

ФИО соискателя Дейко Григорий Сергеевич

Название диссертации *Разработка новых адсорбентов на основе металл-органических каркасов для селективной адсорбции компонентов природного газа*

Шифр специальности –1.4.4. – физическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное 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](mailto:sci-secr@ioc.ac.ru)

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

21 августа 2023 года

Дата приема к защите

30 августа 2023 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

5 сентября 2023 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

на правах рукописи

*Деико*

**ДЕЙКО ГРИГОРИЙ СЕРГЕЕВИЧ**

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ  
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ ДЛЯ  
СЕЛЕКТИВНОЙ АДсорбЦИИ КОМПОНЕНТОВ  
ПРИРОДНОГО ГАЗА**

**1.4.4. – физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

Научный руководитель – д.х.н, в.н.с. Исаева В.И.

Москва 2023

Работа выполнена в лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов №14 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского (ИОХ РАН)

**Научный руководитель:**

**Исаева Вера Ильинична**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН ИОХ им. Н. Д. Зелинского

**Официальные оппоненты:**

**Фомкин Анатолий Алексеевич**

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных процессов Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

**Алехина Марина Борисовна**

доктор химических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева"

**Ведущая организация:**

федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Защита состоится \_\_\_\_\_ 2023 года в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета 24.1.092.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <http://zioc.ru>. Автореферат разослан «\_» \_\_\_\_\_ 2023 года.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь

Диссертационного совета 24.1.092.02

кандидат химических наук

Е. А. Редина

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** В настоящее время большое внимание уделяется процессам переработки природного газа для использования извлекаемых из него компонентов и их дальнейшей конверсии в ценные продукты. Природный газ состоит из метана (>90%) и других углеводородов, прежде всего, этана (до 10%). В основном, природный газ используется в качестве топлива на предприятиях энергетики, в домашних хозяйствах или в автомобилях, однако с экономической точки зрения «сжигание» газов  $C_2^+$  (например, этана и пропана) невыгодно. Этан широко используется в химической промышленности, представляя собой так называемую «стартовую платформу» (base platform) для синтеза представительного ряда ценных продуктов.

Согласно докладу Министерства Энергетики РФ от 2012 года (Основные положения плана развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 г), в России перерабатывается всего 7.5 % добываемого природного газа. При этом доля перерабатываемого природного газа мало изменяется с течением времени. Так, в 2018 году доля переработанного природного газа составила около 10% (80 млрд. м<sup>3</sup> природного газа) при добыче, 740 млрд. м<sup>3</sup>). Вследствие этого, ежегодно безвозвратно теряется около 19–20 млн. тонн широкой фракции легких углеводородов. Перспективы развития переработки природного газа базируются на повышении степени извлечения из него ценных компонентов, что, в свою очередь, способствует развитию действующих и созданию новых газохимических процессов.

Одним из наиболее эффективных процессов переработки компонентов природного газа является адсорбция и разделение на напористых материалах. В этом контексте, разработка новых эффективных адсорбентов для извлечения компонентов природного газа, в первую очередь, метана и этана, которые могли бы обеспечить высокую селективность разделения этой пары газов представляет собой несомненную актуальность. Наиболее широко используемыми и исследуемыми адсорбентами для разделения метана и этана являются углеродные материалы, такие как активированные угли, кремнеземы, цеолиты и металл-органические каркасы (МОК). В частности, материалы МОК отличаются особыми перспективами для решения этой проблемы. Они представляют собой координационные полимеры на основе катионов металлов и органических линкеров, включая ди- и трикарбоновые кислоты). По сравнению с традиционными носителями (углями, кремнеземами и др.) преимуществом материалов МОК является повышенная адсорбционная емкость как по метану, так и этану в интервале давлений 1-30 атм. Кроме того, благодаря широкому разнообразию доступных органических линкеров и катионов металлов, число возможных структур МОК является практически неограниченным, поэтому их адсорбционные характеристики (емкость и селективность) могут быть оптимизированы под специфическую задачу, в том числе и для разделения компонентов природного газа.

**Цели и задачи диссертационной работы.** Целью диссертационной работы является разработка гибридных материалов на основе МОК – эффективных адсорбентов для разделения компонентов природного газа – метана и этана. Для достижения этой цели следовало решить следующие задачи:

1. Разработка методов получения и синтез наноматериалов МОК – адсорбентов метана и этана.
2. Разработка методов получения и синтез композитных материалов на основе МОК с целью изучения влияния их состава на адсорбцию метана и этана.
3. Детальная физико-химическая характеристика приготовленных гибридных адсорбентов на основе МОК.
4. Исследование адсорбционных свойств и определение адсорбционных характеристик новых гибридных адсорбентов в процессах селективной адсорбции легких углеводородов.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** Разработан новый подход к получению выбранных материалов МОК, основанный на СВЧ-активации реакционной

массы при атмосферном давлении. На примере структуры HKUST-1 ( $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ , btc – 1,3,5-бензолтрикарбоксилат) показано, что метод, сочетающий применение СВЧ-активации и ионных жидкостей (ИЖ) в качестве реакционной среды, позволяет существенно уменьшить размер частиц МОК (от 8-25 мкм до 200-800 нм) и сократить время синтеза (от 30 мин до 5 мин). Показано, что предложенный СВЧ-метод может быть масштабирован как минимум в 20 раз для получения образцов HKUST-1 в количестве до 20 г.

Впервые исследовано влияние состава неорганического строительного блока на примере материалов ZIF-8 ( $\text{Zn}(\text{MIM})_2$ , MIM – 2-метилимидазолат) и ZIF-67 ( $\text{Co}(\text{MIM})_2$ ), органического линкера на примере материалов типа MIL-53(Al) ( $\text{Al}(\text{OH})\text{bdc}$ , bdc – 1,4-бензолдидикарбоксилат) на адсорбцию метана и этана. Изостерическим методом впервые получены данные по теплотам адсорбции метана и этана на материалах ZIF-8 и ZIF-67 в интервале температур 0-75°C.

Синтезированы и охарактеризованы 2 новых металл-органических каркаса -  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$  на основе впервые полученной 9-(карбоксиметил)карбазол-3,6-дикарбоновой кислоты ( $\text{H}_3(\text{cbzac})$ ), а также новый каркас  $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$  на основе 4,4'-((2,2-бис((4-карбоксифеноксид)метил)пропан-1,3-диил)бис(окси))добензойной кислоты ( $\text{H}_4\text{tcm}$ ). Их структура определена методами ПРСА и РСА, соответственно. Впервые исследована адсорбция метана и этана на новых материалах  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$  и  $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ .

Впервые в процессах адсорбции метана и этана исследованы композиты на основе нанопористой матрицы  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ , содержащей «гостевые» молекулы каликс[4]аренов с различными заместителями в ареновой «корзине» ( $\text{R} = \text{H}, t\text{-Bu}, -\text{SO}_3\text{H}$ ). Впервые изучена адсорбция метана и этана на композитах на основе частиц HKUST-1 и эзопористых кремнеземов MCM-41 и бипористого силиката (BPS). Впервые проведено сравнение изотерм адсорбции механических смесей HKUST-1 и исследуемых кремнеземов с теоретическими изотермами, полученными методом аддитивности.

Впервые для материалов HKUST-1, ZIF-8, ZIF-67,  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  ( $\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})(\text{abdc})_3$ , abdc – 2-амино-1,4-бензолдидикарбоксилат),  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  ( $\text{Al}(\text{OH})\text{abdc}$ ), MIL-53(Al) измерены изотермы адсорбции этана в широком интервале давлений (1-30 атм). Впервые для адсорбентов HKUST-1, ZIF-8, ZIF-67,  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ ,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ , MIL-53(Al), Ni-DABCO ( $\text{Ni}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}$ , DABCO - 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан) определены значения идеальной селективности и селективности, рассчитанной в рамках теории IAST (IAST селективность, IAST – теория идеального адсорбированного раствора), в широком интервале давлений для пары  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ . Впервые исследовано влияние физико-химических свойств металл-органических каркасов на адсорбцию метана и этана.

**Личный вклад автора.** Автором проведена работа по синтезу и создана установка для измерения изотерм адсорбции метана и этана. Разработаны новые методы синтеза HKUST-1 с использованием ионных жидкостей и СВЧ-активации, а также впервые получен ряд композитов на основе металл-органических каркасов. Автором измерены изотермы адсорбции метана и этана для полученных материалов и рассчитаны величины идеальной селективности для эквимольной смеси  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$  и IAST селективности ( $y_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0.1$  и  $y_{\text{CH}_4} = 0.9$ ). Совместно с научным руководителем д.х.н. Исаевой В. И. проводилось обсуждение полученных результатов и готовились публикации статей в научных журналах.

**Структура и объем работы.** Материал диссертации изложен на 225 страницах, включает 3 схемы, 50 таблиц, 118 рисунков и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Литературный обзор посвящен методам синтеза МОК и композитам на их основе, а также использованию этих материалов в качестве адсорбентов для компонентов природного газа. В последующих главах обсуждаются результаты исследования, приводится описание экспериментов и установок и физико-химические характеристики полученных соединений. Библиография включает 259 ссылок.

**Публикации и апробация работы.** По материалам диссертации опубликовано 7 статей и два тезиса докладов, которые были представлены на следующих конференциях:

1. 8th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds 4 - 7 сентября 2022, Германия, Дрезден

2. Всероссийский симпозиум с международным участием «Актуальные физикохимические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов» 17-21 октября 2022 ИФХЭ РАН, Москва, Россия

Диссертационное исследование было выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ «Аспиранты» - №20-33-90102 и гранта Министерства науки и высшего образования РФ №075-15-2021-591.

## Основное содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель исследования, обозначены его задачи, обсуждены научная и практическая значимость полученных результатов. В **Главе 1** представлен обзор литературы по современным методам синтеза МОК, областям применения данных материалов, в том числе в качестве адсорбентов компонентов природного газа. Продемонстрирована актуальность разработки высокоэффективных методов синтеза МОК с применением СВЧ-активации реакционной массы для улучшения их физико-химических характеристик, а также показана необходимость получения новых структур МОК и гибридных материалов на их основе с целью создания новых адсорбентов для разделения метана и этана. В **Главе 2** представлены методики синтеза широкого круга структур МОК и материалов на их основе в сольвоотермальных условиях и СВЧ-полях, а также описан синтез ИЖ и новых линкеров. Описана методология физико-химических и адсорбционных исследований полученных образцов с применением комплекса современных физико-химических методов: РФА, ТГ-ДТА, ПЭМ, СЭМ, ЯМР, низкотемпературная адсорбция азота ( $S_{БЭТ}$ ), pPSA, PSA. Состав и строение новых структур, полученных в данной работе, подтверждены методами PSA, pPSA, ЯМР и элементным анализом. В **Главе 3** проведена оценка материалов МОК и носителей иной природы (полимеров и кремнеземов) в процессах адсорбции метана и этана. В **Главе 4** изучено влияние метода синтеза на текстурные и адсорбционные характеристики материалов МОК на примере структуры НКУСТ-1. Так, проведено сравнение сольвоотермального и СВЧ-методов и оценено их влияние на морфологию и физико-химические характеристики образующихся частиц. Исследована возможность проведения синтеза НКУСТ-1 с использованием ИЖ в качестве единственного растворителя в условиях СВЧ-активации реакционной массы. В **Главе 5** рассмотрено влияние неорганических и органических структурных блоков, входящих в состав МОК, на адсорбцию метана и этана. Рассматривается также получение новых структур МОК на основе ионов  $Ca^{2+}$  и их адсорбционные свойства. В **Главе 6** впервые исследуется принципиальная возможность применения композитов различного состава на основе МОК в процессах адсорбции метана и этана. Исследовано влияние состава «гостевых» молекул, введенных в поры  $NH_2-MIL-101(Al)$ , на селективность и емкость носителя. Впервые исследованы композиты вида  $NKUST-1@SiO_2$ , приготовленные методом *in situ*, в процессах адсорбции в отношении вышеупомянутых газов. В **Главе 7** обсуждается влияние физико-химических свойств полученных материалов (например, удельной поверхности ( $S_{БЭТ}$ ), объема пор и др.) на адсорбцию метана и этана.

### 1. Выбор целевых структур МОК в качестве перспективных адсорбентов компонентов природного газа

Современное состояние исследований в области адсорбции различных газов на материалах МОК позволяет подобрать оптимальную структуру для выбранной задачи. Для разделения компонентов природного газа известны перспективные адсорбенты МОК,

обладающих высокими емкостями и идеальной/IAST селективностями в отношении этана. Стоит отметить, что какого-либо сопоставления адсорбентов на основе МОК и других материалов в отношении разделения метана и этана в литературе не проводилось. В настоящей работе проведено сравнение различных классов адсорбентов при разделении метана и этана – МОК, кремнезёмов и полимеров. В качестве модельной структуры выбран микропористый материал HKUST-1, а в качестве неорганического носителя – мезопористый силикат MCM-41. Модельной полимерной матрицей служил коммерческий мезопористый адсорбент на основе сшитого полистирола Hayesep Q (США), который используется для разделения углеводородов методом газовой хроматографии.

Образцы MCM-41 и Hayesep Q демонстрируют практически идентичные величины адсорбции метана (~0.5 ммоль/г, 5 атм) при двукратной разнице  $S_{БЭТ}$  (1043 и 550 м<sup>2</sup>/г, соответственно), при этом адсорбция этана ( $p > 10$  атм) на этих носителях существенно отличается. Важно отметить, что насыщение по этану для материала HKUST-1 происходит при относительно низких давлениях (около 8 атм), тогда как для MCM-41 и Hayesep Q наблюдается практически линейная зависимость адсорбции от давления метана и этана. Емкость HKUST-1 по метану и этану значительно превышает аналогичный показатель для силиката и полимерного носителя (рис. 1). Столь «быстрое» насыщение по этану способствует значительному увеличению параметра селективности при разделении смеси метана и этана на образце HKUST-1 в области средних давлений (1-10 атм) по сравнению с полимерными и неорганическими адсорбентами.

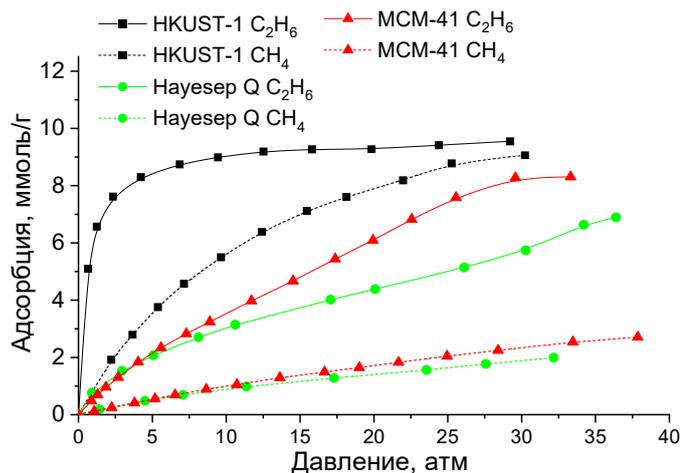


Рисунок 1. Изотермы адсорбции метана и этана для материалов HKUST-1, MCM-41 и Hayesep Q (25°C).

Для полученных материалов (HKUST-1, Hayesep Q) впервые рассчитаны зависимости идеальной и IAST селективности в отношении пары C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub> (рис. 2). Материал HKUST-1 демонстрирует более высокие значения идеальной селективности и IAST селективности (рис. 2), чем матрицы MCM-41 и Hayesep Q. Тем не менее, для образцов MCM-41 и Hayesep Q идеальная селективность практически не изменяется в области 5-25 атм, в отличие от адсорбента HKUST-1. На примере материала HKUST-1 видно, что использование адсорбентов МОК демонстрирует повышенную емкость и селективность обоих типов в отношении этана по сравнению с носителями другого вида в области давлений 1-5 атм.

В литературе не имеется примеров описания закономерностей «структура-адсорбционные свойства» МОК в отношении метана и этана. В этой связи, выбор целевых структур МОК основан на следующих критериях: 1. «разнообразие» текстурных свойств - изучение каркасов с существенно различающимися величинами удельной поверхности, соотношением микро- и мезопор, диаметром пор; 2. доступность синтеза органического линкера; 3. упрощенность и масштабируемость синтеза. Для проведения исследования

выбраны следующие перспективные адсорбенты – HKUST-1, ZIF-8, ZIF-67, MIL-53(Al), NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al).

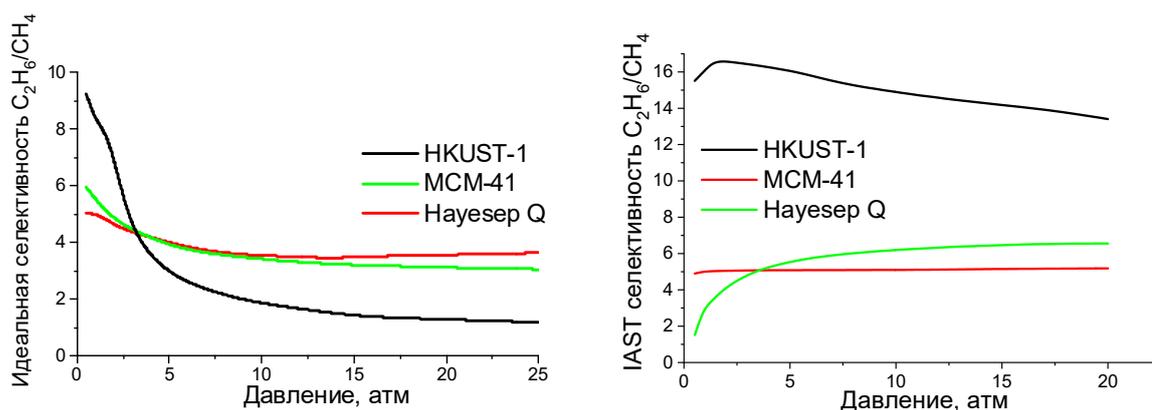


Рисунок 2. Зависимость селективности, рассчитанной методом IAST, для пары C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub> от давления для HKUST-1, Hayesep Q и MCM-41 (25°C).

## 2. Влияние метода синтеза на текстурные и адсорбционные характеристики материалов МОК на примере структуры HKUST-1

Для изучения влияния условий синтеза (метод нагрева, растворитель и др.) на физико-химические свойства, и, следовательно, на адсорбционные свойства в отношении метана и этана, в качестве модельной системы был выбран материал HKUST-1. С учетом литературных данных, проведены исследования с целью оптимизации методики синтеза материала HKUST-1: 1. сравнительное изучение сольвотермального способа и метода СВЧ-активации; 2. изучение возможности синтеза в ИЖ различного состава в сольвотермальных условиях и СВЧ-полях; 3. оценка влияния текстурных свойств полученных материалов на адсорбцию метана и этана.

Для оценки возможности регулирования физико-химических характеристик материалов МОК подбором метода синтеза серия образцов HKUST-1 получена в СВЧ-полях. Применение СВЧ-метода позволило сократить продолжительность реакции, вероятно, вследствие существования локально перегреваемых областей, способствующих быстрой кристаллизации продукта. Было установлено, что оптимальной системой для синтеза материала HKUST-1 является смешанный растворитель ДМФА : H<sub>2</sub>O при продолжительности реакции 30 мин (табл. 1).

Изучена возможность замены органических растворителей на ионные жидкости для синтеза HKUST-1. Было обнаружено, что нагрев ионных жидкостей в СВЧ полях происходит существенно быстрее, чем для системы ДМФА : H<sub>2</sub>O (рис. 3, а). В этих условиях, температура чистой ИЖ достигает ~ 300°C за 2 минуты. С учетом этих данных, эксперименты по синтезу образцов в ионных жидкостях в условиях СВЧ-активации проводили в течение 2-7 минут для предотвращения возможной термической деструкции как ИЖ, так и получаемого продукта.

Проведена оценка влияния времени синтеза на выход материала HKUST-1. Так, выход линейно растет со временем и достигает максимума примерно через 2 мин под воздействием микроволнового излучения (рис. 3б). При длительной СВЧ-обработке (>7 мин) цвет реакционной смеси меняется с темно-синего на черный из-за образования мелких частиц CuO. В дальнейшем, время синтеза образцов HKUST-1 в ИЖ было ограничено до 7 минут.

Установлено, что оптимальное количество растворителя этого вида (независимо от состава) в реакционной смеси составляет 10 мл. Так, было получено более 2 г HKUST-1 из 8 ммоль H<sub>3</sub>btc при использовании 5 мл растворителя BMIM OTf с выходом 87% (таблица 1, образец **6mw**). Дальнейшее увеличение объема ионной жидкости до 10 мл (таблица 1, образец **5mw**) приводит к практически количественному выходу целевого продукта. Таким

образом, в результате оптимизации методики предложен новый подход к быстрому (2 мин) синтезу образцов НКУСТ-1 с эффективным соотношением соотношением реагенты: растворитель – более 1 моль реагентов на 1 л растворителя (образцы **6mw** и **5mw**).

Сравнение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  чистой ионной жидкости ОММ ОТf и выделенной после СВЧ-синтеза указывает на ее высокую термическую стабильность в этих жестких условиях, поскольку соответствующие сигналы практически совпадают. Таким образом, предлагаемый способ получения НКУСТ-1 позволяет повторно использовать ИЖ в качестве реакционной среды.

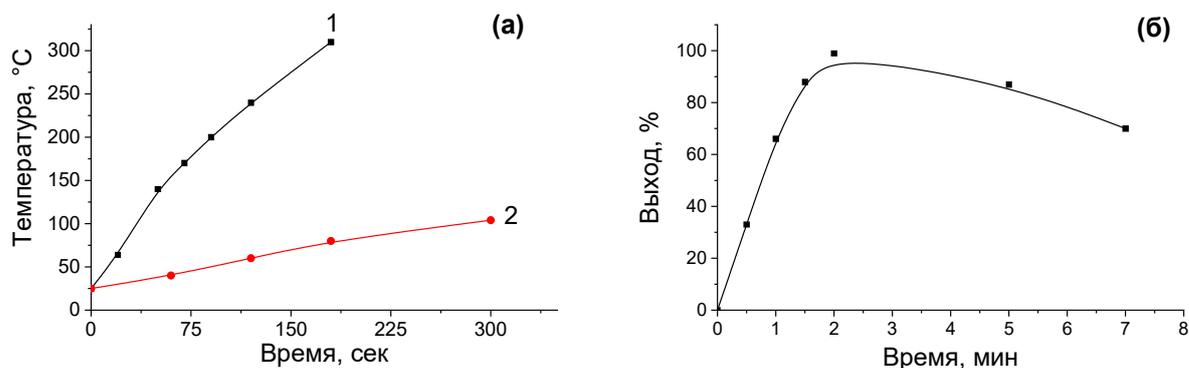


Рисунок 3. Скорость нагрева VMIM OTf (1) и смеси ДМФА :  $\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$  (2) в условиях СВЧ-активации (200 Вт, 10 мл) (а). Зависимость выхода НКУСТ-1 от времени синтеза в условиях СВЧ-активации (200 Вт) (б). Состав реакционной смеси:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3.63 г, 15 ммоль),  $\text{H}_3\text{btc}$  (2.1 г, 10 ммоль), ионная жидкость EMIM Tf<sub>2</sub>N (10 мл).

В качестве высокотемпературного растворителя был также опробован триэтиленгликоль (ТЭГ) с температурой кипения  $285^\circ\text{C}$ . Образец **8mw** был получен в условиях СВЧ-активации в среде ТЭГ с выходом 85%, однако использование этого растворителя требует более продолжительного нагрева по сравнению с реакцией в среде ИЖ (30 минут). Кроме того, для растворения требуемого количества реагентов (главным образом,  $\text{H}_3\text{btc}$ ) необходимо использовать большое количество растворителя (объемное соотношение 30 : 1 для системы ТЭГ :  $\text{H}_3\text{btc}$ ). При использовании ИЖ в качестве среды реакции, данная проблема не возникает, ввиду существенно большей растворимости используемых реагентов.

По данным ПРСА, наиболее высокой фазовой чистотой и степенью кристалличности обладают образцы **5mw** и **8solv**, синтезированные в условиях СВЧ-активации и сольвогермальным методом, соответственно, с использованием ИЖ в качестве единственного растворителя.

Методами СЭМ и ПЭМ обнаружено, что условия синтеза заметно влияют на средний размер частиц образцов НКУСТ-1. Материал **1mw**, полученный с использованием СВЧ-активации в системе ДМФА- $\text{H}_2\text{O}$ , обладает наибольшим размером частиц ( $\sim 25$  мкм, табл. 1). Образец сравнения материал **1solv**, синтезированный в сольвогермальных условиях в системе ДМФА- $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH (10 ч), имеет меньший размер частиц, чем образец **1mw** ( $\sim 8$  мкм, табл. 1). В свою очередь, использование ИЖ в качестве реакционной среды приводит к уменьшению размера частиц для образцов, полученных как в сольвогермальных условиях, так и в условиях СВЧ-активации. Материалы НКУСТ-1, синтезированные в ИЖ или ТЭГ, состоят из кристаллитов размером 200–800 нм. Сниженный размер частиц можно объяснить ингибированием роста кристаллов за счет взаимодействия ИЖ с центрами кристаллизации НКУСТ-1. Образец **8mw**, полученный с использованием ТЭГ, также имеет малый размер частиц (1 мкм), что, по-видимому, связано с возможным замедлением скорости их роста из-за координации ионов меди с -ОН группами растворителя.

Таблица 1. Условия синтеза образцов НКУСТ-1.

Материал	Метод синтеза и время	Растворитель	Выход	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>общ.</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>micro</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>meso</sub> , см <sup>3</sup> /г	Размер частиц
<b>1solv</b>	Сольвотермальный, 24 ч, 100°C	ДМФА:H <sub>2</sub> O:EtOH, 1:1:1 (45 мл)	1.19 г, 83%	1648	0.816	0.714	0.102	8 мкм
<b>2solv</b>	Сольвотермальный, 24 ч, 130°C	EMIM Tf <sub>2</sub> N, 5 мл	0.86 г, 40%	497	0.274	0.230	0.044	-
<b>3solv</b>	Сольвотермальный, 24 ч, 130°C	OMIM OTf, 5 мл	1.17 г, 54%	530	0.285	0.247	0.038	-
<b>8solv</b>	Сольвотермальный, 24 ч, 130°C	BMIM OTf, 10 мл	0.86 г, 99%	1701	0.753	0.637	0.116	350 нм
<b>1mw</b>	СВЧ, 30 мин	ДМФА:H <sub>2</sub> O, 1:1 (40 мл)	1.12 г, 79%	2050	0.836	0.777	0.059	25 мкм
<b>4mw</b>	СВЧ, 2 мин	BMIM OTf, 5 мл	0.52 г, 70%	1430	0.676	0.528	0.148	200 нм
<b>5mw</b>	СВЧ, 3 мин	OMIM OTf, 10 мл	0.75 г, 90%	1782	0.759	0.680	0.079	290 нм
<b>6mw</b>	СВЧ, 7 мин	BMIM OTf, 5 мл	2.10 г, 87%	818	0.416	0.330	0.086	790 нм
<b>7mw</b>	СВЧ, 7.5 мин	EMIM Tf <sub>2</sub> N, 5 мл	2.10 г, 70%	1772	0.766	0.680	0.064	350 нм
<b>8mw</b>	СВЧ, 30 мин	ТЭГ, 40 мл	1.20 г, 85%	1326	0.642	0.510	0.132	1 мкм
<b>9mw</b>	СВЧ, 30 мин	ДМФА : H <sub>2</sub> O, 400 мл	21.64 г, 76%	1518	0.621	0.607	0.014	25 мкм
<b>9mw (50 атм)</b>	-	-	-	1033	0.485	0.372	0.113	-

EMIM – 1-этил-3-метилимидазолий, BMIM – 1-бутил-3-метилимидазолий, OMIM – 1-октил-3-метилимидазолий, OTf – трифторметансульфонат, Tf<sub>2</sub>N - бис(трифторметилсульфонил)имид, ДМФА - *N,N*-диметилформаид.

С целью оценки влияния ИЖ в качестве компонента смешанного растворителя на размер частиц, были проведены эксперименты по синтезу образцов **T1** и **T2** (Табл. 1) в условиях СВЧ-активации в течение 3 минут. Так, были исследованы системы ДМФА : H<sub>2</sub>O : OMIM OTf (1 : 1 : 1) и ТЭГ : OMIM OTf (1 : 1). Введение ИЖ в систему ДМФА : H<sub>2</sub>O позволяет получить высокий выход целевого продукта (79%) за короткое время (3 мин). Аналогичный эффект наблюдается и в случае проведения реакции в системе ТЭГ : OMIM OTf. В отсутствие ИЖ формирование целевого продукта в системе ДМФА : H<sub>2</sub>O (1 : 1) или ТЭГ наблюдается спустя 10 минут после начала процесса. По сравнению с образцом **1mw**, образец **T1** имеет более чем на порядок меньший размер частиц (25 мкм – **1mw**, 300 нм – **T1**). Аналогичная ситуация наблюдается и в случае смеси ТЭГ : ИЖ для образца **T2** по сравнению с образцом **8mw** (1 мкм – **8mw**, 500 нм – **T2**).

Исследовано влияние способа синтеза образцов НКУСТ-1 и их физико-химических характеристик на адсорбционные свойства в отношении метана и этана. Материал **1mw**, полученный с использованием СВЧ-активации в том же растворителе, демонстрирует относительно схожие адсорбционные свойства по сравнению с аналогичным образцом **1solv**, синтезированным сольвотермальным способом (рис. 4).

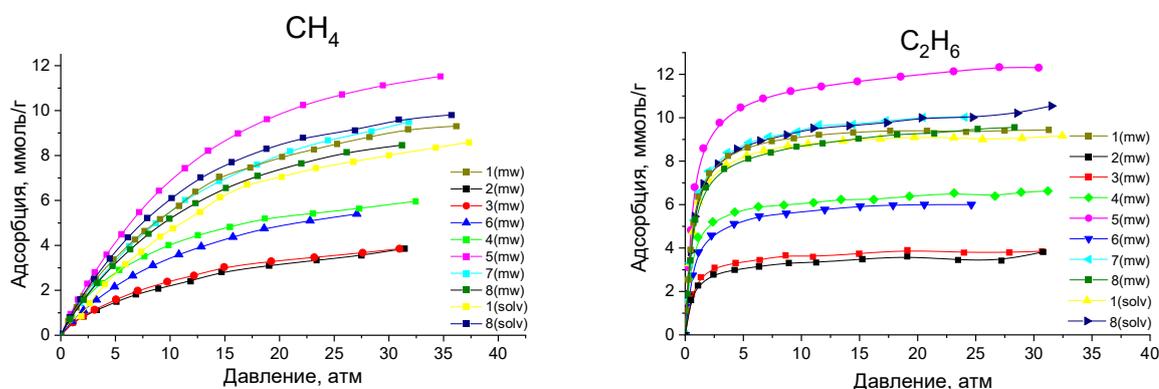


Рисунок 4. Изотермы адсорбции метана и этана на полученных образцах НКУСТ-1 (25°C).

Результаты адсорбционных измерений материалов НКУСТ-1 показывают, что основными факторами, влияющими на их емкость, являются удельная поверхность, объем пор и размер кристаллов. Кроме того, сочетание этих факторов необходимо для оптимальной производительности (то есть объема поглощенного газа в час на 1 грамм адсорбента). Так, материал **5mw** с высокой удельной поверхностью и объемом микропор, имеющий малый (~280 нм) размер кристаллов, демонстрирует наиболее высокую адсорбционную емкость по этану и метану во всем диапазоне давлений. Образец **5mw** (рис. 4) проявляет на ~ 20% более высокую адсорбцию метана и этана, чем образцы, синтезированные в системе ДМФА-H<sub>2</sub>O (**1mw** и **1solv**). Максимальная емкость материала **5mw** составляет 11.97 ммоль/г по этану (20 атм, 25°C) и 9.84 ммоль/г по метану (20 атм, 25°C). Эти величины существенно превышают величины адсорбции для образцов НКУСТ-1, известные из литературы. Величины адсорбции метана, которые демонстрируют образцы **5mw** и **8solv**, сопоставимы с «рекордной» емкостью по метану, которой отличаются материалы типа DUT. Например, величина адсорбции метана для DUT-76 составляет около 9.5 ммоль/г (20 атм, 25°C), что очень близко к емкости образца **5mw**.

Для полученных образцов НКУСТ-1 впервые были рассчитаны значения IAST и идеальной селективности для пары этан/метан в широком диапазоне давлений (рис. 5). Стоит отметить, что идеальная селективность для материала **1solv** составляет 7.76 (1 атм, 25°C), что заметно выше этого показателя, рассчитанного из литературных данных. Максимальная селективность IAST для материала **1solv** составляет около 16.5 (3 атм, 25°C).

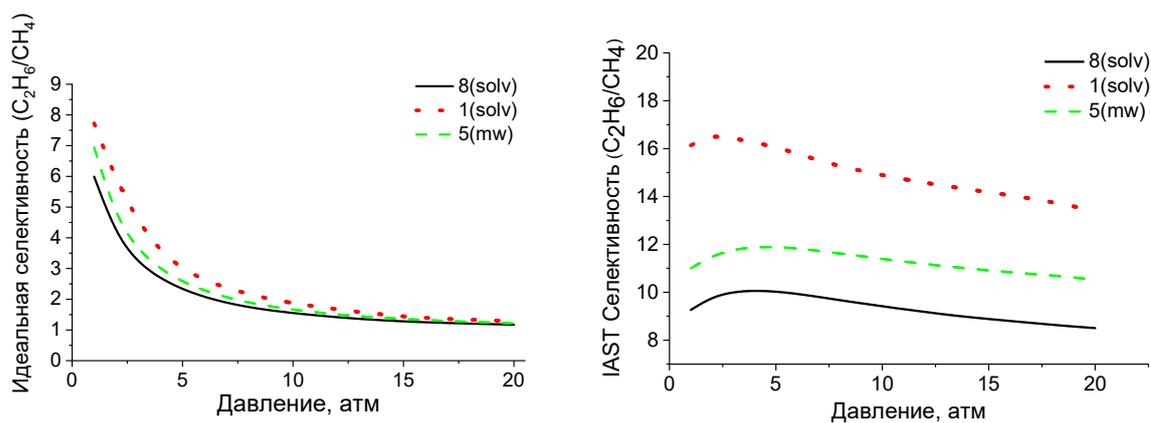


Рисунок 5. Зависимость идеальной и IAST селективности для пары  $C_2H_6/CH_4$  от давления для образцов **1solv**, **5mw** и **8solv** ( $25^\circ C$ ).

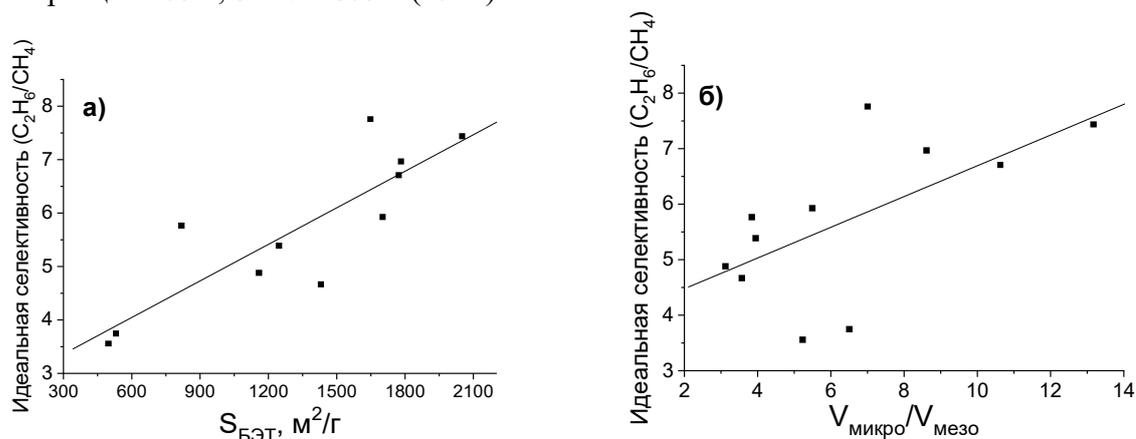


Рисунок 6. Корреляция идеальной селективности для пары  $C_2H_6/CH_4$  с  $S_{BET}$  (а) и  $V_{\text{микро}}/V_{\text{мезо}}$  (б) (1 атм,  $25^\circ C$ ).

Корреляция идеальной селективности с текстурными характеристиками синтезированных образцов показывает линейный рост с увеличением  $S_{BET}$  ( $R^2 = 0.85$ ) (рис. 6, а), а корреляция селективности с отношением  $V_{\text{микро}}/V_{\text{мезо}}$  менее выражена ( $R^2 = 0.62$ ) (рис. 6, б). Можно предположить, что «идеальный» образец НКУСТ-1, предназначенный для разделения метана и этана, должен иметь максимально возможную удельную поверхность и максимальную долю микропор. Отсутствие видимой корреляции со средним размером частиц НКУСТ-1, который практически не влияет на селективность, может способствовать его промышленному применению. Действительно, использование адсорбентов с крупным размером частиц ( $>10$  мкм) удобно с практической точки зрения.

Изучена возможность масштабирования синтеза НКУСТ-1 с использованием СВЧ-активации. Условия синтеза выбраны аналогично использовавшимся для синтеза образца **1mw**, при этом были использованы 20-кратные количества реагентов (табл. 1, **9mw**). Значения удельной поверхности и объем микропор образца **9mw** несколько снижены по сравнению с величинами этих характеристик, измеренных для образца **1mw**, полученного на обычных загрузках (табл. 1). Следовательно, предложенная методика синтеза НКУСТ-1 может быть масштабирована по крайней мере в 20 раз без существенного ухудшения выхода и текстурных характеристик полученного материала.

В целях оценки реальной возможности применения НКУСТ-1 в качестве адсорбента компонентов природного газа, был проведен эксперимент по определению времени проскока этана при пропускании газовой смеси  $C_2H_6:CH_4$  (с объемным соотношением 1:9) через колонку, заполненную образцом **9mw**. Эксперимент проводили при объемной скорости газа – 2, 10 и 25 мл/мин с использованием 1.66 г исследуемого адсорбента при  $25^\circ C$ . В результате, динамическая емкость адсорбента по этану при 2 мл/мин составила 1.6 ммоль/г, 1.8 ммоль/г при 10 мл/мин и 2 ммоль/г при 25 мл/мин. По сравнению с равновесной

емкостью образца **1mw** по этану, емкость материала **9mw** в динамических условиях снижается примерно в 3 раза. Вероятно, это связано с тем, что при прессовании текстурные свойства HKUST-1 заметно ухудшаются (табл. 1). Помимо снижения величины удельной поверхности (от 1518 до 1033 м<sup>2</sup>/г) и общего объема пор (от 0.621 до 0.485 мл/г), размер пор полученного материала также уменьшается при прессовании образца **9mw** (от 0.4-1.0 до 0.5-0.9 нм). Подобный эффект (по литературным данным), связан со «сжатием» каркаса HKUST-1 при высоком давлении. Эксперименты по проскоку газа проведены последовательно, и постоянство емкости этого адсорбента подтверждает его стабильность в трех адсорбционных циклах. Таким образом, масштабирование синтеза и последующее прессование приводит к получению материала HKUST-1, пригодного для использования на практике.

### 3. Изучение влияния природы структурных блоков в составе материалов МОК на их адсорбционные свойства

Для изучения эффекта неорганического структурного блока на адсорбцию метана и этана синтезированы материалы ZIF-8, ZIF-67, а также биметаллический каркас Zn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>(MIM)<sub>2</sub> (ZIF-Zn/Co) на основе 2-метилимидазола и ионов Co<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> (соотношение 1 : 1). Влияние природы иона металла (координационного центра каркаса) исследовано на примере композитов типа «core-shell» («ядро-оболочка») – ZIF-8@ZIF-67 и ZIF-67@ZIF-8. Так, предварительно синтезированные материалы («ядро») ZIF-67 или ZIF-8 использовались в качестве подложки для сольвотермального синтеза ZIF-8 или ZIF-67 («оболочки») с получением ZIF-8@ZIF-67 и ZIF-67@ZIF-8, соответственно.

Обнаружено, что образец ZIF-67 имеет более высокую адсорбционную емкость по метану и этану (практически на 20%), чем его изоструктурный аналог ZIF-8 с идентичными текстурными свойствами (рис. 7). Емкости по метану и этану для биметаллического материал ZIF-Zn/Co (1:1) занимают промежуточное положение между аналогичными величинами адсорбции, полученными для образцов ZIF-8 и ZIF-67. Образец ZIF-8@ZIF-67 отличается наибольшей величиной адсорбции по метану в области давлений 1-5 атм. Это явление, вероятно, связано с повышенным содержанием ионов Co<sup>2+</sup> в этом композите по сравнению с ZIF-67@ZIF-8 или ZIF-Zn/Co, а также крайне малым размером кристаллов. Таким образом, введение Co<sup>2+</sup> в структуру ZIF-8 способствует увеличению емкости как по метану, так и по этану соответствующего адсорбента ZIF. Композит ZIF-67@ZIF-8 и материал ZIF-8 демонстрируют практически идентичные величины адсорбции, а система ZIF-8@ZIF-67 и носитель ZIF-67, в свою очередь, имеют близкие значения емкости. Вероятно, емкость композитов вида «core-shell» по обоим газам определяется ионами металла - адсорбционными центрами, находящимися внутри пор ядра.

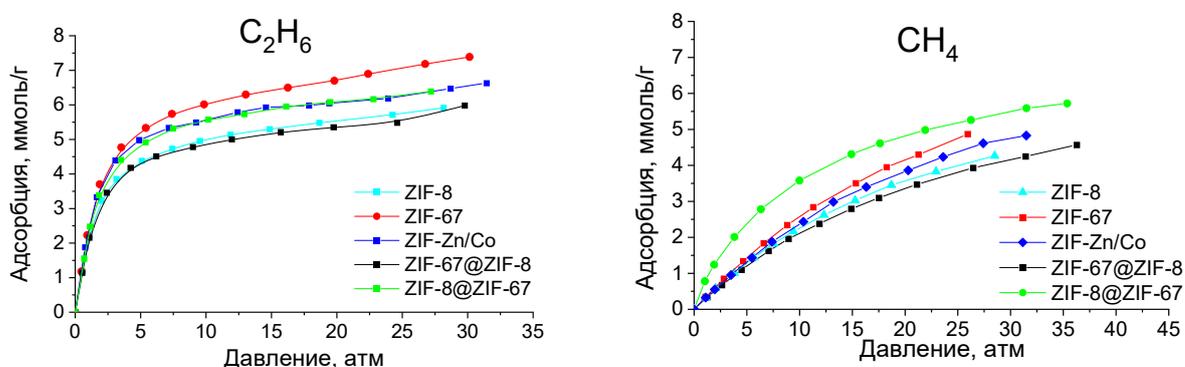


Рисунок 7. Изотермы адсорбции метана и этана для полученных материалов ZIF (25°C).

Для оценки теплоты адсорбции для материалов ZIF-8 и ZIF-67 получены изотермы адсорбции метана и этана при температурах 0°C, 50°C и 75°C. При увеличении температуры

от 0°С до 75°С для материала ZIF-67 снижение емкости составляет около 45% (от 6.67 ммоль/г до 3.83 ммоль/г при 40 атм), а для ZIF-8 – 40% (от 5.54 ммоль/г до 3.35 ммоль/г при 35 атм). На основании рассчитанных изостер адсорбции метана и этана получены зависимости изостерических теплот адсорбции исследуемых газов от величины адсорбции (рис. 8).

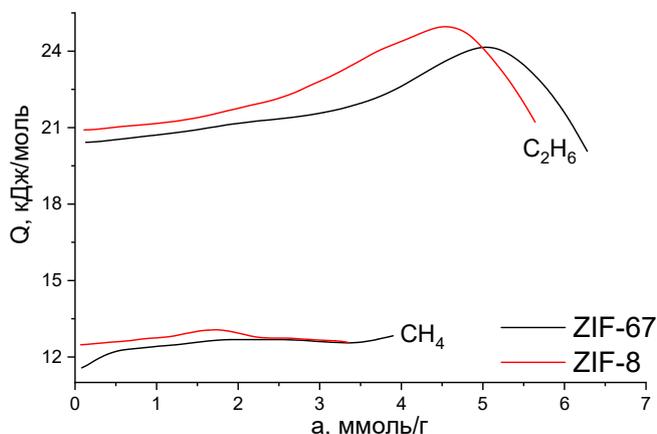


Рисунок 8. Зависимость теплоты адсорбции метана и этана от величины адсорбции для ZIF-8 и ZIF-67.

В интервале 0-75°С для образца ZIF-8 теплота адсорбции метана составила (12.7±0.3) кДж/моль, а для этана - (23.0±2.1) кДж/моль. В свою очередь, для матрицы ZIF-67 теплота адсорбции метана составила (12.1±0.5), а для этана - (22.3±2.2) кДж/моль. Стоит отметить, что зависимости теплоты адсорбции от степени заполнения для обоих материалов имеют одинаковую форму, вероятно, из-за того, что они являются изоструктурными. Теплоты адсорбции обоих газов на образце ZIF-8 несколько выше, чем на материале ZIF-67. Максимум на зависимости теплоты адсорбции (рис. 8) этана свидетельствует о наличии взаимодействий адсорбат-адсорбат на поверхности обоих изучаемых носителей при значительных степенях заполнения. Пологий характер зависимости теплоты адсорбции метана, в свою очередь, говорит об отсутствии вышеуказанных взаимодействий между молекулами адсорбата. Величины теплот адсорбции для образца ZIF-8 хорошо совпадают с литературными данными, а для адсорбента ZIF-67 данные по теплотам адсорбции обоих газов получены впервые.

Для образцов композитов и исходных материалов ZIF впервые рассчитаны значения IAST и идеальной селективности для пары этан/метан в широком диапазоне давлений. В отношении идеальной селективности в области малых давлений от 1 до 25 атм все материалы, за исключением композита ZIF-8@ZIF-67, демонстрируют идентичные величины идеальной селективности. Материал ZIF-8@ZIF-67 (2.97 : 1, 1 атм, 25°С) имеет наименьшие величины идеальной селективности во всем диапазоне исследуемых давлений, поскольку он отличается наиболее высокой емкостью по метану. Это обусловлено повышенным содержанием ионов Co<sup>2+</sup> в его структуре. Наибольшую IAST селективность для смеси метана и этана демонстрируют адсорбенты ZIF-8 (15.5 : 1, 1 атм, 25°С) и ZIF-67 (13.5 : 1, 1 атм, 25°С). В частности, адсорбенты на основе ZIF-67 (ZIF-67, ZIF-Zn/Co и ZIF-8@ZIF-67) обладают большей емкостью как по метану, так и этану за счет содержания ионов Co<sup>2+</sup>, при этом наблюдаемые для них величины идеальной селективности сопоставимы с цинк-содержащими материалами на основе ZIF-8.

## Влияние содержания бензол-1,4-дикарбоксилатных и 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилатных линкеров в составе материалов вида MIL-53(Al) на адсорбцию метана и этана

Для оценки влияния линкера в составе МОК на адсорбцию метана и этана изучены образцы MIL-53(Al) и NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) с ионами Al<sup>3+</sup> и bdc или abdc линкерами, соответственно. Помимо этого, исследованы изоструктурные каркасы вида MIL-53(Al) с ионами Al<sup>3+</sup> и смешанными abdc и bdc линкерами в различных соотношениях. Для этих материалов получены изотермы адсорбции метана и этана (рис. 9).

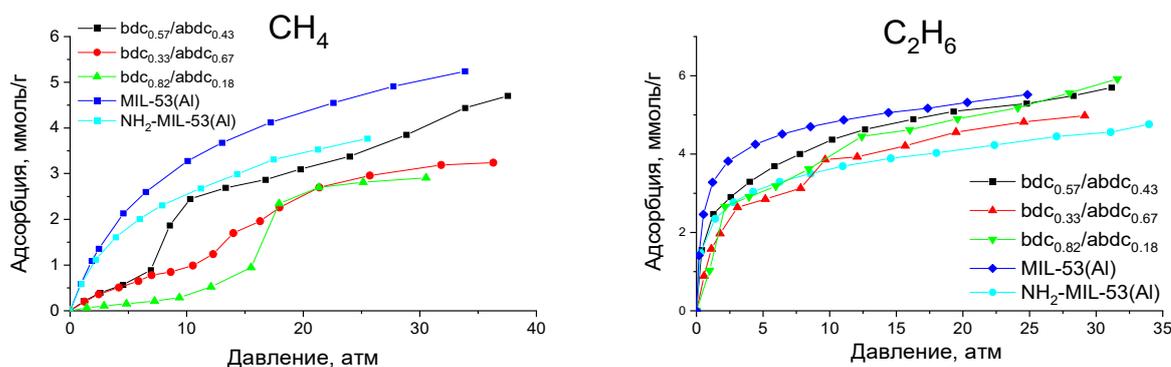


Рисунок 9. Изотермы адсорбции для материалов типа MIL со смешанными линкерами abdc и bdc (25°C).

Несмотря на то, что образец NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) имеет низкую удельную поверхность по азоту (79 м<sup>2</sup>/г), он демонстрирует высокие величины адсорбции метана (0.6 ммоль/г, 1 атм, 25°C) и этана (2.04 ммоль/г, 1 атм, 25°C). Это явление, по-видимому, связано с эффектом открытия пор, известного из литературы. Оно представляет собой фазовый переход структуры MIL-53(Al) из узкопористой фазы (*np*) в широкопористую фазу (*lp*). Поскольку измерение изотерм адсорбции азота производится при -196°C, а адсорбции метана и этана - при 25°C, то поглощение этих газов определяется только фазой *lp*. Емкость NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) существенно ниже, чем емкость его изоструктурного аналога MIL-53(Al), не содержащего NH<sub>2</sub>-группы (3.04 ммоль/г для C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и 0.65 ммоль/г для CH<sub>4</sub> в аналогичных условиях). Это различие можно объяснить природой органического блока (линкера), поскольку неорганический блок в этих каркасах имеет одинаковый состав Al(OH). Каркасы NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) и MIL-53(Al) образованы линкерами abdc и bdc, соответственно, которые отличаются наличием NH<sub>2</sub>-группы в бензольном ядре. Следовательно, ее присутствие уменьшает доступный объем пор для исследуемых газов, что приводит к снижению величины адсорбции.

Для всех материалов со смешанными линкерами наблюдается выраженный перегиб (резкое увеличение адсорбции) изотермы адсорбции метана. Так, для образца bdc<sub>0.57</sub>/abdc<sub>0.43</sub>, зависимость адсорбции метана имеет резкий перегиб в интервале 7-10 атм. Для образцов bdc<sub>0.33</sub>/abdc<sub>0.67</sub> и bdc<sub>0.82</sub>/abdc<sub>0.18</sub> также наблюдается подобный перегиб при адсорбции метана в интервале 5-20 атм (рис. 9).

По-видимому, такое явление обусловлено фазовым переходом *np*→*lp* для всех образцов смешанного состава. Эта трансформация кристаллической структуры сопровождается увеличением объема пор, и, как следствие, повышению емкости адсорбентов по метану. Высота перепада величины адсорбции и равновесное давление метана, при котором этот перегиб наблюдается, зависят от состава исследуемых материалов. С увеличением содержания линкера bdc в каркасе данный эффект становится все более выраженным и наблюдается при более высоких давлениях. Разница в величинах адсорбции этана для исследуемых материалов является менее заметной, чем для метана. На изотермах образцов bdc<sub>0.82</sub>/abdc<sub>0.18</sub> и bdc<sub>0.33</sub>/abdc<sub>0.67</sub> наблюдаются незначительные перегибы

в области давлений от 2-10 атм. Таким образом, разница в адсорбционной способности фаз *np* и *lp* по этану является менее значительной по сравнению с метаном.

Для образцов вида MIL-53(Al) впервые вычислены значения идеальной и IAST селективности для пары CH<sub>4</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (рис. 10).

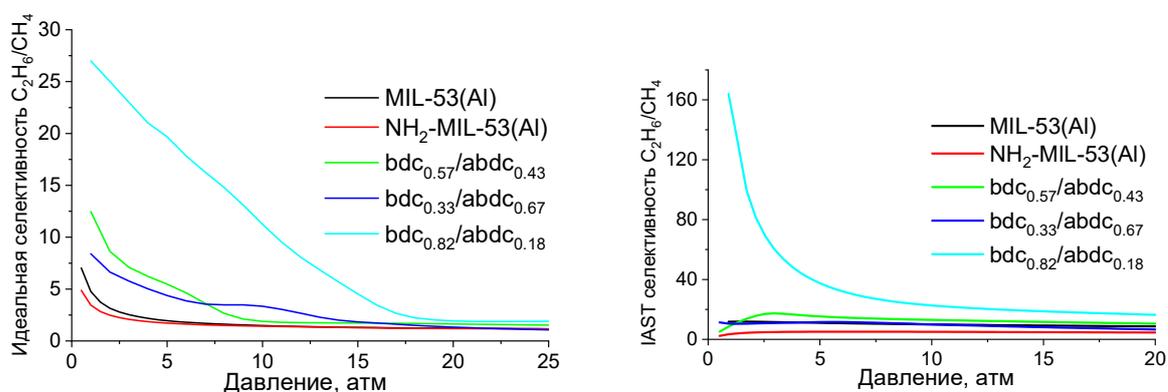


Рисунок 10. Зависимость идеальной и IAST селективности для пары C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub> от давления для полученных материалов вида MIL-53(Al) (25°C).

Относительно высокие величины адсорбции этана и низкие величины адсорбции метана в области низких давлений, очевидно, относящиеся к *lp* фазе адсорбента, позволяют достигать высоких значений селективности для смеси метана и этана. Образец bdc<sub>0.82</sub>/abdc<sub>0.18</sub> демонстрирует наиболее высокие значения как идеальной селективности (27 : 1, 1 атм, 25°C), так и IAST селективности (157 : 1, 1 атм, 25°C). Более того, материалы со смешанными линкерами демонстрируют повышенные величины идеальной селективности (40% и выше), чем образцы MIL-53(Al) и NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al). Вероятно, такое явление связано с реализацией более выраженного эффекта открытия пор при адсорбции метана при повышенных давлениях для материалов вида MIL-53(Al) со смешанными линкерами.

### Новая структура МОК на основе ионов Ca<sup>2+</sup> и линкера tcm

В данной работе нетоксичные ионы Ca<sup>2+</sup> были выбраны в качестве неорганического структурного блока для изучения возможности синтеза новых структур МОК - экологически безопасных материалов для разделения компонентов природного газа. При изучении адсорбции метана и этана выявлено, что выраженная гибкость каркаса приводит к значительному увеличению селективности. В этой связи, важной задачей является выяснение влияния «гибкости» линкера на примере новых структур. В работе получены и исследованы новые каркасы, образованные линкерами со структурно гибким фрагментом.

Продукт взаимодействия кислоты H<sub>4</sub>tcm, имеющей структурно гибкий фрагмент CH<sub>2</sub>, и ионов Ca<sup>2+</sup>, кристаллизуется в виде крупных сростков игольчатых кристаллов, однако присутствуют также отдельные кристаллы (рис. 11).

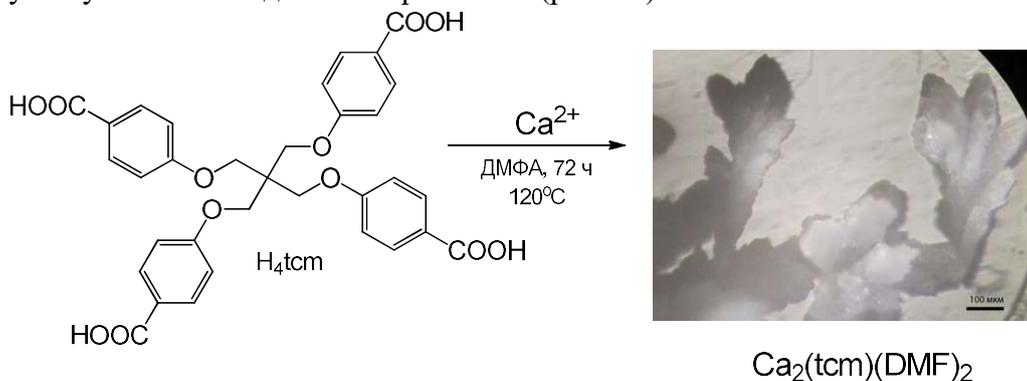


Рисунок 11. Структура кислоты H<sub>4</sub>tcm и микрофотография нового МОК на его основе.

Отобранный монокристалл продукта исследован методом РСА. Обнаружено, что синтезированный материал представляет собой кристаллосольват с молекулярной формулой  $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ , содержащий 2 молекулы ДМФА (растворитель). Кристаллическая решетка каркаса является моноклинной с группой симметрии  $I_{2/a}$  и следующими параметрами решетки:  $a = 13.76529(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ;  $b = 30.20874(19) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.0787(5)^\circ$ ;  $c = 22.31509(12) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 8$ ,  $V = 9073.9 \text{ \AA}^3$ . В координационный полиэдр атома кальция входят 8 атомов О, из которых 2 атома О относятся к двум молекулам ДМФА. Полиэдры кальция образуют бесконечные цепи  $\text{Ca-O}_3\text{-Ca}$ , соединенные между собой тремя мостиковыми атомами О, два из которых приходятся на карбоксильные группы, а один принадлежит молекуле ДМФА (рис. 12).

Поры нового материала представляют собой бесконечные каналы с формой, близкой к цилиндрической, причем розовые участки (рис. 12), не являются порами, поскольку в них находится молекула ДМФА, координированная с атомом Са.

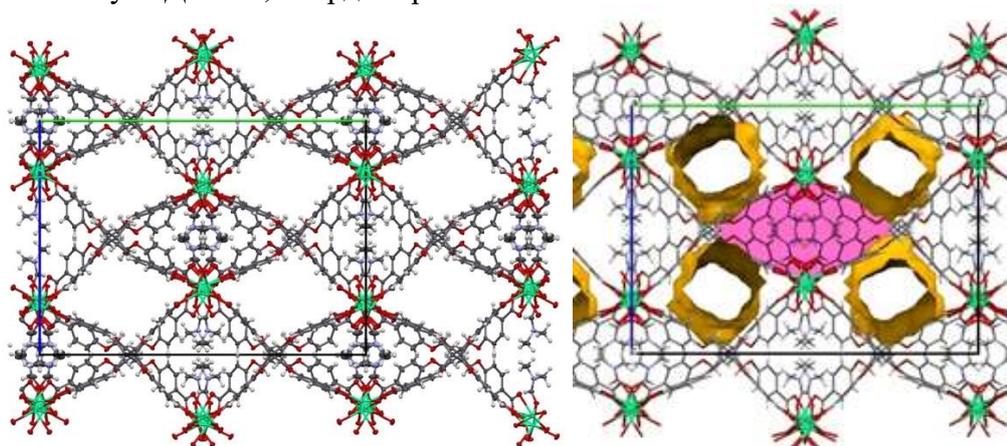


Рисунок 12. Структура полученного нового каркаса  $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ . Топология пор в новой структуре  $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ , рассчитанная программой Mercury. Вид вдоль оси  $c$ .

По данным ТГА (рис. 13) при атмосферном давлении потеря растворителя (ДМФА) происходит в интервале  $100\text{-}220^\circ\text{C}$ , а следующая потеря массы относится ( $>250^\circ\text{C}$ ) к разложению каркаса.

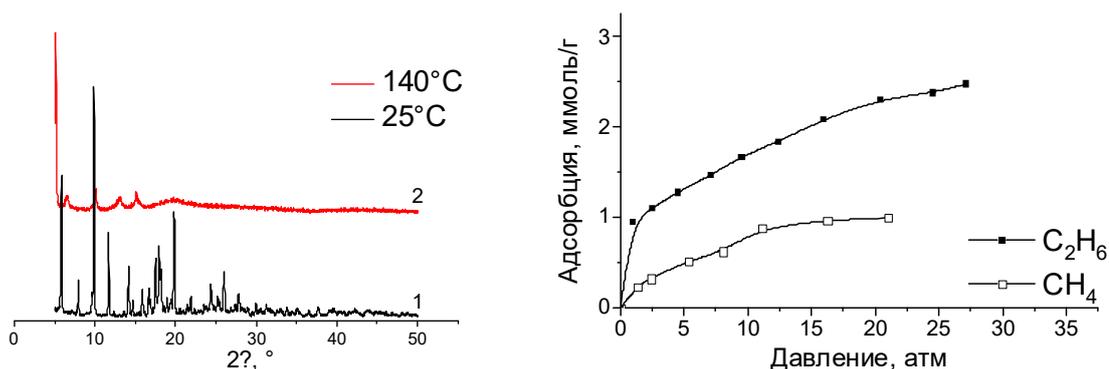


Рисунок 13. Дифрактограммы материала  $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ . 1 – Образец, обработанный в вакууме ( $25^\circ\text{C}$ ). 2 – Образец, обработанный в вакууме ( $140^\circ\text{C}$ ). Изотермы адсорбции метана и этана на  $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$  ( $25^\circ\text{C}$ ).

Дифрактограмма образца  $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$  (рис. 13), вакуумированного при  $140^\circ\text{C}$ , существенно меняется, при этом интенсивность рефлексов заметно снижается. Это говорит о деградации кристаллической структуры, что подтверждается низкой удельной поверхностью и отсутствием микропор согласно данным низкотемпературной адсорбции азота. Для материала  $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$  изучена адсорбция метана и этана при  $25^\circ\text{C}$  (рис. 13) без дополнительной термической обработки для удаления молекул-сольватов. Несмотря на

низкую удельную поверхность ( $\sim 7 \text{ м}^2/\text{г}$ ), этот образец поглощает как метан, так и этан и, следовательно, обладает перманентной пористостью. Однако измеренные величины адсорбции обоих газов существенно ниже, чем для других материалов МОК, исследованных в данной работе, и сравнимы с характерными показателями Силикалита-I.

### Новая структура МОК на основе ионов $\text{Ca}^{2+}$ и линкера cbzac

Для синтеза нового материала МОК впервые получена кислота  $\text{H}_3\text{cbzac}$  (рис. 14) на основе карбазола. Исходя из этой кислоты и ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в сольво-термальных условиях синтезирован новый каркас  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$  (рис. 14). Видно, что этот материал кристаллизуется в виде длинных тонких игл с толщиной 1-4 мкм и длиной до 20-30 мкм (рис. 14).

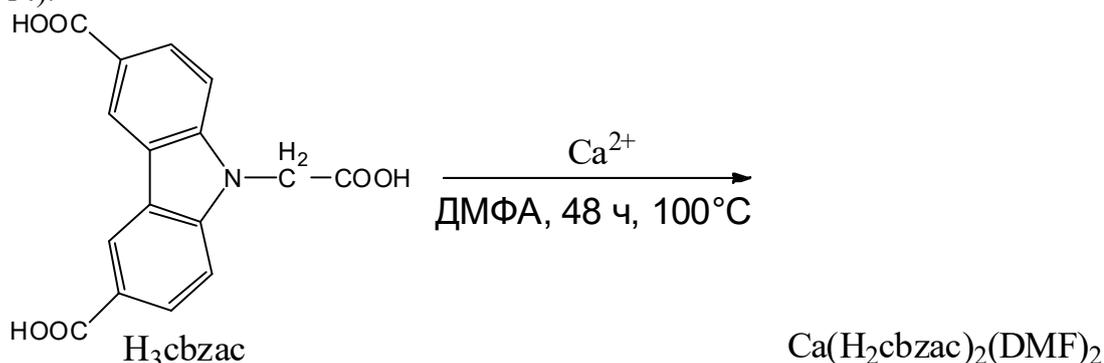


Рисунок 14. Схема синтеза нового материала  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$  и его оптическая микрофотография. Цена деления шкалы на микрофотографии - 10 мкм.

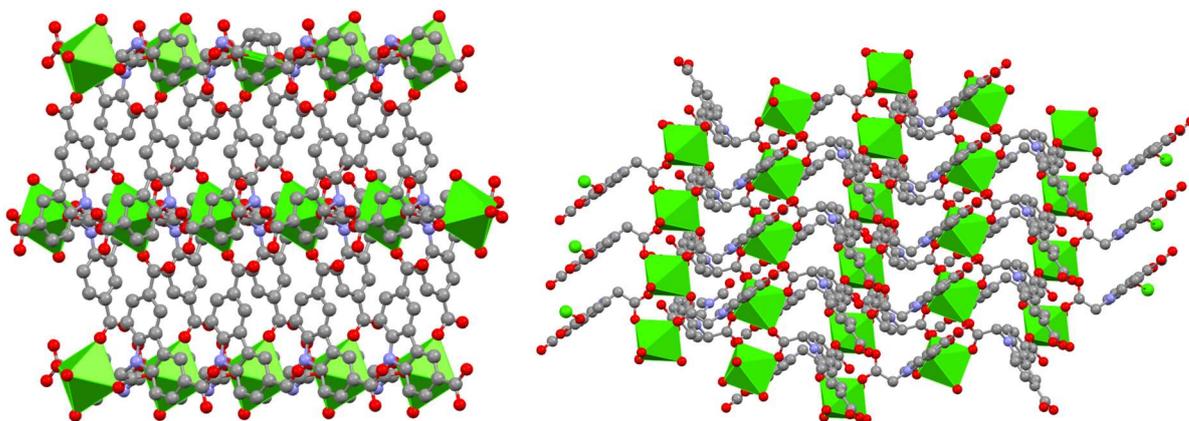


Рисунок 15. Кристаллическая структура  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$  в разных проекциях. Молекулы ДМФА с рисунка удалены. Вид вдоль оси *c* и *b*, соответственно.

Структура нового материала определена методом ПРСА. Кристаллическая решетка является моноклинной с группой симметрии  $P2_1/c$  и следующими параметрами элементарной ячейки:  $a = 16.683(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.0530(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.935(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.425(17)^\circ$ ,  $V = 1833.6 \text{ \AA}^3$ . Установлено, что он имеет молекулярную формулу  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$  и представляет собой кристаллосольват, в котором на один катион  $\text{Ca}^{2+}$  приходится две молекулы ДМФА. Новая структура является двухмерным слоистым каркасом, не имеющим пор (рис. 15). Несмотря на то, что синтез проводился при избытке катионов  $\text{Ca}^{2+}$ , полученный материал имеет в своей структуре только одну группу  $\text{COO}^-$  и две нейтральные незамещенные группы  $-\text{COOH}$ . Координация каждой из трех карбоксильных групп реализуется разными способами. Карбоксилатная группа фрагмента  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  является мостиковой между двумя координационными полиэдрами  $\text{Ca}$ . В свою очередь, одна из карбоксильных групп, связанных с ароматическим ядром карбазола, координируется с ионом  $\text{Ca}^{2+}$ , а другая участвует в образовании водородной связи с молекулой ДМФА (рис. 15). В координационный полиэдр атома  $\text{Ca}$  входит 6 атомов  $\text{O}$ , четыре из которых

принадлежат четырем мостиковым N-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup> группам, а два других принадлежат группам Ar-COOH.

Для удаления из полученного материала молекул ДМФА образец обработан в вакууме (140°C, 12 ч). После удаления растворителя образец сохраняет кристалличность, однако положение рефлексов на дифрактограмме изменяется (рис. 16).

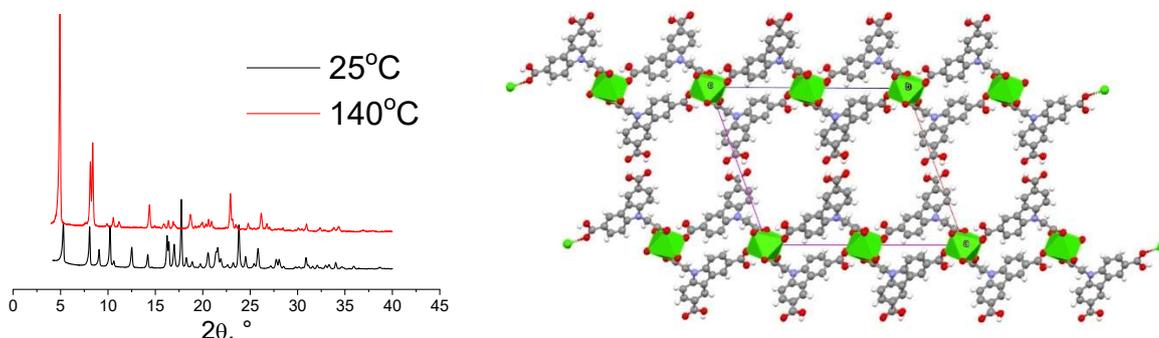


Рисунок 16. Сравнение дифрактограмм образца Ca(H<sub>2</sub>cbzac)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>, обработанного в вакууме (25°C, 140°C). Кристаллическая структура Ca(H<sub>2</sub>cbzac)<sub>2</sub>. Остаточные молекулы растворителя в порах не показаны.

Структура Ca(H<sub>2</sub>cbzac)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> после термообработки в вакууме установлена методом ПРСА (рис. 16). Кристаллическая решетка является моноклинной с группой симметрии *P2<sub>1</sub>/c* и следующими параметрами элементарной ячейки: *a* = 18.8910(16) Å, *b* = 4.9118(6) Å, *c* = 22.2940(18) Å, β = 110.190(19)°, *V* = 1941.5 Å<sup>3</sup>. Симметрия ячейки и количество атомов Ca в ней не изменились по сравнению с исходным материалом Ca(H<sub>2</sub>cbzac)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>. Новая структура представляет собой 3D каркас, содержащий 2D слои координационных полиэдров Ca<sup>2+</sup> и имеет молекулярную формулу Ca(H<sub>2</sub>cbzac)<sub>2</sub>. Полученные данные свидетельствует о том, что при термовакуумной обработке происходит частичная перестройка кристаллической структуры. Координационный полиэдр Ca и его связи с карбоксилатными группами линкера не изменяются. В то же время, удаление молекул ДМФА приводит к образованию новой системы водородных связей в кристалле между Ar-COOH группами линкера, не связанными с катионами Ca<sup>2+</sup>. Эта перестройка приводит к увеличению объема элементарной ячейки с 1830 до 1941 Å<sup>3</sup> и увеличению объема пустот до 28% от общего объема ячейки.

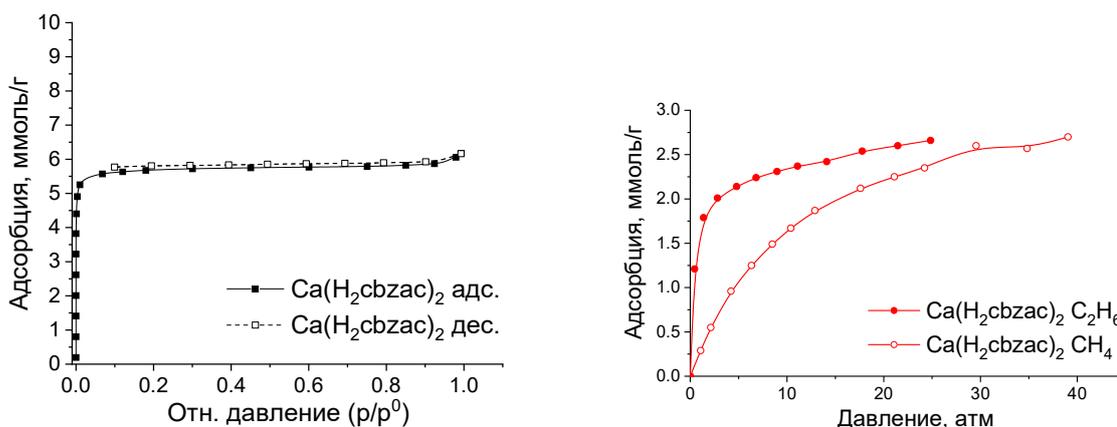


Рисунок 17. Изотерма низкотемпературной адсорбции азота (-196°C) на образце Ca(H<sub>2</sub>cbzac)<sub>2</sub>. Изотермы адсорбции этана и метана на новом материале Ca(H<sub>2</sub>cbzac)<sub>2</sub> (25°C).

Новый материал отличается перманентной пористостью. Он является микропористым материалом с удельной поверхностью ~ 524 м<sup>2</sup>/г (рис. 17). Изотерма адсорбции этана выходит на плато при достаточно низких давлениях (~ 8 атм), при этом адсорбция метана повышается с меньшей скоростью. Величины адсорбции метана и этана для материала

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$  выше, чем для нового материала  $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ . Они приближаются к величинам адсорбции для каркасов вида MIL-53(Al). Таким образом, данные по адсорбции метана и этана (25°C) свидетельствуют о том, что материал  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$  отличается удовлетворительными адсорбционными характеристиками.

#### 4. Супрамолекулярные материалы в виде матриц МОК, содержащих функциональные «гостевые» молекулы

Модифицирование адсорбционных свойств пористых носителей в отношении метана возможно путем нанесения на их поверхность и в поры молекул каликс[4]аренов с различными заместителями в ареновой «корзине». В настоящей работе исследована возможность повышения селективности в отношении этана каркаса  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  путем введения «гостевых» молекул каликс[4]аренов с заместителями *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9$  (t-Bu), - $\text{SO}_3\text{H}$  в ареновой «корзине». По данным элементного анализа содержание молекул каликс[4]аренов находится в пределах 11-17 вес. %. Величина удельной поверхности снижается для композитов  $\text{K}@\text{NH}_2\text{-MIL-101}$ , при этом наиболее высокая величина удельной поверхности наблюдается при введении незамещенного каликс[4]арена (1959  $\text{m}^2/\text{г}$ ). По-видимому, наличие заместителей в пара положении к OH группе каликс[4]арена снижает доступный объем пор матрицы  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  и приводит к снижению удельной поверхности соответствующих композитов.

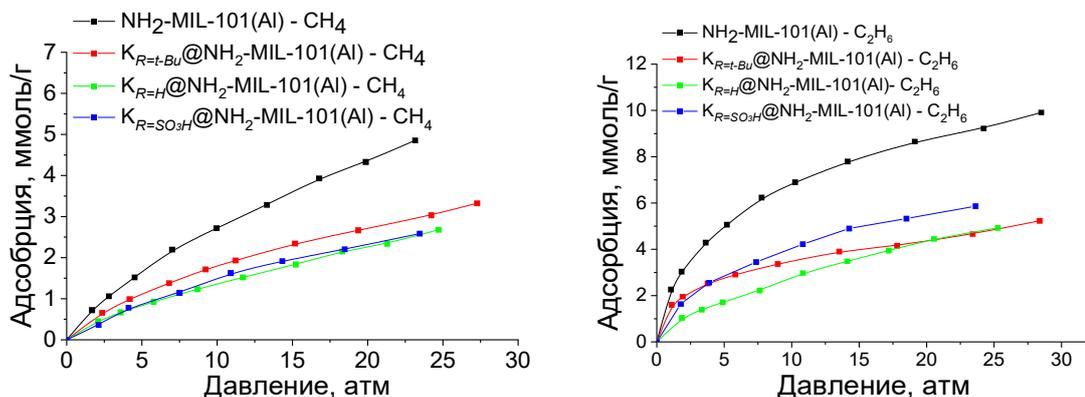


Рисунок 18. Изотермы адсорбции метана и этана для композитов  $\text{K}@\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  (25°C).

Присутствие «гостевых» молекул макроциклов в матрице  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  приводит к значительному уменьшению адсорбционной емкости полученных композитов как по метану, так и по этану (Рис. 18). Наиболее высокая величина адсорбции этана наблюдается для материала  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ , содержащего каликс[4]арен с группами  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Для данной «гостевой» молекулы возможно дополнительное взаимодействие «гость-хозяин» между амино-группой линкера и группой  $-\text{SO}_3\text{H}$ . В свою очередь, это взаимодействие, по-видимому, приводит к преимущественной локализации молекул каликс[4]арена в порах матрицы  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ . В пользу этой гипотезы свидетельствует тот факт, что данный композит имеет наибольшую долю микропор. Увеличение доли микропор (рис. 18) для этого материала приводит к повышению адсорбции этана по сравнению с другими композитами, в которых подобное взаимодействие «гость-хозяин» не может реализоваться. Следовательно, для адсорбции этана предпочтительны микропористые адсорбенты благодаря эффекту «соразмерности».

Для композитов  $\text{K}@\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  были впервые рассчитаны значения IAST и идеальной селективности для пары этан/метан в широком диапазоне давлений. Наиболее высокая величина идеальной селективности достигается для образца  $\text{K}_{\text{R}=\text{SO}_3\text{H}}@\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  (5.17 : 1, 1 атм, 25°C), что почти на 20% выше, чем для исходного каркаса  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  (4.31 : 1, 1 атм, 25°C). По-видимому, введение молекул каликс[4]арена, содержащего сульфогруппы, способствует повышению идеальной селективности в отношении этана

благодаря модифицированию размера пор. Однако, для IAST селективности наблюдается обратная зависимость – полученные композиты демонстрируют сниженную селективность по сравнению с исходной матрицей NH<sub>2</sub>-MIL-101.

### **Композиты на основе микропористого каркаса HKUST-1 и мезопористых кремнезёмов**

Возможность применения адсорбентов вида HKUST-1@SiO<sub>2</sub> для разделения метана и этана впервые изучена в настоящей работе. В качестве модельного материала МОК выбран каркас HKUST-1, а в качестве неорганического компонента исследованы мезопористый силикат MCM-41 и бипористый кремнезём (BPS).

Композиты HKUST-1@MCM-41 и HKUST-1@BPS получены согласно одностадийному подходу *in situ*, который заключается в формировании кристаллов HKUST-1 в порах кремнезёмов в сольвотермальных условиях. Параметры синтеза композитов выбраны в соответствии с оптимизированными условиями получения материала HKUST-1, обеспечивающими высокий выход. По данным элементного анализа содержание HKUST-1 составляет 19.8 мас. % для материала HKUST-1@MCM-41 и 26.3 мас. % для образца HKUST-1@BPS. Наличие кристаллической фазы HKUST-1 в полученных композитах подтверждено результатами ПРСА.

Композиты имеют удельную поверхность, сниженную по сравнению с материалом HKUST-1, при этом наблюдается корреляция величины снижения удельной поверхности с содержанием кристаллитов HKUST-1 в неорганической матрице. Тем не менее, доля мезо- и микропор в композитах существенно отличается. Так, материал HKUST-1@MCM-41 является мезопористым, а адсорбент HKUST-1@BPS имеет иерархическую структуру пор с практически одинаковым содержанием микро- и мезопор. В образце HKUST-1@BPS присутствуют два типа мезопор, соответствующих максимумам в распределении пор по диаметру при 1.7 и 17.6 нм, как и в исходной матрице BPS. В этом случае в композите имеются свободные микропоры. Вероятно, в матрице BPS кристаллы HKUST-1 располагаются, в основном, в крупных мезопорах (7-25 нм) и блокируют их (по крайней мере, частично) для «гостевых» молекул N<sub>2</sub>. Так, мезопоры диаметром 3,1 нм трансформируются в микропоры диаметром ~ 1.7 нм. С другой стороны, доля микропор в композите HKUST-1@MCM-41 чрезвычайно мала, и только мезопоры остаются свободными для адсорбции газа. Система HKUST-1@MCM-41 имеет мезопоры размером 2-5 нм, который незначительно снижен по сравнению с исходной матрицей MCM-41. Эти данные указывают на предпочтительное расположение кристаллитов HKUST-1 внутри этих мезопор кремнезёма.

Стоит отметить, что данные по адсорбции метана и этана на бипористом кремнезёме были получены впервые. Изотермы адсорбции обоих газов на MCM-41 практически совпадают с литературными данными. Наибольшей ёмкостью для обоих газов обладает исходный носитель HKUST-1 (рис. 19). Величина адсорбции обоих газов на MCM-41 превосходит аналогичные величины для BPS на 5-10%. Для этана разница между этими значениями более выражена, вероятно, из-за более узких пор MCM-41, обеспечивающих тесные контакты молекул этана со стенками кремнезёмного каркаса, и, тем самым, более эффективное Ван-дер-Ваальсово взаимодействие адсорбент-адсорбат.

Изотермы адсорбции для композитов практически идентичны. Они подобны изотермам исходных кремнезёмов, что подтверждает доминирующий вклад неорганической матрицы в адсорбционные характеристики. Модификация мезопористых матриц кристаллитами HKUST-1 приводит к незначительному увеличению адсорбции метана по сравнению с чистыми кремнезёмами. В то же время адсорбция этана на композитах практически не отличается от таковой на исходных носителях.

В качестве системы сравнения также было исследовано адсорбционное поведение механических смесей компонентов композита, взятых в количествах, воспроизводящих их

содержание в композитах. Обнаружено, что для обоих газов изотермы адсорбции композитов практически идентичны изотермам соответствующих механических смесей (рис. 19). В области низких давлений (1–5 атм) разница в адсорбции этана практически незначительна, а в области высоких давлений (15–25 атм) эта разница составляет около 10 % для системы HKUST-1 + MCM-41. В то же время, для системы HKUST-1 + BPS адсорбционное поведение механических смесей и композита практически идентично. Можно предположить, что адсорбционные свойства композитов отличаются от свойств механической смеси в случае силиката MCM-41, что свидетельствует о наличии взаимодействий между частицами компонентов композита.

При сравнении теоретических изотерм механических смесей, полученных методом аддитивности исходных изотерм, с экспериментальными видно (рис. 19), что теоретические кривые имеют более высокие (5-10%) значения адсорбции метана и этана по сравнению с реальными механическими смесями. Тем не менее, форма расчетных кривых очень близка к полученным экспериментальным изотермам механических смесей. Следовательно, построение «теоретических» изотерм для механической смесей HKUST-1 и кремнезёмов в некоторой степени способно предсказать поведение реальной механической смеси.

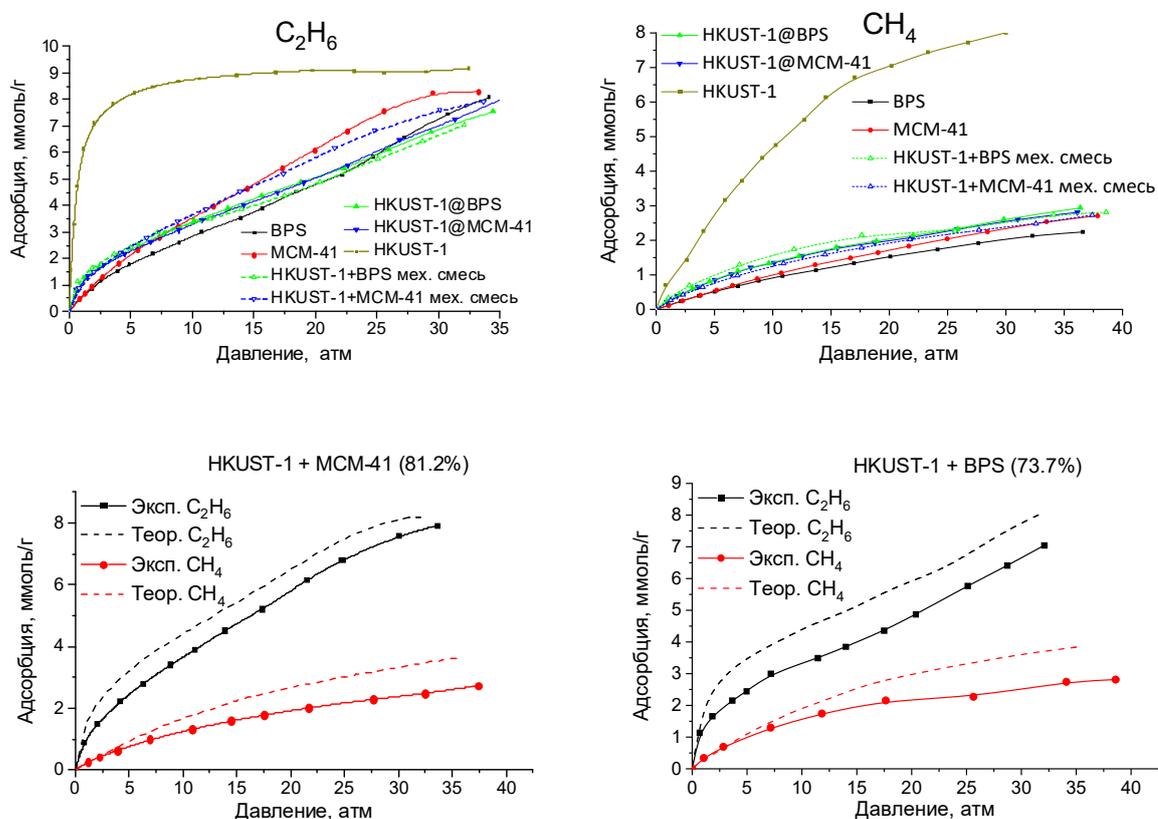


Рисунок 19. Изотермы адсорбции метана и этана на мезопористых кремнеземах, образце сравнения HKUST-1 и композитных материалах на их основе (25°C).

## 5. Закономерности «структура-свойства» полученных гибридных материалов на основе МОК в отношении адсорбции метана и этана

Проведенное в настоящей работе исследование по синтезу и детальной физико-химической характеристике представительной серии известных металл-органических каркасов ZIF-8, ZIF-67, HKUST-1,  $NH_2$ -MIL-101(Al),  $NH_2$ -MIL-53(Al), MIL-53(Al), Ni-DABCO) и новых структур  $Ca(H_2cbzac)_2$  и  $Ca_2(tcм)(DMF)_2$  позволило выявить на их примере ключевые закономерности «структура – функциональные свойства» в отношении адсорбционных характеристик по метану и этану.

Изучено возможное влияние величины удельной поверхности на емкость исследуемых материалов МОК по метану и этану. Стоит отметить, что удельная поверхность вычисляется на основе данных по низкотемпературной адсорбции азота ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), а адсорбция метана и этана измеряется при  $25^{\circ}\text{C}$ . Помимо этого, молекулы азота, метана и этана имеют различный кинетический диаметр ( $\text{N}_2 - 3.46 \text{ \AA}$ ,  $\text{CH}_4 - 3.758 \text{ \AA}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6 - 4.443 \text{ \AA}$ ). Различие в температурных условиях проведения адсорбционного эксперимента, а также кинетических диаметрах молекул исследуемых газов приводит к различиям в доступности пор образцов МОК и, следовательно, к вариациям в их адсорбционных свойствах.

Для материалов (ZIF-8, ZIF-67, HKUST-1,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ ,  $\text{MIL-53(Al)}$ , Ni-DABCO) наблюдается изотерма адсорбции для этана, которая относится к I типу по классификации IUPAC, характерному для микропористых адсорбентов. Для мезопористых материалов ( $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ , MCM-41 и BPS) форма кривой адсорбции этана близка к кривой адсорбции метана и не имеет четко выраженного плато (рис. 20) по сравнению с микропористыми носителями, что связано с полимолекулярной адсорбцией. Какой-либо прямой корреляции  $S_{\text{БЭТ}}$  и величины адсорбции обоих газов не обнаружено (рис. 20). Так, образец  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  имеет наименьшую удельную поверхность ( $79 \text{ м}^2/\text{г}$ ) по азоту, однако емкость по метану и этану при этом практически идентична емкости материала  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ , который имеет в 35 раз большую удельную поверхность ( $2895 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Стоит отметить, что положение точек на рисунках 20а и 20б для каждого адсорбента относительно друг друга остается неизменным. То есть, наивысшие емкости как по метану, так и по этану достигаются для материала HKUST-1 ( $1648 \text{ м}^2/\text{г}$ ), а наименьшие – на кремнеземах MCM-41 ( $1043 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и BPS ( $831 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

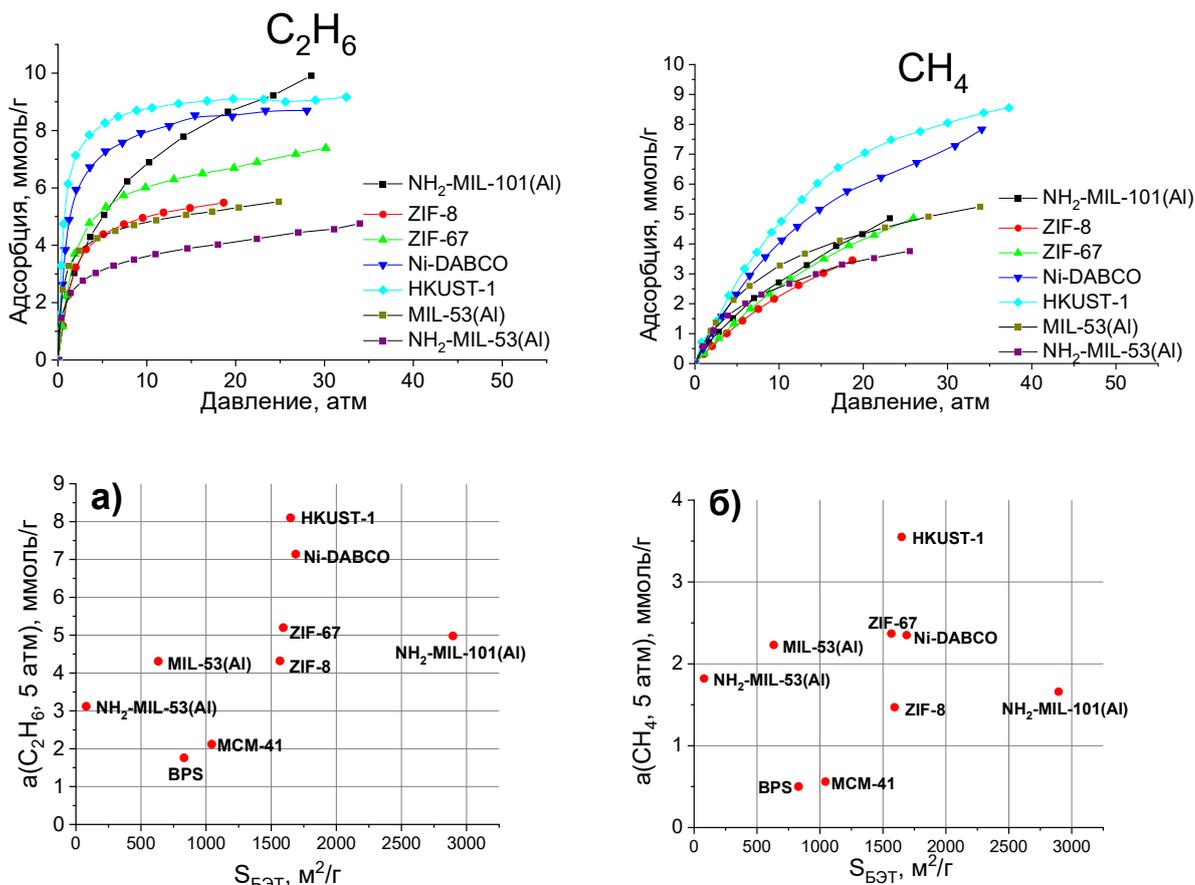


Рисунок 20. Изотермы адсорбции этана и метана для полученных материалов МОК ( $25^{\circ}\text{C}$ ). Сравнение удельной поверхности исследуемых материалов и величин адсорбции (а) этана (5 атм,  $25^{\circ}\text{C}$ ) и (б) метана (5 атм,  $25^{\circ}\text{C}$ ).

Наблюдается почти линейная зависимость величины адсорбции  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  от доли микропор (рис. 21, а и б). Так, для мезопористых материалов BPS, MCM-41,  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  адсорбция как метана, так и этана снижена, в то время как на микропористых адсорбентах типа HKUST-1, Ni-DABCO и ZIF-67 достигаются повышенные величины адсорбции этих газов.

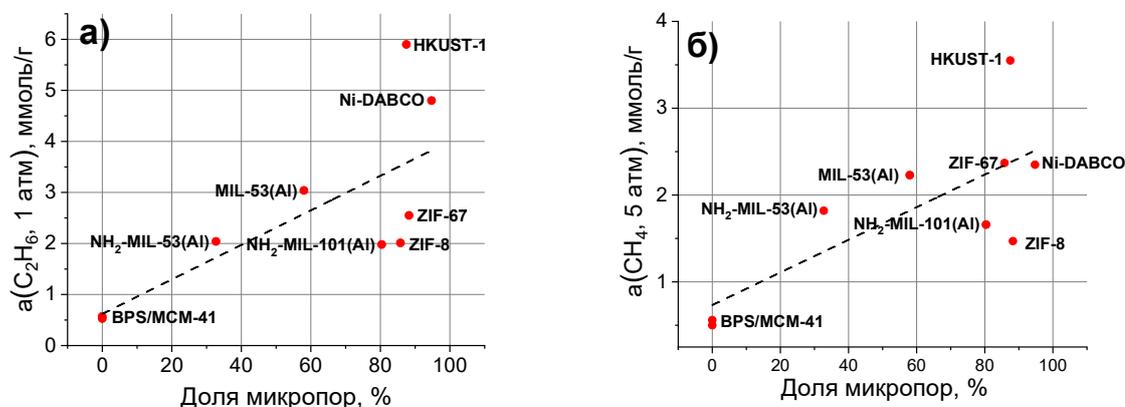


Рисунок 21. Графическое представление сравнения доли микропор (%) в исследуемых материалах и величин адсорбции (а) этана (1 атм, 25°C) и (б) метана (1 атм, 25°C).

Таким образом, обнаружено, что величина удельной поверхности не имеет существенного влияния на адсорбционную емкость как по метану, так и по этану на исследуемых материалах. Кроме того, адсорбции обоих газов способствует наличие микропор, а не мезопор. Этот эффект, возможно, обусловлен реализацией «соразмерной» адсорбции в микропористых матрицах МОК, что приводит к дополнительным Ван-дер-Ваальсовым взаимодействиям «адсорбент-адсорбат». Аналогичное явление наблюдалось и для композитов на основе  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ .

На основе полученных изотерм адсорбции метана и этана (рис. 22) построены зависимости идеальной селективности и IAST селективности от давления.

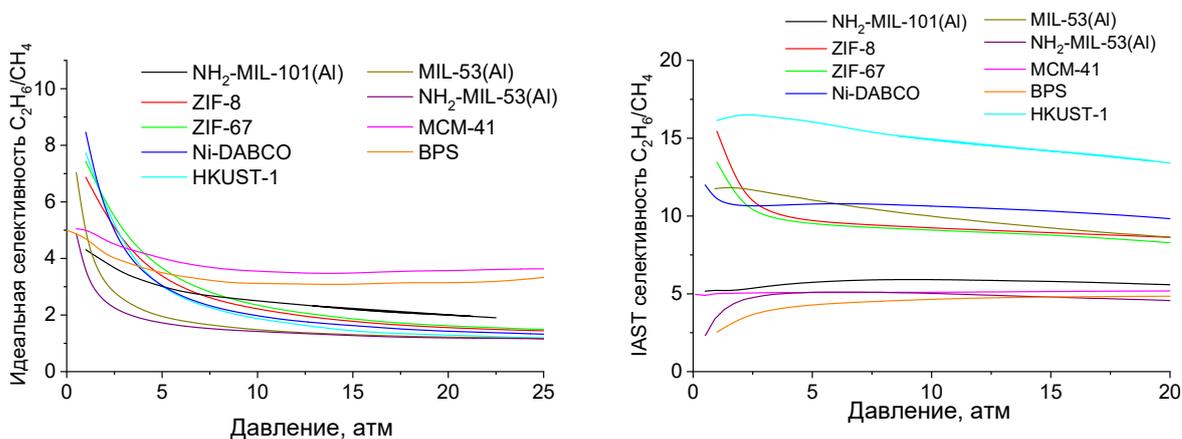


Рисунок 22. Зависимость идеальной и IAST селективности для пары  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$  от давления для полученных материалов (25°C).

Какой-либо явной зависимости селективности обоих типов от величины удельной поверхности или доли микропор не обнаружено. Например, материалы  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ , BPS, MCM-41 и  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  имеют почти идентичные как идеальные селективности, так и IAST селективности, несмотря на существенную разницу в их удельной поверхности.

Наибольшую идеальную селективность для пары  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$  демонстрируют материалы HKUST-1 (7.8 : 1, 1 атм, 25°C), Ni-DABCO (8.5:1, 1 атм, 25°C) и ZIF-67 (7.9 : 1, 1 атм, 25°C). Это обусловлено наиболее высокими показателями емкости по этану для этих адсорбентов по сравнению с емкостью других исследуемых образцов. С увеличением давления,

значения идеальной селективности экспоненциально уменьшаются для всех микропористых материалов. Действительно, при высоких давлениях величина адсорбции метана практически идентична величине адсорбции этана. Для мезопористых материалов ( $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ ,  $\text{MCM-41}$  и  $\text{BPS}$ ) величина идеальной селективности почти не зависит от давления и в области 10–20 атм является наибольшей среди исследуемых материалов. Аналогичное явление наблюдается и для зависимости IAST селективности от давления в интервале 1–20 атм. Этот показатель практически одинаков для мезопористых материалов разной природы – кремнезема  $\text{MCM-41}$  (5.0 : 1, 1 атм, 25°C) и металл-органического каркаса  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  (5.2 : 1, 1 атм, 25°C). Возможно, эту особенность (независимость IAST или идеальной селективности от давления) в дальнейшем можно использовать в качестве «признака» мезопористого носителя в отношении адсорбции метана и этана.

Для материала  $\text{MIL-53(Al)}$  (7.0 : 1, 1 атм, 25°C) значение идеальной селективности выше, чем для его изоструктурного аналога  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  на основе линкеров  $\text{abdc}$  (4.9 : 1, 1 атм, 25°C) на 40%. Также как и в случае идеальной селективности, величина IAST селективности значительно снижается для материала  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  (12 : 1, 1 атм, 25°C) по сравнению с его аналогом  $\text{MIL-53(Al)}$  (3.2 : 1, 1 атм, 25°C), не содержащим группу  $-\text{NH}_2$ . Следовательно, введение амино-группы в состав линкера приводит к значительному снижению и селективности, и емкости в отношении этана.

Наибольшую величину IAST селективности имеет материал  $\text{HKUST-1}$ . В этом случае, максимум селективности соответствует 16.1 : 1 при давлении 2.5 атм. Такая IAST селективность сопоставима с селективностью адсорбента  $\text{SBMOF-2}$  (22 : 1, 1 бар, 25°C), известной из литературы. Для материалов  $\text{Ni-DABCO}$  и  $\text{ZIF-67}$ , которые также имеют высокую IAST селективность при 1 атм, ее зависимость от давления имеет экспоненциальный вид, тогда как для адсорбента  $\text{HKUST-1}$  она практически линейна и мало изменяется в интервале 1–20 атм.

## Выводы

1. Установлено, что параметры синтеза, включая способ активации реакционной массы (сольвотермальные условия, СВЧ-метод), время реакции и состав системы растворителей, существенным образом влияют на фазовую чистоту, кристалличность, размер кристаллитов и текстурные свойства формируемых образцов металл-органического каркаса  $\text{HKUST-1}$ . Обнаружено, что использование ионных жидкостей (ИЖ) в качестве среды реакции позволяет эффективно контролировать размер кристаллитов  $\text{HKUST-1}$  в нанодиапазоне по сравнению с образцами этого каркаса, полученными в молекулярных растворителях (ДМФА, ТЭГ, вода, этанол). Методом ЯМР  $^1\text{H}$  показано, что использованные ИЖ остаются стабильными в условиях СВЧ-синтеза и могут быть повторно использованы в качестве растворителя в данном синтезе. Образцы  $\text{HKUST-1}$ , синтезированные в оптимизированных условиях, демонстрируют емкость по метану и этану, которая на ~ 25% превышает емкость аналогичных материалов  $\text{HKUST-1}$ , приготовленных по литературным методикам.
2. На примере гибридных материалов на основе цеолитоподобных имидазолатных каркасов (ZIF) выявлено определяющее влияние природы неорганического структурного блока на адсорбцию метана и этана. Так, показано, что введение катионов  $\text{Co}^{2+}$  в структуру ZIF приводит к увеличению емкости по метану и этану синтезированных адсорбентов. Анализ зависимостей идеальной селективности и IAST селективности от давления демонстрирует, что замещение  $\text{Zn}^{2+}$  на  $\text{Co}^{2+}$  в матрицах ZIF практически не влияет на селективность полученных адсорбентов. Результаты оценки теплот адсорбции метана и этана на материалах  $\text{ZIF-8(Zn)}$  и  $\text{ZIF-67(Co)}$  свидетельствуют о том, что они определяются составом органического линкера (2-метилимидазолат).
3. На примере каркасов типа  $\text{MIL-53(Al)}$  со смешанными линкерами обнаружено, что с увеличением содержания в каркасе линкера  $\text{bdc}$  эффект «открытия» пор, связанный с обратимой перестройкой кристаллической структуры  $\text{MIL-53(Al)}$ , становится более выраженным и наблюдается при более высоких давлениях при адсорбции метана. Для

материала вида MIL-53(Al) со смешанными линкерами, содержащего 82 моль. % abdc и 18 моль. % bdc, достигнуты рекордные значения как идеальной селективности (27 : 1, 1 атм, 25°C), так и IAST селективности (157.1 : 1, 1 атм, 25°C). Эти показатели превосходят селективность материалов, исследованных в данной работе, а также известных из литературы.

4. Синтезирован новый металл-органический каркас состава  $\text{Ca}_2(\text{tcu})(\text{DMF})_2$ , структура которого установлена методом РСА. Новый материал демонстрирует величины адсорбции метана и этана, сравнимые с мезопористыми кремнеземами BPS и MCM-41, а рассчитанные для него величины идеальной и IAST селективности сопоставимы с материалами MIL-53(Al).

5. Впервые синтезирована кислота на основе карбазола –  $\text{H}_3\text{cbzac}$ , структура которой установлена методом ПРСА. С использованием этой кислоты и катионов  $\text{Ca}^{2+}$  получен новый металл-органический каркас  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$ . Показано, что после термообработки в вакууме (140°C) образец претерпевает структурные изменения, связанные с перестройкой системы водородных связей. В результате вакуумирования образуется новый металл-органический каркас  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ . Полученный материал является микропористым адсорбентом, обладающим перманентной пористостью ( $S_{\text{БЭТ}} = 524 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Рассчитанные для него величины идеальной селективности (5.7 : 1, 1 атм, 25°C) и IAST селективности (7.8 : 1, 7 атм, 25°C) сопоставимы с селективностью материалов типа ZIF и MIL-53.

6. На примере композитов на основе матрицы  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ , содержащей молекулы каликс[4]аренов с различными заместителями в ареновой «корзине» ( $\text{R} = \text{H}, \text{t-Bu}, -\text{SO}_3\text{H}$ ), показано, что варьирование заместителя в структуре «гостевой» молекулы позволяет регулировать адсорбционные свойства композитов  $\text{K@NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  в отношении метана и этана. Так, обнаружено, что наиболее высокая величина идеальной селективности достигается для образца  $\text{K}_{\text{R}=\text{SO}_3\text{H}}\text{@NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ , содержащего молекулы сульфonatoкаликс[4]арена с группами  $-\text{SO}_3\text{H}$ , что почти на 20% выше, чем для исходного каркаса  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ .

7. Внедрение кристаллитов HKUST-1 в матрицы мезопористых кремнезёмов (MCM-41, BPS) заметно изменяет их адсорбционные характеристики по отношению к паре этан/метан. При повышенных давлениях (>5 атм) значения IAST селективностей для композитных адсорбентов, выше, чем для исходных кремнезёмов (MCM-41 и BPS).

8. Проведено сравнительное изучение металл-органических каркасов HKUST-1, ZIF-8, ZIF-67,  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ ,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ , MIL-53(Al), Ni-DABCO в процессах селективной адсорбции метана и этана в интервале давлений 1-30 атм (25°C). Обнаружено, что емкость этих материалов не зависит от их величины удельной поверхности. Показано, что микропористые адсорбенты являются предпочтительными при разделении метана и этана, благодаря их существенно большей емкости по сравнению с мезопористыми материалами вследствие реализации эффекта «соразмерности». Показано, что селективность исследуемых носителей зависит не от текстурных свойств (удельной поверхности или доли пор), а определяется исключительно их химическим составом. Обнаружено, что наибольшими величинами идеальной и IAST селективностей обладают микропористые адсорбенты (в частности, HKUST-1).

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. **Deuko G. S.**, Isaeva V. I., Kustov L. M., New Molecular Sieve Materials: Composites Based on Metal–Organic Frameworks and Ionic Liquids // Petroleum Chemistry. — 2019. — №59 — P.770-787.

2. **Дейко Г. С.**, В. И. Исаева, Л. М. Кустов, А. Л. Тарасов. Гидроаминирование фенилацетилена на золотосодержащих каталитических системах, нанесенных на подложки, модифицированные ионными жидкостями, в условиях СВЧ-активации // Ж. Физ. Хим. — 2021. — №93. — С.414-417.

3. **Deyko G. S.**, Isaeva V. I., Papathanasiou K., Chernyshev V. V., Glukhov L. M., Bisht K. K., Tkachenko O. P., Savilov S. V., Davshan N. A., Kustov L. M. Hydroamination of Phenylacetylene with Aniline over Gold Nanoparticles Embedded in the Boron Imidazolate Framework BIF-66 and Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-67 // *ACS Applied Mat. & Int.* — 2021. — №13. — P.59803-59819.
4. **Deyko G. S.**, Abramenko N., Abkhalimov E., Isaeva V. I., Pelgunova L., Krysanov E., Kustov L. M. Acute Toxicity of Cu-MOF Nanoparticles (nanoHKUST-1) towards Embryos and Adult Zebrafish // *Int. J. Molec. Sci.* — 2021. — №22. — P.5568-5579.
5. **Deyko G. S.**, Glukhov L. M., Isaeva V. I., Vergun V. V., Chernyshev V. V., Kapustin G. I., Kustov L. M. Adsorption of Methane and Ethane on HKUST-1 Metal Organic Framework and Mesoporous Silica Composites // *Mend. Comm.* — 2023. — №9. — P.1-4.
6. **Deyko G. S.**, Glukhov L. M., Isaeva V. I., Vergun V. V., Archipov A. A., Tkachenko O. P., Nissenbaum V. D., Chernyshev V. V., Kapustin G. I., Kustov L. M. Modifying HKUST-1 Crystals for Selective Ethane Adsorption Using Ionic Liquids as Synthesis Media // *Crystals.* — 2022. — №12. — P.279-295.
7. **Дейко Г. С.**, Кравцов Л. А., Давшан Н. А., Исаева В. И., Кустов Л. М. Сорбция ионов свинца на композитах на основе цеолитоподобных имидазолатных каркасов ZIF-8 и ZIF-67 и альгината кальция // *Журн. Физ. Хим.* — 2022. — №96. — С.1180-1187.
8. **Deyko G. S.**, Glukhov L. M., Isaeva V. I., Kustov L. M. The synthesis of the HKUST-1 material for selective ethane adsorption using MW activation and ionic liquids as a reaction medium // 8th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds 4 - 7 сентября 2022, Германия, Дрезден
9. **Дейко Г. С.**, Глухов Л. М., Исаева В. И., Кустов Л. М. Изучение влияния условий синтеза HKUST-1 с использованием различных систем растворителей на основе гликолей и ионных жидкостей в условиях СВЧ-активации на селективность адсорбции метана и этана // Всероссийский симпозиум с международным участием «Актуальные физикохимические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов» 17-21 октября 2022 ИФХЭ РАН, Москва, Россия