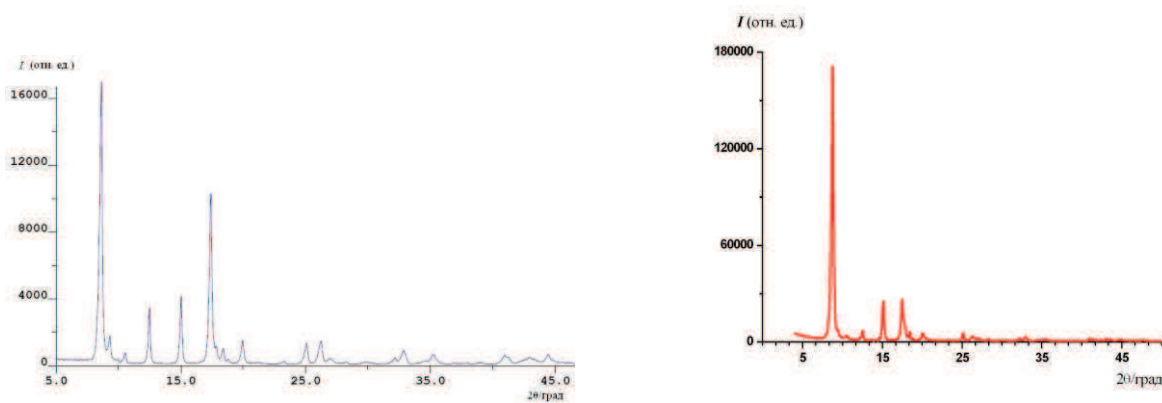
* -bdc - бензол-1,4-дикарбоксилат, abdc - 2-амино-бензол-1,4-дикарбоксилат, btc - бензол-1,3,5-трикарбоксилат

Например, образцы фениленкарбоксилатных каркасов с ионами Al^{3+} -микропористого - MIL-53(Al) и мезопористого - NH₂-MIL-101(Al) были получены согласно двум альтернативным методам: 1) сольвотермальным синтезом при повышенном автогенном давлении и 2) впервые, в условиях СВЧ активации реакционной массы при атмосферном давлении. Так, формирование металл-органического каркаса MIL-53(Al) было выполнено по известной методике (220°C, 72 ч, H₂O) и согласно оригинальному СВЧ-

¹ Автор выражает искреннюю благодарность д.ф.- м.н. В.В. Чернышеву (МГУ им. Ломоносова) за расшифровку для новых кристаллических структур, д.х.н. И.В. Мишину (ИОХ РАН) за измерение полученных образцов методом РФА, к.х.н. Г.И. Капустину (ИОХ РАН) за измерение удельной поверхности образцов, д.х.н. А.А. Серых (ИОХ РАН) и к.х.н. О.П. Ткаченко (ИОХ РАН) за проведение спектральных измерений методами ИКС и XAS и помощь в интерпретации результатов, д.х.н. С.Н. Клямкину (МГУ им. Ломоносова) за проведение адсорбционных исследований новых структур.

способу (125°C, 25 мин, H₂O – N,N-диметилформамид (ДМФА)). Применение СВЧ-излучения позволило сократить время формирования MIL-53(Al) до 20–30 мин и снизить температуру синтеза почти на 100°C.

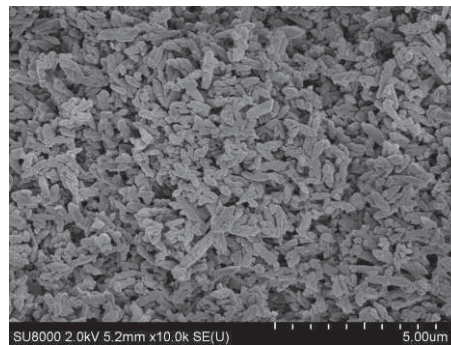
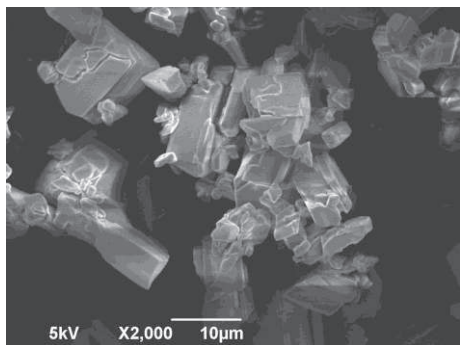
Для металл-органической структуры MIL-53(Al) наблюдается так называемый эффект «дыхания», обусловленный динамической гибкостью ее каркаса. Этот эффект заключается в изменении размера пор в зависимости от размера адсорбата и температуры окружающей среды. При проведении настоящего исследования было найдено, что на реализацию определенной кристаллической фазы MIL-53(Al) с различным раскрытием пор существенное влияние оказывает способ получения этого металл-органического материала. Кристаллическая структура образцов MIL-53(Al), полученных различными способами, была исследована методом РФА. Было установлено, что кристаллическая фаза «сольвотермального» образца (Рис. 1а), соответствует так называемой «низкотемпературной» форме каркаса MIL-53(Al) ([Al(*o*-C₆H₄(CO₂)₂)(OH)]·(H₂O)), пространственная группа *Cc*, в которой в центре каждого канала присутствует молекула воды. Данные проведенного исследования указывают на то, что идентичность кристаллической фазы MIL-53(Al)_{lt} сохраняется после активации (удаления из пор молекул - сольватов) сольвотермального образца в течение 96 ч (330–450°C).



а) б)
Рис. 1. Дифрактограммы «сольвотермального» (а) и «СВЧ» (б) - образцов металл-органического каркаса MIL-53(Al).

Дифрактограмма СВЧ-образца MIL-53(Al) (Рис. 1б) указывает на формирование кристаллической широкопористой формы MIL-53(Al)_{ht} ([Al(*o*-C₆H₄(CO₂)₂)(OH)]) с открытым десольватированным каркасом. Эта форма характеризуется орторомбической элементарной ячейкой с пространственной группой *Imma* (№ 74) и параметрами *a*, *b*, *c* = 6.63, 16.93, 12.62.

Микрофотография СЭМ (Рис. 2а) сольвотермального образца MIL-53(Al) указывает на формирование кристаллитов, из-за среднего размера которых (7–8 мкм) их можно использовать в качестве адсорбента для жидкостной хроматографии без предварительного выделения узкой фракции. С применением сольвотермального образца MIL-53(Al) была изучена жидкофазная адсорбция циклических углеводородов.



б)

а)

Рис. 2. Микрофотографии «сольвотермального» (а) и СВЧ (б) -образцов MIL-53(Al).

Образец MIL-53(Al), полученный по оригинальной методике в условиях СВЧ активации реакционной массы, отличается размером кристаллитов в форме призм около ~ 500 нм и гомогенным распределением их по размерам и форме (рис. 2б). СВЧ-образец зарекомендовал себя как перспективный носитель активной фазы (Au) для каталитического гидроаминирования.

III. Синтез новых металл-органических каркасов с гетероароматическими линкерами и ионами Zn^{2+}

Известно, что использование носителей, модифицированных азотсодержащими соединениями, может существенным образом регулировать селективность гетерогенных каталитических систем на их основе. С целью разработки новых металл-органических носителей было исследовано формирование новых каркасов с азотсодержащими гетероароматическими линкерами. В качестве неорганических узлов были выбраны ионы Zn^{2+} , а органическими строительными блоками служили пиридин-2,5-дикарбоксилат и пиразин-2,5-дикарбоксилат. Особенностью этих линкеров является возможность их поливариантного связывания с координационным центром – ионом металла – за счет донорных атомов кислорода карбоксильной группы и атомов азота гетероароматического ядра.

В отличие от ранее использованных методов новые координационные структуры с пиридин-2,5-дикарбоксилатными и пиразин-2,5-дикарбоксилатными линкерами были получены оригинальным методом при умеренной температуре ($80^{\circ}C$) и атмосферном давлении в среде ДМФА. Было установлено, что параметры процесса их приготовления, т.е. мольное отношение реагентов и порядок их смешения, время кристаллизации и температура реакции, существенным образом влияют на фазовый состав и топологию координационных структур, приводя к получению либо монофазных, либо двухфазных материалов 3D MOF или к 0D молекулярному комплексу.

III.1. Формирование металл-органических каркасов с пиридин-2,5-дикарбоксилатными линкерами и ионами Zn^{2+}

С применением пиридин-2,5-дикарбоксилатных линкеров в качестве органических строительных блоков впервые были синтезированы новые координационные соединения, кристаллические структуры которых были установлены на основании данных порошковой

дифракции, полученных с применением синхротронного излучения. Результаты уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда одного из полученных новых металл-органических каркасов - **MOF-R-Ia** – приведены на рис. 3.

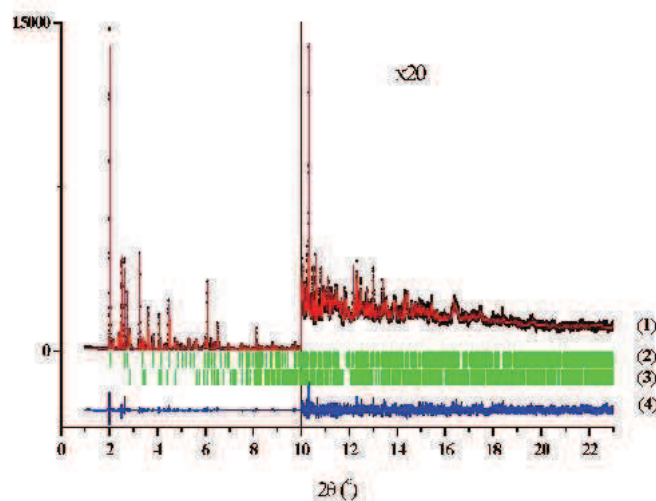


Рис. 3. Результаты уточнения структуры методом Ритвельда для цинк-пиридин-2,5-дикарбоксилатного каркаса **MOF-R-Ia**: экспериментальная дифрактограмма - черные точки, расчетная (1) и разностная (4) дифрактограммы. Вертикальные отрезки обозначают рассчитанные положения дифракционных максимумов для фаз **Ia** (2) и **II** (3).

В образцах пиридин-2,5-дикарбоксилатных координационных соединений было идентифицировано шесть кристаллических фаз - **I**, **Ia** и **II-V**, схематически представленных на рис. 5. В зависимости от способа смешения реагентов, наблюдается формирование двух различных 3D кристаллических фаз (**I/Ia** и **II**) (табл. 2). Фазы **I**, **Ia** и **II** являются трехмерными каркасами, а фазы **III**, **IV** и **V** представляют собой комплексы.

Следует отметить, что в настоящей работе впервые синтезированы Zn(II)-пиридин-2,5-дикарбоксилатные каркасы, отличающиеся перманентной пористостью. Известные из литературы пиридин-2,5-дикарбоксилатные структуры с ионами Zn^{2+} в качестве координационных центров представляют собой либо соединения малой размерности (0D, 1D) в виде кластеров и линейных полимеров, либо являются плотными непористыми 3D-каркасами.

Zn-пиридин-2,5-дикарбоксилатные каркасы **MOF-R-I**, **MOF-R-Ia** и **MOF-R-II** отличаются по своему составу (см. табл. 2 и рис. 4). Кристаллическая структура фазы **Ia** отличается от структуры фазы **I** по содержанию молекул ДМФА в пустотах (табл. 2).

образца **MOF-R-I**, рассчитанный по модели Гурвича ($p/p_0=0.95$), составляет $0.16 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. Удельная поверхность (БЭТ) составляет $325 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$, что несколько ниже по значению величины удельной поверхности, характерной для микропористых цеолитов.

Величина избыточной адсорбции водорода, измеренная для нового цинк-пиридин-2,5-дикарбоксилатного каркаса, составляет 0.9 вес. % при 1 бар (Рис. 5б). По данным исследования комбинацией методов ТГА-ДСК новый каркас отличается термостабильностью, сохраняя кристаллическую структуру до 350°C .

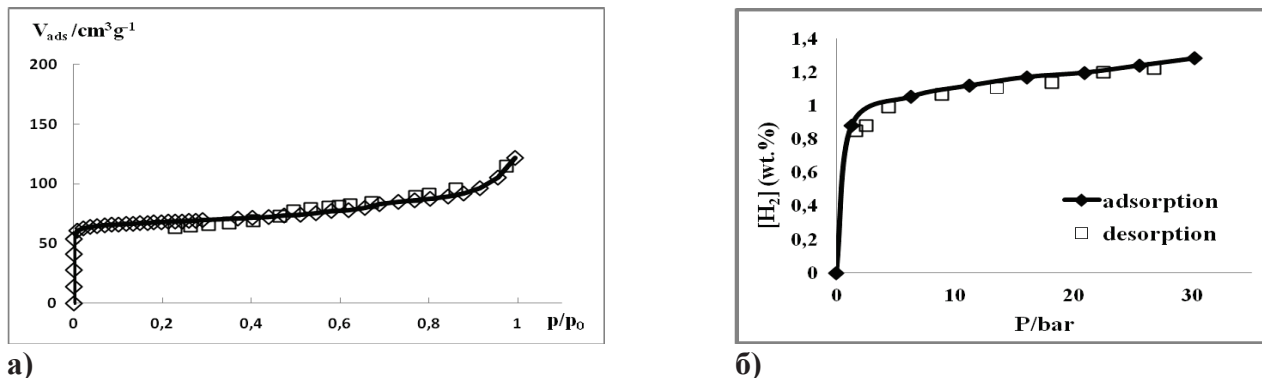


Рис. 5. Изотерма адсорбции (\diamond) и десорбции (\square) а) азота и б) водорода на образце MOF-R-I (78 K).

III.2. Новый координационный полимер с пиразин-2,5-дикарбоксилатными линкерами ($[\text{Zn}(\text{pz}2,5\text{dc})(\text{DMF})_2]$)

При изучении пиразин-2,5-дикарбоксилата в качестве органического строительного блока, содержащего два атома азота в гетероароматическом ядре, было найдено, что в этом случае формируется новый 1D координационный полимер (МОСР-Z). Структура новой кристаллической фазы была установлена методом РФА высокого разрешения (Рис. 6). Состав нового координационного соединения соответствует формуле $[\text{Zn}(\text{pz}2,5\text{dc})(\text{DMF})_2]$, где $\text{pz}2,5\text{dc}$ – пиразин-2,5-дикарбоксилат. Ион $\text{Zn}(\text{II})$ координирован с двумя атомами кислорода (O1 и O2) различных карбоксильных групп пиразин-2,5-дикарбоксилатных линкеров, при этом расстояние Zn-O составляет $2.019(9) \text{ \AA}$ (рис. 6а). Два атома азота (N10 и N10') гетероароматических ядер различных линкеров (расстояние Zn-N составляет $\sim 2.125(13) \text{ \AA}$) и два атома кислорода (O8' и O8'') двух молекул ДМФА (расстояние Zn-O составляет $\sim 2.246(9) \text{ \AA}$) образуют координационную геометрию в виде искаженного октаэдра. Результаты проведенного исследования указывают на формирование одномерной линейной структуры (6б).

Локальное окружение атома цинка в полученном координационном полимере МОСР-Z был определено из данных EXAFS. Были найдены ближайшие соседи центрального атома цинка: атомы кислорода на реальном расстоянии $2.02(2) \text{ \AA}$ и атомы азота на реальном расстоянии $2.12(2) \text{ \AA}$ (табл. 3). Два других соседних атома кислорода (O6 и O6') находятся на расстоянии $\sim 2.25(3) \text{ \AA}$ от координационного центра $\text{Zn}(\text{II})$.

Таблица 3. Данные EXAFS для линейного координационного полимера МОСР-Z

Пара	r (Å)	КЧ	$\sigma^2 \times 10^{-3} (\text{Å}^2)$	ΔE (эВ)
Zn-O	2.02 ± 0.02	1.7 ± 0.2	11 ± 1	32 ± 1
Zn-N	2.12 ± 0.02	1.8 ± 0.2	4 ± 1	13 ± 1
Zn-O	2.25 ± 0.03	1.6 ± 0.3	14 ± 1	31 ± 1
Zn-C	2.87 ± 0.05	1.7 ± 0.5	6 ± 1	19 ± 1

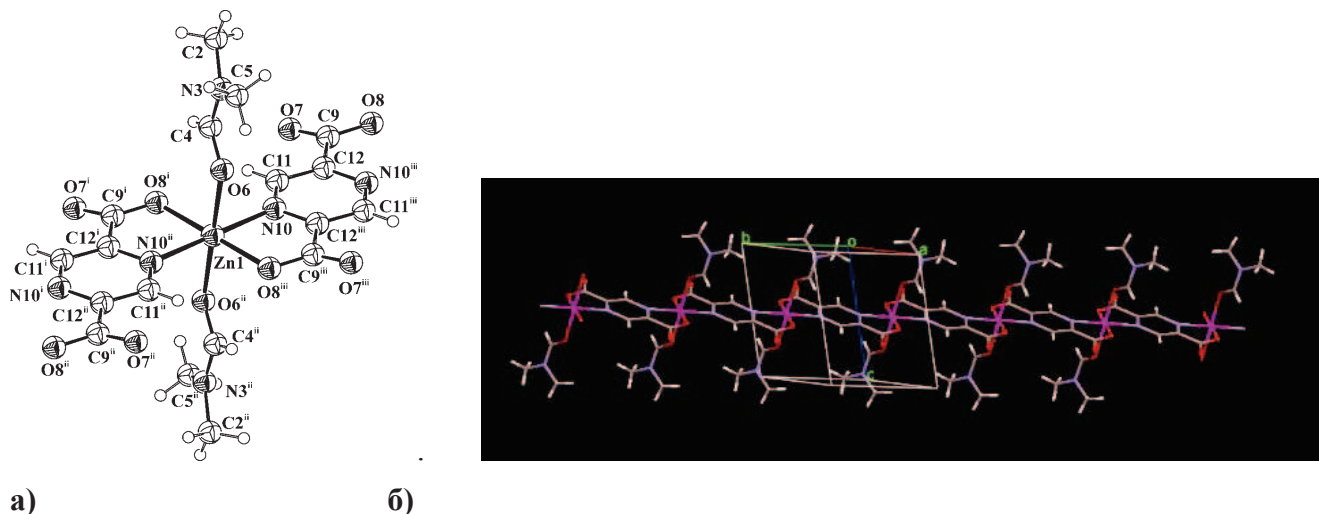


Рис. 6. а) Координационное окружение атомов цинка в образце МОСР-Z; б) Полимерная цепочка в кристаллической структуре МОСР-Z.

Таким образом, геометрические параметры локального окружения атома Zn в элементарной ячейке координационного полимера МОСР-Z, рассчитанные из данных EXAFS, хорошо согласуются с результатами, полученными методом РФА.

Результаты исследования нового координационного полимера МОСР-Z методом ИКС диффузного рассеяния подтверждают присутствие пиразин-2,5-дикарбоксилатных лигандов и молекул ДМФА в его составе (Рис. 7). Широкая полоса в области 1500 и 1800 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи C=O в карбоксилатных ионах: -CH=O (1687 см^{-1}); -CH=O-Zn ($1650\text{-}1625 \text{ см}^{-1}$); -O-C=O ($1610 - 1580 \text{ см}^{-1}$) и C=C валентным колебаниям в гетероароматическом ядре ($1610\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$). Полосы в области 1200-1500 см^{-1} соответствуют деформационным антисимметричным колебаниям C-H связи в -CH₃ ($\sim 1480 \text{ см}^{-1}$); O-C связи в карбоксилатных ионах -O-C=O и -CH=O-Zn (1400 см^{-1}); деформационным симметричным колебаниям C-H в -CH₃ (1332 см^{-1}) и валентным колебаниям связи C-N амидных групп (1300 см^{-1}) ДМФА. Полосы в области около 3000 см^{-1} соответствуют антисимметричным и симметричным валентным колебаниям C-H в гетероароматическом ядре (3101 и 3045 см^{-1}), амидным группам (2938 и 2842 см^{-1}) и колебаниям -CH=O группы в молекулах ДМФА (2813 и 2779 см^{-1}).

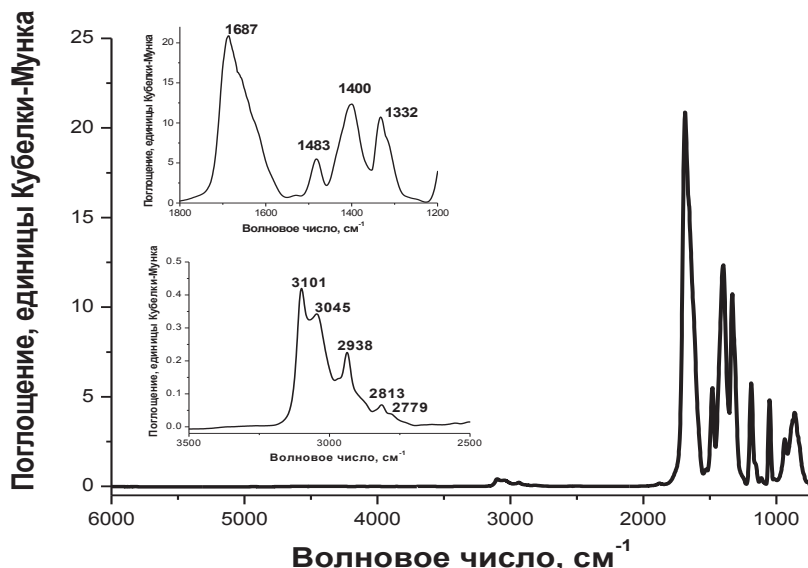


Рис. 7. Обзорный ИК-спектр диффузного рассеяния координационного полимера МОСР-Z. Вставки – области карбоксилатных и С-Н валентных колебаний.

По данным ТГА, новый полимер МОСР-Z сохраняет кристаллическую структуру до 250°C.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что полифункциональный карбоксилатный линкер является важным структурным компонентом в формируемом металл-органическом координационном соединении (полимере или MOF), определяющим его супрамолекулярную архитектуру. При использовании пиридин-2,5-дикарбоксилатных и пиазин-2,5-дикарбоксилатных линкеров возможна координация ионов Zn^{2+} атомами кислорода карбоксильных (COO) групп, так и атомами азота гетероароматического ядра. В этом заключается отличие органических строительных блоков этого типа от бензол-1,4-дикарбоксилатных линкеров, координирующихся по хелатному (OO) способу с ионом Zn^{2+} .

Новые гетероароматические структуры были использованы в качестве матриц-носителей для введения наночастиц палладия и создания таким образом катализаторов парциального гидрирования замещенных алкинов.

IV. Создание гибридных наноматериалов путем введения функциональных молекул и наночастиц металлов в пористую структуру MOF

Следующее направление настоящего исследования включало создание новых гибридных материалов путем введения функциональных молекул и частиц в пористую структуру металл-органических каркасов для последующего использования их в качестве носителей гетерогенных катализаторов. Этот подход является эффективным способом модифицирования структурных, текстурных, а также химических свойств внутрикристаллического пространства MOF.

IV.1. Формирование новых гибридных каркасов каликс[4]арен/MOF-5

Следуя этой методологии были получены новые гибридные каркасы путем введения в пористую структуру функциональных молекул каликс[4]аренов различной конформации (конус/альтернат), содержащие в ареновой «корзине» заместители с N- и S-содержащими функциональными группами (нитрильных, амидных и сульфогрупп). Предполагалось, что азот- и серосодержащие каликс[4]арены могут способствовать дополнительной стабилизации малых наночастиц металлов в матрице гибридных каркасов каликс[4]арен/MOF и их равномерному распределению в объеме носителя. Можно предположить, что создание носителей, представляющих собой супрамолекулярные системы «гость-хозяин», позволит регулировать активность и селективность гетерогенных катализаторов на их основе.

Структуры каликс[4]аренов приведены на рис. 8. В качестве пористой матрицы для внедрения молекул каликс[4]аренов был выбран металл-органический каркас MOF-5. Кристаллическая решетка MOF-5 (IRMOF-1) образована кластерами ZnO_4 и бензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами. Размер большой поры каркаса MOF-5 составляет $\sim 12(15)$ Å, а его удельная поверхность достигает ~ 3000 м²/г (Табл. 1). В этой микропористой структуре 60% объема является открытым пространством, в которое могут быть введены различные молекулы.

Для введения «гостевых» молекул каликс[4]аренов был разработан одностадийный подход *in situ* в процессе формирования металл-органического каркаса. С применением оригинального способа были синтезированы новые гибридные материалы: каликс[4]арен **К-I**/MOF-5 и каликс[4]арен **К-II**/MOF-5. Было найдено, что внедренные каликс[4]арены оказывают существенное влияние на удельную поверхность каркаса MOF-5, при этом изменение ее величины зависит от размера «гостевых» молекул. В случае гибридного каркаса, синтезированного с использованием более компактной структуры каликс[4]арена – **К-I** (при соотношении одна молекула каликс[4]арена на 1 пору носителя) наблюдается максимальное снижение удельной поверхности (БЭТ) (до ~ 168 м²/г) по сравнению с образцом сравнения MOF-5, не содержащим «гостевых» молекул (2860 м²/г). Напротив, в случае введения в синтез более объемной молекулы каликс[4]арена **К-II** (1 : 1), снижение удельной поверхности (БЭТ) незначительно (\sim до 2670 м²/г).

Эти результаты можно объяснить различным содержанием каликс[4]аренов в гибридных каркасах, что определяется пространственным строением этих молекул. Действительно, согласно данными элементного анализа, при внедрении относительно небольших молекул каликс[4]арена **К-I** (из расчета одна молекула каликс[4]арена на 1 пору носителя) его содержание в пористой матрице MOF-5 составляет $\sim 60\%$. В случае внедрения более объемных молекул каликс[4]арена **К-II**, его содержание в каркасе MOF-5 составляет $\sim 15\%$.

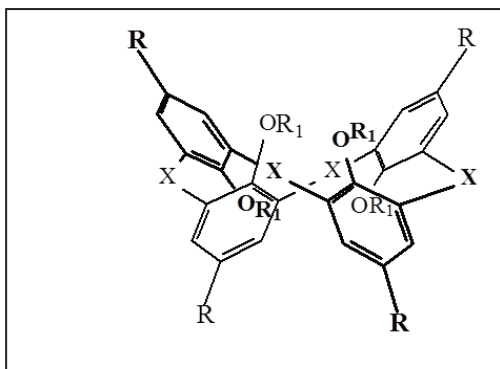


Рис. 8. Каликс[4]арены с различными заместителями, внедренные в пористую структуру MOF-5.

К-I: R= H, R₁=CH₂COOH; X= CH₂, d = 7,55 Å

К-II: R= *t*-Bu, R₁= CH₂CN; X=S, d = 8,13 Å

d – диаметр молекул каликс[4]аренов.

Новые гибридные материалы каликс[4]арен/MOF-5 были исследованы методом РФА. Из результатов сопоставления идеальной структуры MOF-5, рассчитанной из параметров кристаллической решетки, а также структуры с содержанием каликс[4]арена **К-I** ~ 11,5 вес. %, следует, что 11,5% **К-I/MOF-5** представляет собой каркас MOF-5, поры которого заполнены молекулами – включениями (Рис. 9). Инкапсулированные молекулы каликс[4]аренов дают значительный вклад в рассеяние рентгеновского излучения, что приводит к выраженному перераспределению интенсивностей основных дифракционных рефлексов. Эти результаты указывают на присутствие разупорядоченных молекул каликс[4]арена **К- I** в порах каркаса MOF-5.

Таким образом, в соответствии с оригинальным одностадийным подходом *in situ* были впервые получены гибридные каркасы, содержащие «гостевые» молекулы каликс[4]аренов в пористой структуре. Супрамолекулярные материалы этого типа были использованы в качестве носителей наночастиц палладия и для получения таким образом катализаторов гидрирования замещенных алкенов и алкинов.

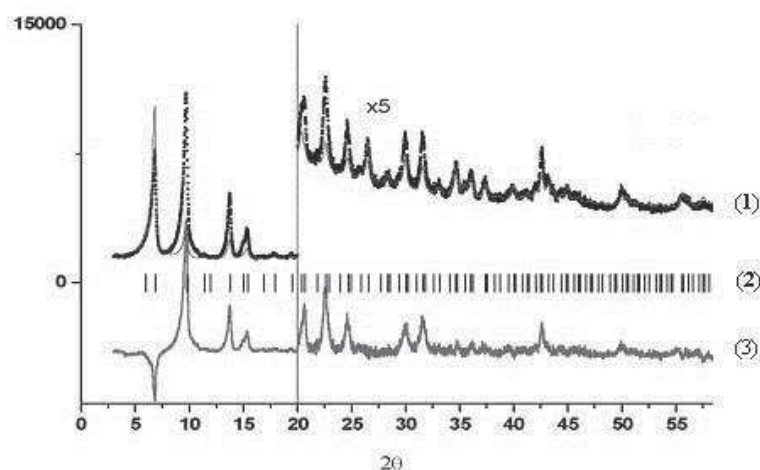


Рис. 9. Результаты уточнения структуры методом Ритвельда для образца 11,5%К-I/MOF-5: экспериментальная (черные точки) и «идеальная» (1) дифрактограммы, а также разностная кривая экспериментальной и «идеальной» дифрактограмм (3). Вертикальные отрезки (2) показывают положение максимумов рассчитанных дифракционных пиков.

IV.2 Формирование гибридных наноматериалов M/MOF путем пост-синтетического модифицирования металл-органических каркасов наночастицами Pd, Au и Co

Другой подход, предусматривающий пост-синтетическое модифицирование (*ex situ*) металл-органических каркасов, был изучен на примере получения гибридных наноматериалов путем введения наночастиц металлов в пористые матрицы MOF известных и новых структур. Были получены новые гетерогенные катализаторы, представляющие собой известные и впервые синтезированные металл-органические каркасы, содержащие наночастицы палладия, золота и кобальта (M/MOF). Было установлено, что распределение наночастиц по размерам и их локализация в пористой матрице зависят от способа введения металла, а также природы и топологии каркаса MOF.

IV.2.1. Введение наночастиц палладия в матрицы MOF

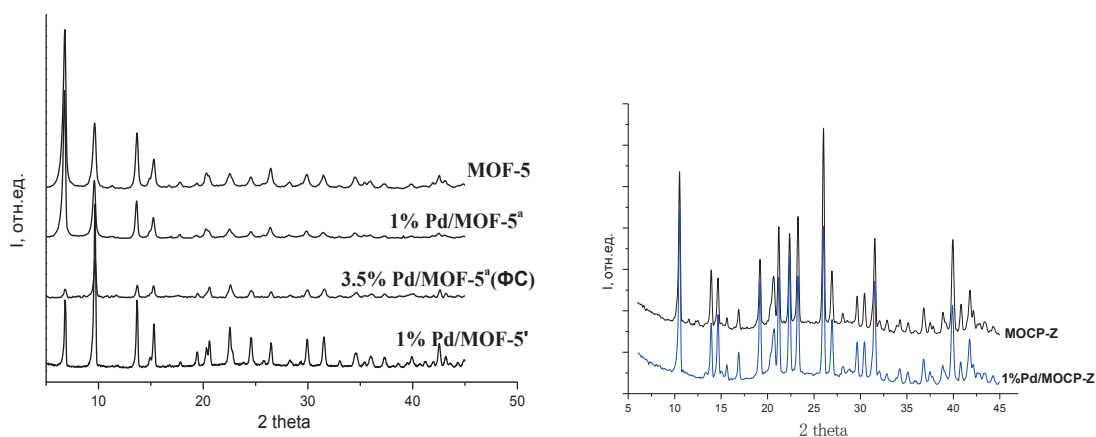
В настоящем исследовании палладий-содержащие каталитические системы на основе MOF были получены для парциального гидрирования замещенных алкинов и алкенов. Введение наночастиц Pd в металл-органические матрицы MOF проводили согласно двум альтернативным методикам: пропитка по влагоемкости и флюидный синтез в сверхкритическом CO₂. Учитывая, что при изучении каталитических свойств наногибридов в парциальном гидрировании замещенных алкинов в качестве субстратов использовали пространственно-затрудненные молекулы - фенилацетилен, дифенилацетилен, бутин-1,4-диол – основным методом приготовления Pd/MOF была пропитка по влагоемкости. Пропитку проводили из раствора прекурсора палладия (ацетата Pd и ацетилацетоната Pd) в хлороформе. Методом пропитки по влагоемкости были приготовлены палладий-содержащие наногибриды на основе микропористых каркасов MOF-5, IRMOF-3, MIL-53(Al), NH₂-MIL-53(Al), мезопористых каркасов MIL-100(Fe) и NH₂-MIL-101(Al), новых композитных каркасов каликс[4]арен/MOF-5 (К-I/MOF-5 и К-II/MOF-5), а также новых металл-органических носителей MOF-R-I и МОСР-Z. Следует отметить, что синтез палладий-содержащих гетерогенных систем на основе каркасов MIL-53(Al) и MIL-100(Fe) был проведен нами впервые.

Предполагалось, что применение флюидного синтеза для введения активной фазы позволит получить наногибриды Pd/MOF с равномерным распределением наночастиц палладия в матрицах MOF.² При проведении настоящей работы флюидный синтез для введения наночастиц палладия в пористую структуру металл-органических каркасов был применен впервые. Этим методом были синтезированы Pd-содержащие материалы на основе микропористого каркаса MOF-5 и мезопористых каркасов MIL-100(Fe) и NH₂-MIL-101(Al).

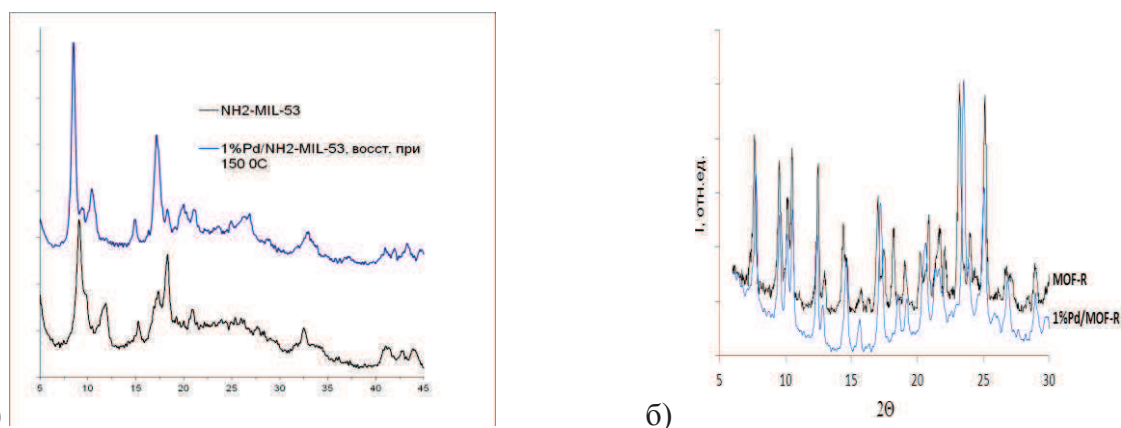
Структурные свойства наногибридов Pd/MOF были изучены методом РФА. Характерные рефлексы оксидной фазы PdO и прекурсоров - (Pd(OAc)₂ и Pd(acac)₂ - не наблюдаются в дифрактограммах Pd/MOF. Это указывает на полное восстановление палладия и разложение прекурсора. На дифрактограммах отсутствует также характерный рефлекс металлического палладия при 40° (рис. 10), что может объясняться формированием малых наночастиц этого металла (~ до 3 нм).

Данные РФА подтверждают кристалличность исходных микропористых металл-органических каркасов (MOF-5 (Рис. 10а), нового координационного полимера МОСР-Z (рис. 10б), MIL-53(Al), NH₂-MIL-53(Al) (рис. 11 а), новых структур К/MOF-5, MOF-R-I (рис. 12 б)) после введения наночастиц Pd. В случае микропористого каркаса MOF-5 кубическая топология структуры сохраняется после введения наночастиц палладия в случае наногибридов 1%Pd/MOF-5 и 1%Pd/MOF-5^а, приготовленных пропиткой по влагоемкости из различных прекурсоров (Pd(OAc)₂ и (Pd(acac)₂), рис. 10а). На экспериментальных дифрактограммах образцов 1%Pd/MOF-5 и 1%Pd/MOF-5^а отношение интенсивностей первого рефлекса (6,9°) и второго рефлекса при малых углах (9,7°) составляет ~ 1,5, аналогично теоретической дифрактограмме этого каркаса.

² Палладий-содержащие системы, приготовленные флюидным синтезом, обозначены как Pd/MOF (ФС).



а) б)
Рис. 10 Диффрактограммы образцов: а) MOF-5, 1%Pd/MOF-5^а, 3,5%Pd/MOF-5^а(ФС), 1%Pd/MOF-5'; б) Диффрактограммы исходного полимера МОСР-Z и нанокompозита 1%Pd/МОСР-Z. а – прекурсор - Pd(acac)₂, ФС – флюидный синтез.



а) б)
Рисунок 11. а) Диффрактограммы металл-органического каркаса NH₂-MIL-53(Al) и наногибрида 1%Pd/NH₂-MIL-53(Al) (образец 2); б) Диффрактограммы Zn(II)-пиридин-2,5-дикарбоксилатного каркаса MOF-R и наногибрида 1%Pd/MOF-R.

Напротив, на диффрактограмме образца 3,5%Pd/MOF-5 (ФС) наблюдается перераспределение интенсивностей характеристичных рефлексов при малых углах (6,9° и 9,7°). Перераспределение интенсивностей характеристичных рефлексов на диффрактограмме образца 3,5%Pd/MOF-5 (ФС) может указывать на присутствие наночастиц палладия в порах MOF-5. Напротив, в случае наногибридов 1%Pd/MOF-5 и 1%Pd/MOF-5^а можно предположить локализацию Pd преимущественно в приповерхностных слоях металл-органического каркаса.

Согласно результатам исследования методами XAS (табл. 4) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) (Рис. 12), в матрицах MOF формируются частицы Pd малого размера (до ~ 4 - 5 нм). Было установлено, что размер частиц, закрепленных в матрице каркаса MOF-5, зависит от прекурсора палладия (Табл. 4, рис. 12, восстановление прекурсора Pd проведено термическим разложением). Исследования палладий-содержащих образцов методом ПЭМ ВР указывают на присутствие малых наночастиц Pd (около 1 нм) в наногибриде 1%Pd/MOF-5, приготовленном из ацетата

Pd (рис. 12а). В образце 1%Pd/MOF-5^a (прекурсор - ацетилацетонат Pd), наблюдается формирование наночастиц палладия более крупного диаметра – до 2 нм (рис. 12б).

Таблица 4. Параметры EXAFS для гибридных материалов Pd/MOF-5

Образец	Атомная пара	r (Å)	КЧ*	$\sigma^2 \times 10^{-3}$ (Å ²)	ΔE (eV)	D_{Pd} (Å)
1%Pd/MOF-5	Pd-Pd	2.74 ± 0.04	3.5 ± 0.2	12 ± 1	2 ± 1	5.2 ± 0.4
1%Pd/MOF-5 ^a	Pd-Pd	2.76 ± 0.03	4.3 ± 1.0	9 ± 4	5 ± 2	6.1 ± 0.6
3,5%Pd/MOF-5 ^a (ФС)	Pd-Pd	2.75 ± 0.01	8.1 ± 0.6	6 ± 1	1 ± 1	12.4 ± 2.4

*КЧ – координационное число. а – прекурсор - Pd(acac)₂, ФС – флюидный синтез.

Согласно результатам ПЭМ ВР и XAS, при использовании ацетата Pd в матрице MOF-5 закреплены частицы палладия наименьшего размера (табл. 4, рис. 12а). В образце 1%Pd/MOF-5^a наряду с малыми кластерами Pd (0,6 нм, табл. 4) присутствуют также более крупные частицы (1,5 - 2 нм) (рис. 12б).

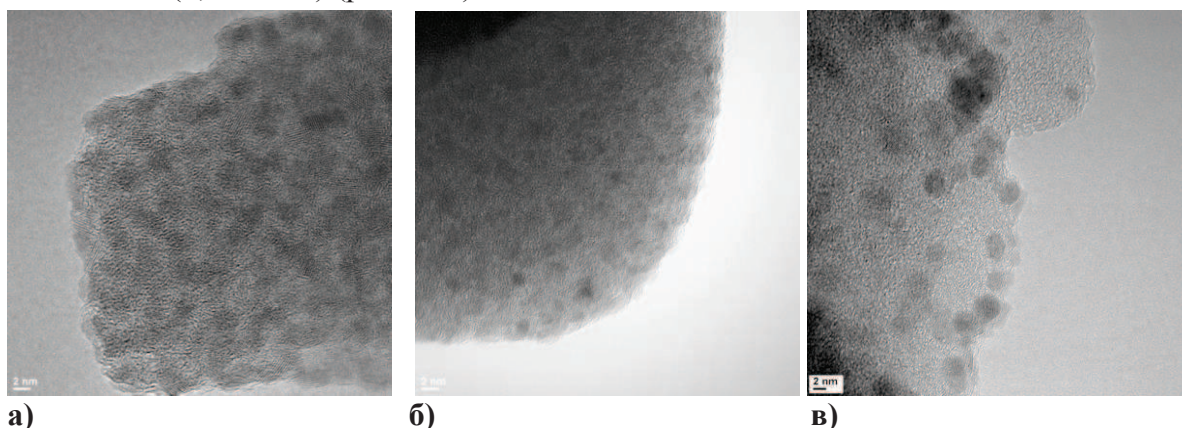


Рис. 12. Микрофотографии ПЭМ ВР наногридов а) 1%Pd/MOF-5, б) 1%Pd/MOF-5^a, в) 1%Pd/K-I/MOF-5.

На примере Pd-содержащего гибридного каркаса каликс[4]арен K-I/MOF-5 было продемонстрировано, что наночастицы палладия не агрегируются после проведения гидрирования (образец 1%Pd/K-I/MOF-5). В этом случае средний размер частиц Pd в этом образце не превышает ~ 3 нм (рис. 13в). Таким образом наблюдается ограничительный эффект гибридного каркаса, препятствующий миграции и агрегации частиц активной фазы.

В ходе проведения исследования было показано, что введение функциональной аминогруппы в органический линкер каркаса позволяет регулировать размер и локализацию введенных наночастиц палладия. Этот эффект был установлен на примере микропористого каркаса MIL-53(Al) (Al(OH)bdc) и его аминомодифицированного аналога NH₂-MIL-53(Al) (Al(OH)abdc). В этом случае прекурсор (Pd(acac)₂) восстанавливали в токе водорода (150°C и 300°C). Согласно результатам исследования методом ПЭМ-ВР (STEM), было установлено, что наночастицы палладия локализованы в приповерхностных слоях каркаса MIL-53(Al) (Рис. 13а). Средний диаметр наночастиц палладия, полученных восстановлением при 150°C, составляет ~ 2 нм, одновременно на поверхности носителя присутствует также небольшая доля более крупных частиц (4 - 6 нм). При повышении температуры восстановления до 300°C увеличивается доля наночастиц Pd, локализованных на поверхности этого носителя (рис. 13б).

Напротив, при использовании в качестве носителя аминомодифицированного каркаса NH₂-MIL-53(Al) малые частицы Pd, со средним размером до 1 нм, локализованы преимущественно в объеме пористой матрицы (T_{восст.} = 150°C). Более высокая температура восстановления (300°C) приводит к незначительному укрупнению (до ~ 2 - 3 нм) наночастиц палладия (рис. 13в), при этом на поверхности присутствует также небольшое количество крупных частиц (~ 4 - 6 нм). Наночастицы Pd, закрепленные на носителе NH₂-MIL-53(Al), распределение по размерам более однородно.

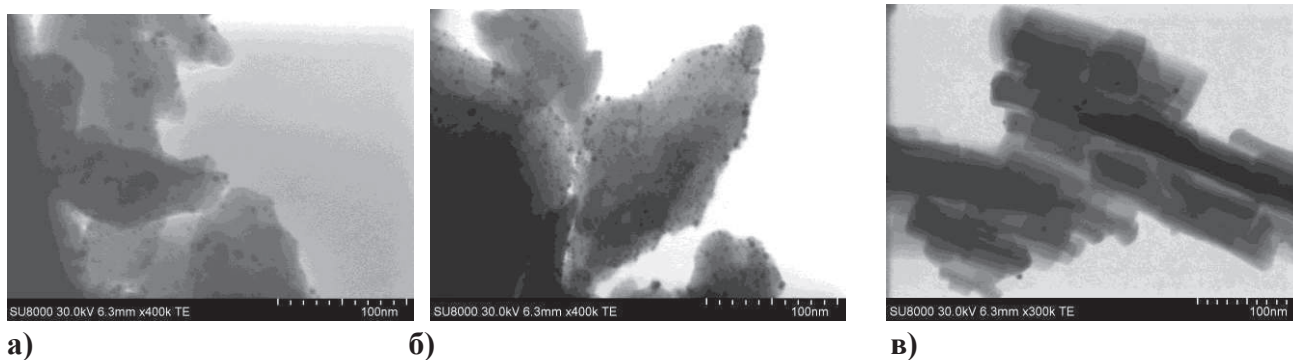


Рис. 13. Микрофотографии STEM палладий-содержащих наногбридов а) Pd/MIL-53(Al) 150°C, б) Pd/MIL-53(Al) 300°C, в) 1%Pd/NH₂-MIL-53(Al) 300°C. Верхние индексы указывают температуру восстановления прекурсора Pd.

IV.2.2. Получение наногбридов Co/MIL-53(Al)

Микропористый каркас MIL-53(Al), отличающийся повышенной химической и термической стабильностью (~ 550°C), был также использован для закрепления наночастиц кобальта. Образцы наногбридов Co/MIL-53(Al) (5 вес.% Co/MIL-53(Al), 10 вес.% Co/MIL-53(Al), 15 вес.% Co/MIL-53(Al)) были синтезированы методом пропитки образцов металл-органического каркаса MIL-53(Al) по влагоемкости из водного раствора ацетата кобальта. Полученные катализаторы Co/MIL-53(Al) были впервые исследованы в реакциях синтеза углеводов по Фишеру-Тропшу.

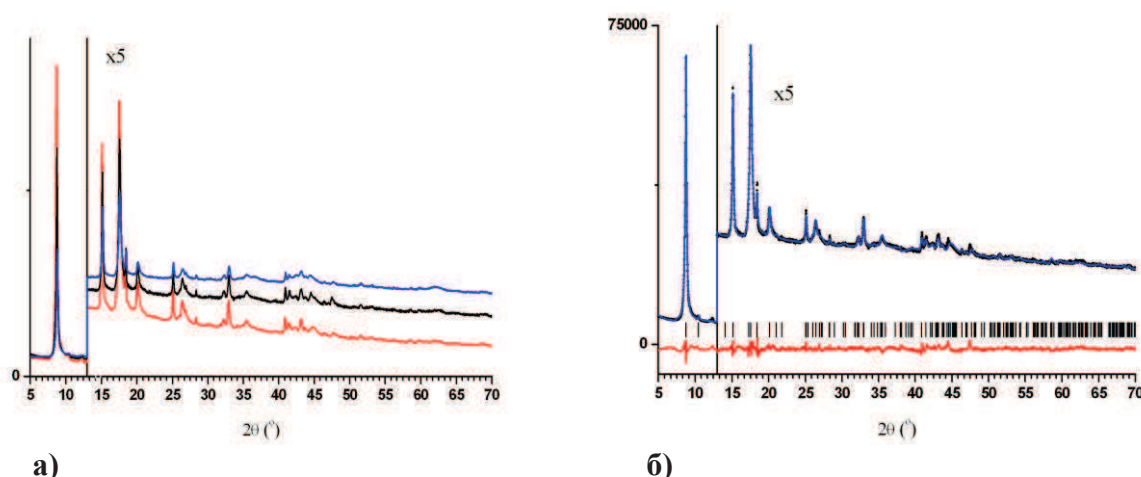
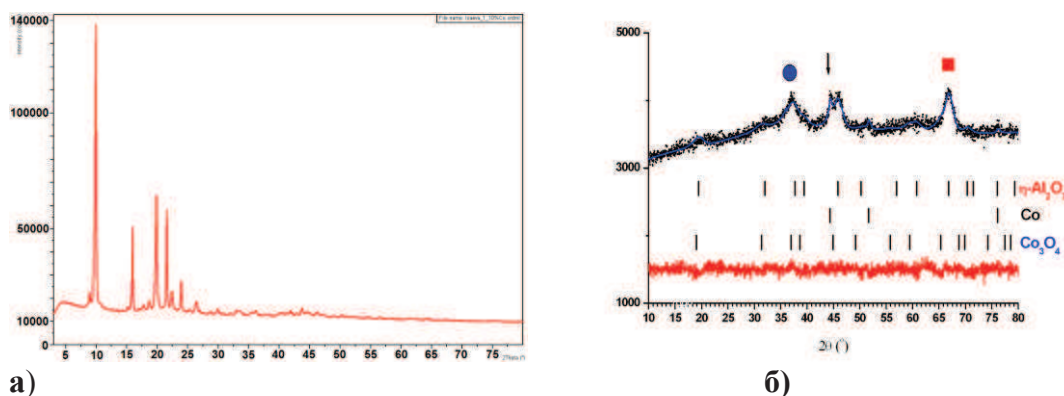


Рис. 14. а) Дифрактограммы наногбридов 5%Co/MIL-53(Al) (красн.), 10%Co/MIL-53(Al) (черн.) и 15%Co/MIL-53(Al) (син.). Экспериментальные величины 2θ > 13° масштабированы (x5) для наглядности. б) Результаты уточнения структуры методом Ритвельда для наногбрида 10%Co/MIL-53(Al) с фиксированными атомными координатами MIL-53_{ht}(Al). Экспериментальный дифракционный профиль - черный

пунктир. Расчетный дифракционный профиль - синяя сплошная линия, разность между экспериментальным и расчетным профилями - красная сплошная линия и вертикальные отрезки соответствуют положению пиков по Бреггу. Область углов $2\theta > 13^\circ$ масштабирована ($\times 5$) для наглядности.

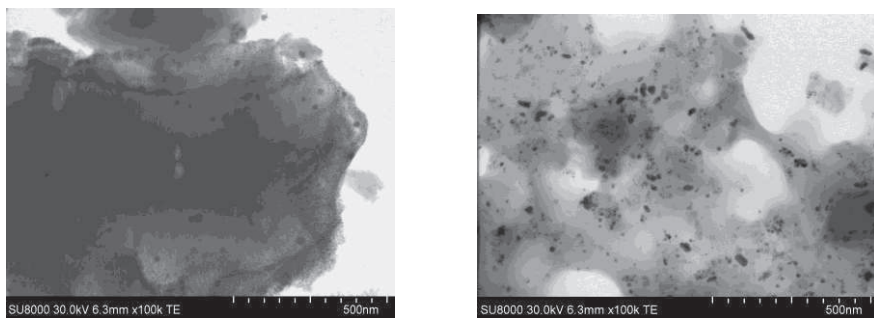
Исследования методом РФА подтверждают сохранение кристаллической структуры MIL-53(Al) после введения Co (Рис. 14) в жестких условиях восстановления прекурсора (H_2 , $400^\circ C$). Дифрактограммы нанокompозитов 5-15% вес. Co/MIL-53(Al) (рис. 14) соответствуют дифрактограмме высокотемпературной фазы MIL-53 $_{ht}$ (Al) с открытым десольватированным каркасом (рис. 16). Результаты РФА подтверждают сохранение высокой степени кристалличности наногибридов Co/MIL-53(Al) после проведения на них каталитической реакции ФТС (рис. 15а).



а) б)
Рис. 15. а) Дифрактограмма наногибрида 10%Co/MIL-53(Al) после катализа ФТС. б) Результаты уточнения структуры методом Ритвелда для образца сравнения 15%Co/Al₂O₃ с фиксированными структурными параметрами для трех кристаллических фаз. Красный квадрат, черная стрелка и синий кружок указывают на положение наиболее интенсивных рефлексов для α -Al₂O₃, Co and Co₃O₄, соответственно.

В отличие от дифрактограммы образца сравнения 15%Co/Al₂O₃ (Рис. 15б), характеристичные рефлексы металлического Co и Co₃O₄ в регионе $18 - 60^\circ 2\theta$ не наблюдаются на дифрактограмме наногибрида 10% Co/MIL-53(Al) после проведения каталитической реакции ФТС (Рис. 15а). Таким образом, агломерация и спекание активной фазы не наблюдаются благодаря ограничительному эффекту каркаса MIL-53(Al).

Согласно результатам STEM, в полученных гибридных наноматериалах присутствуют два типа кластеров кобальта: малые частицы размером около 2–4 нм (основная фракция) и небольшая фракция относительно больших гексагональных кластеров среднего размера 20–50 нм (Рис. 16). Эти большие наночастицы кобальта локализованы на внешней поверхности носителя, в то время как малые частицы находятся внутри пор матрицы MIL-53(Al) (Рис. 17а). После проведения каталитической реакции происходит небольшое укрупнение наночастиц Co на носителе MIL, однако и в этом случае средний размер частиц не превышает 5 – 7 нм (Рис. 17б).



а) б)
Рис. 16. Микрофотографии STEM наногбрида 10%Co/MIL-53(Al) до а) и б) после ФТС.

Таким образом, в результате исследования серии металл-органических каркасов различной структуры, состава и топологии, был выявлен ограничительный эффект носителя, препятствующий миграции и агрегированию наночастиц металлов, внедренных в пористую матрицу MOF. Установлено, также, что при закреплении частиц Pd и Co в матрицах микропористых каркасов основную фракцию составляют малые наночастицы размером 1,5 – 4 нм, вне зависимости от топологии решетки MOF, способа введения и восстановления прекурсора металла.

V. Каталитические свойства наногбридов M/MOF

Было показано, что полученные нанокмозиты M/MOF и M/каликс[4]арен/MOF-5, представляющие собой металл-органические каркасы, содержащие наночастицы металлов, являются эффективными гетерогенными катализаторами гидрирования циклогексена, циклогексадиена, парциального гидрирования замещенных алкинов (фенилацетилена, дифенилацетилена и 2-бутин-1,4-диола), реакций Фишера-Тропша и гидроаминирования фенилацетилена анилином.

V.1. Парциальное гидрирование фенилацетилена на наногбридах Pd/MOF

На примере модельной реакции парциального гидрирования фенилацетилена в стирол были выявлены основные факторы, оказывающие влияние на активность и селективность гетерогенных каталитических систем на основе MOF: природа носителя и способ приготовления палладий-содержащих гибридных наноматериалов.

Каталитическое гидрирование фенилацетилена протекает по последовательному маршруту (схема 1).

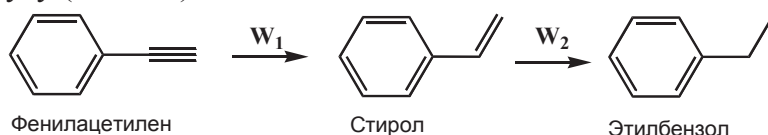


Схема 1. Гидрирование фенилацетилена в стирол.

Было установлено, что каталитическая активность существенно зависит от природы органического линкера и неорганического узла каркаса. Наиболее высокую активность демонстрирует Pd-содержащий каркас MIL-100(Fe) - 1%Pd/MIL-100(Fe) (табл. 5). Начальная удельная скорость гидрирования фенилацетилена в стирол (W_1) в присутствии этого катализатора почти на 2 порядка превышает скорость первой стадии в

присутствии Pd-содержащего каркаса NH₂-MIL-101(Al). В свою очередь, сниженная активность образца 1%Pd/NH₂-MIL-101(Al) может быть связана с наличием аминогруппы в органическом линкере (2-аминобензол-1,4-дикарбоксилате). Как было указано выше, аминогруппы с высокой координирующей способностью могут приводить к частичной дезактивации наночастиц палладия в матрице NH₂-MIL-101(Al), препятствуя их координации с молекулами субстрата.

Таблица 5. Парциальное гидрирование фенилацетилена на образцах Pd/MOF. Условия: 100 мг катализатора, 460 мг фенилацетилена, 20 мл метанола, 1 атм H₂, 20°C

Катализатор	W ₁ ,	W ₂ ,	S*, %
	моль(суб.)/(моль(Pd)×мин)		
1%Pd/MOF-5	11,6	47,9	96
1%Pd/MOF-5 ^a	45,6	95,3	86
1%Pd/MOF-5 ^a (ФС)	6,0	0,2	90
3,5%Pd/MOF-5 ^a (ФС)	13,7	0,5	92
5%Pd/MOF-5	9,9	17,7	95
1%Pd/NH ₂ -MIL-101(Al)	1,7	0,4	88
1%Pd/MIL-100(Fe)	62,3	59,8	94
5%Pd/C	85,2	215,5	90

^a Прекурсор Pd(асас)₂, ФС – Катализатор приготовлен флюидным синтезом. * селективность по стиролу при 95% конверсии фенилацетилена

Различия в активности катализаторов могут также объясняться локализацией палладия в матрицах MOF. Повышенная скорость гидрирования в присутствии катализатора 1%Pd/MIL-100(Fe) объясняется большей доступностью активных центров для молекул субстрата, по сравнению с образцом 1%Pd/NH₂-MIL-101(Al).

Таблица 6. Результаты исследования методом РФЭС палладий-содержащих образцов MIL

Образец	Энергия связи, эВ					Атомное отношение Pd / Fe(Al)	
	Fe 2p _{3/2}	O 1s	Pd 3d _{5/2}	1s	1 2p	Эксп.	Рассч.
	1%Pd/NH ₂ -MIL-101(Al)	-	32.3	335.5	99.8	4.8	0.0069
1%Pd/MIL-100(Fe)	711.3	32.2	336.3	100.0	-	0.0481	0.0206

Действительно, согласно данным исследования катализаторов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) заданное при приготовлении образцов 1%Pd/MIL-100(Fe) и 1%Pd/NH₂-MIL-101(Al) атомное отношение Pd/Fe и Pd/Al в объеме этих материалов равно 0.0206 и 0.0191, соответственно (табл. 6). После проведения гидрирования атомное отношение Pd/Fe на поверхности и приповерхностных слоях 1%Pd/MIL-100(Fe) образца по данным РФЭС в ~ 2 раза выше, что указывает на преимущественную локализацию палладия на внешней поверхности носителя. В то же время, атомное отношение Pd/Al в поверхностных и приповерхностных слоях образца 1%Pd/NH₂-MIL-101(Al) в ~ 3 раза ниже. Это подтверждает характер распределения наночастиц Pd в объеме мезопористой амино-модифицированной структуры. Локализация палладия в приповерхностных слоях матрицы MIL-100(Fe), по-видимому, объясняется специфической топологией каркаса (см. табл. 1, Главу II): наличием больших полостей (2,4 нм и 2,9 нм), доступных через малые «окна» - 0,55 и 0,85 нм. В случае NH₂-MIL-101(Al)

большие полости (2,9 нм и 2,5 нм) обрамлены «окнами» большего размера - 1.4 и 1.6 нм, что наряду с 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами способствует локализации палладия в объеме матрицы носителя.

На примере образцов Pd/MOF-5 было установлено влияние способа введения палладия на их каталитические свойства. Наиболее высокая скорость парциального гидрирования фенилацетилена достигается в присутствии катализатора 1%Pd/MOF-5^a, полученного пропиткой по влагоемкости из Pd(acac)₂. В присутствии наногбрида 1%Pd/MOF-5, приготовленного пропиткой из ацетата палладия, скорость гидрирования фенилацетилена заметно снижается. Дальнейшее падение скорости реакции гидрирования фенилацетилена наблюдается в присутствии катализаторов, приготовленных флюидным синтезом (образцы 1%Pd/MOF-5^a(ФС) и 3,5%Pd/MOF-5^a(ФС), табл. 5). Наблюдаемые различия в активности полученных катализаторов, вероятно, связаны с локализацией наночастиц Pd в матрице MOF-5. Повышенная активность наногбрида 1%Pd/MOF-5^a связана с доступностью активных центров, т.е. их закреплением на внешней поверхности носителя. В случае образцов 1%Pd/MOF-5^a(ФС) и 3,5%Pd/MOF-5^a(ФС), приготовленных в среде СК CO₂, активные центры, по-видимому, распределены преимущественно в порах металл-органической матрицы. Такой тип локализации активной фазы, по-видимому, приводит к подавлению гидрирования стирола в этилбензол в присутствии этих катализаторов (табл. 5).

Природа органического линкера металл-органического носителя также оказывает существенное влияние на селективность каталитической системы по стиrolу (при конверсии фенилацетилена ~ 95%) (табл. 5). Наиболее высокой селективностью (~ 94 -97%) по стиrolу отличаются Pd-содержащие микропористый каркас MOF-5 (1%Pd/MOF-5) и мезопористый каркас MIL-100(Fe) (1%Pd/MIL-100(Fe)). Возможно, причиной повышенной селективности этих катализаторов является сильное адсорбционное взаимодействие за счет *p*-перекрывания π -электронных облаков ароматического фрагмента субстрата и ареновых ядер фениленкарбоксилатных линкеров каркасов MOF-5 и MIL-100(Fe).

У.2. Парциальное гидрирование дифенилацетилена

Влияние органического линкера в составе каркаса на каталитические свойства нанокомпозигов Pd/MOF прослеживается также в модельной реакции стереоселективного жидкофазного гидрирования дифенилацетилена (ДФА) в *цис*-дифенилэтен (ДФЭ, стильбен) (20°C, P_{H₂} = 5 атм). В качестве носителей для закрепления наночастиц палладия были использованы микропористый каркас MIL-53 и его amino-модифицированный аналог NH₂-MIL-53(Al) (см. табл. 1).

Реакция протекает по последовательному двухстадийному маршруту: гидрирование ДФА (1) и гидрирование стильбена (2) (Схема 2). Основным продуктом реакции является *цис*-стильбен. Согласно проведенным предварительным исследованиям, реакция имеет ~ 1^й порядок по H₂ и ~ 0 порядок по ДФА.

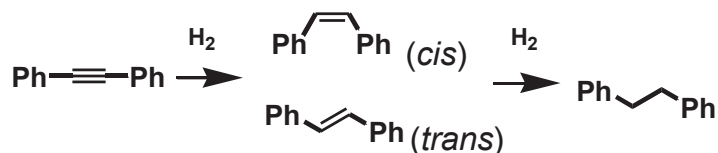


Схема 2. Гидрирование дифенилацетилена.

В случае восстановления прекурсора Pd при 150°C наиболее высокую активность (выраженную в TOF) демонстрируют наночастицы палладия, закрепленные на фениленкарбоксилатном носителе MIL-53 (табл. 7, 1%Pd/MIL-53(Al)-150°C). Скорость гидрирования дифенилацетилена на этом катализаторе более чем в 2 раза превосходит скорость, достигаемую на его Pd-содержащем амино-модифицированном аналоге NH₂-MIL-53(Al) (образец 1%Pd/ NH₂-MIL-53(Al)-150°C). Вероятно, разница в активности наногридов Pd/MIL-53 и Pd/NH₂-MIL-53(Al) обусловлена тем, что в образце 1%Pd/NH₂-MIL-53(Al)-150°C локализованы кластеры Pd меньшего размера (до ~ 1 нм), по сравнению с более крупными наночастицами Pd на немодифицированном носителе MIL-53 (2 - 3 нм) (образец 1%Pd/MIL-53(Al)-150°C). Таким образом, при исследовании гидрирования дифенилацетилена был обнаружен размерный эффект, заключающийся в том, что при увеличении размера частиц Pd, активность палладийсодержащих материалов Pd/MIL также увеличивается.

При повышении температуры восстановления прекурсора Pd до 300°C активность катализатора 1%Pd/NH₂-MIL-53(Al)-300°C резко возрастает, что может объясняться увеличением размера наночастиц Pd до ~ 2 - 3 нм. Наногриды Pd/MIL демонстрируют более высокую активность, чем катализатор сравнения Pd/C (табл. 7), что вероятно, связано с регулярной структурой металл-органических носителей и более гомогенным распределением закрепленных на них наночастиц палладия по сравнению с «Сибунитом». Повышенная скорость гидрирования дифенилацетилена может быть также связана с его более прочной адсорбцией на поверхности каркасов за счет стэкинг-взаимодействия с ароматическими ядрами органических линкеров MIL.

В присутствии образцов Pd/MIL отношение скоростей первой и второй стадии (Γ_{ДФА}/Γ_{ДФЭ}) почти в 2 раза выше, чем у катализатора сравнения Pd/C. Повышенной селективностью по стилибену в терминах отношения TOF отличается наногрид Pd/MIL-53(Al). Полученные образцы Pd/MIL отличаются высокой селективностью (S') по *цис*-стильбену (> 97%, конверсия ДФА ~ 95% (табл. 7)). Стереоселективность палладия на аминоксодержащем носителе (1%Pd/NH₂-MIL-53(Al)) несколько выше, чем эта величина S' для Pd, закрепленного в матрице MIL-53(Al) (1%Pd/MIL-53(Al)). Наблюдаемое явление может быть связано с изменением электронной плотности активных центров - наночастиц палладия за счет их координационного взаимодействия с аминогруппами линкеров каркаса NH₂-MIL-53(Al).

Таблица 7. Активность (ТОФ) и селективность синтезированных палладий-содержащих катализаторов в реакции парциального жидкофазного гидрирования дифенилацетилена (ДФА). $P_{H_2} = 5$ бар, $T_{p-цис} = 25^\circ C$, $[ДФА]/Pd \sim 4000$

Катализатор, 1 мас.% Pd	P-ль	ТОФ _{ДФА} , с ⁻¹	ТОФ _{ДФЭ} , с ⁻¹	$\Gamma_{ДФА}/\Gamma_{ДФЭ}$	$S_{ДФЭ}$, %**	$S'_{цис/(цис+транс)}$ %***
MIL-53(Al)- 150°C(1)	CH ₃ OH	1.39	0.35	4.0	91.2	97.8
NH ₂ -MIL- 53(Al)-150°C		0.27	0.10	2.7	91.4	98.3
MIL-53(Al)- 150°C(1)	n-C ₆ H ₁₄	2.5	0.4	6.2	-	-
MIL-53(Al)- 150°C(2)		2.1	0.3	7.0	91%	95%
MIL-53(Al)- 300°C(1)		3.5	0.7	5.0	-	-
MIL-53(Al)- 300°C(2)		5.3	0.8	6.62	85%	94%
NH ₂ -MIL- 53(Al)-150°C		1.10	0.21	5.2	-	-
NH ₂ -MIL- 53(Al)-300°C		4.53	1.00	4.55	-	-
Pd/C		2.44	0.79	3.1	-	-

* $\Gamma_{ДФА}/\Gamma_{ДФЭ}$ = отношение скоростей (ТОФ) первой и второй стадии гидрирования дифенилацетилена и дифенилэтилена (ДФЭ), соответственно%; ** S селективность по стильбену (дифенилэтилену); *** S' по *цис*-стильбену (*цис*-дифенилэтилену) при конверсии ДФА $\sim 95\%$. Цифра в скобках соответствует условиям активации матрицы MIL, верхний индекс соответствует температуре восстановления прекурсора палладия. (1) - 72 ч, 330°C; (2) - 72 ч, 330°C и 3 ч, 450°C.

У.3. Гидрирование 2-бутин-1,4-диола- на Pd-содержащих наногибридах Pd/MOF

Влияние основных характеристик (топологии, текстуры, функциональности) носителей - MOF на каталитические свойства Pd-содержащих нанокомпозиов на их основе было установлено на примере парциального гидрирования 2-бутин-1,4-диола. С этой целью были выбраны микропористые каркасы с ионами Zn²⁺ - MOF-5, IRMOF-3, новый MOF-R-I, новые композитные каркасы каликс[4]арен/MOF-5 (**K-I/MOF-5** и **K-II/MOF-5**) (см. главы II – IV и табл. 1), а также новый координационный полимер (МОСР-Z)

Полученные наногибриды Pd/MOF проявляют высокую активность в гидрировании 2-бутин-1,4-диола (табл. 8). Основным продуктом реакции на первой стадии гидрирования (конверсия 2-бутин-1,4-диола $\sim 95\%$) является *цис*- 2-бутен-1,4-диол (схема 3).

Эффект носителя Активность исследуемых катализаторов существенным образом зависит от природы органического линкера носителя и топологии каркаса (табл. 8). Наиболее высокая начальная удельная скорость гидрирования ацетиленового спирта достигается в присутствии палладия на 1D линейном координационном полимере, содержащем пиразин-2,5-дикарбоксилатные линкеры (1%Pd/МОСР-Z и 5%Pd/МОСР-Z). Активность этих катализаторов превышает величину данного параметра для катализаторов сравнения - 1%Pd/C и 5%Pd/C (Engelhardt) (табл. 8).

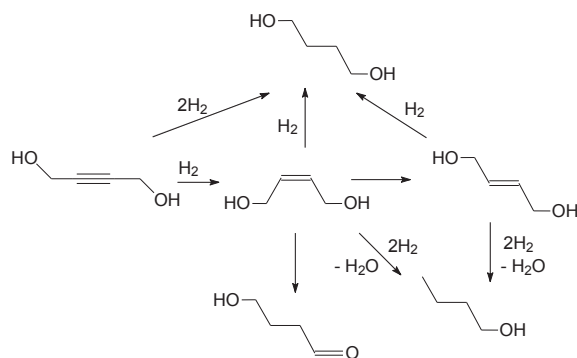


Схема 3. Гидрирование 2-бутин-1,4-диола.

При использовании в качестве носителей металл-органических каркасов с бензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами (1%Pd/MOF-5' и 1%Pd/MOF-5) скорость гидрирования 2-бутин-1,4-диола снижается в несколько раз. Дальнейшее снижение скорости гидрирования ацетиленового спирта наблюдается для палладийсодержащего аминомодифицированного аналога каркаса MOF-5 (1%Pd/IRMOF-3) с 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами. Снижение активности этого наноггибрида, вероятно, связано с координационным взаимодействием аминогрупп органических линкеров каркаса IRMOF-3 с частицами палладия. Такое взаимодействие может препятствовать координации субстрата с активным центром.

Интересно отметить, что активность Pd-содержащих каркасов типа «гость-хозяин» существенным образом зависит от структуры каликс[4]аренов (табл. 8). Внедрение каликс[4]арена **К-I** в поры соединения MOF-5 приводит к некоторому повышению активности формируемого палладий-содержащего наноггибрида (1% Pd/**К-I**/MOF-5) по сравнению с активностью наночастиц палладия на исходном каркасе MOF-5 (1% Pd/MOF-5' и 1% Pd/MOF-5). Напротив, Pd на MOF-5, содержащем каликс[4]арен **К-II** с нитрильными группами (1% Pd/**К-II**/MOF-5), демонстрирует более низкую активность, чем образцы Pd/MOF-5 (1% Pd/MOF-5' и 1% Pd/MOF-5).

Оптимальное отношение скоростей первой и второй стадии достигается при использовании металл-органических носителей с азотсодержащими линкерами, включая новые гетероароматические структуры (MOF-R и МОСР-Z) - 1% Pd/IRMOF-3, 5 % Pd/IRMOF-3 1% Pd/MOF-R, и 5 % Pd/МОСР-Z (Табл. 8). В случае Pd, закрепленного на носителе IRMOF-3, содержащем аминогруппу в органическом линкере (% Pd/IRMOF-3 и 5 % Pd/IRMOF-3), скорость гидрирования 2-бутен-1,4-диола на порядок ниже, чем гидрирование ацетиленового спирта. Заметное снижение скорости гидрирования на второй стадии достигается также на палладии, закрепленном в матрице MOF-5, содержащей молекулы каликс[4]арена **К-II** с нитрильными группами, которые также могут участвовать в координационном взаимодействии с частицами палладия (1% Pd/**К-II**/MOF-5).

Таблица 8. Начальные удельные скорости реакции гидрирования: 2-бутин-1,4-диол (W_{01}) → *цис*-2-бутен-1,4-диол (W_{02}) → бутан-1,4-диол на Pd/MOF. Катализатор 0.15 г, 2-бутин-1,4-диол – 0.42 г, метанол 20 мл, 293 К, $p_{H_2} = 1$ атм

Катализатор	W_{01} , моль/моль мин	W_{02} , моль/моль мин
1% Pd/MOF-5'	14	5
1% Pd//MOF-5	19	12
1% Pd/ К-I /MOF-5	23.9	11.6
1% Pd/ К-II /MOF-5	8.2	1.4
1% Pd/IRMOF-3	2.5	0.3
5% Pd/IRMOF-3	2.0	0.2
1%Pd/MOF-R	11.6	6,4
1% Pd/МОСР-Z	47.4	45.7
5% Pd/МОСР-Z	64.3	7.7
5% Pd/C	36.0	70

Стереоселективность наногибридов Pd/MOF в отношении *цис*-2-бутен-1,4-диола является функцией природы органического линкера и топологии каркаса (табл. 9). Наиболее высокая стереоселективность (~100%) достигается в присутствии Pd, закрепленного на носителе (MOF-5) с бензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами (1% Pd/MOF-5) (табл. 9). Этот образец отличается высокой фазовой чистотой (отсутствием дефектов) и степенью кристалличности. При проведении гидрирования с применением образца 1% Pd/MOF-5 даже в конце первой стадии гидрирования не происходит образования насыщенного спирта и побочных продуктов изомеризации. Напротив, в случае Pd, закрепленного на образце MOF-5' (1% Pd MOF-5'), снижение селективности (~ 92%) может объясняться дефектами кристаллической структуры каркаса, например, присутствием частиц $Zn(OH)_2$. Эти дефекты могут являться катализаторами конкурирующей изомеризации в *транс*-2-бутен-1,4-диол и образования γ -оксимасляного альдегида.

Катализатор на основе каркаса, содержащего каликс[4]арен с нитрильными функциями К-II (1% Pd/**К-II**/MOF-5). также отличается высокой стереоселективностью (~ 97%) в отношении *цис*-бутен-2-диола-1,4. При использовании этой каталитической системы наблюдаются образование только следовых количеств γ -оксимасляного альдегида (γ -ОМА - ~ 1%. На Pd, закрепленном на носителе IRMOF-3 с 2-амино-1,4-бензолдикарбоксилатными линкерами (1% Pd/IRMOF-3, табл. 9), полностью подавляется изомеризация *цис*-2-бутен-1,4-диола в *транс*-2-бутен-1,4-диол и γ -оксимасляный альдегид.

Таблица 9. Селективность гидрирования 2-бутин-1,4-диола (95% конверсия) в *цис*-2-бутен-1,4-диол на образцах Pd/MOF. Катализатор 0.15 г, 2-бутин-1,4-диол – 0.42 г, метанол 20 мл, 20°C, pH₂ = 1 атм. Ан -

Катализатор	Содержание в реакционной смеси, %				S, %
	<i>цис</i> -ен	<i>транс</i> -ен	Бутан-1,4-диол	γ -ОМА	
1% Pd/MOF-5'	87	1	5	2	92
1% Pd/MOF-5	95	следы	следы	следы	~100
1% Pd/K-I/MOF-5	90	1	2	2	95
1% Pd/K-II/MOF-5	92	следы	2	1	97
1%Pd/IRMOF-3	88	следы	7	следы	93
5% Pd/IRMOF-3	80	5	7	3	84
1% Pd/MOF-R	89	-	-	6	93
5% Pd/MOF-R	87	-	5	3	92
1% Pd/MOCP-Z	87	4	4	следы	92
5% Pd/MOCP-Z	87	1	5	3	91
5% Pd/C	88	2	4	1	93

VI.4. Каталитические свойства наногибридов Co/MIL-53(Al)

В ходе выполнения исследования были впервые изучены реакции ФТС с применением гетерогенных каталитических систем на основе MOF – кобальт-содержащих наногибридов Co/MIL-53(Al).

Конверсия CO в реакциях ФТС, в основном, определяется содержанием кобальта в катализаторе (Табл. 10). Наиболее высокая конверсия (около 60%) достигается на образце 15%Co/MIL-53(Al). Наногибриды 5%Co/MIL-53(Al) и 10%Co/MIL-53(Al) отличаются близкой по значению удельной активностью (определяемой как количество CO в молях, прореагировавшего на 1 г кобальта в секунду). Этот факт может объясняться практически одинаковым средним размером частиц кобальта в этих катализаторах. Небольшое снижение активности образца 15%Co/MIL-53(Al) может объясняться незначительной агрегацией кластеров Co на внешней поверхности каркаса при повышении содержания активной фазы. Наногибрид 15%Co/MIL-53(Al) проявляет почти одинаковую активность, что и образец сравнения 15%Co/Al₂O₃.

Селективность гибридных наноматериалов Co/MIL-53(Al) в отношении целевых C₅₊ углеводородов немного увеличивается с повышением содержания Co в каталитической системе (табл. 11). Полученные катализаторы Co/MIL-53(Al) отличаются несколько более высокой селективностью, чем образец сравнения 15%Co/Al₂O₃. Вероятно, наблюдаемое явление может объясняться однородностью активных центров, закрепленных в матрице MIL-53(Al). Такая однородность достигается благодаря регулярной пористой структуре этого металл-органического каркаса.

Таблица 10. Каталитические свойства наногридов Co/MIL-53(Al) в реакциях ФТС. P = 20 бар, T = 240°C, H₂/CO = 2, объемная скорость = 0.67 л/(г_{кат}×ч)

Катализатор	Конверсия (%)	Активность × 10 ⁶ (моль CO × с ⁻¹ × г _{Co} ⁻¹)
5%Co/MIL-53(Al)	23.82	11.8
10%Co/MIL-53(Al)	47.1	11.7
15%Co/MIL-53(Al)	60.2	10.0
15%Co/Al ₂ O ₃	62.7	10.4

Стоит отметить, что количество образующегося CO₂ уменьшается с повышением содержания кобальта в синтезированных катализаторах. Наблюдается также резкое повышение способности к гидрированию образцов Co/MIL-53(Al) с увеличением содержания Co в катализаторе от 5 до 10 вес.% (табл. 11).

Наногриды Co/MIL-53(Al) демонстрируют высокую стабильность в реакции ФТС. Например, для катализатора 10%Co/MIL-53(Al) снижения активности не наблюдается после проведения каталитических экспериментов в течение 20 ч (20 бар, 240°C).

Таблица 11. Селективность наногрида Co/MIL-53(Al) в реакции ФТС (P = 20 бар, T = 240°C, H₂/CO = 2, объемная скорость = 0.67 л/(г_{кат}×ч))

Катализатор	Селективность				Доля олефинов в фракции C ₅ - C ₁₉
	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ +	CO ₂	
5%Co/MIL-53(Al)	13.3	13.5	67.7	5.5	26.2
10%Co/MIL-53(Al)	14.8	11.9	68.6	4.7	12.4
15%Co/MIL-53(Al)	14.2	10.7	73.1	2.0	14.5
15%Co/Al ₂ O ₃	15.7	12.6	69.4	2.3	13.8

V.4. Исследование каталитических свойств золотосодержащих наногридов Au/MIL

Рассмотрим каталитические свойства гибридных материалов, представляющие собой наночастицы золота, введенные в металл-органические матрицы типа MIL (Au/MIL), в реакции жидкофазного гидроаминирования фенилацетилена анилином. В качестве носителей наночастиц золота были использованы микропористый каркас MIL-53(Al) и мезопористые структуры: NH₂-MIL-101(Al) и MIL-100(Fe) (табл. 1). Сведения о проведении реакции гидроаминирования в присутствии катализаторов на основе MOF отсутствуют в литературе.

Было установлено, что активность каталитических систем и выход целевого продукта (имина) существенным образом зависят от способа приготовления гибридных наноматериалов Au/MIL и природы носителя (пористой структуры, а также неорганических и органических строительных блоков). Наибольшая конверсия анилина 99% достигается на катализаторе 5%Au/MIL-100(Fe). Селективность реакции по имину ~ 100% достигается при использовании золотосодержащего наногрида 5%Au/NH₂-MIL-101(Al). Приготовление образца 5%Au/NH₂-MIL-101(Al) методом пропитки в избытке растворителя приводит к снижению его активности по сравнению с аналогичным катализатором, приготовленным пропиткой по влагоемкости. Наблюдаемые различия в каталитической активности

полученных каталитических систем на основе MIL, по-видимому, связаны со специфической локализацией частиц золота в металл-органической матрице и степенью их восстановления.

Таким образом, на примере исследованных реакций можно заключить, что перспективность MOF в качестве носителей гетерогенных каталитических систем связана, прежде всего, с возможностью контроля активности и селективности процесса. Этот потенциал может быть реализован за счет специфической топологии носителя, т.е. его молекулярно-ситовых свойств, регулярной кристаллической структуры и, следовательно, однородности каталитических центров, ограничительного эффекта металл-органической матрицы, препятствующей агломерации активной фазы, и функциональности органических линкеров и неорганических узлов каркаса.

VI. Формирование интегрированных мембран в виде тонких слоев MOF на пористых подложках различной природы

. Исследование по созданию гибридных материалов на макроскопическом уровне включало синтез нанесенных мембран в виде тонких слоев MOF на поверхности носителей различной природы. Созданные таким образом интегрированные мембраны с селективным слоем найдут применение для разделения газовых потоков. С этой целью были разработаны новые подходы для контролируемой кристаллизации тонких бездефектных слоев MOF на поверхности пористых субстратов.

Формирование непрерывных поликристаллических слоев MOF на поверхности пористых подложек различной природы было проведено согласно двум альтернативным способам: 1) одностадийный синтез *in situ* путем непосредственной кристаллизации на немодифицированном носителе и 2) стадийный темплатный синтез с использованием заранее созданных на носителе центров кристаллизации или метод вторичного роста.

Для формирования селективных слоев были выбраны цеолитоподобный цинк-имидазолятный каркас ZIF-8 и фениленкарбоксилатный каркас MOF-199 (см. табл. 1, Глава II). Каркас MOF-199 содержит доступные для молекул адсорбатов координационно-ненасыщенные центры (ионы Cu^{2+}). Эта структура отличается молекулярно-ситовой селективностью при разделении газовых смесей и углеводородов. Цеолитоподобный цинк-имидазолятный каркас ZIF-8 характеризуется топологией содалита. Угол между двумя связями метилимидазолят – Zn^{2+} составляет 145° и подобен углу между связями Si–O–Si в структуре цеолитов. Содалитоподобный каркас ZIF-8 отличается повышенной селективностью при адсорбции CO_2 из газовых смесей.

VI.1. Одностадийный синтез *in situ* гибридных мембран на основе цеолитоподобного цинк-имидазолятного каркаса ZIF-8 на полимерном и неорганическом носителях

Принимая во внимание гибридную «органонеорганическую» природу цеолитоподобного цинк-имидазолятного каркаса ZIF-8, для формирования компактного поликристаллического слоя путем непосредственного синтеза на поверхности *in situ*, были использованы два типа подложек. Эти материалы представляют собой два ультрапористых

носителя в форме дисков ($d = 3$ см): полимерный носитель на основе полиакрилонитрила (ПАН, GKSS, Германия) и специальный композиционный носитель на основе цирконата алюминия, нанесенного на сетку из нержавеющей стали (Ассоциация “АСПЕКТ”, Россия).

Микрофотографии СЭМ указывают на значительное различие между структурой поверхностей двух носителей, что оказывает существенное влияние на формирование селективного слоя ZIF-8. Поверхность носителя ПАН является гладкой, в то время как композиционный носитель состоит из частиц цирконата алюминия со средним размером 150 – 200 нм, нанесенных на стальную сетку (рис. 17).

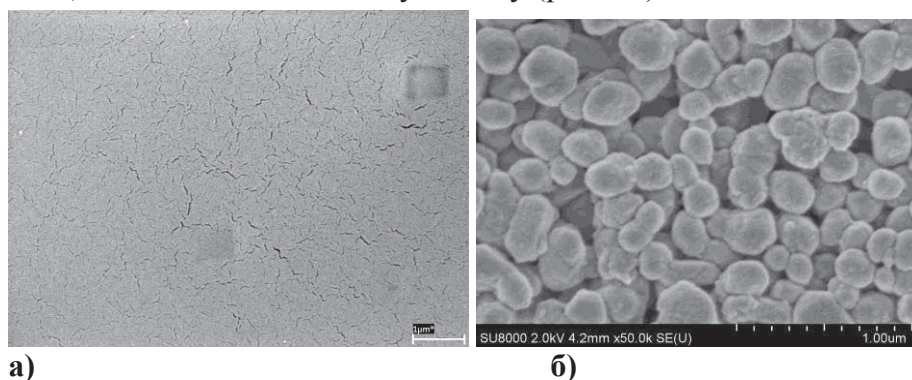
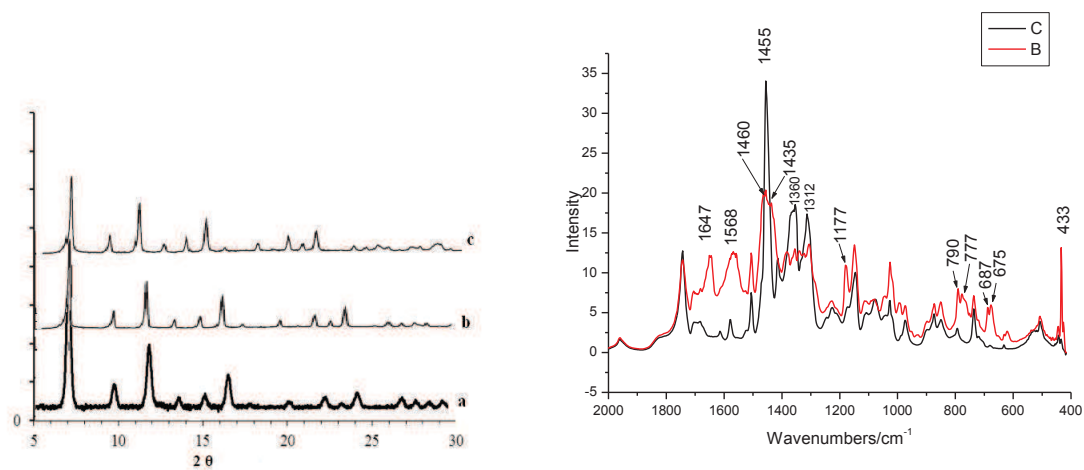


Рис. 17. Микрофотографии СЭМ (а) поверхности носителя ПАН; (б) поверхности композиционного неорганического носителя.

Предполагалось, что терминальные нитрильные группы, равномерно распределенные в объеме материала ПАН, могут обеспечить оптимальное сродство имидазольного линкера ZIF-8 с поверхностью полимерного носителя. В свою очередь, это сродство может способствовать формированию непрерывного селективного слоя кристаллов цинк-имидазольного каркаса на поверхности в одну стадию (без предварительного создания центров кристаллизации) и его хорошему интегрированию с носителем. Поскольку полимерный материал ПАН разлагается при температуре, превышающей 150-200°C, был разработан новый способ синтеза при атмосферном давлении ($\sim 60^\circ\text{C}$), предусматривающий постепенное удаление растворителя в ходе реакции.

Одна из серьезных проблем, сопровождающих сольвотермальный синтез нанесенных мембран, заключается в различии между коэффициентами термического расширения селективного поликристаллического слоя и носителя. Это является причиной образования трещин в селективном слое из неорганических материалов (цеолитов), при охлаждении интегрированной мембраны до комнатной температуры. В настоящей работе указанная проблема проявилась также при попытке синтеза селективного слоя ZIF-8 на композиционном неорганическом носителе в сольвотермальных условиях. Было установлено, что этот метод не приводит к воспроизводимому формированию плотного покрытия в виде слоя ZIF-8 на неорганическом носителе. В связи с этим, новый “несольвотермальный” способ был применен также для синтеза мембраны ZIF-8 на поверхности носителя на основе цирконата алюминия.



а) Дифрактограммы (а) рассчитанная из структурных данных для каркаса ZIF-8; экспериментальная кристаллов ZIF-8, формируемых в процессе приготовления (б) мембраны ZIF-8/ПАН, (с) гибридной мембраны ZIF-8 ZIF-8/цирконат алюминия. **б)** Спектры ИК диффузного рассеяния (С) полимерной подложки ПАН, (В) гибридной мембраны ZIF-8/ПАН.

Формирование кристаллической фазы ZIF-8 на поверхности полимерного и неорганического носителей было подтверждено методом рентгенофазового анализа (РФА). Были исследованы кристаллы, извлеченные из реакционной смеси после завершения синтеза селективного слоя (рис. 18а). Результаты РФА указывают на соответствие кристаллической структуры нанесенных поликристаллических слоев структуре цинк-имидазольного каркаса ZIF-8.

Изучение нанесенных мембран методом ИКС диффузного рассеяния подтверждает формирование нанесенного слоя каркаса ZIF-8. ИК-спектр слоя ZIF-8 на поверхности полимерного носителя ПАН хорошо согласуется со спектром образца этого каркаса, синтезированного в растворе (рис. 18б). Пик при 1568 см^{-1} в спектре интегрированной мембраны на основе ПАН может быть отнесен к колебанию связи $\text{C}=\text{N}$, в то время как полоса, соответствующая связи $\text{Zn}-\text{N}$ наблюдается при 433 см^{-1} .

На микрофотографиях СЭМ представлены поликристаллические компактные слои кристаллов ZIF-8 на поверхности неорганического и полимерного носителей (Рис. 19). Из результатов СЭМ видно, что наиболее равномерное плотное покрытие достигается на полимерном носителе по сравнению со слоем ZIF-8 на композиционной неорганической подложке. Можно видеть, что интегрированная мембрана на носителе ПАН является гладкой (рис. 19а), в то время как носитель на основе цирконата алюминия полностью покрыт произвольно ориентированными сферическими гранулами ZIF-8 относительно малого размера, около 200-330 нм (рис. 19б). Это указывает на хорошую совместимость поликристаллического слоя ZIF-8 с гибкой подложкой ПАН, при этом стоит отметить гладкую поверхность интегрированной мембраны ZIF-8/ПАН.

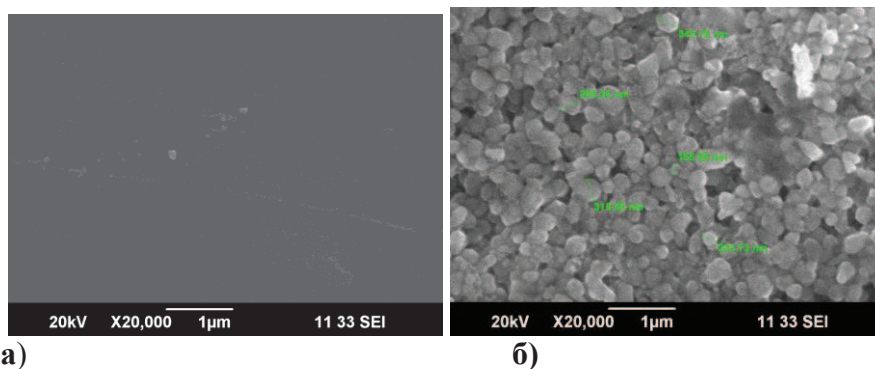


Рис. 19. Микрофотографии СЭМ поверхности (а) мембраны ZIF-8 на поверхности ПАН (образец ZIF-8/PAN (12)), (б) мембраны ZIF-8 на поверхности композиционного неорганического носителя (образец ZIF-8/цирконат алюминия). Число в скобках соответствует продолжительности синтеза мембраны в часах.

Результаты серии экспериментов по синтезу селективного слоя ZIF-8 на различных типах носителей указывают на то, что бездефектное поликристаллическое покрытие может быть синтезировано на носителях обоих типов, однако материал ПАН обеспечивает более воспроизводимые данные, благодаря его гибкости, полимерной природе и функциональности.

Проницаемость нанесенных слоев ZIF-8 уменьшается по сравнению с исходными носителями вследствие сопротивления селективного слоя (табл. 12). Тем не менее, интегрированные мембраны на основе ZIF-8, синтезированные в соответствии с оригинальной “несольвотермальной” методикой, отличаются высокой газопроницаемостью (табл. 12).

Таблица 12. Газопроницаемость интегрированных мембран на основе ZIF-8

Образец	Q, моль/(м ² ·с·Па)		
	He	N ₂	CO ₂
Носитель ПАН			
Образец 01	3.3·10 ⁻⁵	1.6·10 ⁻⁵	1.4·10 ⁻⁵
Носитель ПАН + ZIF-8			
ZIF-8/PAN (12)	1.6·10 ⁻⁹	6.0·10 ⁻¹⁰	1.2·10 ⁻¹⁰
ZIF-8/PAN (6)	6.0·10 ⁻⁹	6.9·10 ⁻¹⁰	6.5·10 ⁻¹⁰
ZIF-8/PAN (6)*	2.4·10 ⁻⁵	9.1·10 ⁻⁶	7.0·10 ⁻⁶
Носитель на основе цирконата алюминия			
Образец 02	1.2·10 ⁻⁴	7.1·10 ⁻⁵	6.5·10 ⁻⁵
цирконат алюминия + ZIF-8			
ZIF-8/цирконат алюминия	6.8·10 ⁻⁵	3.5·10 ⁻⁵	2.4·10 ⁻⁵

*Синтез селективного слоя ZIF-8 на поверхности мембраны был проведен с использованием Zn(OAc)₂ вместо ZnCl₂ в качестве источника Zn²⁺. Число в скобках соответствует продолжительности синтеза мембраны в часах.

Было установлено, что уровень селективности зависит от условий синтеза и природы носителя (табл. 13). Результаты измерения проницаемости указывают на то, что наиболее селективные нанесенные мембраны были получены на носителе ПАН. Например,

селективность по разделению пары газов He/CO₂ с использованием интегрированной мембраны ZIF-8 на полимерном носителе (образец ZIF-8/ПАН (6)) соответствует ~ 9.2, что существенно превышает теоретический уровень Кнудсеновского параметра селективности для нанопористых мембран. Вероятно, такая высокая селективность обеспечивается качеством поликристаллического покрытия на основе ZIF-8, формирующегося в условиях оптимального сочетания времени синтеза селективного слоя мембраны и количества растворителя в реакционной смеси.

Таблица 13. Идеальная селективность интегрированных мембран на основе ZIF-8

Образец	Селективность			
	He/CO ₂		He/N ₂	
	α_{Kn}	$\alpha_{exp.}$	α_{Kn}	$\alpha_{exp.}$
Носитель ПАН				
Образец 01	3.3	2.0	2.6	2.2
Носитель ПАН + ZIF-8				
ZIF-8/PAN (12)		3.6		2.7
ZIF-8/PAN (6)	3.3	9.2	2.6	8.7
ZIF-8/PAN (6)*		3.3		2.6
Носитель на основе цирконата алюминия				
Образец 02	3.3	1.7	2.6	1.9
Носитель на основе цирконата алюминия + ZIF-8				
ZIF-8/цирконат алюминия	3.3	2.8	2.6	2.0

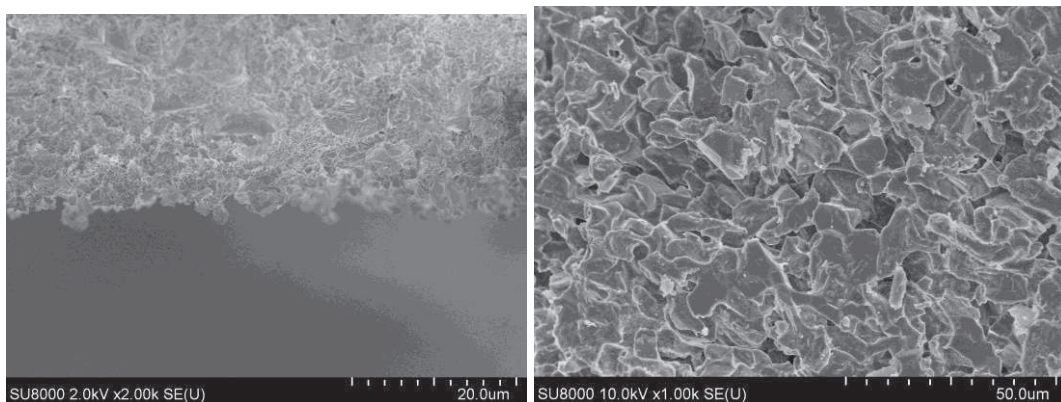
VI.2. Формирование тонких слоев металл-органического каркаса MOF-199 на тубулярных керамических мембранах методом вторичного роста

Второй подход, разработанный для создания селективного слоя на основе MOF на поверхности пористых носителей, представляет собой стадийный темплатный синтез, т.е. сочетание предварительного создания центров кристаллизации и вторичного роста кристаллов MOF на них. Этот способ был использован для формирования поликристаллического покрытия тубулярных керамических подложек (γ -Al₂O₃).

Для приготовления нанесенной мембраны стадийным темплатным синтезом был выбран каркас MOF-199 (см. выше). Было изучено два альтернативных способа формирования этой структуры на поверхности керамической мембраны. Приготовление мембраны **A** осуществлялось путем прямого одностадийного синтеза MOF-199 на поверхности подложки. Способ двухстадийного темплатного синтеза был применен для получения мембраны **B**. С целью достижения равномерного покрытия были разработаны различные способы создания центров кристаллизации MOF-199 на поверхности носителя из γ -Al₂O₃: 1) механическое нанесение на подложку тонкой суспензии предварительно приготовленного MOF-199 и 2) синтез кристаллов MOF-199 на поверхности. В соответствии со вторым способом, на поверхности мембраны **B** были предварительно созданы центры кристаллизации и проведена ковалентная прививка бензол-1,3,5-

трикарбоновой кислоты к свободным гидроксильным группам на поверхности оксида алюминия (стадия вторичного роста). Имобилизованная таким образом на поверхности подложки органическая кислота была введена в реакцию с ионами меди (II) с образованием на поверхности мембраны кристаллов MOF-199.

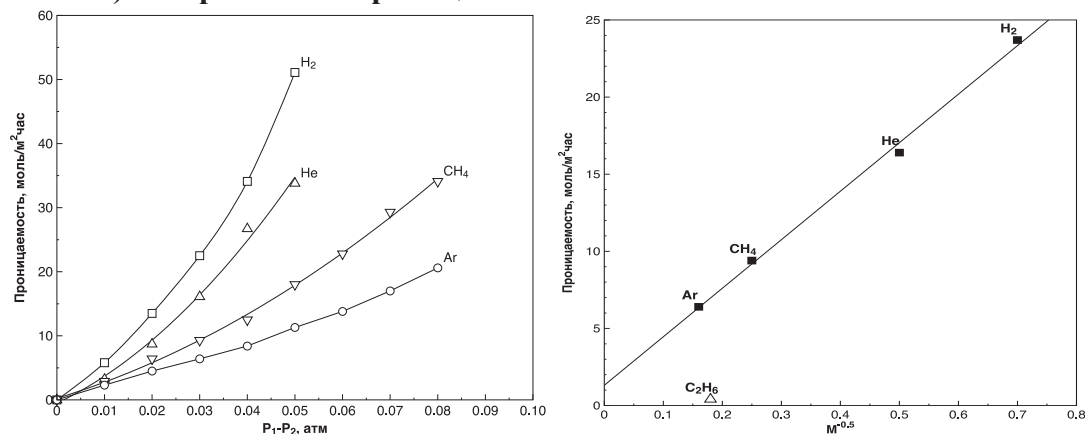
Было установлено, что в случае применения двухстадийного темплатного синтеза на керамическую подложку наносится почти в два раза больше металл-органического каркаса MOF-199 (~ 100 мг), чем при приготовлении мембраны **A**. При этом наблюдается равномерное покрытие поверхности интегрированной мембраны. В случае интегрированной мембраны **B**, приготовленной путем двухстадийного темплатного синтеза, ее поверхность характеризуется сплошным заполнением кристаллитами (Рис 20а). Важно отметить, что такое сплошное покрытие сохраняется после измерения газопроницаемости мембраны (Рис. 20б).



а)

б)

Рис. 20. Кристаллиты каркаса MOF-199, нанесенные стадийным темплатным синтезом на тубулярную керамическую мембрану из γ -Al₂O₃ (интегрированная мембрана **B**) до а) и после б) измерения газопроницаемости.



а)

б)

Рис. 21. а) Зависимость газопроницаемости пористой мембраны Al₂O₃ с несенным слоем MOF-199 (мембрана **B**) от давления. б) Зависимость потоков водорода, гелия, метана и аргона через мембрану **B** в координатах уравнения Кнудсена.

При проведении экспериментов по газопроницаемости было установлено, что для мембраны **B** потоки гелия и аргона уменьшились более, чем на два порядка, по сравнению с исходной керамической мембраной (рис. 21а). Соотношения потоков водорода, гелия, метана и аргона через эту мембрану приближаются к значениям,

соответствующим законом капиллярного течения Кнудсена, что подтверждается и видом зависимости потоков газов от их молекулярной массы (Рис. 21б).

Из полученных результатов по измерению газопроницаемости следует, что формирование металл-органических каркасов непосредственно на поверхности и в порах керамической мембраны позволяет модифицировать ее транспортные свойства. При нанесении достаточного количества таких соединений потоки газов и факторы разделения начинают определяться структурой MOF-199.

Таким образом, с применением оригинальных подходов были приготовлены новые мембранные материалы, представляющие собой селективные поликристаллические слои металл-органических каркасов, нанесенные на поверхность пористых подложек. Результаты изучения транспортных свойств интегрированных мембран в отношении набора газов указывают на то, что эти гибридные материалы проявляют значительный уровень селективности и одновременно высокую проницаемость.

VII. Создание гибридных мембранных материалов со смешанной матрицей на основе MOF

Остановимся на изучении закономерностей формирования наноструктурированных гибридных материалов на основе металл-органических каркасов. Эти мембранные МММ материалы (mixed matrix membranes) представляют собой наночастицы MOF, распределенные в объеме матрицы полимеров. Пористые наполнители, в том числе MOF, могут сочетать селективность и проницаемость, что невозможно в случае чистых полимерных мембран. Гибридная природа металл-органических каркасов, прежде всего, наличие органических линкеров в их структуре, способствует повышению совместимости наночастиц MOF и полимерной матрицы. Это приводит к улучшению транспортных свойств МММ мембран в процессах газоразделения.

В настоящей работе для формирования МММ гибридных материалов было использовано два принципиально различных подхода.

1) Введение в матрицу полимера PIM-1 предварительно синтезированных наночастиц металл-органических каркасов (Рис. 22а).

2) Синтез наночастиц MOF (~ до 100 нм) *in situ* в матрице полимеров различной природы (PIM-1, Полиимид 6FDA-ODA) (Рис. 22б).

В качестве полимерных матриц были выбраны два аморфных полимера: 1) - высокопроницаемый и относительно низкоселективный материал PIM-1 и 2) - низкопроницаемый и высокоселективный полиимид 6FDA-ODA

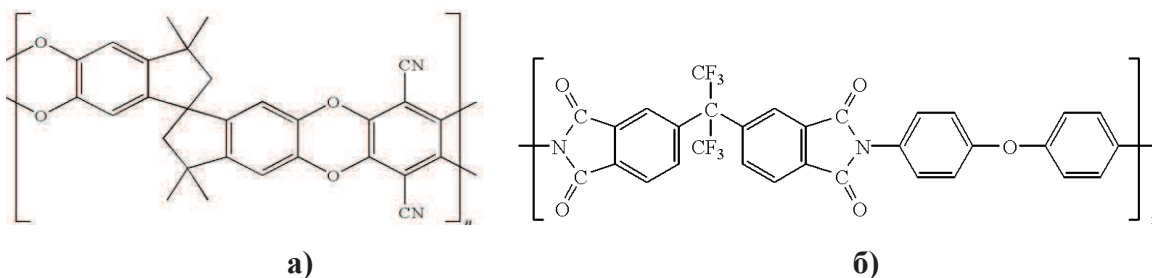


Рис. 22. Структура полимеров а) PIM-1, б) полиимида 6FDA-ODA.

VII.1. Предварительное приготовление наночастиц металл-органических каркасов с последующим введением их в матрицу полимеров

Был разработан почти не исследованный тип гибридных MMM мембран, представляющие собой полимерные матрицы, содержащих предварительно приготовленные наночастицы двух видов MOF с различной пористой структурой. В соответствии с этим подходом амино-модифицированные каркасы - микропористый NH₂-MIL-53(Al) и мезопористый NH₂-MIL-101(Al) (табл. 1) – были введены одновременно в полимерную матрицу PIM-1 (рис. 22а). Предполагалось, что такая комбинация металл-органических каркасов позволяет одновременно повысить селективность MMM мембран за счет наличия аминогруппы в органическом линкере и улучшить их газотранспортные свойства.

При проведении данного исследования в матрицу полимера PIM-1 были инкорпорированы нанокристаллы (~ 100 нм) мезопористого каркаса NH₂-MIL-101(Al), синтезированные оригинальным способом в условиях СВЧ-активации реакционной массы при атмосферном давлении (125°C, 30 мин) и кристаллиты микропористого каркаса NH₂-MIL-53(Al), полученные в сольвотермальных условиях (130°C, 72 ч).

Для получения пленок из стабильных дисперсий под действием ультразвука было проведено перерастворение полученных гибридных материалов на основе нанокристаллов NH₂-MIL-101(Al) и NH₂-MIL-53(Al) в хлороформе. Влияние бинарной нанодобавки (наночастиц MIL) на транспортные параметры формируемых гибридных материалов типа MMM было изучено по отношению к ряду газов (H₂, He, O₂, N₂, CO₂, CH₄) (табл. 14).

Таблица 14. Коэффициенты проницаемости P^1 газов для гибридных MMM-мембран PIM-1/NH₂-MIL-101(Al) и PIM-1/NH₂-MIL-53(Al)+NH₂-MIL-101(Al)

Образец	P_{He}	P_{H_2}	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{CO_2}	P_{CH_4}
PIM-1	840	1870	820	270	6020	540
PIM-1 (EtOH)*	2040	4850	2570	840	14960	1270
PIM-1/ NH ₂ -MIL-101(Al) (100\30)	1180	2470	1010	350	6720	690
PIM-1/ NH ₂ -MIL-101(Al) (EtOH) (100\30)	1740	3660	1780	660	11210	1140
PIM-1/NH ₂ -MIL-53(Al)+NH ₂ -MIL- 101(Al) (100\30)	1240	2700	1330	510	8640	980
PIM-1/NH ₂ -MIL-53(Al)+NH ₂ -MIL- 101(Al) (EtOH) (100\30)***	3070	7340	3800	1445	24350	2520

¹ P Баррер = $10^{-10} \text{ см}^3(\text{н.у.}) \cdot \text{см} \cdot (\text{см}^2 \text{ см.рт.ст. с})^{-1} = 3,65 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3(\text{н.у.}) \cdot \text{мкм} (\text{м}^2 \cdot \text{бар ч})^{-1}$; * материал PIM-1, обработанный этиловым спиртом; ** - в скобках приведено весовое соотношение полимерной матрицы и нанодобавки (наночастиц MIL); *** - гибридная MMM мембрана, обработанная этиловым спиртом.

Было установлено, что проницаемость P (измеряемая в Баррерах, где Баррер - единица измерения коэффициента проницаемости газа через мембрану) полученных MMM

мембран увеличивается при введении наполнителя в виде наночастиц мезопористого amino-модифицированного каркаса NH₂-MIL-101(Al). Из таблицы следует, что при сохранении общего содержания смешанной добавки (образец PIM-1/NH₂-MIL-53(Al)+NH₂-MIL-101(Al)) коэффициенты проницаемости по всем газам снижаются по сравнению с гибридом, содержащим только один вид нанодобавки - мезопористый каркас NH₂-MIL-101(Al). Это можно объяснить геометрическим эффектом, т.е. различиями в размерах пор этих каркасов.

Таблица 15. Селективность $\alpha(P_i/P_{N_2})$ газопроницаемости для гибридных MMM-мембран PIM-1/ NH₂-MIL-101(Al) и PIM-1/NH₂-MIL-53(Al)+NH₂-MIL-101(Al)

Образец	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/O_2}	α_{CO_2/CH_4}	α_{H_2/N_2}	α_{H_2/CH_4}	α_{He/N_2}
PIM-1	3.0	7.3	11.1	6.9	3.5	3.1
PIM-1 (EtOH)	3.1	5.8	11.8	5.8	3.8	2.4
PIM/MOF1 (100\30)	2.9	6.7	9.7	7.1	3.6	3.4
PIM/MOF1 (EtOH) (100\30)	2.7	6.3	9.8	5.5	3.2	2.6
PIM-1/NH ₂ -MIL-53(Al)+NH ₂ -MIL-101(Al) (100\30)	2.6	6.5	8.8	5.3	2.8	2.4
PIM-1/NH ₂ -MIL-53(Al)+NH ₂ -MIL-101(Al) (EtOH) (100\30)	2.6	6.4	9.7	5.1	2.9	2.1

Было установлено, что селективность газоразделения α (выраженная как отношение коэффициентов проницаемости пар газов (P_i/P_{N_2})) при использовании нанодобавки NH₂-MIL-101(Al) повышается в случае пар газов H₂/N₂, H₂/CH₄, He/N₂ (для исходных образцов MMM). В большинстве случаев, в том числе для пар газов O₂/N₂ и CO₂/CH₄, с ростом проницаемости наблюдается снижение селективности (табл. 15). Это представляет собой проявление обычного «компенсационного» соотношения между этими параметрами в полимерах.

Таким образом, впервые была показана целесообразность введения в полимерную матрицу двух добавок MOF с разной пористостью (микро- и мезопористая структура каркасов).

VII.2. Синтез наночастиц MOF *in situ* в матрице полимеров различной природы

Второй принципиально новый подход к созданию гибридных MMM мембран, разработанный в настоящем исследовании, заключается в непосредственном формировании наночастиц металл-органического каркаса в растворе полимеров (PIM-1, Полиимид) или синтез *in situ*. Предполагалось, что одностадийный способ *in situ* позволит существенным образом повысить совместимость нанодобавки и полимерной матрицы. Именно пониженная совместимость двух компонентов MMM мембран является основной причиной снижения их селективности в случае наполнителей из неорганических материалов, например, цеолитов.

Для приготовления новых гибридных MMM материалов с применением этого подхода был выбран цеолитоподобный имидазольный каркас ZIF-8. Формирование образцов ZIF-8/Полимер (PIM-1, полиимид 6FDA-ODA) с различным весовым

соотношением компонентов (нанодобавки и полимера) проводили согласно оригинальному способу. В соответствие с этим подходом, наночастицы ZIF-8 были синтезированы непосредственно в растворе полимеров при атмосферном давлении. Смесь тетрагидрофурана и метанола была использована для растворения органического строительного блока (2-метилимидазола) и неорганической соли ($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$).

Микрофотографии СЭМ (Рис. 23) показывают, что новые гибридные MMM материалы представляют собой наночастицы ZIF-8 размером менее ~ 100 нм, формирующиеся в полимерной матрице. Такой малый размер нанодобавки способствует формированию гомогенных MMM мембран и, следовательно, улучшению их транспортных свойств. В качестве примера приведены микрофотографии гибридного MMM материала на основе полимера PIM-1 (ZIF-8/PIM-1(80/20 вес. %)).

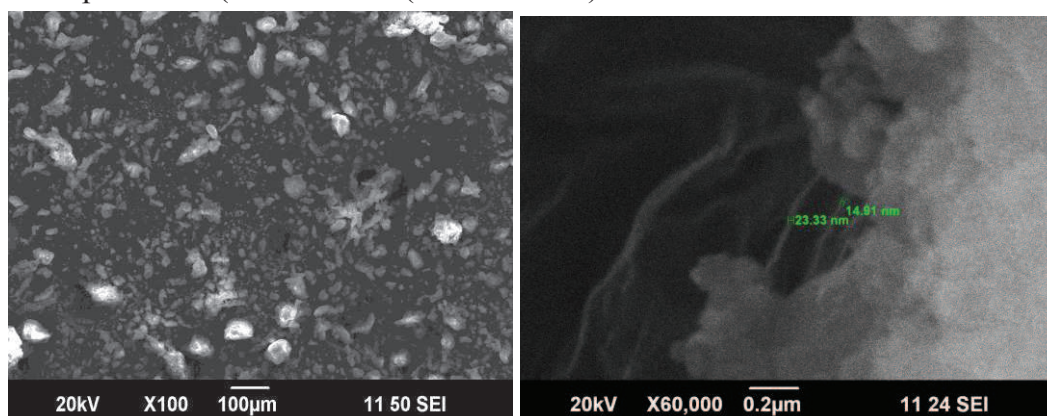


Рис. 23. Микрофотографии СЭМ гибридного материала ZIF-8/PIM-1(80/20 вес. %).

Структура гибридных MMM материалов на основе наночастиц ZIF-8 была исследована методом РФА. Например, на дифрактограмме образцов ZIF-8/6FDA-ODA хорошо идентифицируется кристаллическая фаза ZIF-8, наложенная на аморфное гало полимера (рис. 24а).

Формирование новых гибридных MMM материалов, полученных вышеуказанным способом, было изучено методом ИК спектроскопии (рис. 24б). На примере гибридной системы ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %), было найдено, что под влиянием нанодобавки ZIF-8 в спектре полиимида 6FDA-ODA меняется соотношение интенсивностей полос поглощения $\nu_{as}(1784 \text{ см}^{-1}) / \nu_s(1720 \text{ см}^{-1})$ имидазольного цикла, при этом последняя смещена до 1725 см^{-1} . При соотношении нанодобавки и полимера (50/50 вес. %), полоса деформационных колебаний имидазольного цикла 1386 см^{-1} проявляется при 1374 см^{-1} (рис. 24б). Эти данные указывают на взаимодействие функциональных групп полиимида 6FDA-ODA и каркаса ZIF-8. Значительные изменения соотношений интенсивностей полос поглощения и сдвиги их максимумов наблюдаются в области $1260\text{-}1180 \text{ см}^{-1}$, т.е. в той области, где лежат полосы поглощения колебаний связей C-F и C-O (фрагменты Ar-O-Ar). Эти полосы в ИК-спектрах полиимида 6FDA-ODA обычно связывают с конформационными особенностями цепи полимера.

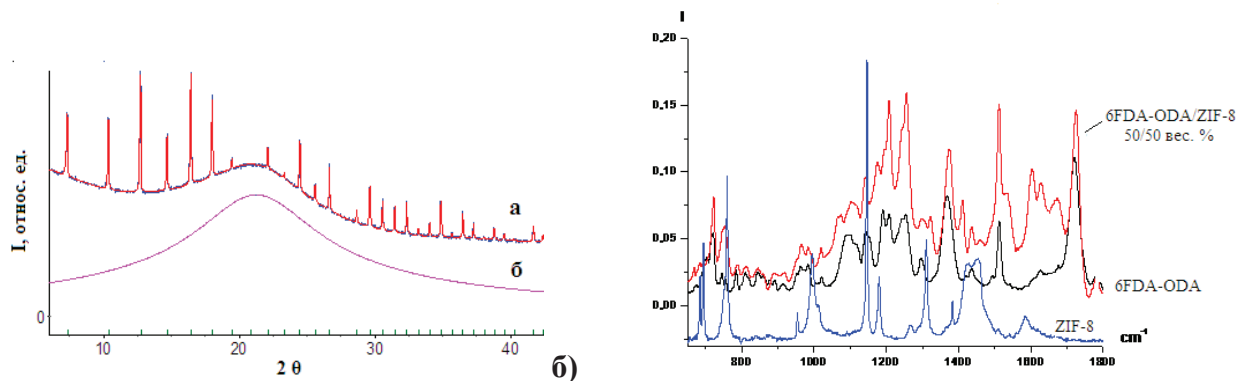


Рис. 24. а) Дифрактограмма а) ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %) и б) 6FDA-ODA. б) ИК-спектр образца сравнения ZIF-8, полиимида 6FDA-ODA и гибридного материала ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %).

Гибридные материалы ZIF-8/PIM-1 (50/50 вес. %) и ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %) под действием ультразвука были переведены в устойчивые дисперсии в хлороформе. Из них были изготовлены пленки с целью изучения транспортных свойств систем ZIF-8/Полимер. Данные исследования проницаемости MMM мембран по отношению к набору газов (H_2 , He, O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4) указывают на то, что наилучшие результаты наблюдаются для образцов, содержащих наночастицы ZIF-8, инкорпорированные в матрицу PIM-1 (табл. 16). В этом случае отмечается одновременное увеличение проницаемости (P) и селективности (α) с ростом концентрации нанодобавки ZIF-8. Повышение значений проницаемости является результатом увеличением свободного объема, и сопровождается увеличением коэффициентов диффузии и растворимости газов в этой системе. Из результатов измерения газпроницаемости (табл. 16), следует, что проницаемость полученного гибридного материала ZIF-8/PIM-1 по отношению к набору газов значительно увеличивается по сравнению с исходной полимерной матрицей PIM-1. Можно также отметить, что при использовании новых MMM мембран наблюдается также небольшое повышение идеальной селективности для пар газов H_2/N_2 , O_2/N_2 .

Таблица 16. Коэффициенты проницаемости P^1 PIM-1а и PIM-1/ZIF-8а (50%а вес.)а и селективность $\alpha(P_i/P_{N_2})$

Образец	Параметр	H_2	He	O_2	N_2	CO_2	CH_4
PIM-1	P	1630	760	580	180	4390	310
	α	9.1	4.2	3.2	--	24.4	1.7
PIM-1 (EtOH)	P	3300	1320	1610	500	12600	740
	α	6.6	2.6	3.2	--	25.2	1.5
PIM-1/ZIF-8	P	4620	2080	1620	495	6260	680
	α	9.3	4.2	3.3	--	12.6	1.4
PIM-1/ZIF-8 (EtOH)	P	13450	5190	5250	2050	18900	3500
	α	6.6	2.5	2.6	--	9.2	1.7

¹ 1 Баррер= $10^{-10} \text{ см}^3(\text{н.у.}) \cdot \text{см} \cdot (\text{см}^2 \text{ см.рт.ст. с})^{-1} = 3,65 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3(\text{н.у.}) \cdot \text{мкм} (\text{м}^2 \cdot \text{бар ч})^{-1}$

Как указывалось в предыдущем разделе, обработка мембран высокопроницаемых полимеров спиртами, в частности метанолом и этанолом, приводит к росту проницаемости. По-видимому, спирты способствуют набуханию полимерной матрицы и, вследствие этого, увеличению в ней свободного объема. Так, в случае обработки гибридных МММ мембран на основе ZIF-8 этанолом проницаемость увеличивается в 2-3 раза, при этом наблюдается сохранение уровня селективности.

Таким образом, результаты проведенного исследования указывают на то, что гибридная природа (наличие органического линкера) и гибкость каркасов MOF способствуют повышению их совместимости с материалом носителя (интегрированные мембраны с селективным слоем) или с полимерной матрицей (гибридные МММ мембраны). Это, в свою очередь, приводит к улучшению проницаемости и селективности мембранных материалов на основе металл-органических каркасов.

ВЫВОДЫ

1. На основе известных и впервые полученных MOF созданы новые гибридные материалы, в том числе, супрамолекулярные гибридные каркасы, содержащие внедренные функциональные молекулы каликс[4]аренов (каликс[4]арен/MOF) и наночастицы металлов Pd, Au, Co (M/MOF); интегрированные мембраны в виде тонких поликристаллических слоев MOF на поверхности пористых подложек различной природы; МММ гибридные мембраны (mixed matrix membranes), представляющие собой наночастицы MOF, инкорпорированные в матрицы полимеров. Показано, что полученные материалы могут быть использованы для создания новых селективных адсорбентов и катализаторов.
2. Для создания исследованных гибридных материалов разработаны новые способы формирования металл-органических каркасов известной структуры с контролируемым размером и морфологией кристаллитов. Эти методы предусматривают проведение реакции при умеренной температуре (20 – 80°C) и атмосферном давлении в отличие от распространенного в настоящее время сольвотермального метода. С применением оригинальных методик, впервые в условиях СВЧ-активации реакционной массы при атмосферном давлении получены нанокристаллы микропористого каркаса MIL-53(Al) и мезопористого amino-модифицированного каркаса NH₂-MIL-101(Al).
3. С применением оригинальных способов, при умеренной температуре (~80°C) и атмосферном давлении синтезированы новые координационные структуры различной топологии на основе ионов Zn²⁺ с карбоксилатными N-содержащими гетероциклическими лигандами. В том числе, получены три новых микропористых Zn(II)-пиридин-2,5-дикарбоксилатных каркаса (300 м²/г, БЭТ). Исследована их адсорбционная емкость по водороду. Кристаллическая структура и состав новых MOF установлены методом рентгенофазового анализа с применением синхротронного излучения и подтверждены физико-химическими методами.
4. Получен новый линейный координационный полимер с ионами Zn²⁺ и пиразин-2,5-дикарбоксилатными линкерами. Кристаллическая структура и локальное окружение координационных центров – ионов Zn²⁺ - этого соединения были установлены методами РФА высокого разрешения и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS).

5. Впервые синтезированы супрамолекулярные гибридные каркасы каликс[4]арен/MOF-5 типа «гость-хозяин» согласно оригинальному одностадийному способу *in situ*. Этот метод предполагает введение молекул каликс[4]аренов с различными функциональными заместителями в ареновой «корзине» в пористую структуру металл-органического каркаса MOF-5 в процессе его синтеза.
6. Получены новые каталитические системы, представляющие собой известные и новые металл-органические каркасы, содержащие наночастицы Pd, Au и Co. Выявлен ограничительный эффект металл-органических каркасов, препятствующий агрегации наночастиц металлов. Найдено, что вне зависимости от природы MOF (состав и топология, тип пористой структуры), природы и содержания металла, а также способа введения прекурсора и метода его восстановления, в пористой матрице формируются наночастицы малого размера со средним диаметром 1.5 – 4 нм. Малый размер введенных частиц металлов способствует их локализации в порах носителя, что позволяет регулировать селективность катализаторов на основе MOF.
7. Получены новые кобальт-содержащие катализаторы путем введения наночастиц Co в матрицу MIL-53(Al). Найдено, что идентичность кристаллической структуры каркаса сохраняется в жестких условиях восстановления прекурсора (ток H₂, 400°C).
8. Впервые методом флюидного синтеза получены палладий-содержащие наногибриды, представляющие собой наночастицы Pd, инкапсулированные в матрицах металл-органических каркасов - микропористого (MOF-5) и мезопористого (MIL-100(Fe)).
9. Найдено, что при проведении парциального гидрирования замещенных алкинов на палладий-содержащих катализаторах Pd/MOF использование в качестве носителей металл-органических каркасов с бензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами позволяет достичь высокой селективности по алкенам (до ~ 100 %).
10. Показано, что нежелательная реакция исчерпывающего гидрирования замещенных алкинов в насыщенное соединение подавляется путем закрепления наночастиц Pd в матрицах MOF с азотсодержащими линкерами или при введении «гостевых» молекул каликс[4]арена с N-заместителями, а также при использовании метода флюидного синтеза для получения катализаторов Pd/MOF.
11. Впервые на новых катализаторах Co/MIL-53(Al), полученных на основе каркаса MIL-53(Al), проведены реакции синтеза углеводов по Фишеру-Тропшу. Полученные наногибриды Co/MIL-53(Al) демонстрируют повышенную селективность в отношении целевых углеводов C₅₊, по сравнению с катализатором сравнения Co/Al₂O₃.
12. Впервые показано, что золото-содержащие наногибриды Au/MIL являются эффективными катализаторами гидроаминирования фенилацетилена анилином. В присутствии катализатора 5%Au/MIL-100(Fe) с ионами Fe³⁺ в качестве неорганических координационных центров достигается конверсия ~ 99%. Катализаторы 1-5%Au/NH₂MIL-101(Al) на основе аминомодифицированного каркаса MIL-101(Al) отличаются высокой селективностью - ~ 100% по имину.
13. На основе оригинальных подходов, позволяющих достичь непрерывное сплошное покрытие поверхности, созданы новые интегрированные мембраны для газоразделения, представляющие собой тонкие поликристаллические слои фениленкарбоксилатного каркаса

MOF-199 и цеолитоподобного цинк-имидазольного каркаса ZIF-8, нанесенные на керамический (оксид алюминия) и металлокерамический (цирконат алюминия на стальной сетке) носители, а также полимерную подложку из полиакрилонитрила (ПАН). Селективность новых интегрированных мембран в отношении CO₂ и CH₄ превышает селективность по Кнудсену.

14. Разработаны новые способы получения гибридных MMM мембран: 1) метод синтеза *in situ* наночастиц цеолитоподобного имидазольного каркаса ZIF-8 в растворах полимеров PIM-1 и Полиимид 6FDA-ODA и 2) одновременное введение в полимерную матрицу наночастиц двух видов металл-органических каркасов - микропористого NH₂-MIL-53(Al) и мезопористого NH₂-MIL-101(Al). Такое сочетание двух видов нанодобавок с различной пористостью приводит к повышению коэффициентов проницаемости при сохранении селективности газоразделения. Приготовленные с применением новых методов гибридные MMM мембраны отличаются улучшенными газоразделительными свойствами по сравнению с исходной полимерной матрицей.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. V.I. Isaeva, L.M. Kustov. Metal-Organic Frameworks and Related Materials: Miles to Go (Review) in *Zeolite and Zeolite-like Materials: Quo Vadis?* // Elsevier. - **2016.**- P. 48-133 (Глава в книге). ISBN 978-0-444-63506-8.
2. V.I. Isaeva, O.P. Tkachenko, I.V. Mishin, A.A. Kostin, T.R. Brueva, K.V. Klementiev, L.M. Kustov. Preparation and characterization of MOF-5 modifications derived from Zn ions and carboxylate ligands // *Topics in Chemistry and Materials Science. Advanced Micro- and Mesoporous Materials*, Heron Press, Sofia. - **2008.**-P. 155-162 (Глава в книге).
3. В.И. Исаева, Л.М. Кустов. Металлорганические каркасы – новые материалы для хранения водорода (Обзор) // *Российский химический журнал.* -**2006.**- № 6.- с. 56-72.
4. В.И. Исаева, Л.М. Кустов. Применение MOFs в катализе (Обзор) // *Нефтехимия.* - **2010.**- т. 50(3). - с. 179-193.
5. В.И. Исаева, Л.М. Кустов, И.П. Белецкая. Металлорганические каркасные структуры (MOF) как адсорбенты CO₂ (Обзор) // *Журнал Органической Химии.* – **2014.**- т. 50.- с. 1567 – 1571.
6. V. I. Isaeva, O. P. Tkachenko, I. V. Mishin, G. I. Kapustin, A. A. Kostin, K. V. Klementiev, L. M. Kustov. Preparation and characterization of MOF-5 as a component of heterogeneous catalytic systems for the liquid-phase hydrogenation // *Studies in Surface Science and Catalysis.* - **2008.** – Vol. 174. - P. 463 – 466.
7. V. I. Isaeva, O. P. Tkachenko, I. V. Mishin, E.V. Afonina, G.I. Kapustin, L.M. Kozlova, W. Grünert, L.M. Kustov. “Novel dicarboxylate heteroaromatic metal organic frameworks as the catalyst supports for the hydrogenation reaction” // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – **2010.** – Vol. 175. - P. 707-710.
8. В.И. Исаева, А.Л. Тарасов, О.П. Ткаченко, Г.И. Капустин, И.В. Мишин, С.Е. Соловьева, Л.М. Кустов. Гидрирование 1,3-циклогексадиена в присутствии палладий-содержащей каталитической системы на основе композитного материала MOF-5/каликсарен // *Кинетика и катализ.* – **2011.** - т. 52(1). - с. 95-98.
9. А.Л. Тарасов, Л.М. Кустов, В.И. Исаева, А.Н. Каленчук, И.В. Мишин, Г.И. Капустин, В.И. Богдан. Pt – содержащий катализатор на основе металлоорганических каркасных структур (MOFs) в реакции селективного окисления бензиловых спиртов в альдегиды. // *Кинетика и катализ.* – **2011.** - т. 52(2). - с. 282-285.

10. В.И. Исаева, О.П. Ткаченко, Т.Р. Бруева, Г.И. Капустин, Е.В. Афонина, И.В. Мишин, В. Грюнерт, Л.М. Кустов, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин В. И. Композитные материалы на основе фениленкарбоксилатного каркаса MOF-5 и каликс [4]аренов различной структуры // *Журнал Физической химии*. – 2011. - т. 85 (2). - с. 347-351.
11. В.И. Исаева, О. П. Ткаченко, Т.Р. Бруева, В.Д. Ниссенбаум, И.В. Мишин, В. Грюнерт, Л.М. Кустов. Новые металлоорганические каркасные структуры на основе 2,5-пиридиндикарбоксилатных лигандов и ионов Zn^{2+} // *Журнал Физической химии*. – 2011. - т. 85(3). - с. 532-535.
12. V. Isaeva, V. Chernyshev, E. Afonina, O. Tkachenko, K. Klementiev, V. Nissenbaum, W. Grünert, L. Kustov. Novel metal-organic 1-D coordination polymer based on pyrazine-2,5-dicarboxylate ligands: synthesis and structure investigation // *Inorganica Chimica Acta*. – 2011. - Vol. 376. - P. 367 – 372.
13. D.A. Syrtsova, V.I.Isaeva, M.I.Barkova, V.V. Teplyakov, L.M.Kustov. Gas separation properties of composite membranes with selective layer based on ZIFs // *Procedia Engineering*. – 2012. – Vol. 44. – P. 1092-1094.
14. V. Isaeva, O. Tkachenko, E. Afonina, L. M. Kozlova, W. Grünert, S.E. Solov'eva, I.S. Antipin, L. Kustov. 2-Butyne-1,4-diol hydrogenation over palladium supported on Zn^{2+} -based MOF and host-guest MOF/calix[4]arene materials // *Microporous Mesoporous Materials*. – 2013. – Vol. 166. – P. 167–175.
15. A.F. Bushell, M.P. Attfield, C.R. Mason, P.M. Budd, Y. Yampolskii, L. Starannikova, A. Rebroy, F. Bazzarelli, P. Bernardo, J.C. Jansen, M.Lanč, K. Friess, V. Shantarovich, V. Gustov, V. Isaeva. Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8 // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – Vol. 427. - P. 48–62.
16. В.И. Исаева, М.И. Баркова, А.В. Кучеров, М.М. Ермилова, Е. В. Орехова, Л.М. Кустов, А.Б. Ярославцев. Получение композиционных мембран на керамической основе с нанесенной металл-органической каркасной структурой MOF-199 и изучение их адсорбционных свойств // *Российские нанотехнологии*. – 2014. - т. 9 (5-6). - с. 52 - 58.
17. А.Ю. Алентьев, В. И. Исаева, М.И. Баркова, Л.М. Кустов, Н.А. Белов, Ю.П. Ямпольский Синтез новых перспективных полимерных нанокомпозитных материалов для газоразделительных мембран на основе металлорганических каркасных соединений // *Бутлеровские сообщения*. – 2013. - т.35 (7). - с. 45-49.
18. V.I. Isaeva, E.V. Belyaeva, A.N. Fitch, V.V. Chernyshev, S.N. Klyamkin, L.M. Kustov. Synthesis and Structural Characterization of a Series of Novel Zn(II)-based MOFs with Pyridine-2,5-dicarboxylate Linkers // *Crystal Growth and Design*. – 2013. – Vol. 13 (12). - P. 5305–5315.
19. Е.В. Беляева, В.И. Исаева, Э.Е. Саид-Галиев, О.П. Ткаченко, С.В. Савилов, А.В. Егоров, Л.М. Козлова, В.З. Шарф, Л.М. Кустов. Палладийсодержащая фениленкарбоксилатная металл-органическая каркасная структура MOF-5 в реакции парциального гидрирования фенилацетилена // *Известия РАН, Серия Химическая*. – 2014. - № 2. - с. 396 - 403.
20. А.Ю. Стахеев, В.И. Исаева, П.В. Марков, О.В. Турова, И.С. Машковский, Г.И. Капустин, Б.Р. Сайфутдинов, Л.М. Кустов. Новые катализаторы селективного гидрирования $C\equiv C$ связи на основе наночастиц Pd, иммобилизованных в фениленкарбоксилатных каркасах (NH₂-)MIL-53(Al) // *Известия РАН, Серия Химическая*. – 2015. - № 2. - с. 284 – 290.
21. Б.Р. Сайфутдинов, В.И. Исаева, Е.В. Александров, Л.М. Кустов. Жидкофазная адсорбция ароматических соединений на «дышащей» металлоорганической каркасной структуре MIL-53(Al) // *Известия РАН, Серия Химическая*. – 2015. - № 5. - с. 1039 – 1048.
22. V. I. Isaeva, M. I. Barkova, L. M. Kustov, D. A. Syrtsova, E. A. Efimova, V. V. Teplyakov. *In situ* synthesis of novel ZIF-8 membranes on polymeric and inorganic supports // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. - P. 7469 – 7476.

23. V.I. Isaeva, A.L Tarasov, V.V. Chernyshev, L.M. Kustov. Control of Morphology and Size of Microporous Framework MIL-53(Al) Crystals by Synthesis Procedure // *Mendeleev Communications*. - **2015**. – Vol. 25. – P. 466-467.
24. В.И. Исаева, А.Л. Тарасов, Л.Э. Старанникова, Ю.П. Ямпольский, А.Ю. Алентьев, Л.М. Кустов. Синтез мезопористого металл-органического каркаса NH₂-MIL-101(Al) под действием микроволнового излучения // *Известия РАН, Серия Химическая*. - **2015**.- № 12. – С. 2791 – 2795.
25. А.Ю. Цивадзе, О.Е. Аксютин, А.Г. Ишков, А.А. Фомкин, И.Е. Меньщиков, А.А. Прибылов, В.И. Исаева, Л.М. Кустов, А.В. Школин, Е.М. Стриженов. Адсорбция метана на металлоорганической каркасной структуре MOF-199 при высоких давлениях в области сверхкритических температур // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – **2016**. - т. 52 (1). - с. 19–25.
26. Л.М. Кустов, Г.И Капустин, В.И. Исаева, В.И. Богдан. Адсорбент для удаления углеводородов из выхлопных газов автомобилей // Патент РФ № 2406558, 08.07.2010.
27. В.И. Исаева, В.И. Богдан, Н.Н. Кустова, Л.М. Кустов. Адсорбент для улавливания, концентрирования и хранения СО₂. // Патент РФ № 2420352, зарегистрирован 10.06.2011.
28. В.И. Исаева, В.И. Богдан, Н.Н. Кустова, Л.М. Кустов. Адсорбент для разделения смесей *o*-, *m*- и *p*- изомеров ароматических соединений // Патент РФ № 2426581. Приоритет изобретения 29.10.2009, зарегистрирован 20.08.2011.
29. А.Л. Тарасов, В.И. Исаева, Л.М. Кустов. Способ получения пористого координационного полимера MIL-53(Al), Заявка на патент РФ № 2015112652, Приоритет изобретения от 08.04.2015 г., решение о выдаче патента от 22.01.2016.
30. А.Л. Тарасов, В.И. Исаева, Л.М. Кустов. Способ получения пористого координационного полимера NH₂-MIL-101(Al) и пористый координационный полимер NH₂-MIL-101(Al), полученный этим способом // Заявка на патент РФ № 2015112651. Приоритет изобретения 08.04.2015 г., решение о выдаче патента от 20.01.2016.