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 (МОГ) И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

02.00.04 - Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва - 2016

Оглавление

Введение	7			
Список использованных терминов и сокращений				
Глава I. Создание гибридных материалов на основе MOF				
(краткий литературный обзор)	18			
I.1 Концепция MOF	19			
I.1.1 MOF - кристаллические упорядоченные пористые материалы	20			
I.1.2 MOF - трехмерные (3D) гибридные координационные полимеры	28			
I.2 Получение MOF	30			
I.3 Рациональный дизайн MOF	33			
I.4. Подходы к получению гибридных материалы на основе MOF	40			
I.5 Применение MOF и гибридных материалов на их основе	43			
I.6 Заключение к главе I	45			
Глава II. Формирование металл-органических каркасов				
с известной структурой	46			
II.1 Состав и физико-химические				
характеристики полученных МОГ	46			
II.1.2 Получение исследованных МОF	50			
II.2 Влияние параметров синтеза				
металл-органического каркаса МОF-5				
на его структурные и адсорбционные свойства	51			
II.2.1 Синтез структуры MOF-5				
методами «медленной диффузии» и прямого смешения	54			
II.2.1 Подбор условий синтеза МОF-5:				
способ прямого смешения vs «RT» метод	63			
II.3 Металл-органический каркас IRMOF-3	67			
II.4 Металл-органический каркас MOF-199	70			
II.4.1 Получение образцов МОГ-199	72			
II.4.2 Физико-химические исследования образцов				
MOF-199	73			
II.5 Металл-органический каркас MIL-53(Al)	77			
II.5.1 Получение образцов MIL-53(Al)	82			
II.5.2 Физико-химические исследования полученных				
образцов MIL-53(Al)	83			

II.6 Микропористый аминомодифицированный	
каркас NH ₂ -MIL-53(Al)	90
II.7 Мезопористый аминомодифицированный	
каркас NH ₂ -MIL-101(Al)	93
II.7.1 Получение образцов NH ₂ -MIL-101(Al):	
контроль морфологии и размера кристаллитов	94
II.7.2 Физико-химические исследования	
образцов NH ₂ -MIL-101(Al)	96
II.8 Мезопористый металл-органический каркас MIL-100(Fe)	99
II.8.1 Получение образцов MIL-100(Fe)	100
II.9 Цеолитоподобный цинк-имидазолятный каркас ZIF-8	102
II.9.1 Получение образцов ZIF-8	104
Глава III. Синтез новых металл-органических каркасов	
с гетероароматическими линкерами и ионами Zn ²⁺	107
III.1 Формирование металл-органических каркасов	
с пиридин-2,5-дикарбоксилатными линкерами и ионами Zn ²⁺	109
III.1.1 Синтез новых пиридин-2,5-дикарбоксилатных	
координационных структур	109
III.1.2 Исследование кристаллической структуры	
новых координационных соединений	112
III.1.3 Физико-химические исследования	
новых каркасов с пиридин-2,5-дикарбоксилатными линкерами	127
III.2 Новый координационный полимер	
с пиразин-2,5-дикарбоксилатными линкерами ([Zn(pz25dc)(DMF) ₂])	134
III.2.1 Физико-химические исследования нового	
1-D цинк-пиразин-2,5-дикарбоксилатного	
координационного полимера	135
III.3 Заключение к главе III	146
Глава IV. Создание гибридных наноматериалов	
путем введения функциональных молекул	
и наночастиц металлов в пористую структуру МОF	148
IV.1 Формирование новых гибридных	
каркасов каликс[4]арен/МОГ-5	149
IV.1.1 Характеристики каликс[4]аренов как	

функциональных молекул-модификаторов				
внутрикристаллического пространства МОГ	149			
IV.1.2 Синтез гибридных каркасов каликс[4]арен/MOF-5				
IV.1.3 Характеристики каликс[4]аренов,				
внедренных в пористую матрицу МОГ-5	152			
IV.1.4 Гибридные каркасы К/МОF-5 с упорядоченной структурой	153			
IV.1.5 Физико-химические исследования гибридных каркасов				
с различным содержанием каликс[4]аренов	158			
IV.1.6. Исследование влияния содержания каликс[4]аренов				
с различными заместителями на текстурные свойства				
формируемых гибридных каркасов каликс[4]арен/MOF-5	162			
Заключение к разделу IV.1	167			
IV.2 Формирование гибридных наноматериалов М/МОF				
путем пост-синтетического модифицирования				
металл-органических каркасов наночастицами Pd, Au и Co	168			
IV.2.1 Введение наночастиц палладия				
в матрицы МОҒ	174			
IV.2.2 Получение наногибридов Co/MIL-53(Al)	202			
IV.2.3 Получение золотосодержащих наногибридов Au/MIL	209			
Заключение к разделу IV.2	215			
V. Каталитические свойства наногибридов М/МОF	217			
V.1 Гидрирование циклогексена на палладийсодержащем				
наногибриде Pd/MOF-5	218			
V.2 Парциальное гидрирование замещенных алкинов	220			
V.2.1 Парциальное гидрирование фенилацетилена				
в присутствии наногибридов Pd/MOF	221			
V.2.2 Каталитическое гидрирование дифенилацетилена				
в присутствие наногибридов Pd/MIL	235			
V.2.3 Гидрирование 1,4-бутиндиола на катализаторах Pd/MOF	243			
V.3 Каталитические свойства нанокомпозитов Co/MIL-53(Al)				
в реакциях синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу	257			
V.3.1 Каталитические системы Co/MIL-53(Al)	259			
V.3.2 Исследование каталитических свойств				
наногибридов Co/MIL-53(Al)	259			

V.4 Исследование каталитических свойств	
золотосодержащих наногибридов M/MIL	
в реакции гидроаминирования фенилацетилена	263
V.5 Заключение к главе V	269
Глава VI. Формирование интегрированных мембран	
в виде тонких слоев МОF на пористых подложках	
различной природы	272
VI.1 Известные подходы к созданию мембранных материалов	
виде тонких слоев МОГ на поверхности пористых носителей	274
VI.2 Одностадийный синтез <i>in situ</i> гибридных мембран	
на основе цеолитоподобного цинк-имидазолятного	
каркаса ZIF-8 на полимерном и неорганическом носителях	278
✓I.2.1. Сведения о проведенных экспериментах	279
VI.2.2 Приготовление интегрированных мембран на основе ZIF-8	280
VI.2.3 Исследование физико-химических свойств	
интегрированных мембран на основе ZIF-8	281
VI.2.4 Изучение газопроницаемости интегрированных	
мембран на основе каркаса ZIF-8	285
VI.3 Формирование тонких слоев металл-органического	
каркаса МОҒ-199 на тубулярных керамических мембранах	
методом вторичного роста	291
VI.3.1 Синтез селективного поликристаллического слоя	
каркаса МОГ-199 на поверхности керамической подложки	291
VI.3.2 Физико-химические исследования интегрированных мембран	
с селективным слоем на основе каркаса МОГ-199	
на поверхности тубулярной керамической мембраны	293
VI.4 Заключение к главе VI	298
Глава VII. Создание гибридных мембранных материалов	
со смешанной матрицей на основе МОГ	301
VII.1. Предварительное приготовление наночастиц	
металл-органических каркасов	
с последующим введением их в матрицу полимеров	303
VII.1.1 Измерение газопроницаемости	
с применением МММ мембранного материала,	

содержащего кристаллы NH ₂ -MIL-101(Al) и NH ₂ -MIL-53(Al)	304
VII.2. Синтез наночастиц каркаса ZIF-8 in situ	
в матрице полимеров различной природы	307
VII.2.1 Физико-химические свойства гибридных	
МММ материалов на основе каркаса ZIF-8,	
приготовленных согласно подходу in situ	308
VII.2.2 Газопроницаемость и селективность	
MMM мембран ZIF-8/PIM-1 и ZIF-8/6FDA-ODA	315
VII.3 Заключение к главе VII	317
Заключение	319
Выводы	322
Список цитируемой литературы	325
Список трудов по теме диссертации	366

введение

<u>Актуальность темы</u> Высокоупорядоченные неорганические материалы микропористые цеолиты и мезопористые силикаты, алюмофосфаты (AlPO) и металлоалюмофосфаты (MeAPO) - лежат в основе многочисленных технологических процессов и устройств [1]. 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).

В частности, структура и свойства нанопористых синтетических цеолитов делает возможным применение этих материалов в качестве селективных по размеру и форме катализаторов процессов химической и нефтехимической промышленности, ионообменников, адсорбентов при разделении и хранении газов, а также детергентов [2 -4].

К отличительным характеристикам мезопористые силикатов, в том числе, MCM-41 и MCM-48, SBA-3, SBA-15 и SBA-16, относится высокая удельная поверхность (>1000 M^2/Γ) [5] и открытые поры в виде высокоупорядоченной системы одномерных каналов, что делает их превосходными адсорбентами и носителями гетерогенных катализаторов. Расширению возможностей каталитических систем на основе мезопористых силикатов по сравнению с цеолитами существенным образом способствует значительный размер пор, варьирующийся в диапазоне 2 – 10 нм. Эти геометрические параметры, в свою очередь, способствует массопереносу адсорбата или субстрата, а также продуктов реакции внутри мезопористых матриц [6].

В многочисленных публикациях отмечается, что строение цеолитов и мезопористых силикатов представляет собой т.н. «золотой» стандарт при создании новых пористых материалов, благодаря промышленному значению этих неорганических матриц [2]. Таким образом, создание материалов, имеющих цеолитоподобную структуру, имеет существенное значение как путь для решения широкого спектра практически важных задач.

Разработка нового класса высокоупорядоченных гибридных структур - металлорганических каркасов (metal organic frameworks, MOF) - является следующим этапом развития исследований, связанных с созданием цеолитоподобных материалов. МОF

представляют собой кристаллические нанопористые координационные полимеры, структура которых образована ионами металлов, соединенных полидентатными органическими мостиковыми лигандами (линкерами) в трехмерный каркас. Аналогично цеолитам, структура МОГ 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)алюминоофосфаты, металлосиликаты (ALPO₄, SAPO, MeAPO и MeAPSO) [7], а также и мезопористыми силикатами. К этим свойствам относятся высокоупорядоченная структура, в основе которой лежит трехмерный каркас, высокая 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, МОГ 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 МОГ 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 МОГ могут формироваться поры размером от ~ 0.5 до нескольких нанометров.

Благодаря перечисленным выше свойствам, металл-органические каркасы привлекают внимание исследователей, как перспективные материалы, которые могут найти применение для адсорбции/хранения и разделения газов, в катализе, биомедицине, а также для создания сенсорных устройств. Особый интерес представляет дальнейшее модифицирование структуры МОГ, включая их внутрикристаллическое пространство, для создания новых свойств оптимизации уже имеющихся или характеристик (каталитических, адсорбционных и т.д.). Иллюстрацией этого подхода может служить введение наночастиц металлов в пористые матрицы МОГ 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 металлорганических 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 МОF гибридных материалов - носителей гетерогенных катализаторов, мембран с нанесенным селективным слоем и МММ-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 МОF. Гибридная природа металл-органических каркасов обеспечивает возможность создания мембран в виде тонких слоев и пленок МОГ на поверхности, как органических, так и неорганических твердых субстратов, а также использования нанокристаллитов МОF 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 МОГ, на макроскопическом - создание ансамблей кристаллов МОГ на поверхности твердых субстратов и модифицирование наночастицами МОГ полимерных матриц (МММ-мембраны). С учетом вышеизложенного, были сформулированы следующие задачи.

1) Получение МОГ 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 композитных каркасов за счет введения функциональных молекул (каликс[4]аренов), а также наночастиц Pd, Au и Co в пористую структуру MOF. Исследование полученных гибридных материалов в качестве катализаторов в реакциях селективного гидрирования, гидроаминирования, а также синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу.

(4) Формирование интегрированных мембран в виде тонких слоев МОГ (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 МОF, распределенных в матрицах полимеров различного состава, исследование их физикохимических характеристик, а также измерение газопроницаемости.

Новизна работы.

Разработаны оригинальные способы формирования металл-органических каркасов с контролируемыми 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 CBЧ-активации реакционной массы при атмосферном давлении. Впервые микрокристаллиты 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-2,5дикарбоксилатном каркасе.

Получен новый линейный координационный полимер с пиразин-2,5дикарбоксилатными 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/МОF-5 на основе металл-органического каркаса МОF-5 (Zn₄O(bdc)₃) и каликс[4]аренов, содержащих

различные функциональные заместители в ареновом фрагменте. На основе супрамолекулярных структур каликс[4]арен/МОГ-5 были приготовлены палладийсодержащие катализаторы.

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

Впервые палладий-содержащие нанокомпозиты на основе МОF использованы в качестве катализаторов парциального гидрирования замещенных алкинов: бутин-1,4диола, фенилацетилена и дифенилацетилена. Каталитические свойства золотосодержащих нанокомпозитов на основе МОF впервые исследованы в модельной реакции селективного гидроаминирования фенилацетилена анилином.

Разработан новый одностадийный подход *in situ* - непосредственное формирование цеолитоподобного цинк-имидазолятного каркаса ZIF-8 (Zn(mIm)₂, mIm = 2-метилимидазолят) 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 оригинальный метод стадийного темплатного синтеза («вторичного роста») на основе металл-органического каркаса MOF-199 (Cu₃(1,3,5-btc)₂, btc = 1,3,5бензолтрикарбоксилат), 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 NH₂-MIL-53(Al) (Al(OH)abdc), abdc = 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилат) и мезопористого каркаса NH₂-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 подхода синтезированы новые MMM мембраны ZIF-8/Полимер (PIM-1, Полиимид).

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

Разработаны методики получения каркасов NH₂-MIL-101(Al) и MIL-53 под воздействием CBЧ-излучения, позволяющие сократить время (до 20 мин вместо 4 - 6 ч) и температуру синтеза (~ 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 (NH₂-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 его в качестве эффективного адсорбента для жидкостной хроматографии без предварительного выделения узкой фракции при адсорбции ароматических соединений.

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

Предложены новые катализаторы на основе МОF, содержащие внедренные наночастицы палладия, золота и кобальта, активность и селективность которых можно регулировать путем подбора топологии и состава носителя. Нанокомпозиты 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 МОГ флюидным синтезом, в результате применения которой наночастицы палладия формируются в объеме матрицы носителя. Этот тип локализации активной фазы позволяет 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) (Fe₃O(OH)(btc)₂) и NH₂-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 *in situ* - непосредственное формирование селективного поликристаллического слоя цеолитоподобного имидазолятного 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 МММ мембранные материалы, содержащие одновременно два вида нанодобавок - микропористого каркаса NH₂-MIL-53(Al) и мезопористого каркаса NH₂-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 МОГ 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 металлсодержащих гибридных материалов на основе МОГ, 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. Лапидуса. 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, 10th Symposium пористости и адсорбционной селективности» (Клязьма, 2010), "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 2011); наносистем И материалов» (Москва Международная конференция EUROMEMBRANE-2012, London 2012 r.; 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 (566 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.

Использованные термины и сокращения

MOF - Металл-органические каркасы или трехмерные пористые координационные полимеры;

IRMOF - Изоретикулярные (с одинаковой топологией) металл-органические каркасы;

MIL - Material Institut Lavoisier, Материалы Института Лавуазье, Франция, класс микропористых и мезопористых металл-органических каркасоа с ионами металлов M³⁺;

- ZIF класс (zeolitic imidazolate frameworks) цеолитоподобных имидазолятных каркасов;
- AlPO₄ —алюмосфат, кристаллический цеолитоподобный материал (молекулярные сита);

SAPO - силикоалюминофосфатные молекулярные сита;

МеАРО - металлоалюмофосфатные молекулярные сита;

MeAPSO - металлосиликоалюминофосфатные молекулярные сита;

Secondary building unit – вторичная структурная единица;

Линкер – органический полидентатный мостиковый лиганд;

Интегрированная мембрана – мембрана с нанесенным на нее поликристаллическим слоем металл-органического каркаса;

Гибридная МММ мембрана – мембрана со смешанной матрицей (МММ, Mixed Matrix Membranes) – гибриды, представляющие собой полимерные матрицы, содержащие наночастицы пористых материалов;

PIM-1 - Polymer of intrinsic microporosity – полимер с внутренней микропористостью;

6FDA-ODA - 4,4 '- (гексафторизопропилиден) дифталевого ангидрида (6FDA), 4,4 '- оксидианилин (ODA) – полиимид;

H₂bdc - бензол-1,4-дикарбоновая кислота;

H2abdc – 2-амино бензол-1,4-дикарбоновая кислота;

H2btc – бензол– 1,3,5-трикарбоновая кислота;

bdc – бензол– 1,4-дикарбоксилат;

abdc – 2-аминобензол– 1,4-дикарбоксилат;

btc - бензол-1,3,5-трикарбоксилат;

p2,5dc – пиридин-2,5-дикарбоксилат;

pz2,5dc – пиразин-2,5-дикарбоксилат;

tpdc – тиенпирен-2,7-дикарбоксилат;

ДМФА – N,N'-диметилформамид;

ОАс – ацетат;

асас – ацетилацетонат;

Pd(OAc)₂ - ацетат палладия;

Pd(acac)₂ - ацетилацетонат палладия;

Et₃N – триэтиламин;

EtOH – этиловый спирт, этанол;

МеОН - метиловый спирт, метанол;

2-MeIm – 2- метилимидазол;

ПАН – полиакрилонитрил;

РФА – рентгенофазовый анализ;

пРСА - порошковый рентгеноструктурный анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ПЭМ-ВР - просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения;

STEM – просвечивающая электронная микроскопия с полевой эмиссией;

УФ подложка – ультрафильтрационная подложка;

XAS – X-ray absorption spectroscopy, рентгеновская абсорбционная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения;

XANES – X-ray Near Edge Structure, около-пороговая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения;

EXAFS - Extended X-ray absorption fine structure, протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

Уточнение методом Ритвельда - анализ по методу Ритвельда, расширенный рентгеновский дифракционный анализ (РДА) с целью уточнения структуры материалов.

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

Кристаллические пористые материалы применяются в катализе, адсорбции, хранении и разделении газов, электронике, создании пористых полупроводников, сенсорных и электролюминесцентных устройств, пищевой промышленности и при производстве детергентов [1] Эти материалы отличаются высокой адсорбционной емкостью, активными центрами различной силы, а также однородным распределением каналов и полостей по размеру и форме. Многие материалы этого типа отличаются также ионно-обменными и интересными электронными свойствами [7].

В последние два десятилетия значительное внимание исследователей привлекает новый класс кристаллических пористых материалов - металл-органические каркасы (MOF, metal-organic frameworks). МОF представляют собой пористые координационные полимеры, структура которых образована ионами металлов, соединенных полидентатными органические молекулами (мостиковыми лигандами или линкерами) в трехмерный каркас. С учетом основных характеристик, металл-органические каркасы определяют как кристаллические пористые вещества, в структуре которых присутствуют сильные взаимодействия металл-лиганд [8].

Пористые координационные полимеры (РСР), металл-органические координационные полимеры (МОСР, МОКП), металл-органические координационные решетки, металл-органические каркасы, органические аналоги цеолитов - в настоящее время существует несколько перекрывающихся и дополняющих друг друга названий, отражающих характерные черты этих «органо-неорганических» гибридных структур [9 - 11]. В настоящей работе для определения этих структур используется общепринятая в иностранной литературе аббревиатура МОГ (Metal-Organic Framework). По мнению Яги и его сотрудников, установивших возможность систематического синтеза серии МОГ с контролируемым размером пор (IRMOF), термин «металл-органический каркас» наиболее удачен, поскольку хорошо отражает четкую и предсказуемую структуру этих материалов [8, 12, 13].

Как было отмечено выше, металл-органические каркасы характеризуются физическими и химическими свойствами, позволяющим МОF успешно конкурировать с неорганическими пористыми носителями (цеолитами и мезопористми силикатами) при создании на их основе функциональных материалов, прежде всего, адсорбентов и компонентов гетерогенных каталитических систем [14]. К этим преимуществам МОF

относятся четко определенная структура и высокая степень кристалличности, высокая пористость и удельная поверхность (300-5900 м²/г (БЭТ)), однородное распределение пор по размерам, низкая кристаллическая плотность, а также возможность варьирования топологии и химического состава каркаса.

І.1 Концепция МОF

Выбор МОГ в качестве объектов изучения объединяет органическую и неорганическую химию. Это направление исследования ликвидирует разрыв между химией твердого тела и химией молекул [15]. В противоположность неорганическим материалам, которые изучаются на атомарном уровне, исследование материалов МОГ проводится на молекулярном уровне. Такая методология позволяет конструировать материалы с набором прогнозируемых свойств (адсорбционных, каталитических, В MOF хиральных, магнитных). рамках указанной концепции, являются кристаллическими молекулярными материалами, структура которых состоит из ионов или кластеров металлов и органических молекул (рис. 1) [16 - 21].



Рисунок 1. (а) Строительные блоки для структуры MOF-5 (IRMOF-1), 3D-[Zn₄O(bdc)₃], (b) шаростержневая и модель и представление в виде многогранников вторичной строительной единицы {Zn₄O} с карбоксилатными группами в углах тетраэдра {Zn4O}; (c) диаграмма упаковки кристаллической структуры в виде шаростержневой модели с многогранниками {Zn₄O} и объемная пространственная модель [22].

При рассмотрении закономерностей формирования МОF, исследователи часто употребляют такие понятия, как «конструирование», «комбинаторный» или «логический синтез», «молекулярный дизайн», «модульная химия». Это связано с тем, что при получении этих материалов реализуется привлекательная, но во многих случаях трудно осуществимая на практике, идея построения из молекулярных блоков – «модулей» - нового вещества с контролируемыми физическими и химическими свойствами.

Концепция МОF включает две группы основополагающих свойств металлорганических каркасов: 1) структурные - регулярная кристаллическая структура, текстурные характеристики - высокие пористость и удельная поверхность и 2) химический состав и функциональность как гибридных материалов. При решении задач рационального дизайна выделяется строительные блоки определенного вида, и в соответствии с этим выбором проводится аналогия с цеолитами, согласно работам О. М. Яги [8], либо с координационными полимерами, согласно С. Китагава [23]. Ниже будут рассмотрены эти два аспекта металл-органических каркасов.

I.1.1 МОГ - кристаллические упорядоченные пористые материалы

При рассмотрении пористой структуры МОF, в литературе [24] отмечается, что эти материалы являются связующим звеном между микропористыми цеолитами и мезопористыми силикатами (табл. 1). Действительно, диаметр пор цеолитов, за редким исключением, не превышает 1.5 нм [25], в связи с этим, в адсорбционные и каталитические процессы с участием цеолитов могут быть вовлечены молекулы, размер которых не превышает 1.0 нм [26].

В отличие от этого, известны как микро-, так и мезопористые металл-органические каркасы. Размер полостей последних достигает 3,5 нм, что соответствует диаметру каналов мезопористых силикатов типа MCM-41. Большой объем пор микропористых MOF способствуют их применению в областях, для которых имеют значение молекулярноситовые эффекты, однако узкие поры не позволяют вмещать крупные молекулы/частицы, а также затрудняют диффузионный массоперенос. Напротив, мезопористые MOF могут использоваться в процессах, в которые вовлечены большие молекулы [27].

Носитель, состав	Характеристика пористой структуры	Размер пор	Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	Стабильность	Применение
Цеолиты, включая производные формы, образованные в результате ионного обмена Al, Si, O, а также H ⁺ , Li+, Na+, K ⁺ , Ba ²⁺ , Ca ^{2+,} Mg ^{2+,} Ag ⁺ , и др.	Микропористые каркасы с регулярной и однородной структурой пор, в которой присутствует один или два типа катионов различной локализации	0.3 - 1 нм	340	Высокая термическая стабильность до 800°С Высокая гидротермальная стабильность	Кислотный катализ Окислительно-Восстановительный (Redox) катализ Носители для ионов металлов путем катионного обмена, Газофазный катализ
Мезопористые силикаты, Si, O	Аморфные каркасы, содержащие непересекающиеся гексагональные каналы	Каналы с контролиру емым размером в интервале 2 –10 нм.	1100	Высокая термическая стабильность до 850°С Сниженная стабильность в гидротермальных условиях по сравнению с цеолитами	Кислотный катализ Окислительно-Восстановительный (Redox) катализ Инкорпорирование активных центров в силикатные стенки или нанесение активных частиц на внутреннюю поверхность материала
МОF, Практически бесконечное разнообразие органических и неорганических строительных блоков	Микро- и мезопористые каркасы с регулярной кристаллической структурой и однородным распределением пор по размеру и форме.	0.5 - 3.4 нм	300 - 4900	Для отдельных представителей семейства MOF термостабильность достигает – 550°С, Некоторые каркасы стабильны на воздухе на протяжении нескольких месяцев	Активный центр в составе неорганического узла и в органическом линкере; Кислотный катализ; Окислительно-Восстановительный (Redox) катализ; Матрицы – носители для наночастиц металлов

Таблица 1._Место МОГ среди пористых материалов различной природы [28, 29].

Кристаллическая структура МОГ представляет собой трехмерный решетчатый каркас подобно цеолитам, (силико)алюмофосфатам и другим цеолитоподобным материалам. Однако, в основе структуры силикатов типа МСМ-41 лежит одномерная топология с системой 1D каналов. В свою очередь, строение каркаса МОГ базируется на разнообразной топологии, при этом в их структуре могут присутствовать 1D, 2D и 3D поры [30] Следует отметить, что в настоящее время топологию конкретной решеточной структуры МОГ определяют путем отнесения к топологии того или иного цеолита [31]. Наряду с цеолитами и мезопористыми силикатами, однородное распределение пор по размерам и форме характерно для МОГ, как высокоупорядоченных материалов, поскольку поры/каналы являются составной частью строительных блоков (т.е. повторяющихся структурных единиц) металл-органических каркасов [32]. Однородная пористость является важным преимуществом МОГ, позволяя регулировать массоперенос во внутрикристаллическом пространстве.

Таким образом, характеристики МОF, объединяющими их с двумя классами пористых материалов - цеолитами и мезопористыми силикатами, являются упорядоченная структура, трехмерный каркас и однородное распределение пор по размерам.

Однако, при сравнении этих неорганических матриц и МОF выявляются существенные различия. Неорганические пористые материалы (цеолиты и силикаты) не отличаются разнообразием химического состава и топологии. Например, возможности изменения химического состава цеолитов во многом лимитируются использованием тетраэдрических строительных блоков SiO4/AlO4. В связи с этим, возможности контроля и «настройки» электронных свойств активных и адсорбционных центров в структуре их каркаса существенным образом ограничены. Для повышения адсорбционной и каталитической селективности цеолитов и мезопористых силикатов используют введение в их поры комплексы переходных металлов согласно подходу "ship-in-a-bottle" (кораблик в бутылке) или путем прививки [33]. Однако, такой способ модифицирования неорганических матриц до сих пор не нашел широкого применения.

Напротив, МОF содержат объемные органические компоненты и могут быть построены из бесконечного набора строительных блоков, что позволяет относительно точно регулировать их пористые свойства. В отличие от этого, потенциал металлорганических каркасов связан с возможностью разнообразного варьирования их химического состава. свойства МОF могут регулироваться за счет присутствия катионов/кластеров металлов в неорганических строительных блоках, наличием

функциональных групп на внутренней поверхности полостей и каналов, а также за счет присутствия в порах функциональных «гостевых» молекул (рис. 2) [10].



Рисунок 2. Элементарная ячейка MOF и возможность модифицирования каркаса за счет координационно-ненасыщенных центров (CUS) в неорганических блоках, функциональных групп в органических линкерах каркаса, а также использования свободного пространства внутри большой поры для инкапсулирования функциональных частиц [34].

Неорганически-органическая гибридная природа МОF способствует гибкости каркаса [35]. Такое свойство приводит к «нетрадиционным» адсорбционным свойствам МОF [36], поглощению в зависимости от размеров «гостевых» молекул [37] и возможности значительных структурных преобразований, например, т.н. эффекта «дыхания» [38].

Компоненты структуры МОГ соединены координационными связями. Эти связи более слабые в энергетическом отношении, чем сильные связи Si/Al–O, образующие каркасы микропористых цеолитов и мезопористых силикатов типа МСМ [15, 39]. С этим связана сниженная термостабильность металл-органических каркасов по сравнению с неорганическими носителями.

Важной проблемой при создании пористых материалов обеспечения контроля их структуры и состава [15]. Органические лиганды и ионы металлов в каркасе МОF рассматриваются в качестве «первичных строительных единиц». Сочетание неорганической структурной с жесткой органической единицей приводит к образованию металл-органического каркаса заданной структуры [40].

«Вторичные строительные единицы» (SBU) представляют собой простые геометрические фигуры, отражающие структуру неорганических кластеров или координационных сфер ионов металла, связанных между собой в определенный каркас органическими линкерами (рис. 3) [40, 41]. Оба термина являются производными от

терминологии, принятой в химии цеолитов. Неизменность структуры строительных единиц во время синтеза позволяет использовать их в качестве модулей в процессе самосборки каркасов [42]. Концепция неорганических SBU, которая заимствована из изучения цеолитов, способствует направленному синтезу и дизайну МОF.

Однако, в отличии от цеолитов, число возможных комбинаций катионов металлов и органических линкеров чрезвычайно велико. Вследствие этого, сложно предсказать тип структуры, формируемой в результате конкретной комбинации строительных единиц. Координационное число и геометрия координационных центров на основе ионов металлов определяют природу и состав неорганических строительных блоков в формируемом каркасе. Тем не менее, проблема получения целевой каркасной структуры путем реакций ионов металлов и органических линкеров заключается в том, что органические строительные блоки, как правило, способны к связыванию различными способами. Поэтому, для формирования конкретных МОГ необходим контроль взаимодействия молекулярных строительных блоков (ионов металла, мостиковых лигандов – линкеров и «гостевых» молекул) и последующей самосборки каркаса в растворе. Задача исследователя заключается в том, чтобы определить условия реакции, в которых образуется *in situ* неорганическая SBU определенной конфигурации.



Рисунок 3. Примеры вторичных структурных единиц (SBU) в составе карбоксилатных МОГ [40].

Такой подход позволяет использовать большое число неорганических и органических SBU различной геометрии. Ключевое значение при этом имеет подбор молекулярных строительных блоков, которые регулируют желаемые архитектурные, химические и физические свойства в формируемом каркасе [43]. Органическими линкерами являются полидентатные мостиковые лиганды, которыми обычно являются карбоксилаты, азолы, нитрилы и т.д. Примеры карбоксилатных линкеров приведены на схеме 1.



Схема 1. Органические линкеры, используемые для синтеза серии карбоксилатных изоретикулярных IRMOF (с одинаковой топологией каркаса) [13].

При формировании цеолитоподобных неорганических носителей, помимо компонентов каркаса и растворителя, требуется использование неорганических или

органических темплатов (аминов, четвертичных аммониевых солей и т.д.). В случае МОF эта задача упрощается: растворитель сам по себе является темплатом при формировании каркаса (стратегии синтеза МОF будут рассмотрены ниже). Вследствие этого, каркас большинства представителей этого класса гибридных пористых материалов является нейтральным, что является важным преимуществом. Напротив, большинство структур неорганических цеолитов с катионным каркасом зачастую разрушаются при удалении темплата из-за сильного электростатического взаимодействия хозяин-гость, которое вносит существенный вклад в энергию решетки. В структуре МОF, растворители отличаются более слабым взаимодействием с каркасом и поэтому легко удаляются из каркаса при низких температурах, при этом структура каркаса сохраняется неизменной, одновременно создается доступная система пор [10].

Свойства координационных центров – ионов металлов и органических линкеров обычно определяют свойства целевого материала, таких как пористость, размер пор, поверхность внутри пор и другие физические свойства [15]. Тем не менее, вероятность реализации большого числа структур для конкретного SBU осложняет направленный синтез структур MOF. Таким образом, рациональный дизайн структур MOF может быть реализован путем рационального выбора конкретных неорганических SBU и линкеров с учетом эффектов растворителя (в качестве темплата), а также условий реакции [10, 44, 45].

Текстурные свойства МОГ

Большинство трехмерных (3D) МОF характеризуются высокой поверхностью (до 5900 м²/г), которая на порядок выше поверхности цеолитов и суперактивированных углей. Например, теоретический максимум для углеродных адсорбентов, как уже отмечалось выше, составляет ~ 2630 м²/г, что соответствует покрытию графенового листа с двух сторон. Следует отметить, что значения удельной поверхности, получаемых с применением метода БЭТ для микропористых материалов, к которым относятся и МОF, являются формальными, что связано с эффектами объемного заполнения микропор [46]. Известно, что метод анализа адсорбционных данных с использованием уравнения БЭТ не предусматривает наличия микропор, т. к. постулируется энергетическая однородность поверхности адсорбента [47]. В микропорах силовые поля соседних стенок перекрываются, что приводит к росту адсорбционного потенциала и, как следствие, адсорбция осуществляется не только по механизму покрытия стенок пор, а также путем их объемного заполнения. Для всех микропористых систем, в том числе для МОF,

характерны изотермы I типа – с крутым подъемом в области малых P/P₀ и почти горизонтальным участком в области насыщения, причем при наличии широких (вторичных) микропор наблюдается более плавный переход к области плато, с соответствующим его смещением в сторону больших P/P₀. В случае МОF можно говорить только о формальной величине удельной поверхности, позволяющей сравнивать микропористые системы одного типа между собой [48].

Существенное отличие пористых МОF от традиционных пористых кристаллических материалов, таких как молекулярные сита, заключается в том, что поры металлорганических каркасов не содержат стенок. В связи с этим, МОF часто определяют как решеточные структуры. Свободный внутренний объем МОF определяется наличием связанных открытых каналов и полостей в местах пересечения этих каналов, что обеспечивает высокую удельную поверхность и объем пор, который в ~ 2 раза превосходит объем пор цеолитов. Такие полости становятся доступными для молекул сорбируемого вещества после удаления молекул растворителя или остаточного количества реагента, захватываемых в процессе синтеза МОF.

Аналогично цеолитам, МОГ имеют высокую поверхность и регулярные по размеру и форме поры, что также характерно для цеолитов, а также высокую пористость, отличающую углеродные материалы. Объем пор значительного числа металлорганических каркасов $(0.8 - 2.5 \text{ см}^3/\text{г})$ в несколько раз выше объема пор цеолитов (для цеолита A, ZSM-5, фожазита характерные значения – 0,3-0,5 см³/г). Помимо этого, полости и поры цеолитов изменяются по размерам в узком диапазоне (2–14 Å), полости и поры MOF изменяются в широком интервале (2–30 Å) (см. выше). Надлежащий подбор органического линкера позволяет регулировать размер пор MOF [46]. Например, все металл-органические каркасы семейства IRMOF (соединения с одинаковой кубической решетки), топологией синтезированные Яги [40], являются высокопористыми материалами с очень низкой кристаллической плотностью. Свободное пространство внутри решеточных структур IRMOF варьируется от 55,8% у соединения IRMOF-5 (органический линкеров - R5-bdc) до 91,1% от общего объема у каркаса IRMOF-16 (органический линкер - tpdc), при этом плотность рассматриваемых материалов изменяется от 1,0 до 0,21 г/см³ (см. обозначения органических линкеров). Это весьма примечательно, т.к. у наиболее открытых цеолитов свободное внутреннее пространство составляет не более 50% от общего объема [44]. Форма пор в МОГ весьма разнообразна [46]. В отличие от сферических, эллиптических и щелевых пор, характерных для цеолитов, для этих металл-органических структур отмечается квадратная, прямоугольная

и треугольная формы [49 – 50]. Такая разнообразная геометрия пор имеет большое значение для селективной сорбции.

Перманентная пористость. Важной характеристикой является т.н. «перманентная» пористость, т.е. стабильность кристаллической структуры после удаления из пор «гостевых» молекул, например, при вакуумировании [53]. С понятием пористости МОF «открытый тесно связано определение металл-органический каркас», которое употребляется для адекватного описания материалов содержащих несвязанные подвижные молекулы растворителя внутри свободного пространства своего каркаса [8]. Температура разложения для большинства МОF, по данным термогравиметрического анализа, находится в интервале 300-500°С. Это обеспечивает стабильность металлорганических каркасов при температурах, превышающих температуру десорбции «гостевых молекул» [54]. Такая термическая устойчивость имеет существенное значение для практического использования MOF и гибридных материалов на их основе.

I.1.2 МОГ - трехмерные (3D) гибридные координационные полимеры

В соотвествии с концепцией С. Китагава [23], МОГ принадлежат к большому семейству металл-органических координационных полимеров. Эти гибридные полимеры могут формироваться в виде цепей (1D), слоев (2D) и трехмерных каркасов (3D) – МОГ [10]. Синтез МОГ включает реакцию иона переходного металла (неорганического строительного блока каркаса) с органическим линкером, который является мостиковым лигандом с образованием бесконечно протяженной сети. В зависимости от параметров синтеза могут формироваться также металлокомплексы, металл-органические контейнеры (МОС) или металл-органические гели (МОС) [28, 55] (рис. 4). Органические линкеры в составе МОГ создают возможности конформационной гибкости каркаса, в свою очередь, элементный состав и способы координации неорганических компонентов (ионов металлов) варьируются в широком диапазоне.

Координационные связи металл-лиганд (линкер) в структуре МОF являются более сильными, чем водородные связи и другие слабые взаимодействия, например, π - π стэкинг взаимодействия. Следует отметить, что трехмерные гибридные кристаллические полимеры, в структуре которых одна или более размерностей основана на слабом взаимодействии (водородные связи, π - π стэкинг взаимодействия) не принадлежат к семейству МOF. Этот тип материалов более корректно позиционировать как супрамолекулярные «архитектуры» [56].



Рисунок 4. Структуры, формируемые в результате самосборки ионов металла и органических лигандов. Структуры II – металлокомплексы, структуры II – металлорганические контейнеры, структуры III – металл-органические каркасы (MOF), структуры IV – металл-органические гели (MOG) [28].

Вследствие кинетической лабильности координационных связей и присутствия молекулярных компонентов - органических линкеров в структуре MOF - на рациональный дизайн MOF распространяются принципы молекулярной самосборки. Контроль самосборки пористых металл-органических каркасов путем комбинации неорганических строительных блоков и органических линкеров в настоящее время рассматривается в качестве наиболее интенсивно развивающихся областей в координационной и супрамолекулярной химии.

Важным принципом, лежащим в основе формирования функциональных материалов на основе координационных полимеров, является возможность образования 2D- или 3D- сетей с пустотами за счет применения «жестких» линкеров в качестве органических строительных блоков. Материал становится функциональным пористым координационным полимером при условии обмена или удаления молекул, присутствующих в порах после завершения синтеза, и инкорпорирования «гостевых» молекулы (см. предыдущий раздел). Первые сообщения относительно удаления или обмена «гостевых» молекул без коллапса исходной решеточной системы или сети -«хозяина» - появились в середине 90^х [14, 15, 57]. Таким образом, перманентная формирования пористость является условием функциональных пористых координационных полимеров. Присутствие в одной структуре неорганических и

органических компонентов может регулировать адсорбционные свойства гибридного каркаса, способствуя адсорбции как органических, так и неорганических молекул.

I.2 Получение МОF

Ниже будут рассмотрены основные способы получения МОF и параметры синтеза, оказывающие влияние на морфологию и структурные характеристики металлорганических каркасов.

К настоящему времени разработаны различные подходы для воспроизводимого рационального синтеза различных представителей этого класса гибридных материалов. Синтез МОF реализуется путем через самосборки первичных строительных единиц в соответствие с процессом «самораспознавания». В отличие от традиционных микропористых носителей (цеолитов) и мезопористых силикатов, МОF синтезируют в одну стадию в относительно мягких условиях и с высоким выходом (до 95%). Обычно синтез осуществляют путем осаждения продукта из раствора исходных реагентов. Процесс формирования МОF подобен процессу синтеза органического полимера, поэтому важно, чтобы скорость образования нерастворимого продукта была достаточно велика во избежание перекристаллизации.

Как правило, выбор стратегии синтеза зависит от типа формируемого каркаса. Так, при получении карбоксилатных металл-органических каркасов требуются присутствие основания, как правило, амина, который необходим для депротонирования органической кислоты (будущего органического линкера) и инициирования реакции. При этом важно исключить конкурентную координацию основания и органической кислоты.

Ниже приведен синтез одного из наиболее известных металл-органических каркасов, структуры МОF-5 (схема 2).

$$H_{2}BDC + Zn(NO_{3})_{2} \ 6H_{2}O \xrightarrow{DMF}_{20^{0}C, 150 \text{ h},} Zn_{4}O(BDC)_{3} \ (DMF)_{7} \longrightarrow Zn_{4}O(BDC)_{3}$$

Et₃N

Схема 2. Синтез металл-органического каркаса МОF-5. H₂BDC = бензол-1,4-дикарбоновая кислота [13].

Методы синтеза МОF развивались в три этапа. Самым ранним из них является т.н. метод «медленной диффузии». Необходимым условием такого синтеза является высокая растворимость компонентов реакционной смеси. По этой методике происходит медленная диффузия летучего амина в разбавленный раствор соли металла и органической кислоты

при комнатной температуре и атмосферном давлении [58 – 60]. Недостаток методики заключается в том, что синтез занимает слишком продолжительное время (1 - 2 недели). В результате образуются большие кристаллы (несколько сотен микрометров), которые используются, в основно, для структурных исследований. Однако формируемые таким образом большие кристаллы не подходят, как правило, для задач селективного разделения и катализа из-за затрудненного массопереноса. Исследователи отмечают также невысокий выход целевого продукта реакции – металл-органического каркаса при применении этого способа синтеза.

Позднее для синтеза МОF стал применяться гидро/сольвотермальный метод, широко используемый для получения цеолитов. Этот способ позволил сократить время реакции до десятков часов (1-3 дней). В этом случае кристаллизация МОF из разбавленных растворов в полярных растворителях (ДМФА, вода, ацетонитрил) осуществляется обычно в автоклаве при умеренной температуре (не выше 110°C) [49, 61 - 63]. В условиях сольвотермального синтеза удается преодолеть ограничения по растворимости реагентов. Иногда используются смешанные растворители для регулирования полярности раствора, а также кинетики обмена растворитель – лиганд и скорости образования кристаллов продукта. Как правило, микрокристаллиты МОF с размером ~ 1 – 10 мкм, формируемые при использовании сольвотермального способа, более подходят для решения технологических задач, поскольку в этом случае снижается вероятность ограничений по массопереносу.

Масштабированный гидро(сольво)термальный способ наиболее подходит к промышленным условиям производства в масштабе «кт/год» и обычно используется для синтеза цеолитов. В связи с этим, [32], этот метод представляет существенный интерес для получения адсорбентов, носителей гетерогенных катализаторов на основе МОF.

Однако, гидро(сольво)термальный способ синтеза МОF является достаточно энергоемким и требует специального оборудования [64]. Для преодоления этих ограничений были предложены новые подходы, например, сольвотермальный синтез в несмешивающихся растворителях [65]. Этот метод, предусматривающий проведение реакции синтеза на границе раздела фаз, позволяет контролировать размер кристаллитов МОF в нанодиапазоне.

Позднее был предложен способ прямого смешения или т.н. "RT» (Room temperature) - метод, адаптированный в настоящее время для синтеза MOF-5 и ряда гомологичных этой структуре металл-органических каркасов с одинаковой топологией решетки (IRMOF) [64, 66]. "RT»-метод предполагает непосредственное добавление амина при комнатной

температуре в реакционную среду, содержащую раствор соли металла и органической кислоты. Этот способ, позволяет сократить время реакции до 0,5 – 4 ч и позволяет проводить реакцию при умеренной температуре и атмосферном давлении. В результате с высоким выходом (~ 90%) образуются кристаллы МОF размером ~ 500 нм. С применением этого подхода были синтезированы образцы металл-органических каркасов МOF-5, IRMOF-3, MOF-199 (HCUST-1) и MOF-74.

Разработка функциональных материалов на основе МОF для промышленного применения представляет собой актуальную задачу [32]. В связи с этим, для получения металл-органических каркасов в значительных количествах, значительное внимание исследователей уделяется разработке путей синтеза, предусматривающих сокращение энергозатрат, снижение продолжительности реакции и повышении выхода целевого продукта.

В настоящее время исследуются альтернативные способы синтеза: электрохимический [67], проведение реакции под воздействием ультразвука [68], а также механохимический метод ("solvent-free") [69]. Последний метод представляет собой пример реализации подходов «зеленой химии», поскольку в этом случае реакции проводится без растворителя [70, 71]

Синтез под воздействием микроволнового излучения ранее зарекомендовал себя как эффективный способ получения нанопористых неорганических материалов [72]. Применение микроволнового излучения позволяет осуществлять процесс в широком интервале температур достичь сокращения времени синтеза, высоких выходов целевого продукта (МОГ) с высокой фазовой чистотой и контролировать морфологию и размер кристаллитов МОГ в нанодиапазоне, а также их однородное распределение по размерам и форме (±20%) [73 - 77]. За короткий промежуток времени образуются кристаллы полимера с относительно узким распределением пор. Эффективность «микроволнового синтеза» обеспечивается регулярной (повторяющейся) гибридной структурой МОF, т.е. неорганических узлов, соединенных органическими линкерами. наличием Неорганические узлы (ионы/кластеры металлов) обеспечивают равномерный быстрый нагрев до высокой температуры в процессе синтеза металл-органического каркаса.

В литературе [76] отмечается, что синтез в СВЧ-полях постепенно начинает вытеснять «традиционный» сольвотермальный способ синтеза под воздействием тепловой конвекции. Одновременно указывается на ограничения СВЧ-метода, вызванными сложностью аппаратурного оформления. Формирование образцов МОГ под воздействием микроволнового излучения является многофакторным процессом. Параметрами синтеза в

этом случае являются температура, время реакции, а также мощность излучения, однако различные приборы, как правило, не могут обеспечить одинаковые условия, что приводит к неудовлетворительной воспроизводимости процесса.

К настоящему времени признано, что синтез под воздействием микроволнового излучения является наиболее эффективным методом приготовления наночастиц МОГ [75, 78, 79].

Активация металл-органических каркасов

Необходимым этапом, сопутствующим формированию МОF в качестве функциональных материалов, является их активация, т.е. освобождение пор металлорганических каркасов от молекул реагентов и растворителя, захваченных в процессе синтеза. Следует отметить, что МОF активируют при более низкой температуре, чем традиционные пористые материалы, например, цеолиты. Это обусловлено тем, что для их синтеза металл-органических каркасов не требуется применения молекул темплатов или структуронаправляющих агентов, для которых необходим отжиг. Как правило, достаточно вакуумирования МОF в интервале температур 25-190°C для освобождения каналов и полостей от молекул растворителя или избытка исходного реагента.

Возможность проведения активации металл-органических каркасов при умеренной температуре способствует созданию гибридных материалов различного типа на их основе. Примером является получение гибридных супрамолекулярных систем «гость-хозяин» композитных каркасов, представляющих собой матрицы MOF, содержащие функциональные органические молекулы. В этом случае не происходит термического разложения «гостевых» молекул. Мягкие условия активации способствуют формированию непрерывного слоя МОГ на пористом носителе при получении интегрированных мембран. При умеренной температуре не происходит образования трещин и разрывов селективного слоя, в отличии от мембранных материалов этого типа на основе цеолитов [80].

I.3 Рациональный дизайн МОF

Конструирование МОГ заслуживает внимания с фундаментальной точки зрения, благодаря почти бесконечному структурному разнообразию их решеточной архитектуры и уникальным свойствам. Одновременно, интерес к дизайну металл-органических каркасов различной топологии обеспечивается перспективами их применения в качестве

гибридных функциональных материалов в адсорбции, хранении / разделении газов, гетерогенном катализе, при создании химических сенсоров, люминесценции и нелинейной оптике (NLO) [81 – 86].

Как было отмечено выше, важной характеристикой МОF являются возможность тонкой регулировки («тюнинга») структуры каркаса, функциональности (поверхности) пор путем рационального подбора неорганических и органических строительных блоков и способа, которым они связаны в соответствии с их конкретным применением. Эта возможность рационального дизайна обеспечивают преимущества металл-органических каркасов по сравнению с традиционными пористыми материалами, активированными углями и цеолитами. В некоторых случаях, блочная или модульная основа структуры делает возможным применение МОF в тех областях, в которых невозможно использование цеолитов [15, 87, 88].

В ряде случаев, несмотря на широкие возможности варьирования неорганических и органических блоков, в металл-органический каркас необходимо ввести специфические свойства. Такой вид модифицирования необходим в случае ограничений, накладываемым координационной химией, и, следовательно, не может быть решен за счет надлежащего подбора строительных блоков линкеров и неорганических центров, а также варьирования их комбинации. Этот подход включает подбор конкретных строительных блоков для конструирования каркасной структуры в комбинации с последующим использованием экзогенных частиц или молекул (т.е., частиц не участвующих в формировании каркасной структуры) для придания новых функций материалам МОГ [15]. Например, способность инкорпорировать функциональные группы в пористую структуру МОГ делает их уникальными кандидатами для создания гетерогенных катализаторов [89]. Мягкие условия, обычно применяемые для синтеза этих материалов, позволяют непосредственно вводить различные функции в структуру каркаса. Например, либо энантиочистые хиральные лиганды, либо их металлокомплексы могут быть непосредственно введены в каркас МОГ с образованием эффективного асимметрического катализатора. Этот процесс не может быть использован в случае цеолитов или других микропористых оксидных материалов, т.к. для их синтеза обычно используются жесткие условия (например, прокаливание при высокой температуре для отжига органического темплата).

Следует отметить, что на начальных этапах развития изучения металлорганических каркасов основным направлением исследований был синтез возможно большего числа соединений этого типа. Впоследствии из этих структур были отобраны соединения с наиболее интересными с практической точки зрения свойствами, включая

пористость, топологию, физическую и химическую стабильность, функциональность поверхности пор и т. п., для непосредственного использования их в качестве гибридных функциональных материалов, а также в качестве платформы для т.н. пост-синтетического модифицирования МОF (т.е. модифицирования предварительно синтезированных металлорганических каркасов) с целью улучшения присущих им свойств или создания новых функций.

В настоящее время предложены три основных подхода с целью модифицирования исходных свойств МОГ путем введения в металл-органические каркасы специфических функций путем модифицирования 1) органического линкера или 2) неорганического узла, а также 3) свободное внутрикристаллическое пространство [56, 90 - 93]. Эта стратегия может быть реализована за счет: пост-синтетического введения в строительные блоки МОГ молекул, содержащих потенциальные каталитические и адсорбционные центры, стабилизация каркасом активных наночастиц, не устойчивых в иных условиях, а также инкапсулирование функциональных молекул в пористую металл-органическую структуру (рис. 5) [28, 34].



Рисунок 5. Создание активных центров в металл-органическом каркасе. Схематическое изображение элементарной ячейки МОГ (слева). Активные центры в неорганическом строительном блоке и органическом линкере (в центре). Внедрение наночастиц металлов в пору МОГ (справа) [28].

Следует отметить, что модульные принципы дизайна МОF идеально подходят для реализации первого и второго подхода: введения функциональности либо в органический линкер, либо в неорганический строительный блок для соответствия каркаса конкретной задаче катализа, адсорбции или селективного распознавания [94].

Первый подход включает использование т.н. допирующих агентов - молекул, которые модифицируют функциональные свойства неорганических строительных блоков каркаса (ионов металлов) без изменения их координационных свойств [95].



Рисунок 6. Различные способы введения желаемых функций в каркас MOF (а): инкорпорирование допирующих молекул в координационные центры (b), постсинтетическое модифицирование органических линкеров (с) и внедрение функциональных молекул или частиц во внутрикристаллическое пространство каркаса (d). Методы введения функциональных молекул или частиц в матрицу MOF (e, f): постсинтетическое модифицирование (e, пропитка или инфильтрация) или инкапсулирование частиц или молекул в процессе самосборки (одностадийный подход, f) [94].

Для эффективного модифицирования, неорганические узлы (ионы или кластеры металлов), образующие каркас MOF, должны представлять собой координационноненасыщенные центры (Coordination Unsaturated Sites, CUS (англ.)) (рис. 2) [96]. С использованием CUS могут быть созданы активные (или адсорбционные) центры путем прививки к ним функциональных молекул - модификаторов [97].

В основе второй стратегии лежит использование линкеров, содержащие функциональными группами. Пост-синтетическое модифицирование органического линкера предусматривает ковалентное взаимодействие органических молекул модификаторов - с функциональной группой органического линкера предварительно синтезированного металл-органического каркаса. Примером могут служить аминосодержащие линкеры, которые могут координироваться с люминесцентными красителями, например, например, флуоресцеином, изотиоцианатом [98]. Модифицированные таким образом каркасы применялись в качестве сенсорных материалов [99].

Третья стратегия заключается в инкапсулировании функциональных молекул, нано- или микрочастиц внутри МОF, при этом формируются т.н. композитные каркасы (FC) [95]. Однако, в дальнейшем, для единообразия терминологии, эти каркасы будут называться гибридными. В свою очередь, эта подход может осуществляться двумя способами. Согласно первому из них, представляющему также пост-синтетическое
модифицирование каркаса, функциональные частицы или молекулы могут быть внедрены извне в предварительно сформированные каркасы путем двухстадийного синтеза (рис. 6).

Второй подход основан на добавлении предварительно сформированных частиц в раствор, содержащий прекурсоры (реагенты) для синтеза МОF с последующим процессом самопроизвольной сборки пористой каркасной структуры согласно одностадийному методу one-pot.

Такое нкапсулирование функциональных молекул или наночастиц металлов в поры/полости металл-органических каркасов представляет собой перспективный путь создания новых супрамолекулярных гибридных материалов на основе МОF [100]. В большинстве случаев, пористость металл-органических координационных полимеров намного выше, чем их неорганических аналогов-цеолитов, что может обеспечивать эффективное использование пустот в их структуре. Действительно, система пор МОF может служить в качестве физического пространства, в котором могут быть инкапсулированы функциональные молекулы и частицы, такие, как наночастицы металлов или оксидов металлов, а также металлокомплексы [101]. Как указывалось выше, этот подход может приводить к созданию новых и/или улучшения существующих функций новые в порах/полостях металл-органических каркасов, включая формирование специфических активных или адсорбционных центров.

Реализацию этой стратегии обеспечивают уникальные характеристики пористых MOF: (1) наличие пор/полостей большого размера, при этом у многих каркасов размер каналов и полостей соответствует размеру функциональных молекул или частиц, подлежащих инкапсулированию; (2) высокая регулируемая адсорбционная емкость; (3) возможность формирования активных центров различной силы, в том числе, за счет постсинтетического модифицирования неорганических узлов и органических линкеров; (4) значительная ионообменная емкость; (5) специфические электронные свойства; 6) возможность варьирования размера пор и функциональности пор [13, 102, 103]. Например, наличие полостей сверхвысокого размера пор у некоторых металлорганических каркасов позволяет включать в них большие молекулы, например, лекарственные препараты, красители и т.д.

Существенное значение при создании супрамолекулярных материалов типа «гостьхозяин» является способ их синтеза. Выбор соответствующей методики определяется потенциальной областью применения этих материалов, связанной с типом функциональных частиц и молекул, подлежащих внедрению в пористую структуру.

Для эффективного использования композитных МОF, функциональные частицы и молекулы, внедренные в пористую металл-органическую матрицу, они должны быть прочно «прикреплены» к ней. Чтобы удовлетворять условиям инкапсулирования, размер частиц или молекул, должен значительно превышать размер пор каркаса, т.е. должны быть обеспечены геометрических препятствия нежелательному удалению, например, при проведении каталитического, адсорбционного и т.п. процесса в жидкой фазе.

При внедрении «гостевых» молекул/частиц в пористую структуру, специфические (каталитические, адсорбционные, опто-электронные и т.д.) свойства этой активной составляющей композитного материала могут быть использованы для эффективной модифицирования носителя. В свою очередь, модифицирующие свойства активных частиц могут быть улучшены за счет «ограничительного» эффекта матрицы-«хозяина». Таким образом, за счет инкапсулирования обеспечивается интегрирование функциональных центров с пористой матрицей.

В случае, если размер активных частиц - модификаторов больше, чем поры носителя, то для их инкапсулирования не может использоваться метод пропитки, т.е. введение предварительно сформированных частиц или молекул в пористую матрицу. В этом случае для внедрения активных частиц используют следующие способы [102]:

(1) формирование активных частиц внутри пор носителя – подход «кораблик в бутылке (ship in bottle)» или пост-синтетическое модифицирование. Этот подход *ex situ* представляет собой сборку активной частицы внутри пор носителя, который известен также как «кораблик в лодке "ship in bottle". Например, с применением метода MOCVD в пористую структуру MOF были введены металл-органические соединения с лабильными лигандами, и затем на их основе были сформированы наночастицы металлов [104].

(2) формирование носителя вокруг активных частиц - или темплатный синтез *in situ* (прямое введение функциональности в пористую структуру), т.е. сборка носителя вокруг активных частиц во время синтеза металл-органического каркаса, т.е. подход, известный как «бутылка вокруг кораблика» ("bottle around ship"). Следует отметить, что для введения «гостевых» молекул в «классические» носители, например, в цеолиты, применяется традиционный способ *ex situ*.

В качестве матрицы-«хозяина» для внедрения функциональных молекул, МОF имеют преимущество перед цеолитами. Широкий выбор структур металл-органических каркасов с разнообразной топологией делает возможным инкапсулирование набора различных молекул и частиц. В большинстве случаев, МОF синтезируют в более мягких условиях [105], чем цеолиты, что позволяет проведение одностадийного *one-pot* (в

процессе синтеза каркаса) инкапсулирования термически нестабильных органических молекул.

В литературе имеются ограниченное число примеров сборки МОF вокруг активных частиц и молекул. Молекулы кафеина были введены в матрицу цеолитоподобной структуры ZIF-8 согласно одностадийному подходу «in situ» [106]. Наноразмерные кластеры полиоксаметалатов (POM) были инкапсулированы в полости MIL-101(Cr) одностадийным (one-pot) способом [107]. Различные виды кластеров POM) были введены в матрицу MIL-100(Fe) в условиях CBЧ-активации [108]. Полиоксаметаллаты типа Кеггина были внедрены в процессе гидротермального синтеза в пористую структуру MOF-199 (HKUST-1) [109, 110] и NH₂-MIL-101(Al) [111]. При формировании гибридных материалов типа «bottle around ship» способом синтеза in situ наблюдались высокая дисперсность гостевых молекул на молекулярном уровне, иными словами, их гомогенное распределение в матрице MOF, а также темплатный эффект, заключающийся в улучшении текстурных свойств композитных каркасов, например, увеличении удельной поверхности [109, 110].

Способ инкапсулирования определяется химической природой носителя и функциональной молекулой или частицей. Если активная частица формируется в порах носителя, носитель должен быть стабилен в условиях этой реакции. Если носитель формируется вокруг активной частицы, частица должна быть стабильной в процессе синтеза носителя. Если активная частица может быть образована путем несложного синтеза, то ее предпочтительно ее формирование внутри пор. Если активная частица стабильна, но синтез ее относительно затруднен, более предпочтительна сборка носителя вокруг активной частицы [102].

Предполагается, что оптимальный носитель – матрица для инкапсулирования активных частиц и функциональных молекул – должен характеризоваться следующими свойствами: (i) доступные полости надлежащего размера для инкапсулирования одной гостевой молекулы на полость, что обеспечивает дисперсность «гостевых» молекул на молекулярном уровне; (ii) надлежащее раскрытие пор или «окон», обеспечивающее диффузию реагентов и продуктов; (iii) несложный одностадийный синтез (доступный) металл-органического каркаса в мягких условиях, обеспечивающий и одновременно инкапсулирование «гостевых» молекул; (iv) целостность и стабильность в условиях синтеза [104].

Таким образом, сочетание введения различных органических групп, модифицирующих структуры МОГ с разнообразной топологией, а также размером и

формой пор, определяют специфические свойства металл-органических каркасов, как основу для создания неорганически-органических гибридных материалов [30]. Эта возможность рационального дизайна обеспечивает преимущества МОF по сравнению с традиционными пористыми материалами, активированными углями и цеолитами [14].

I.4. Подходы к получению гибридных материалы на основе MOF

Контроль формы и размера кристаллов МОГ

Контроль размера кристаллов МОГ является важной задачей, поскольку манипуляции этого типа позволяют оптимизировать физические свойства твердых веществ для реализации конкретного процесса [112]. В частности, размер частиц МОГ является ключевым параметром, который определяет химические и физические свойства функциональных материалов, формируемых на их основе (реологию, реакционную способность, внешнюю поверхность и т. д.). Предполагается, что наноразмерные металлорганические каркасы, характеризуются набором улучшенных свойств, например, сорбционных, каталитических, ионно-обменных, разделительных, оптических, электрических, магнитных, которые существенно зависят от размера и формы частиц [74]. Особый интерес с точки зрения использования наноразмерных МОГ в качестве адсорбентов представляют их текстурные свойства и морфология. Например, такие наноматериалы отличаются повышенной величиной удельной внешней поверхности по сравнению с их макроскопическими аналогами. Сочетание высокой удельной поверхности внутри пор и внешней поверхности может существенным образом улучшать сорбционные и разделительные свойства наноМОГ при использовании их в качестве адсорбентов для селективной адсорбции газов. Наноразмерные частицы МОГ используются также в магнитно-резонансная томографии [113] и для доставки лекарственных препаратов [74].

Важной задачей при создании гибридных материалов на основе МОF является также регулирование их формы. Такое структурирование пористых твердых веществ при переходе от микро- к макро-уровню является существенной задачей для их эффективного применения в качестве адсорбентов и носителей катализаторов в промышленном масштабе [114]. Следует отметить, что деградация кристаллической структуры каркаса в результате этого макроструктурирования является недостатком многих представителей семейства МОF [115, 116]. В этом случае, материалы на основе МОF в желаемой форме (формованию МOF) могут быть приготовлены с использованием органических связующих веществ [117]. Для решения этой задачи служит компактирование образцов металл-

органических каркасов при высокой температуре [118] или создание покрытия на основе MOF на инертных субстратах различной природы. Например, наноразмерные кристаллы MOF могут быть использованы для создания тонких пленок или нанесенных мембран, а также мембран со смешанной матрицей [119 - 121].

Помимо тонких пленок и мембран, на основе наночастиц МОF изготавливаются композиты МOF различной формы для упрощенного манипулирования и встраивания в различные системы для хранения и разделения газов, каталитические, а также устройства, связанные с биомедициной [105].

Нанесение поликристаллических слоев МОГ на поверхность твердых субстратов

Примером эффективного подхода к рациональному дизайну гибридных материалов на основе МОF является нанесение их в виде поликристаллических слоев на поверхность твердых субстратов различной природы. В этом случае нанокристаллы МOF наносятся на подложку в виде непрерывной фазы [106].

Модифицирование носителей может включать в себя создание специфических характеристик и целенаправленное варьирование имеющихся свойств поверхности и границ раздела фаз, таких, как гидрофильные/гидрофобные, оптические, электрические и т.д. [120, 121]. Нанесение на твердые носители упорядоченных ансамблей пористых кристаллов, являются перспективным подходом к созданию новых функциональных композиционных материалов, которые могут найти применение в области катализа, хранения и разделения газов, создании сенсорных устройств, фотоники и электроники [122]. Примером целенаправленного регулирования характеристик поверхности этого типа является создание нанесенных бездефектных кристаллических слоев и пленок на основе МОГ [82, 123].

Характеристики MOF - высокая удельная поверхность, высокий совокупный объем пор, регулируемая функциональность пор и, вследствие этого, высокая адсорбционная емкость - наилучшим образом соответствуют задаче оптимизации поверхностных свойств носителей. Нанесение кристаллов этих гибридных («органо-неорганических») материалов позволяет целенаправленно варьировать размер и форму пор, а также функциональность поверхности.

Адсорбционные свойства МОF обусловлены их высокой пористостью, наличием структурных катионов металлов и функциональных групп на внутренней поверхности пор [20]. Из анализа современной литературы по этой проблематике следует, что целенаправленное «конструирование» на молекулярном уровне позволяет успешно

применять упорядоченные ансамбли кристаллов металл-органические каркасов в различных технологических областях. Наличие твердого пористого носителя, к которому может быть «прикреплен» поликристаллический слой МОГ, обеспечивает новые возможности эксплуатации их адсорбционных свойств, недостижимые для металлорганических каркасов в виде порошков. Следуя этой методологии, наноразмерные кристаллы МОГ в виде тонких пленок или слоев наносят на поверхность пористых подложек [119]. Такие пленки или поликристаллические слои с хорошо определенной регулярной пористостью и регулируемым свойствами химическими являются перспективными кандидатами для получения высокоселективных мембран, покрытия катализаторов и химических сенсоров [123 - 124]. В частности, предполагается, что оптимальным способом использования МОГ для задач селективной адсорбции является создание на их основе мембранных материалов в виде нанесенных тонких слоев для энергосберегающего разделения соединений различных классов [73, 120, 125-127].

Структуры МОГ предоставляют широкие возможности для создания гибридных материалов этого типа. Металл-органические каркасы характеризуются однородным распределением пор по размерам, что определяется их кристаллографической структурой. Открытая система пор МОГ способствует достижению высоких скоростей газовых потоков. С другой стороны, варьируемый в широком диапазоне размер пор этих структур, позволяет успешно решать задачи по селективному газоразделению, в том числе, отделение водорода от других газов, удаление СО₂, разделение линейных и разветвленных алканов и алкенов, а также смесей ароматических изомеров. Относительно недавно были разработаны мембраны на основе нанесенных слоев МОГ, которые характеризуются более высокой, чем Кнудсеновская, селективностью газоразделения [127]. Для задач селективного газоразделения необходимо обеспечить контролируемую кристаллизацию МОГ на поверхности пористого субстрата. В противном случае, может происходить интрузии металл-органических каркасов в макропоры того или иного носителя Следует отметить, что ключевым аспектом при создании гибридных мембранных материалов с селективным слоем является способ их приготовления, который определяет качество микроструктуру, непрерывность, отсутствие селективного слоя: дефектов И интегрированность с поверхностью носителя. В свою очередь, именно эти характеристики определяют проницаемость и селективность изготовленных мембран. Таким образом, актуальной представляется задача по разработке новых подходов к созданию высокоселективных интегрированных мембранных материалов с прогнозируемыми транспортными свойствами.

Гибридные мембранные материалы типа MMM (Mixed Matrix Membranes, мембраны со смешанной матрицей)

Создание МММ мембран представляет собой альтернативный подход к созданию гибридных материалов типа. Эти гибриды представляют собой полимерные матрицы (непрерывная фаза), содержащие наночастицы МОГ в виде дискретной фазы [105]. При создании МММ мембран крайне желательным является достижение взаимодействия между полимером и нанодобавкой для достижения их совместимости и вследствие этого оптимизации газоразделительных свойств. Более подробно этот тип материалов будет рассмотрен в главе VII, вместе с экспериментальными данными и их обсуждением.

I.5 Применение MOF и гибридных материалов на их основе

Благодаря высокоупорядоченной системе пор, потенциал металл-органических каркасов связан, в первую очередь с катализом, сорбцией и процессами разделения, в тех областях, в которых традиционно применяются пористые неорганические материалы – цеолиты и МСМ, а также углеродные материалы – активированные угли [39]. В настоящее время, структуры МОF интенсивно изучаются в качестве перспективных функциональных материалов для хранения и разделения газов [39, 128 – 132], гетерогенного катализа [28, 34, 133 - 135], адсорбции [136 - 141], а также хроматографии [142 - 146].

В частности, МОF являются перспективными компонентами гетерогенных каталитических систем. Как отмечалось выше, кристаллические структуры МОF отличаются характеристиками, объединяющие их с цеолитами и имеющие важное значение для создания гетерогенных каталитических и адсорбционных систем: большие удельные поверхности, высокая пористость, однородное распределение по размерам пор и полостей, а также содержат центры адсорбата или субстрата – ионы металлов [132, 133, 147, 148].

Система каналов с четкой геометрией в МОГ позволяет использовать их в процессах селективного (по размерам и форме) катализа, сорбции и разделения, которые раньше проводились исключительно на цеолитах. В частности, селективный гетерогенный катализ превращений органических соединений рассматривается как одна из наиболее важных областей применений микропористых МОГ [56]. Селективность по размеру и форме (shape selectivity) имеет чрезвычайно важное значение для многих промышленных каталитических процессов. Такая селективность может быть обеспечена использованием

нанопористых катализаторов. Для обеспечения селективных свойств относительно формы/размера, катализатор должен иметь однородные поры с размерами, соответствующими размеру молекул субстрата. Область каталитического применения цеолитов ограничена малыми органическими молекулами (обычно не больше размера ксилола). Напротив, МОF содержат объемные органические компоненты и могут быть образованы из бесконечного набора строительных блоков, что позволяет тонко регулировать их пористые свойства применительно к каталитическим и адсорбционным процессам.

Кристаллическая структура, разнообразная топология, высокая пористость и удельная поверхность [149 - 155] способствует применению МОF в качестве неорганически-органических матриц для закрепления наночастиц металлов [102, 156 - 158]. Однако, каталитические свойства металл-органических каркасов связаны не только с присутствием структурных или внеструктурных катионов металлов или наночастиц металлов, но и с наличием функциональных групп на внутренней поверхности полостей и каналов [159].

Уникальной чертой МОF, отличающих эти системы от других материалов (таких как оксиды металлов), является отсутствие недоступного объема («мертвого объема») [159]. Более того, благодаря открытой архитектуре собственные коэффициенты диффузии молекул-реактантов ненамного меньше, чем в объеме растворителя, т.е. массоперенос в каркасной пористой системе МОF не затруднен.

Следует отметить, что многие МОГ проявляют перманентную пористость, подобно цеолитам, однако для ряда систем она не сохраняется после удаления растворителя. Сохранение пористости после удаления растворителя при вакуумировании играет определяющую роль для газофазного катализа, а также при разделении и хранении газов. Однако, для катализа в конденсированных фазах такое свойство не имеет существенного значения.

Как было отмечено выше, гибкость каркаса является одной из наиболее примечательных характеристик МОГ. Цеолиты и мезопористые силикаты отличаются жестким каркасом, в то время как геометрические параметры металл-органических каркасов изменяются в ответ на внешнее воздействие. Эта характеристика дает возможность придания новых уникальных функций материалам МОГ, таких как сенсорные свойства и высокоселективное разделение [160].

Таким образом, сочетание уникальных структурных и текстурных характеристик, а также возможность рационального дизайна структуры и химии пор позволяют

осуществить целенаправленное регулирование адсорбционной селективности, а также хемо-, регио- и стереоселективности материалов на основе MOF в зависимости от конкретного адсорбционного или каталитического процесса.

I.6 Заключение

Анализ литературных данных показывает, что на первоначальном этапе изучения металл-органических каркасов интенсивные усилия исследователей были направлены на получение новых соединений.

К началу работы автора по этой тематике, публикации систематические исследования, связанные с созданием и исследованием гибридных материалов на основе МОF, не проводились. В частности, не были опубликованы результаты исследования, связанные с введением функциональных молекул и наночастиц металлов во внутрикристаллическое пространство МОF одностадийным синтезом *in situ* путем инкапсулирования. Исключение представляет инкапсулирование молекул кафеина в матрицу цеолитоподобного каркаса ZIF-8 [106], которая была опубликована через несколько лет после проведения нами исследований по этой тематике [161, 162]. Работы, опубликованные в этот период, относились к внедрению органических молекул во внутрикристаллическое пространство МОF методом пост-синтетического модифицирования металл-органического каркаса.

В настоящее время, существенно увеличилось число работ, связанных с разработкой гибридных материалов на основе MOF с известной и наиболее «интересной» топологией и структурой для применения в конкретных процессах, прежде всего, в адсорбционных и каталитических процессах, а также для задач селективного газоразделения. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в этой области, не вызывает сомнения необходимость дальнейшего развития исследований, связанных с созданием новых каталитических систем, адсорбентов и мембранных материалов на основе MOF.

Глава II. Формирование металл-органических каркасов с известной структурой II.1 Состав и физико-химические характеристики полученных MOF

Задачей этого этапа настоящего исследования было приготовление серии металлорганических каркасов с известной структурой в качестве основы для создания гибридных материалов (адсорбентов, носителей гетерогенных катализаторов и наполнителей для MMM мембран).

Состав и удельная поверхность синтезированных микро- и мезопористых МОF представлены в табл. 2.

Таблица 2. Металл-органические каркасы с известной структурой, полученные в настоящей работе.

MOF	Состав	Пористая структура	Удельная поверхность,
			$S_{\rm БЭТ}, M^2/\Gamma$
MOF-5	$Zn_4O(bdc)_3$	Микропористая	2860
MOF-5'*	Zn ₄ O(bdc) ₃	Микропористая	440
IRMOF-3	Zn ₄ O(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 ₃ O(OH)(btc) ₂	Мезопористая	1665
NH ₂ -MIL-101(Al)	Al ₃ O(OH)(abdc) ₃	Мезопористая	2100
ZIF-8	Zn(MeIm) ₂	Микропористая	1630

* Образец каркаса МОГ-5', был синтезирован по т.н. ускоренной методике фирмы BASF [163].

Выбор металл-органических каркасов был обусловлен их характеристиками, определяющих потенциальную область применения, к которым относятся - пористость, наличие функциональных групп в органическом линкере, химическая и термическая стабильность, а также топология каркаса.

Различие в структуре и топологии МОГ может быть обусловлено следующими основными факторами: 1) выбор строительных блоков каркаса - ионов металлов (неорганических узлов каркаса) и органических линкеров; 2) вариация параметров синтеза, включая композиционные (мольные отношения реагентов, природа

растворителя), а также термодинамические (температура, способ нагрева (термический, СВЧ активация реакционной массы), давление (сольвотермальный синтез при повышенном автогенном давлении) [105].

Известно, что свойства органических линкеров (углы между связями, длина цепи лиганда, объем, хиральные свойства, и т.д.) играют ключевую роль при формировании того или иного типа металл-органического каркаса [154]. В свою очередь, топология структуры МОF определяется координационным числом иона металла.

В ходе выполнения исследования были синтезированы металл-органические каркасы различной структуры и состава: МОF-5, IRMOF-3, MOF-199, MIL-53(Al), NH₂-MIL-53(Al), MIL-100(Fe), NH₂-MIL-101(Al) и ZIF-8 (табл. 2). В основном, исследованные соединения (за исключением цеолитоподобной имидазолятной структуры ZIF-8) принадлежат к группе металл-органических каркасов с фениленкарбоксилатными линкерами. Следует отметить, что структуры MOF с линкерами этого типа отличаются разнообразными структурными свойствами, что обеспечивает возможность их применения в качестве функциональных материалов.

В качестве неорганических строительных блоков каркасов были выбраны ионы Zn²⁺, Cu²⁺, Al³⁺ и Fe³⁺, а органическими блоками служили бензол-1,4-дикарбоновая кислота (H₂bdc), 2-амино-бензол-1,4-дикарбоновая кислота (H₂abdc), бензол-1,3,5трикарбоновая кислота (H₃btc) и 2-метилимидазол (2-MeIm). Структурные формулы этих соединений приведены на схеме 3.



Схема 3. Органические строительные блоки, которые были использованы для синтеза МОГ с известной структурой.

При выполнении исследования был выявлен эффект природы строительных блоков MOF в отношении структурных, адсорбционных и каталитических свойств формируемых на их основе гибридных материалов. Например, при получении гетерогенных

катализаторов на основе МОГ, было установлено влияние функциональной группы органического линкера на тип локализации и размер наночастиц металлов, внедренных в металл-органические матрицы. Этот эффект был изучен на примере микропористых металл-органических каркасов IRMOF-3 и NH2-MIL-53(Al и мезопористой структуры NH₂-MIL-101(Al), которые содержат аминогруппу в одинаковом для этих структур органическом строительном блоке - 2-амино-бензол-1,4-дикарбоксилате. Из литературных данных [156] известно, что аминогруппы в составе металл-органического каркаса могут обеспечивать координационное взаимодействие наночастиц металлов с органическими линкерами в структуре MOF, т.е. являться т.н. «якорными» центрами. Вследствие такого взаимодействия, использование аминомодифицированных органических линкеров может приводить к регулированию активности и селективности формируемых гетерогенных катализаторов. Наличие функциональных аминогрупп в органических линкерах способствует также повышению совместимости нанодобавки в виде модифицированных таким образом MOF и матрицы органического полимера при получении гибридных мембран типа MMM (Mixed Matrix Membranes, мембраны со смешанной матрицей) [164, 165]. В свою очередь, такое повышение совместимости улучшает транспортные свойства МММ мембран при использовании их для газоразделения [165].

Неорганический узел каркаса может играть роль второго металла - сокатализатора, являться центром адсорбции, а также Льюисовским кислотным центром. Например, мезопористый каркас MIL-100(Fe) представляет интерес в качестве носителя благодаря присутствию в узлах каркаса координационно-ненасыщенных центров - ионов Fe³⁺, которые в комбинации с активной фазой могут обеспечить синергетический эффект гетерогенного катализаторе на основе этой структуры.

Более подробно выявленные эффекты органических и неорганических строительных блоков каркаса будут рассмотрены ниже в соответствующих главах.

Синтезированные металл-органический каркасы различаются по химической и термической стабильности. Такая устойчивость имеет существенное значение для использования МОГ в качестве адсорбентов и носителей катализаторов. Соединение MOF-5 и его аминомодифицированный аналог IRMOF-3 являются удобными модельными структурами для изучения влияния ИХ основных характеристик (топологии, функциональности, текстуры) на свойства катализаторов, адсорбентов и других материалов, формируемых на их основе. Эти каркасы MOF-5 и IRMOF-3, чрезвычайно чувствительно к присутствию влаги в атмосфере воздуха. В этих условиях наблюдается перестройка кристаллической структуры этих каркасов в непористые материалы типа

MOF-69C [166]. Такая трансформация реализуется за счет взаимодействия молекул воды с координационным центрами – ионами Zn²⁺, которые входят в состав неорганических SBU [167].

Напротив, металл-органические каркасы семейства MIL и цеолитоподобный имидазолятный каркас ZIF-8 отличаются повышенной термической стабильностью в атмосфере воздуха (до ~ 450°C – 520°C), в том числе, и в гидротермальных условиях, что имеет важное значение для их практического применения.

С учетом вышеперечисленных свойств МОF, микропористый фениленкарбоксилатный каркас МОF-5 был использован для создания композитных супрамолекулярных материалов «гость-хозяин» - каликс[4]арен/МОF, а также в качестве матрицы для введения наночастиц палладия. Металл-органические каркасы IRMOF-3, MIL-53(Al), NH₂-MIL-53(Al), MIL-100(Fe), NH₂-MIL-101(Fe), NH₂-MIL-101(Al) были использованы в качестве носителей наночастиц металлов – Pd, Au, Co, а также для создания композитных MMM мембранных материалов (NH₂-MIL-53(Al) и NH₂-MIL-101(Al)) и адсорбента (MIL-53(Al)) для жидкостной хроматографии. Микропористый каркас MOF-199 (HCUST-1) и цеолитоподобный имидазолятный каркас были использованы для создания MMM мембран и нанесенных мембран с селективным слоем.

Структура металл-органических каркасов была доказана с помощью метода порошковой дифракции (РФА) путем сопоставления экспериментальных и теоретических рентгенограмм для этих материалов и подтверждена рентгеновской абсорбционной спектроскопией (XAS). Морфология синтезированных образцов «базовых» МОF изучена методом СЭМ, а их адсорбционные характеристики установлены по адсорбции азота¹.

¹ Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н. В.В. Чернышеву (МГУ им. Ломоносова) за расшифровку кристаллографических параметров для новых структур, д.х.н. И.В. Мишину (ИОХ РАН) за получение данных РФА, к.х.н. Г.И. Капустину (ИОХ РАН) за проведение измерения удельной поверхность образцов, к.х.н. О.П. Ткаченко (ИОХ РАН) за проведение спектральных измерений и помощь в интерпретации результатов, д.х.н. О.Л. Елисееву и Р. Казанцеву (лаб. № 40) за проведение экспериментов по реакциям синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу и помощь в интерпретации результатов, д.х.н., проф. Ю.П. Ямпольскому, д.х.н., проф. В.В. Теплякову, д.х.н. Алентьеву и к.х.н. Д.А. Сырцовой (ИНХС РАН) за поведение опытов по измерению газопроницаемости полученных мембранных материалов и помощь в интерпретации результатов.

II.1.2 Получение исследованных МОF

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 (см. ниже) [105].

Синтез МОF с известной структурой проводили с применением различных подходов: т.н. метод «медленной диффузии», сольвотермальный, с применением повышенного автогенного давления и повышенной температуры, синтез при атмосферном давлении и умеренной температуре (т.н. «RT» синтез), синтез в условиях CBЧ-активации реакционной массы. Существенное внимание в работе уделялось способам синтеза металл-органических каркасов, не требующих применения повышенной температуры и автогенного давления.

В ходе выполнения исследования были разработаны новые подходы, позволяющие регулировать размер кристаллитов металл-органических каркасов, в том числе, в нанодиапазоне, что связано с возможностью их использования в качестве функциональных материалов – носителей гетерогенных катализаторов, адсорбентов. Например, полученные MOF с размером кристаллитов в нанодиапазоне также были использованы в качестве наполнителей для получения новых гибридных MMM мембранных. Более подробно результаты этих исследований будут приведены ниже, при рассмотрении результатов синтеза конкретной структуры.

С применением сольвотермального способа были синтезированы образцы металлорганических каркасов MOF-199 (HCUST-1), MIL-53(Al), NH₂-MIL-53(Al), MIL-100(Fe), NH₂-MIL-101(Al) и ZIF-8.

С применением синтеза в «несольвотермальных» условиях, при умеренной температуре и атмосферном давлении, были получены микропористые металлорганические каркасы MOF-5, IRMOF-3, MOF-199 и ZIF-8.

В настоящей работе синтез в условиях СВЧ-активации реакционной массы применялся для получения металл-органических каркасов MIL-53 (Al) и NH₂-MIL-101(Al). Более подробно детали синтеза конкретных металл-органических каркасов будут рассмотрены ниже, в соответствующих разделах.

Детализация особенностей различных подходов к получению металл-органических каркасов с известной структурой будет приведена ниже, при обсуждении результатов синтеза конкретного соединения.

Важным направление настоящей работы было определение оптимальных условий активации металл-органических каркасов, в том числе, с применением нетрадиционных методов. С этой целью был разработан новый способ освобождения пор металлорганических каркасов путем обработки в сверхкритическом CO₂. Более подробно этот подход будет рассмотрен ниже, в главе IV «Приготовление нанокомпозитов M/MOF».

II.2 Влияние параметров синтеза металл-органического каркаса MOF-5 на его структурные и адсорбционные свойства

В настоящей работе было изучено влияние принципиально различных параметров синтеза МОГ на адсорбционные и структурные характеристики полученных материалов. Проведение такого исследования было необходимо для получение образцов металлорганических каркасов с высокой удельной поверхностью и фазовой чистотой. Следует определение условий формирования металл-органических отметить каркасов с однотипной топологией, В том числе изучение факторов, влияющих на воспроизводимость синтеза имеет существенное значение для практического использования этих структур в качестве носителей катализаторов и адсорбентов. Очевидно, что в этом случае важна однозначность геометрических параметров кристаллической решетки МОГ [168]. В литературе отмечается, что процесс получения МОГ отличается следующей особенностью: в идентичных условиях может иметь место формирование набора структур (в том числе метастабильных каркасов), различающихся по пространственной «архитектуре» и составу [169]. Например, исходя из одних и тех же реагентов в одинаковых количествах, используемых при синтезе микропористого фениленкарбоксилатного каркаса MOF-5 ($Zn_4O(bdc)_3$) - нитрат цинка ($Zn(NO_3)_2x6H_2O$), 1,4-бензолдикарбоновая кислота, N,N'-диметилформамид (ДМФА) и триэтиламин (Et₃N) можно получить различные структуры: MOF-2 (Zn(bdc)(DMF), MOF-3 и MOF-5 [53, 59, 60, 166].

Объектом исследования, проведенного в рамках настоящей работы, служил металлорганический каркас MOF-5 [61]. Структура MOF-5 характеризуется кубической топологией решетки (рис. 8), SBU в ее составе представляют собой октаэдральные кластеры Zn₄O(O₂C)₃, соединенные бензол-1,4-дикарбоксилатными лигандами – линкерами в трехмерный каркас, который содержит псевдосферические поры диаметром 15 Å. Эта структура отличается высокой удельной поверхностью (табл. 2) и чрезвычайно высокой пористостью ~ 0,61 см³/г, определенной из адсорбции N₂. Из этих данных

следует, что ~ 55–61% внутрикристаллического пространства МОF-5 доступно для молекул - адсорбатов [9]. Этот каркас отличается умеренной термической стабильностью, сохраняя идентичность кристаллической структуры до ~ 330°С по данным ТГА [170] (см. также раздел II.1).



Рисунок 7. Структура МОF-5 представлена в виде тетраэдров ZnO₄, соединенных фенилендикарбоксилатными звеньями, с образованием трехмерного кубического каркаса, в котором имеются взаимосвязанные малые поры сечением 8 Å, а также большая сферическая пора 12 (15) Å в диаметре. Большая пора представлена в виде желтой сферы, вписанной, диаметр которой определяется расстоянием между поверхностями Ван-дер-Ваальса атомов каркаса [132].

МОF-5 является архетипом класса IRMOF (изоретикулярных MOF) - ряда гомологичных металл-органических структур с общей формулой SBU (кластеры Zn4O, соединенные жесткими фениленкарбоксилатными линкерами) и однотипной топологией кубической решетки [8, 9, 171]. В связи с этим, это соединение привлекает повышенное внимание исследователей, представляя собой удобную модель для понимания факторов, влияющих на важные характеристики IRMOF, в частности, для изучения адсорбционных свойств металл-органических каркасов в отношении различных газов.

Для каркаса MOF-5 разработано несколько способов получения, значительно отличающихся по параметрам (см. Главу I). Синтез этого соединения способом «медленной диффузии» основан на медленном введении основания за счет диффузии паров в раствор реагентов (соли цинка и 1,4-бензолдикарбоновой кислоты (органического строительного блока)) В целях снижения скорости формирования центров кристаллизации. Реакция проводится при комнатной температуре и атмосферном давлении. Медленное введение триэтиламина в раствор реагентов, аналогично синтезу MOF-2, металл-органического каркаса вызывает депротонирование бензол-1,4дикарбоновой кислоты. В результате образуются большие кристаллы синтеза MOF-5 способом *медленной диффузии*, в том числе монокристаллы, с размером до ~ сотен микрон. Однако, в этом случае кристаллизация протекает в течение ~ нескольких недель.

Проведение синтеза МОF-5 в сольвотермальных условиях (включая CB4активацию реакционной массы) при повышенной температуре и автогенном давлении позволяет сократить время реакции до 1 – 2 суток. Реакция проводится в среде высококипящих полярных органических растворителей - диметилформамида (ДМФ)) [60] или диэтилформамида [61]. Продолжительность *сольвотермального* синтеза для МОF-5 составляет около 20 - 24 ч (~ 100° C) (см. выше). Существенную роль в этом случае играет скорость охлаждения. Чем медленнее осуществляется этот процесс, тем крупнее формируются кристаллы целевого продукта. Образцы МОF-5, синтезированные согласно этим методам в виде микрокристаллического (с размером частиц до ~ десятков микрон) порошка, характеризуются высокой поверхностью (2900 – $3400 \text{ м}^2/\text{г}$.

Метод прямого смешения (подход, предусматривающий непосредственное введение основания в реакционную смесь), позволил сократить время синтеза до 0.5 - 4 h [66]. В результате образуются нанокристаллы МОF-5 размером 30 - 150 нм, характеризующиеся невысокой поверхностью (~ $700 \text{ м}^2/\text{г}$).² Более поздние исследования продемонстрировали, что проведение реакции в условиях термической обработки реакционной массы не является необходимым условием формирования образцов МОF-5 с высокой степенью кристалличности, без дефектов в кристаллической решетке. Яги и сотр. разработали т. н. «RT» - способ (вариант метода прямого смешения), применение которого позволяет синтезировать за 0.5 ч образцы, отличающиеся высокой фазовой чистотой и удельной поверхностью (2900 м²/г БЭТ) [64].

В литературе отмечается, что существуют некоторые различия в характеристиках образцов каркаса МОГ-5, которые определятся условиями синтеза: удельная поверхность и основные рефлексы РФА (фазовая чистота) (табл. 3) [60, 65, 67, 169, 173]. В работе Лиллеруд и сотр. [168] был сделан важный вывод о том, что кристаллический материал МОГ-5 может включать несколько фаз, несколько различающимися по топологии (кубическая, тригональная, ромбическая) с вариациями в структуре, а также формирование переплетающихся фаз типа катенановых. Имеются различия в существенных параметрах этого кристаллического материала, таких, как удельная поверхность и данные РФА, измеренные (полученные) различными группами исследователей. Было показано, что эти отклонения от расчетных (идеальных, теоретических) характеристик фазы МОГ-5 обусловлены в первую очередь способом синтеза.

Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	Объем пор см ³ /г	Литературный источник
3362	1,19	[81]
2630	0,93	[173]
1466	0,52	[174]
1014		[174]
600	0,88	[66]

Таблица 3. Адсорбционные характеристики образцов каркаса MOF-5, синтезированных различными исследователями.

Образцы металл-органического каркаса типа МОF-5 в настоящей работе были получены методами «медленной диффузии», способом «прямого смешения» по Хуангу [66] и «RT»-синтезом по Яги [64]. При выполнении этого исследования был изучен вопрос, каким образом изменение параметров синтеза согласно этим методам приводит к формированию образцов каркаса MOF-5 с различной топологией.

II.2.1 Синтез структуры MOF-5 методами «медленной диффузии» и прямого смешения

На примере способов «медленной диффузии» и прямого смешения было исследовано влияние выбранного метода синтеза МОF-5 на некоторые структурные свойства образцов этого соединения [170]. Стоит отметить, что в литературе отсутствует конкретное описание методики синтеза МОF-5 способом «медленной диффузии». В настоящем исследовании, были определены условия и разработана методика приготовления МОF-5 в соответствии с этим подходом. В отличие от известного сольвотермального способа согласно [60], в процессе синтеза образцов МОF-5 методом «медленной диффузии» нами не использовались второй растворитель - хлортолуол и перекись водорода (H₂O₂).

Получение MOF-5 методом прямого смешения проводили в атмосфере аргона во избежание контакта с влагой воздуха. Для регулирования скорости кристаллизации, триэтиламин добавляли медленно, из разбавленного раствора в толуоле (образец 1D) или в ДМФА (2DM, 3DM). С этой же целью, в отдельных опытах, синтез проводили в смеси растворителей: толуол – ДМФА, что положительно сказалось на качестве кристаллов формируемых аналогов MOF-5.

Известно, что в условиях метода «медленной диффузии», в зависимости от соотношения одних и тех же реагентов, возможно образование как металл-органического каркаса МОF-2, так и МОF-5. Напротив, нами показано, что в условиях RT метода образуется МОF-5, в том числе, при соотношении реагентов, необходимом для образования МОF-2. Интересно отметить, что даже в присутствии толуола (~ 60 % реакционной среды), который используется для приготовления МОF-2 в качестве растворителя, вместо последней структуры образуется только МОF-5.

<u>Изучение образцов МОЕ-5 методом РФА.</u>

Синтезированные образцы MOF-5 характеризуются высокой степенью кристалличности независимо от способа их приготовления. Характерной чертой этих систем является перманентная пористость и повышенная термическая устойчивость (до 330°С для МОЕ-5). Результаты РФА указывают на то, что способ синтеза значительно на структурные параметры кристаллической фазы. Дифрактограммы влияет синтезированных образцов МОГ-5 в основном согласуются с теоретической дифрактограммой этого каркаса. Во всех случаях параметр решетки (кубическая топология) - a = составляет 25, что свидетельствует об идентичности полученных кристаллических структур.

Дифрактограммы образцов 1D (синтез способом медленной диффузии) и 2DM, синтезированного в смешанной системе - ДМФА – толуол, соответствуют расчетной дифрактограмме структуры MOF-5 и дифрактограмме кристаллов MOF-5 с высокой степенью кристалличности и удельной поверхностью, синтезированных Яги [64]. Дифрактограммы для обоих образцов в отношении основных рефлексов очень близки (рис. 8), несмотря на различные методы синтеза. Таким образом, можно предположить, что использование гидрофобного сорастворителя (толуола), содержащего ароматичные функции, способствует синтезу образцов с высокой фазовой чистотой.

На дифрактограмме образца 3DM, полученного методом прямого смешения в условиях без использования сорастворителя – толуола, наблюдаются некоторые отличия от теоретической рентгенограммы образца МОГ-5 (рис. 8). На экспериментальной дифрактограмме наблюдается появление нового рефлекса при 8.82° (отношение интенсивностей рефлексов 8.81°:9.7° составляет около 1:1). Появление нового рефлекса может указывать на присутствие в синтезированном образце фазы МОГ-69С (Zn₃(µ₃-OH)₂(bdc)₂) [166] или МОСР-Н (Zn₄(O)(BDC)₂(H₂O)₂) [66] вследствие контакта формирующегося каркаса МОГ-5 с кристаллогидратной водой, а также вероятной

трансформацией кубической симметрии элементарной ячейки МОF-5 в тригональную [168] Подобные изменения в дифрактограмме наблюдаются для образцов МОF-5, полученных «ускоренным» сольвотермальным способом [168].



Рисунок 8. Дифрактограммы образцов МОГ-5, синтезированных методом «медленной диффузии» (1D) и способом «прямого смешения» - 2DM (сорастворитель - толуол) и 3DM (без толуола). bv - Неактивированный образец (before vacuum).

Второе отличие рентгенограммах перераспределении В заключается В интенсивностей основных рефлексов (6.9° and 9.7°). Как видно из рис. 8, отношение интенсивностей первого рефлекса (6.9°) и второго рефлекса (9.7°) составляет ~1.5 для образцов 1D и 2DM. Для образца 3DM, исследованного до - и после активации в вакууме, наблюдается обратное отношение этих рефлексов. Наиболее выраженное различие в дифрактограммах идеального образца МОЕ-5 и образцов этого кристаллического материала, известных из литературы [61, 66, 168] заключается в значительном отклонении относительных интенсивностей основных рефлексов при малых углах. Известно, что в случае кристаллических материалов с большими полостями, доступными для молекул растворителей и адсорбатов, отношения интенсивностей рефлексов (в особенности, при малых углах) (<20°), в значительной степени зависят от количества и отражающей силы частиц в порах [168]. Нами предполагалось, что интенсивность первого пика возрастет после вакуумирования (активации) образца 3DM. Однако оказалось, что дифрактограммы этого образца, зарегистрированные до и после активации (т.е., с молекулами растворителя в порах и без него) практически одинаковы (рис 8). Вероятно, искаженная структура образца 3DM препятствует удалению «гостевых» молекул из пор. Такое явление может быть также связано с присутствием частиц Zn(OH)₂ в порах металл-органического каркаса [168], как это имеет место образцов MOF-5, полученных «ускоренным» сольвотермальным способом.

Измерение адсорбции по N₂

Величина удельной поверхности, измеренная с помощью адсорбции по азоту (БЭТ), для образца, синтезированного методом «медленной диффузии» 1D, составляет 1600 м²/г. Удельная поверхность, измеренная для образцов 2DM and 3DM, синтезированных согласно RT методу (прямого смешения), составляют 2020 и 1270 м²/г, соответственно (табл. 4). Эти величины почти в 2-3 раза выше значений, известных из литературы для образцов MOF-5, синтезированных аналогичным способом [66]. Использование толуола в качестве сорастворителя, приводит к увеличению удельной поверхности (образец 2DM, табл. 4). Из литературы известно, что удельная поверхность МОГ, как микропористых материалов (большинство представителей этих структур), является формальным параметром, который связан с объемным заполнением пор. Как указано выше, кристаллическая фаза МОF-5 в действительности может включать несколько фаз различной топологии за счет трансформации кубической элементарной ячейки в тригональную или формированием частиц Zn(OH)2 в порах каркаса при контакте образца с атмосферой воздуха [168]. Эти факторы приводят к уменьшению объема пор и за счет этого, к снижению удельной поверхности. В нашем случае, увеличение удельной поверхности по сравнению с литературными данными является следствием проведение синтеза в атмосфере аргона по модифицированной нами литературной методике [66]. В этих экспериментальных условиях реакционная смесь не контактирует с влагой воздуха, что снижает вероятность формирования частиц Zn(OH)₂.

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS)

Изучение полученных образцов МОГ-5 методом рентгеновской абсорбционной спектроскопией свидетельствует о том, что Zn присутствует в виде катионов Zn²⁺ во всех синтезированных металл-органических каркасах, т.к. энергия поглощения Zn 1s электронов образцов МОГ-5 совпадает с образцом сравнения ZnO (рис. 9). Сравнение спектров XANES Zn края поглощения Zn K для образцов 1D, 2DM, 3DM и образца сравнения ZnO (рис. 9) демонстрирует некоторые отличия по форме и интенсивности "белой линии" и осцилляциях рентгеновского края поглощения.

В спектрах EXAFS образцов МОF-5 наблюдаются более выраженные изменения (рис. 10). В спектрах присутствует пик с одинаковой интенсивностью для всех образцов на нескорректированном расстоянии около 1.75 Å, напротив положение и интенсивность второго пика различаются для всех исследуемых образцов.

Анализ спектров EXAFS показывает, что ближайшими соседями центрального атома Zn на расстоянии 1.95-1.99 А°являются атомы О со средним координационным числом 3 - 4. Более удаленными соседними атомами являются атомы Zn со средним координационным числом, варьирующимся от 1 до 4. Расстояние Zn-Zn составляет 3.20 – 3.22 А°. Было найдено, что наименьшее координационное число КЧ для атомов Zn в образце 1D, наиболее высокое – в образце 3 DM. Из литературных данных [175] следует, что наиболее короткое расстояние Zn-Zn для двух соседних кластеров ZnO₄ составляет ~ 3.78 Å. В связи с этим, такое малое расстояние Zn-Zn (3.20-3.22 Å) может указывать на присутствие «переплетающихся» ячеек в синтезированных образцах металл-органической каркасной структуры MOF-5. Формирование структур типа катенановых имеет место для образцов MOF-5. полученных «ускоренным» сольвотермальным способом. предусматривающим сокращенное время кристаллизации (см. выше) [168]. Различное число соседних атомов Zn, вероятно, отражает различную топологию синтезированных решеточных структур.

Известно, что образование «переплетающихся» структур МОF-5 ведет к снижению удельной поверхности [176]. Действительно, как следует из экспериментальных данных, наименьшей величиной удельной поверхности отличается образец 3DM. Данные исследования методом EXAFS указывают на наибольшее число соседних атомов Zn для этого материала, по сравнению с другими образцами MOF-5. Такие результаты указывают на формирования «переплетающихся» элементов каркаса.



Рисунок 9. Спектры Zn K XANES синтезированных образцов MOF-5 (1D, 2DM и 3DM) и ZnO.



Рисунок 10. Спектры Zn EXAFS синтезированных образцов MOF-5 (1D, 2DM и 3DM) и ZnO.

Спектры полученных образцов МОF-5 могут быть легко подогнаны как в *r*-, так и в *k*-пространствах с помощью модели двойной координационной сферы – координационной сферы кислорода и сферы цинка - вокруг центрального атома цинка, абсорбирующего рентгеновское излучение. О качестве уточнения можно судить по рис. 11. Благодаря подобию трех образцов МОF-5, уточнение представлено только для образца 2DM.

Результаты модельной подгонки спектров EXAFS образцов МОF-5 представлены в таблице 4.



Рисунок 11. Модельная подгонка цинкового края поглощения (Zn K) спектров EXAFS Zn K. для образца 2DM в *k*-пространстве (слева) и *r*-пространстве (справа).

Образец	Удельная	Расстоя	r (Å)	КЧ*	$\sigma^2 (10^{-3} \text{\AA}^2)$	$\Delta E (\mathrm{eV})$
	поверхность	ние				
	(м²/г, БЭТ)					
1D	1600	Zn-O	$1.95\pm\ 0.01$	3.7 ± 0.2	9 ± 1	3 ± 1
		Zn-Zn	$3.20\pm\ 0.01$	1.2 ± 0.2	10 ± 1	8 ± 1
2DM	2020	Zn-O	$1.99\pm~0.01$	3.3 ± 0.3	10 ± 2	2 ± 1
		Zn-Zn	3.22 ± 0.01	3.3 ± 0.7	10 ± 2	10 ± 2
3DM	1270	Zn-O	1.97 ± 0.01	$3.6\pm~0.2$	7 ± 1	2 ± 1
		Zn-Zn	3.22 ± 0.01	3.9 ± 0.8	10 ± 1	10 ± 1
ZnO		Zn-O	1.99 ± 0.03	4.0 ± 1.0	5 ± 4	11 ± 4
		Zn-Zn	3.21 ± 0.01	12.0 ± 1.0	5 ± 1	3 ± 1

Таблица 4. Удельная поверхность и данные EXAFS для образцов металл-органического каркаса MOF-5 - 1D, 2DM и 3DM.

* КЧ – координационное число.

ИК спектроскопия диффузного рассеяния

Образцы MOF-5, полученные методами «медленной» диффузии и прямого смешения были исследованы методом ИК спектроскопия диффузного рассеяния (рис. 12). Результаты проведенного подтверждают присутствие 1,4исследования бензолдикарбоксилатных линкеров в их структуре. Интенсивное поглощение в области 1628 и 1439 см⁻¹ принадлежит к симметричным и асимметричным колебаниям С=О связи в карбоксилатном ионе. Полосы поглощения в области 1593 и 1516 см⁻¹ соответствуют колебаниям ароматического ядра, а полосы слабой интенсивности в области 3067 см⁻¹ принадлежат к валентным С-Н колебаниям ароматической системы. Колебания в области 3606 см⁻¹ принадлежит валентным колебаниям гидроксильной группы [177] частиц Zn(OH)₂ в составе образца 1D. Формирование этих частиц, по-видимому, обусловлено взаимодействием ионов Zn²⁺ в составе неорганических строительных блоков каркаса МОF-5 с атмосферной водой (см. выше). Действительно, условиями получения образца 1D методом медленной диффузии не позволяют полностью предотвратить контакт реакционной смеси с влагой воздуха.



Рисунок 12. ИК спектры диффузного рассеяния образцов металл-органического каркаса MOF-5, приготовленных согласно методами медленной диффузии (1DM) и прямого смешения (2 DM).

Для сравнения «кислотных» свойств металл-органического каркаса MOF-5 с цеолитами, образец, полученный методом прямого смешения без применения сорастворителя - толуола, был исследован методом ИК спектроскопии адсорбированного ацетонитрила-d₃ (рис. 13). Сдвиг частоты деформационных колебаний связи C=N по сравнению со ИК спектром ацетонитрил-d₃ в газовой фазе (2253 см⁻¹) составляет 55 см⁻¹. Эти результаты указывают на то, что ионы Zn^{2+} в составе каркаса MOF-5 проявляют свойства слабых Льюисовских кислотных центров.



Рисунок 13. ИК спектр CD₃CN, адсорбированного на образце металл-органического каркаса MOF-5, вакумированном при 200°С.

II.2.1 Подбор условий синтеза МОF-5: способ прямого смешения vs «RT» метод

При проведении дальнейшего исследования, полученные образцы металлорганического каркаса MOF-5 планировалось использовать в качестве матриц - носителей для введения молекул каликс[4]аренов и наночастиц металлов и получения таким образом новых композитных каркасов (каликс[4]арен/MOF-5 и M/MOF-5). В связи с этим, в целях определения условий приготовения образцов MOF-5, характеризующихся высокой удельной поверхностью и степенью кристалличности за непродолжительное время, было проведено сравнительное изучение параметров синтеза согласно способу «прямого смешения» по Хуангу [66] и т.н. «RT» способа синтеза по Яги [64]. Синтез по Хуангу предполагает использование в качестве источника ионов Zn^{2+} - нитрат цинка (Zn(NO₃)₂×6H₂O) - и медленное введение триэтиламина в реакционную смесь, содержащую органический строительный блок (бензол-1,4-дикарбоновую кислоту) и неорганическую соль. Синтез в условиях, предложенных Яги [66], включает постепенное добавление раствора ацетата цинка, Zn(CH₃COO)₂×2H₂O, в раствор, содержащий органический лиганд (терефталевую кислоту) и триэтиламин.

Наряду с образцами с высокой степенью кристалличности и большой удельной поверхностью (до ~ 2800 м²/г (БЭТ)), был синтезирован материал MOF-5', удельная поверхность которого составляет ~ 440 м²/г. Невысокая удельная поверхность этого образца может объясняться наличием дефектов кристаллической решетки, например,

присутствием частиц Zn(OH)₂ в порах каркаса или образованием взаимопроникающих структур (см. выше). По-видимому, создание дефектов было вызвано за счет ускоренного добавления депротонирующего основания – триэтиламина (в течение 5 мин) в атмосфере воздуха. В ходе дальнейшего исследования, образец MOF-5' был использован в качестве носителя наночастиц палладия для проведения реакции гидрирования бутиндиола-1,4.

При изучении параметров «RT» метода, было показано, что наиболее высокая фазовая чистота и, соответственно, наибольшая удельная поверхность синтезированного образца, достигается в случае использовании методики Яги [64], предусматривающей постепенное введение раствора соли Zn^{2+} в реакционный раствор. Такой порядок смешения реагентов, соли металла и органической кислоты, позволяет свести к минимуму возможность координации молекулы кристаллогидратной воды с ионом Zn^{2+} . Помимо этого, формированию чистой фазы MOF-5 способствует замена источника ионов Zn^{2+} нитрата цинка, $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$, на ацетат цинка, $Zn(CH_3COO)_2 \times 2H_2O$. Действительно, использование нитрата цинка, способствует формированию фазы MOF-5, содержащей гидроксид цинка $Zn(OH)_2$ в элементарной ячейке [64].

Идентификацию структуры приготовленных образцов МОF-5 проводили путем сопоставления экспериментальных дифрактограмм с теоретической, которая была получена по известным параметрам кристаллической решетки (кубическая ячейка Fm3m, a = 25.8496(3) Å [10]). Из анализа дифрактограмм образцов МОF-5 (метод Яги) и МОF-5' (ускоренный синтез по BASF [163]) (рис. 14), видно, что положения рефлексов по углам 20 практически идентичны.

Дифрактограмма образца МОF-5 находится в хорошем соответствии с теоретической дифрактограммой этого каркаса. На дифрактограмме образца МОF-5', синтезированного по ускоренной методике, видно, что положение рефлексов при малых углах 2 $\Theta = 6.9^{\circ}$ (d = 12.9 Å) и 9.7° (d = 9.1 Å) сохраняется, но при этом происходит перераспределение их интенсивностей, что, вероятно, связано с присутствием частиц Zn(OH)₂ в порах каркаса (см. выше).



Рисунок 14. Дифрактограммы синтезированных образцов МОF-5 и МОF-5', а также теоретическая дифрактограмма, рассчитанная для структуры МОF-5.

Термостабильность металл-органического каркаса МОF-5

Термостабильность металл-органичесих каркасов в атмосфере воздуха является важной характеристикой, определяющей область их потенциального применения в качестве функциональных материалов. Согласно литературным данным, кристаллическая структура MOF-5 сохраняет свою идентичность при нагревании в атмосфере воздуха до 300°С (24 ч) [61]. Нами был проведено изучение гидротермальной стабильности образца MOF-5 в атмосфере воздуха в течение 168 часов (1 неделя, 20°С). В этих условиях наблюдалось снижение удельной поверхности до 60 м²/г, вследствие перестройки структуры, по-видимому, в непористый каркас MOF-69C [166] и дальнейшей аморфизации образца (рис. 15).



Рисунок 15. Дифрактограмма образца МОГ-5 с высокой поверхностью (а) до и (б) после выдерживания его в атмосфере воздуха в течение 168 ч.

впервые образцы МОГ-5, характеризующиеся Таким образом, высокой поверхностью (до 2000 м²/г), были приготовлены модифицированным методом прямого смешения. Было показано, что образец с наименьшей удельной поверхностью характеризуется наибольшим числом соседних атомов Zn (XAS). Комбинация методов РФА и XAS указывает на присутствие фаз с различной топологией в синтезированных образцах MOF-5. Было установлено, что большей воспроизводимостью, отличается RT метод синтеза ("прямое смешение») в отличие от способа «медленной диффузии». Действительно, процесс диффузии паров триэтиламина могут изменяться непредсказуемым образом, за счет колебания атмосферного давления и температуры Результаты проведенного окружающей среды. исследования указывают на незначительное влияние метода приготовления на удельную поверхность образцов МОГ-5, что согласуется с результатами Яги [64]. Это может быть связано с тем, что на качество формируемой кристаллической фазы МОF-5 критическое влияние оказывает среда реакции. Проведение реакции в атмосфере аргона, согласно модифицированной в настоящей работе методике, существенным образом повышает чистоту фазы образцов MOF-5, что, в свою очередь, приводит к повышению величины удельной поверхности.

При проведении исследования, были оптимизированы условия синтеза металлорганического каркаса MOF-5 согласно ускоренному способу (метод прямого смешения или «RT» метод). Эти условия предусматривают проведение реакции формирования в инертной атмосфере и использование разбавленных растворов триэтиламина или соли цинка (Zn(CH₃COO)₂×2H₂O) в среде ДМФА. Полученные образцы MOF-5 с высокой удельной поверхностью были использованы в качестве матриц введения молекул каликс[4]аренов и наночастиц металлов для создания новых композитных каркасов на их основе, в том числе, супрамолекулярных систем «гость-хозяин» - каликс[4]арен/MOF-5 и гетерогенных катализаторов M/MOF-5.

II.3 Металл-органический каркас IRMOF-3

Микропористый металл-органический каркас IRMOF-3 является структурным аминомодифицированным аналогом фениленкарбоксилатного соединения MOF-5 (см. предыдущий раздел). Аналогично MOF-5, неорганическими SBU в каркасе IRMOF-3 $[Zn_4O]$ соединенными 2-амино-1,4-бензолдикарбоксилатными являются кластеры линкерами. Как и MOF-5, IRMOF-3 характеризуется кубической топологией решетки и диаметром пор 12 Å. Функциональные аминогруппы в составе органических линкеров этого каркаса отличаются высокой координационной способностью по отношению к ионам и наночастицам металлов. Например, было показано, что закреплению комплексов родия в матрице IRMOF-3 может быть осуществлено за счет аминогрупп этого каркаса [178]. В этом случае, не требуется прививки лигандов к поверхности этого металлорганического носителя для координации ионов Rh³⁺. Помимо этого, присутствие аминогрупп в повторяющемся строительном элементе регулярной кристаллической структуры IRMOF-3 способствует равномерному распределению наночастиц металлов в объеме каркаса. Вследствие этого, металл-органический каркас IRMOF-3 представляет собой перспективный носитель активной фазы при создании гетерогенных каталитических систем.

модифицирование палладийсодержащих Известно, что катализаторов азотсодержащими соединениями приводит к повышению их селективности в реакциях парциального гидрирования ацетиленовых соединений [179]. Предполагалось, что при проведение парциального гидрирования замещенных алкинов на палладийсодержащих IRMOF-3 (Pd/IRMOF-3), образцах каркаса будет способствовать повышению селективности в отношении целевых алкеновых продуктов.

В настоящей работе были определены оптимальные параметры синтеза образцов IRMOF-3 с высокой степенью кристалличности (табл. 5).

Соотношение Zn ²⁺ : (2-abdc)	Температура реакции, °С	Время реакции, ч	Ссылка
1:2	20	4,5	[90]
1:2	20	24	*
2.57 : 1	20	2.5	[62]**
1:2.,6	100	18	[176]

Таблица 5. Оптимизация параметров синтеза аминомодифицированного металлорганического каркаса IRMOF-3.

* Модифицированная методика

** Методика, разработанная для синтеза структуры МОF-5.

Согласно результатам РФА, значительную долю в составе образцов IRMOF-3, синтезированных по способу Яги [176], составляет аморфная фаза. Попытки получить это соединение «RT» методом, разработанным для его структурного аналога MOF-5 также привели к формированию частично аморфизованного материала.

Образец IRMOF-3 с высокой степенью кристалличности был получен при использовании модифицированной нами способа А. Корма [91]. В соответствии с оптимизированной методикой, получение образцов IRMOF-3 поводили при пролонгированном времени реакции - 24 ч.

Идентификацию полученных образцов IRMOF-3 проводили путем сопоставлением экспериментальной и теоретической дифрактограмм, рассчитанной из параметров кристаллической решетки, приведенных в литературе (кубическая ячейка Fm3m, a = 25.747(1) Å, V=17067(2) Å³ [172], рис. 16).

Формирование высокопористой структуры металл-органического каркаса подтверждают данные адсорбционных измерений. Удельная поверхность, измеренная для образца IRMOF-3, составляет 560 м²/г.



Рисунок 16. Дифрактограмма образца IRMOF-3.

Стоит отметить, что по данным термогравиметрического анализа, приведенным в патенте [179], кристаллическая структура IRMOF-3 сохраняет идентичность до 370°С. Однако, результаты экспериментов, проведенных в настоящей работе, указывают на то, что термическая обработка образца в вакууме при 90°С в течение 4 ч приводит к изменениям на дифрактограмме (рис. 17).



Рисунок 17. Дифрактограмма образца IRMOF-3 после термовакуумной обработки (4 ч, 90°C, 10⁻² Topp).

Отсутствие характеристичных рефлексов - при 6,9° и 9,7° на дифрактограмме свидетельствует о перестройке каркасной структуры в непористое соединение (рис. 17). Из результатов исследований стабильности каркаса IRMOF-3 в условиях термовакуумной обработки (4 ч, 60°C, 10⁻² Topp) следует, что в отличии от немодифицированного аналога этого соединения – каркаса MOF-5 (термостабильность до ~ 330°C), кристаллическая структура IRMOF-3 сохраняет свою идентичность до 60°C. Сниженная термостабильность каркаса IRMOF-3, по-видимому, вызвана присутствием аминогруппы, которая легко подвергается окислению при нагревании в атмосфере воздуха.

Полученные образцы микропористого аминомодифицированного каркаса IRMOF-3 использовались в настоящей работе в качестве матрицы-носителя для закрепления наночастиц палладия – катализаторов гидрирования замещенных алкинов.

II.4 Металл-органический каркас MOF-199

Металл-органический каркас MOF-199 ([Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃] (BTC = бензол-1,3,5трикарбоксилат)) или HKUST-1 (HKUST = Hong Kong University of Science and Technology) представляет собой нейтральную микропористую решетку, образованную димерами ионов меди (II), соединенных бензол-1,3,5,-трикарбоксилатными линкерами (рис. 18) [181 - 183]. МОЕ-199 характеризуется высокой удельной поверхностью – ~ 1500 м²/г - и большим объемом пор – около 1.0 см³/г. По литературным данным [184] в этом каркасе содержится три типа ячеек, A, B и C с размером пор 1.2 нм, 1.0 нм and 0.7 нм соответственно. По другим источникам [181], в его структуре имеется два типа пор: (i) большие кубические полости размера 0.9 нм - 1.2 нм, соединенные одна с другой окнами 0.7 нм - 0.83 нм и (ii) тетраэдральные «карманы» (~ 0.5 нм), а также «окна» ~ 0.35 нм. За счет координационно-насыщенных неорганических узлов – ионов Cu (II) в каркасе, эта отличается металл-органический каркас структура повышенной адсорбционной способностью по отношению к различным газам, проявляя при этом молекулярно-ситовой селективностью при разделении газовых смесей и углеводородов [181, 185], что определяет возможность создания селективных адсорбентов на ее основе.

На примере структуры МОF-199 можно проследить влияние неорганических SBU на стабильность каркаса по отношению к влаге воздуха. Действительно, в отличие от каркаса МОF-5, подвергающегося фазовым трансформациям (например, в МОF69C [166]) в присутствии атмосферной воды (см. предыдущий раздел), структура МOF-199 стабильна на воздухе. В составе неорганических блоков МOF-199 присутствуют координационо-

ненасыщенные центры Cu²⁺, которые могут обратимо присоединять молекулы воды без перестройки кристаллической структуры каркаса [176].



Рисунок 18. Изображение металл-органического каркаса МОF-199 (зеленые атомы – медь, серые – углерод, красные – кислород) [184].

Из литературных данных (табл. 6) следует, что и как в случае металлорганического каркаса МОЕ-5, адсорбционные характеристики, измеренные для образцов MOF-199, синтезированных отдельными группами исследователей, различаются. Было установлено, что такие расхождения в результатах измерения изотерм адсорбции для образцов MOF-199, могут быть вызваны наличием дефектов в кристаллитах, а также присутствием гостевых молекул в порах этого каркаса [186]. В работе [187] отмечается, что на адсорбционные характеристики - удельную поверхность и, соответственно, объем пор - МОЕ-199 существенным образом влияют параметры процесса приготовления. Этими исследователями опубликованы результаты сравнения адсорбционных характеристик MOF-199, полученных сольвотермальным способом. образцов Варьируемыми параметрами при проведении этого исследования были температура и время реакции. Было показано, что увеличение продолжительности синтеза до 24 ч и снижение температуры процесса до 110°С приводит к формированию образцов с более высокой удельной поверхностью и большим объемом пор.

Характеристика	Значение
Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	1296 [182]; 1154 [186]; 1944 [176]; 692 [181]
Объем пор, см ³ /г	0.69 [182]; 0.72 [186]; 0.82 [176]
Плотность, г/см 3	0.96 [188]
Кристаллическая решетка	Кубическая

Таблица 6. Характеристики МОГ-199 [187].

II.4.1 Получение образцов МОF-199

Влияние различных способов приготовления текстурные и структурные свойства формируемых металл-органических каркасов было изучено также на примере структуры MOF-199. С этой целью было проведено сравниетельное исследование двух способов: 1) сольвотермальный синтез при температуре свыше 100°С и повышенном автогенном давлении и 2) "RT" метод, т.е. проведение реакции при комнатной температуре и атмосферном давлении (см. выше). Такая оптимизация параметров синтеза образцов MOF-199 с высокой фазовой чистотой и удельной поверхностью была проведена в целях разработки новых адсорбентов [189] и гибридных мембранных материалов для селективного газоразделения [190].

Как показали результаты предварительных опытов, структурные характеристики формируемого кристаллического материала MOF-199, существенным образом зависят от источника ионов Cu²⁺: замена нитрата меди (II) (Cu(NO₃)_{2x}5H₂O) на ацетат меди (II) (Cu(CH₃COO)_{2x}H₂O) позволяет получить образцы с более высокой фазовой чистотой. Аналогичное явление наблюдалось при изучении параметров синтеза каркаса MOF-5: использование ацетата Zn(II) приводит к повышению качества кристаллических образцов. Это явление может объясняться большей устойчивостью ацетата меди (II) к гидролизу (как и ацетата Zn(II)) по сравнению с нитратом меди (II). В свою очередь, гидролиз неорганической соли приводит к формированию примеси соответствующего гидроксида в формируемом каркасе [66].

«Сольвотермальный» образец был получен по модифицированной нами методике, опубликованной в [187]. Оригинальный подход предусматривал использование смеси растворителей этанола - ДМФА (1:1) и использования диацетата меди гидрата (Cu(CH₃COO)₂xH₂O) вместо нитрата меди тригидрата (Cu(NO₃)₂x3H₂O). В качестве органического строительного блока была использована бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота. Синтез материала MOF-199 проводили в автоклаве при 100°С и повышенном автогенном давлении (10 ч).

"RT" образец был синтезирован по методике Яги, с использованием Cu(CH₃COO)₂xH₂O и бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота в качестве реагентов и смеси растворителей ДМФА– этиловый спирт – вода (1:1:1) в качестве среды реакции [66]. Реакцию проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении (23) ч. В условиях "RT" метода необходимо присутствие основания, депротонирующего органическую кислоту – триэтиламина. Стоит отметить, что при проведении реакции в
сольвотермальных условиях основания не используется, т.к., по-видимому, при повышенной температуре, ДМФА (растворитель) подвергается частичному разложению с образованием диметиламина.

Синтезированный «RT» образец МОF-199 был изучен методом элементного анализа (% рассчитано/найдено): С 35.7/35.8, Н 1.00/1.5, Си 31.5/30.3. Состав структуры МОF-199 по данным элементного анализа соответствует брутто формуле Cu₃(C₉H₃O₆)₂ или (Cu₃(BTC)₂), где BTC = бензол-1,3,5 – трикарбоксилат (органический линкер).

II.4.2 Физико-химические исследования образцов МОF-199

Кристаллическая структура образцов МОГ-199, синтезированных «RT» и сольвотермальным методами, была идентифицирована сопоставлением теоретической и экспериментальных дифрактограмм (рис. 19 – 21).



Рисунок 19. Дифрактограмма образца МОF-199, синтезированного «RT» методом.



Рисунок 20. Дифрактограмма образца МОГ-199, синтезированного сольвотермальным методом.



Рисунок 21. Теоретическая дифрактограмма каркаса MOF-199.

Результаты РФА указывают на формирование образцов МОF-199, которые кристаллизуются в кубической сингонии (рис. 19, 20) [182]. Образец, полученный сольвотермальным способом, отличается несколько более высокой степенью кристалличности (рис. 20).

Сопоставление двух методов синтеза в отношении адсорбционных свойств по азоту формируемой структуры МОF-199 указывает на то, что синтез сольвотермальным способом приводит к получению материала, отличающимся более высокой удельной поверхностью по сравнению с «RT» - образцом (см. табл. 7).

Таблица 7. Удельная поверхность образцов МОГ-199 Состав и текстурные характеристики металлоорганических каркасных структур, синтезированных различными способами.

MOF-199	Способ синтеза	Удельная поверхность, м ² /г
Cu ₃ (BTC) ₂	Сольвотермальный, 110°С	1290 (БЭТ), 1580 (Ленгмюр)
$Cu_3(BTC)_2$	Атмосферное давление, 25°С	560 (БЭТ)

*Органический линкер: ВТС = бензол-1,3,5 – трикарбоксилат.

Структурно-энергетические характеристики «RT» - образца МОF-199 определяли по изотермам адсорбции стандартного пара азота при температуре 77 К с использованием уравнения Дубинина-Радушкевича [191]. При проведении эксперимента выяснилось, что кривые адсорбционных равновесий при адсорбции и десорбции имеют обратимый вид, кривые адсорбции монотонно возрастают, асимптотически приближаясь к некоторому предельному значению. Эти факты свидетельствует о том, что адсорбент MOF-199 имеет преимущественно микропористую структуру. Полученные структурно-энергетические характеристики пересчитали на стандартный пар бензол с использованием Теории объемного заполнения микропор Дубинина. Полученные данные представлены в табл. 8.

Таблица 8. Структурно-энергетические характеристики адсорбента МОF-199

Параметр	W_0 , cm ³ / Γ	<i>x</i> ₀ , HM	E_0 , кДж/моль	$d_{a\partial c.},$ кг/м 3
Значение	0.32	0.35	34.0	510.8

 W_0 – объем микропор, x_0 – средняя эффективная полуширина микропор, E_0 – характеристическая энергия адсорбция, пересчитанная с азота на бензол по коэффициенту аффинности β =0.35, $d_{adc.}$ – насыпная плотность адсорбента, рассчитанная для регенерированного образца.

По данным проведенного исследования методом ТГА, металл-органический каркас MOF-199 сохраняет идентичность кристаллической структуры до 280°С, что хорошо согласуется с литературными данными [192]. В соответствие с полученными результатами, во избежание деструкции кристаллической структуры активация образцов MOF-199 проводили путем термовакуумной обработки при 150°С.

Исследование «RT»-образца методом ИК-спектроскопии пропускания

«RT»-образец MOF-199 был исследован методом ИК-спектроскопии в режиме «пропускание» в диапазоне волновых чисел от 4000 до 600 см⁻¹. Для этого вакуумированные образцы, не содержащие растворителей, прессовали в таблетки с KBr. ИК-спектры регистрировали на воздухе.

Как видно из рис. 22, характеристические полосы поглощения (п.п.) наблюдаются в спектре образца, начиная с 1700 см⁻¹. В этой области спектра расположены п.п., относящиеся к валентным колебаниям C=O связи в карбоксилат-ионе в составе бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты (btc). По литературным данным [193], карбоксилаты демонстрируют две п.п.: сильную п.п. антисимметричных валентных колебаний в диапазоне 1610-1550 см⁻¹ и более слабую п.п. симметричных валентных колебаний около 1400 см⁻¹.



Рисунок 22. ИК-спектр «RT»-образца МОF-199.

В ИК-спектре образца МОF-199 в этой области регистрируются следующие п.п.: 1706, 1645, 1620, 1560, 1446, 1374, 1112, 936, 760, 730 см⁻¹. Указанные п.п. находятся в согласии с характеристическими п.п. МОF-199 (HKUST-1), представленными в работах [176, 194, 195], например, в [176]: 1706, 1645, 1587, 1449, 1374, 1112, 1060, 1004, 938, 761, 730 см⁻¹.

Следует отметить, что отсутствие в спектре сколько-нибудь значимых п.п. около 1700 см⁻¹, характерных для валентного колебания С=О связи в свободной бензол-1,3,5 трикарбоновой кислоте, подтверждает депротонизацию карбоксильных (–СООН) групп в органической кислоте H₃btc за счет связывания с ионами меди.

Результаты проведенного исследования по оптимизации условий для получения образцов MOF-199 были использованы при разработки интегрированных мембран в виде

тонких слоев этого каркаса, нанесенных на керамическую подложку. Вопросы формирования селективных слоев на основе металл-органического каркаса MOF-199 будут рассмотрены в главе VI.

II.5 Металл-органический каркас MIL-53(Al)

Известно, что степень кристалличности, фазовая чистота, удельная поверхность, а также размер кристаллитов, т.е. характеристики, определяющие адсорбционные, каталитические и иные свойства МОF, существенным образом зависят от способа их получения [66]. В связи с этим, при выполнении настоящей работы, были разработаны новые подходы для приготовления образцов МОF, позволяющие регулировать размер и морфологию кристаллитов в соответствии с потенциальной областью их применения. Примером является получение образцов металл-органического каркаса MIL-53(Al) (табл. 9) с размером кристаллитов в микро- и нанодиапазоне.

Металл-органический каркас MIL-53(Al) (Al(OH)bdc) является представителем большого семейства соединений MIL на основе трехвалентных ионов металлов (М³⁺). Структура MIL-53(Al) представляют собой удобную модель для сравнения с традиционными носителями, близкими по текстурным характеристикам, такими как активированные угли и цеолиты. Величина удельной поверхности по БЭТ для MIL-53 порядка 1100 м²/г сопоставима со средним значением поверхности для наноуглеродных материалов и превышает этот показатель для цеолитов. Размер одномерных каналов (8,5 Å) структуры MIL-53 диаметром сопоставим с диаметром ячеек в цеолитах (6 – 12 Å), однако ниже, чем у представителей серии металл-органических каркасов IRMOF, в частности МОF-5 (12-15 Å). При этом емкость по водороду у MIL-53 несколько выше, чем у цеолита CaX (2,19 % (масс.)), и активированных углей (2,15 % (масс.)) [196]. Вероятно, на адсорбционные свойства носителя оказывает влияние геометрия каналов, т.к., у цеолитов чаще встречается система трехмерных каналов (одномерные каналы встречаются лишь у некоторых представителей этого класса пористых материалов) в отличие от одномерных каналов без ответвлений у MIL-53. В этой связи, наиболее близкими неорганическими аналогами каркаса MIL-53 в отношении геометрии пор являются мезопористые силикаты типа МСМ, поскольку пористая структура последних также образована одномерными каналами.

Металл-органический каркас MIL-53(Al) отличается способностью к динамическим трансформациям структуры (т.н. «дыханию») [197 - 201]. Эффект «дыхания» для металл-

органических каркасов типа MIL выражается в обратимом переходе между двумя стабильными конформациями – фазы с узкими порами (пр, narrow pores) и с широкими порами (lp, large pores), при этом структурные изменения могут достигать 40% объема элементарной ячейки [198]. Исследователи объясняют динамическую гибкость каркаса MIL-53 особенностями его структуры, которая может быть представлена как система бесконечных цепей октаэдров неорганических SBU - AlO₄(µ₂-OH)₂, соединенных бензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами (bdc). Такое строение делает возможным одновременное колебание всех линкеров в одной плоскости (рис. 23), что приводит к выраженному эффекту «дыхания» этих соединений.

Динамическая трансформация структуры MIL-53(Al) может быть вызвана адсорбцией специфических «гостевых» молекул, например, H₂O [202] или CO₂ [203], а также под действием механического давления [204] или при изменении температуры окружающей среды [204].



Рисунок 23. Структура пор MIL-53. (а) Поры образца до активации, содержащие молекулы исходных реагентов и растворителя. (b) Поры образца после активации. (c)

Поры образца через несколько часов после активации, содержащие молекулы адсорбата [202].

По литературным данным, MIL-53(Al) имеет три структурно-связанные формы [202, 205, 206] - MIL-53as, MIL-53lt и MIL-53ht, различающихся присутствием молекул сольватов в порах, а также степенью температурной обработки. Например, MIL-53(Al)as (только что синтезированная, с молекулами сольватов в порах): орторомбическая - Pnma (no. 62), а =17.129(2)Å, b = 6.628(1)Å, c =12.182(1)Å фаза MIL-53ht (High temperature) со свободными порами – орторомбическая - Imma (no. 74), а) 6.6361(5) Å, b)16.744(2) Å, c) 12.847(2) Å. При температуре окружающей среды, не превышающей 25°C или при адсорбции гостевых молекул фаза MIL-53ht переходит в MIL-53lt (Low temperature), характеризующейся моноклинной элементарной ячейкой - Cc (no. 9) a) 20.824(1) Å, b) 6.871(1) Å, c) 6.6067(5) Å). Например, десольватированный открытый каркас MIL-53(Al)_{ht} формируется после активации синтезированного материала путем вакуумирования при 275 - 420° C. Такая термовакуумная обработка приводит к удалению из пор металлорганической структуры MIL-53(Al) разупорядоченных бензол-1,4-дикарбоксилатных молекул, захваченных в процессе синтеза [207, 208].

Недавно было показано, что существует, по крайней мере, 7 кристаллических фаз металл-органического каркаса MIL-53(Al) (табл. 9) [209]. Из представленных данных следует, что формирование этих структурно-связанных фаз определяется молекуладсорбатов различной природы, в том числе замещенных аренов.

В сжатом и расширенном состоянии размеры пустот в структуре MIL-53(Al) изменяются. Так, сжатый металл-органический каркас (структура [Narrow] в табл. 9) содержит широкие каналы размером около 16.2×4.4 Å (средний диаметр 8.4 Å) и узкие каналы диаметром около 1.8 Å. В расширенной структуре MIL-53(Al) (структура [Large] в табл. 9) имеются широкие каналы размером около 13.4×6.6 Å (средний диаметр 9.4 Å) и узкие каналы диаметром около 1.8 Å.

Металл-органическая структура MIL-53(Al) имеет Льюисовские и Бренстедовские кислотные центры в виде неорганических узлов (AlO₄(OH)₂), более слабые чем у цеолитов [202]. Помимо кислотных центров, пористой системы в виде открытых каналов и гибкости каркаса, структура MIL-53(Al), отличается повышенной термостабильностью - ~ до 550°C [209], что способствует ее использованию в качестве компонента гетерогенных каталитических систем в широком интервале температур [206, 210]. В этой связи, следует отметить влияние топологии и неорганического узла каркаса на устойчивость MOF в гидротермальных условиях. Рассмотренная в предыдущем разделе структура MOF-5

78

имеет в своем составе такие же органические строительные блоки, как и MIL-53(Al) - бензол-1,4-дикарбоксилатные линкеры. Однако, эти два каркаса отличаются по составу неорганических узлов: Zn4O - MOF-5 и AlO₄(OH)₂ – MIL-53(Al), а также по топологии. Это приводит к различной (на ~ 200°C) термической устойчивости на воздухе указанных металл-органических структур - ~ 330°C (MOF-5) и 550°C (MIL-53(Al)). Помимо этого, в отличии от каркаса MOF-5, кристаллическая структура MIL-53(Al) не подвергается деградации при контакте с влагой воздуха.

Код в базе*	Соединение	Пространствен- ная группа	Размеры пор (средний диаметр пор), Å	V _{уд} , см ³ ∙г ^{−1}	<i>S</i> _{уд} , м ² ·г ^{−1}	V _{элем.} ячейк, Å ³	Размеры «гостевых» молекул (средний диаметр), Å	V «гостевой» молекулы, Å 3
SABVOH01 [211]	$[Al(o-C_{6}H_{4}(CO_{2})_{2})(OH)] \cdot (o-C_{6}H_{4}(COOH)_{2})$	Pnma	15 × 5.8 (9.3), 1.8	0.559	4262	1374.1	4.0 × 7.6 × 11 (6.9)	182.0
SABVOH [212]	$[Al(o-C_{6}H_{4}(CO_{2})_{2})(OH)] \cdot (o-C_{6}H_{4}(COOH)_{2})$	Pnma	14.2 × 6.6 (9.7), 2.4	0.615	4160	1383.1	4.0 × 7.6 × 11 (6.9)	182.0
SABWAU [212]	[Al(o- C ₆ H ₄ (CO ₂) ₂)(OH)]· (H ₂ O)	Cc	17.2 × 3.6 (7.9), 2.0	0 .418	4569	946.7	4.0	28.0
HAFQOW [213]	$[Al(o-C_6H_4(CO_2)_2)(OH)]$ (bdta)	$P2_{1}/n$	14.4 × 8.6 (11.1), 2.2	0.610	4105	1462.4	4.0 × 7 × 9.6 (6.4)	166.6
HAFQUC [213]	$[Al(o-C_6H_4(CO_2)_2)(OH)]$ (mbdta)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Поры: 10.8 × 10.8 × 4.0 (7.8), Окна: 4.2, 7 × 3.6	0.707	5139	1499.0	4.0 × 7 × 10 (6.5)	176.6
[Narrow][214]	[Al(o- C ₆ H ₄ (CO ₂) ₂)(OH)]	<i>C2/c</i>	16.2 × 4.4 (8.4), 1.8	0.388	4505	893.5	-	_
[Large][214]	[Al(o- C ₆ H ₄ (CO ₂) ₂)(OH)]	Imma	13.4 × 6.6 (9.4), 1.8	0.531	3940	1423.8	_	_

Таблица 9. Кристаллические фазы металл-органического каркаса MIL-53(Al) [209].

Обозначения: *bdta* – 1,3,2-бензодитиазолил-радикал; *mbdta* – 5-метил-1,3,2-бензодитиазолил-радикал.

* - Кембриджская база данных.

II.5.1 Получение образцов MIL-53(Al)

В настоящей работе было проведено сравнение особенностей морфологии образцов микропористого каркаса MIL-53(Al), синтезированных с применением двух подходов: 1) сольвотермальным способом при повышенном автогенном давлении [202] и 2) в условиях СВЧ активации реакционной массы при атмосферном давлении согласно оригинальному методу.

<u>«Сольвотермальный» образец - микроМІL-53</u> был получен при автогенном давлении (72 ч, 220°С) в среде деионизированной воды. В качестве источника ионов алюминия был использован нитрат алюминия - Al(NO₃₎₃×9H₂O.

<u>СВЧ-образец - наноМІL-53(Al</u>) был синтезирован по оригинальной методике. В качестве источника ионов алюминия был использован хлорид алюминия - AlCl₃×6H₂O. В качестве среды реакции был использован смешанный растворитель - деионизированная вода - N,N²-диметилформамид (ДМФА). Реакция проводилась при атмосферном давлении (30 мин, 125°C).

Следует отметить, что известные из литературы примеры проведения синтеза наноразмерных МОF в CBЧ-поле ограничены сольвотермальным методом с применением автогенного давления, при температуре, как правило, выше 150°C [215]. Известный из литературы CBЧ-метод получения каркаса F-MIL-53(Al) предусматривает проведение синтеза при повышенном автогенном давлении [216]. К единичным примерам проведения синтеза при атмосферном давлении относится CBЧ-синтез железосодержащих каркасов MIL-88(Fe), NH₂-MIL-88 [78, 217] и NH₂-MIL-101(Fe) [218].

В литературе отмечается, что растворитель может оказывать выраженное влияние на процесс формирования кристаллической фазы MIL-53 (Al) [219, 220]. Синтез каркаса MIL-53(Al) в сольвотермальных условиях в условиях термического нагрева проводился в среде деионизированной воды. Как показали предварительные опыты, использование воды в качестве растворителя при проведении синтеза в СВЧ-поле при атмосферном давлении не приводит к формированию целевого продукта. Реализацию способа СВЧ синтеза при атмосферном давлении делает возможным применение смешанного растворителя – ДМФА – вода. обычно используется в качестве среды для проведения реакции при получении некоторых каркасов серии MIL, таких как NH₂-MIL-53(Al) [221], а также полиморфный каркас NH₂-MIL-101(Al)] [222]. Использование ДМФА, как более высококипящего растворителя по сравнению с водой, позволяет проводить процесс синтеза при более высокой температуре и избежать применения автогенного давления,

81

одновременно ДМФА существенно сильнее «нагревается» в СВЧ-поле. Применение оригинального подхода к синтезу в условиях СВЧ активации позволило сократить время реакции с 2.5 ч (согласно литературной методике для F-MIL-53(Al)) [216] до 20–30 мин и снизить температуру синтеза почти на 100°С (от 220°С до 125°С).

II.5.2 Физико-химические исследования полученных образцов MIL-53(Al)

Кристаллическая структура синтезированных образцов MIL-53(Al) была исследована методом РФА. В результате сопоставления экспериментальных (рисунок 24а и 24б) и теоретической [202] дифрактограмм (рисунок 24в) было установлено, что кристаллическая фаза сольвотермального образца (Рис. 24а), активированного по стандартной методике, описанной в литературе (330°C, 72 ч) [202], соответствует так называемой «низкотемпературной» форме («low-temperature form») каркаса MIL-53(Al), которая характеризуется присутствием одной молекулы воды в центре каждого канала. Следует отметить, что формирование кристаллической фазы MIL-53(Al)_{*l*} наблюдается даже после прокаливания (активации) сольвотермального образца в течение 96 ч (330 – 450°C).

Дифрактограмма CBЧ-образца MIL-53(Al) (Рис. 24б) указывает на формирование кристаллической широкопористой формы MIL-53(Al)_{ht} с открытым десольватированным каркасом. Эта кристаллическая форма характеризуется орторомбической элементарной ячейкой с пространственной группой Imma (No 74) и параметрами - a, b, c = 6.63, 16.93, 12.62.

Из результатов РФА (рис. 24) следует, что, образец MIL-53(Al), синтезированный под воздействием CBЧ-излучения, отличается более высокой фазовой чистотой по сравнению с образцом MIL-53(Al), синтезированным в сольвотермальных условиях (220°C) в среде воды. Это может быть связано с присутствием в т.н. «сольвотермальном» образце небольшой примеси кристаллической фазы [0.8Al(OH)BDC 0.2H₂BDC] + 0.2γ-AlO(OH), формирование которой наблюдалось при обработке MIL-53(Al) кипящей водой [223]. Фаза [0.8Al(OH)BDC 0.2H₂BDC] + 0.2γ-AlO(OH) представляет собой металлорганический каркас MIL-53(Al), содержащий в порах «гостевые» молекулы бензол-1,4-дикарбоновой кислоты, а также частицы γ-AlO(OH).



Рисунок 24. Сопоставление экспериментальных порошковых дифрактограмм «сольвотермального» (а) и «СВЧ» (Рис. б) - образцов металл-органического каркаса MIL-53(Al) с теоретической порошковой дифрактограммой MIL-53(Al) [203] (в).



Рисунок 25. Термогравиметрическая кривая сольвотермального образца металлорганического каркаса MIL-53(Al).

Термогравиметрическая кривая для сольвотермального образца MIL-53(Al) приведена на рисунке 25. Данные ТГА свидетельствуют о том, что исследованный материал отличается высокой термической стабильностью, сохраняя свою кристаллическую структуру при прогревании до 550°С, а также о том, что даже активированный образец (330°С, 96 ч) содержит воду. Как и положение основных рефлексов на дифрактограмме (рисунок 24а), характер термогравиметрической кривой исследованного образца металл-органического каркаса (рис. 25) подтверждает его соответствие форме MIL-53(Al) *lt* [224, 225].

Измеренная удельная поверхность для синтезированных образцов MIL-53(Al) (1085 M^2/r , табл. 10) совпадает с литературными данными - 1100 M^2/r [202]. Анализ данных по низкотемпературной адсорбции – десорбции азота с помощью модели Хорвата – Кавазоэ [226] указывает на присутствие в исследованном образце MIL-53(Al) пор диаметром 6.72 Å (табл. 10), что хорошо согласуется с литературными данными для MIL-53(Cr) [54].



Рисунок 26. Изотерма низкотемпературной адсорбции – десорбции азота на исследованном образце металл-органического каркаса MIL-53(Al).

Таблица 10. Характеристики пористой структуры «сольвотермального» образца металлорганического каркаса MIL-53(Al).

<i>S</i> _{уд} (БЭТ)/м ² ∙г −1	<i>S</i> _{уд} (Ленгмюр)/м ² ·г ^{−1}	r(BJH)/Å	r(HK)/Å
1085	1569	19	3.36





Морфология образцов каркаса MIL-53(Al), синтезированного указанными способами, представлена на микрофотографиях СЭМ (рис. 27, 28). Из микрофотографии СЭМ сольвотермального образца MIL-53(Al) видно присутствие микрокристаллитов, размер которых изменяется в диапазоне 1–10 мкм (рис. 27).

Образец MIL-53(Al), отличается размером кристаллитов в форме призм около ~ 500 нм и достаточно гомогенным распределением их по размерам и форме (рис. 28). В дальнейшем образец, металл-органического каркаса MIL-53(Al), синтезированный в CBЧ-поле был использован в качестве матрицы – носителя для закрепления наночастиц золота. Синтезированные таким образом золотосодержащие нанокомпозиты были использованы для проведения в их присутствии каталитического гидроаминирования фенилацетилена анилином.



Рисунок 28. Микрофотографии образец MIL-53(Al), синтезированного в СВЧ-поле.

Материалы на основе MOF с размерами кристаллитов в микродиапазоне, подобно сольвотермальному образцу могут найти применение в качестве носителей для адсорбции из жидкой фазы. Наличие у каркаса MIL-53(Al) гидрофобных пор, образованных ароматическими ядрами [202], и стабильность в водной среде [207] позволяют использовать этот материал в качестве адсорбента для ВЭЖХ. Адсорбционная активность металл-органического каркаса MIL-53(Al) определяется его динамической гибкостью, заключающейся в т.н. «дыхании» структуры при изменении температуры.

С применением синтезированного сольвотермального образца была проведена оценка возможности использования его для жидкофазной адсорбции моно-,

дициклических и трициклических ароматических соединений, линейные размеры которых составляют около 6×4 Å, 7×5 Å и 9×6 Å, соответственно (см. табл. 11), и сопоставимы с геометрическими параметрами каналов каркаса. Средний размер микрокристаллитов образца, синтезированного в сольвотермальных условиях - 7–8 мкм позволяет использовать этот образец в качестве адсорбента для жидкостной хроматографии без предварительного выделения узкой фракции.

Адсорбционная селективность материала MIL-53(Al) по отношению К исследованной серии ареновых производных обусловлена п-п-взаимодействиями между адсорбатов бензол-1,4-дикарбоксилатных ароматическими ядрами молекул И органических линкеров, а также способностью к взаимодействию молекул адсорбатов с бренстедовскими кислотными центрами металл-органического каркаса.

Адсорбция ареновых соединений, В том числе с конденсированными ароматическими ядрами, металл-органического каркасом MIL-53(Al), может способствовать регулированию каталитической активности и селективности созданных на его основе палладийсодержащих нанокомпозитов Pd/MIL-53(Al) в реакции парциального гидрирования алкенов и алкенов, содержащих фениленовые фрагменты. Результаты, полученные при изучении каталитических свойств палладийсодержащего каркаса MIL-53(Al) в реакции селективного гидрирования дифенилацетилена в *цис*-стильбен (дифенилэтен), будут представлены в соответствующем разделе (VII).

Таблица 11. Структурные формулы ароматических соединений, исследованных в жидкофазной адсорбции на «сольвотермальном» образце металл-органического каркаса MIL-53(Al).

Структурная	Структурная	Структурная формула
формула	формула	
	S	H ₃ C CH ₃
Бензол	Бензотиофен	4,6-Диметилдибензотиофен
CH ₃	H H	OH
Толуол	Индол	Фенол
CH ₂ -CH=	=CH ₂	OH CH ₃
Аллилбензо	1-	
л	Метилиндол	<i>о</i> -Крезол ОН
s		ОН
Тиофен	Хинолин	Пирокатехин
		O-CH ₃
Пиридин	Фенантрен	Анизол
	Lu Sausarus	O-CH ₃ OH
Нафталин	фен	Гваякол

Таким образом, на примере синтеза микропористого металл-органического каркаса MIL-53(Al) были установлены закономерности формирования MOF с контролируемым размером кристаллитов для соответствия конкретной задаче. Был разработан новый способ синтеза в CBЧ-поле микропористого фенилендикарбоксилатного каркаса MIL-53(Al) с размером нанокристаллов до 500 нм и гомогенным распределением их по размерам. Установлено, что использование смешанного растворителя N,N'-диметилформамид – вода приводит к формированию кристаллов с более высокой фазовой чистотой, чем проведение синтеза MIL-53(Al) в среде воды.

II.6 Микропористый аминомодифицированный каркас NH2-MIL-53(Al)

Металл-органический каркас NH_2 -MIL-53(Al) (Al(OH)abdc, abdc = аминобензол-1,4-дикарбоксилат) является аминомодифицированным аналогом микропористого каркаса MIL-53(Al), рассмотренного в предыдущем разделе. Его структура образована октаэдрами SBU), $AlO_4(OH)_2$ (неорганическими соединенными дикарбоксилатами 2аминотерефталатных (2-амино-бензол-1,4-дикарбоксилатных) линкеров, которые являются органическими строительными блоками. Таким образом формируется 3D микропористый каркас с «алмазоподобными» одномерными каналами, аналогично структуре MIL-53(Al) с бензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами. Аналогичные строительные блоки (abdc) формируют металл-органические соединения IRMOF-3 и NH₂-MIL-101(Al), поэтому изучение серии этих аминомодифицированных материалов позволяет выявить эффект неорганических узлов и топологии на структурные, адсорбционные и каталитические свойства [228], а также на химическую и термическую стабильность каркаса.



Рисунок 29. Металл-органический каркас NH₂-MIL-53(Al) [228].

Как и микропористый IRMOF-3 и мезопористый NH₂-MIL-101(Al) каркасы, структура NH₂-MIL-53(Al) является удобной моделью для изучения влияния функциональной группы (аминогруппы) органического линкера на характеристики металл-органичесского соединения. Помимо этого, при формировании гетерогенных катализаторов путем введения наночастиц металлов в матрицу МОF, аминогруппы могут обеспечивать координационное взаимодействие наночастиц металлов с органическими линкерами, способствуя их стабилизации и равномерному распределению в объеме каркаса. Вследствии этого, модифицирование органического линкера аминогруппой может контролировать активность и селективность формируемого металлсодержащего нанокомпозита, изменяя электронную плотность активных центров, а также способствуя адсорбции субстрата каркасом за счет донорно-акцепторного взаимодействия.

Как и другие представители серии MIL [54], микропористый каркас NH₂-MIL-53(Al) характеризуется динамической гибкостью каркаса, т.е. эффектом «дыхания» (см. предыдущий раздел, в котором рассматривется немодифицированный аналог этой структуры - MIL-53(Al)) [164]. За счет этой эластичности структуры, NH₂-MIL-53(Al) отличается улучшенными адсорбционными свойствами при селективном улавливании CO₂ и выделении его из газовых смесей [220, 229, 230].

В отличие от немодифицированного аналога – структуры MIL-53(Al), при низких давления газа – адсорбата, кристаллическая фаза с узкими порами (пр, narrow pore) является предпочтительной для каркаса (NH₂-MIL-53(Al). Только при высоких парциальных давлениях адсорбата, в том числе CO₂, каркас переходит в форму с расширенными порами (lp, large pore) [164].

В настоящей работе образцы NH₂-MIL-53 были синтезированы в сольвотермальных условиях при умеренном температурном режиме (130°C, 72 ч) согласно известной методике [229].

Структура синтезированных образцов NH₂-MIL-53 была подтверждена методом РФА. Экспериментальная дифрактограмма по положению основных рефлексов соответствует структуре NH₂-MIL-53(A1)_{1р} (рис. 30).

90



Рисунок 30. Дифрактограммы а) экспериментальная и б) теоретическая каркаса NH₂-MIL-53 (Al).

Измеренная удельная поверхность для полученного образца (950 м²/г, табл. 2) совпадает с литературными данными [229].

В настоящей работе образцы NH₂-MIL-53 были использованы в качестве металлорганических матриц для ведения наночастиц Pd, а также как микропористая нанодобавка для создания композитных MMM мембранных материалов.

II.7 Мезопористый аминомодифицированный каркас NH₂-MIL-101(Al)

Мезопористый металл-органический каркас NH₂-MIL-101(Al) (Al₃O(DMF)(abdc)₃) состоит из супертетраэдральных строительных единиц, в состав которых входят жесткие 2-амино-1,4-бензолдикарбоксилатные линкеры и тримерные октаэдральные кластеры [Al₃O], соединенные линкерами [222]. Топология каркаса подобна цеолиту типа MTN. В его каркасе содержатся два типа квазисферических мезополостей диаметром 29 Å и 34 Å (см. рис. 31). Полости меньшего размера (29 Å) доступны для адсорбата за счет пентагональных «окон» размером 1.2 нм. В то время как большие полости (34 Å) соединяются за счет этих же пентагональных «окон» и гексагональных «окон» размером 1.6 нм.



Рисунок 31. Слева: Топология мезопористого каркаса NH₂-MIL-101(Al), подобная цеолиту MTN с двумя типами полостей. Справа: изображение супертетраэдральной строительнй единицы каркаса (вверху) и гексагональных и пентагональных окон [217].

Как и микропористые каркасы IRMOF-3 и NH₂-MIL-53(Al), мезопористый каркас NH₂-MIL-101(Al) содержит аминогруппу в органическом строительном блоке, одинаковом для этих структур 2-амино-бензол-1,4-дикарбоксилате (см. предыдущие разделы II.3 и II.6, в которых рассматриваются эти микропористые структуры с аминовыми функциями).

В состав неорганических SBU ([Al₃O]) структуры NH₂-MIL-101(Al) входят координационно-ненасыщенные центры (CUS, coordinatively unsaturated metal sites) – ионы Al³⁺, что позволяет их использовать как мягкие кислоты Льюиса [231], а также осуществить их пост-синтетическое модифицирование путем прививки функциональных молекул [222, 232].

Присутствие аминогрупп в составе органических линкеров приводит к повышению химической стабильности каркаса NH₂-MIL-101(Al), например, препятствуя, ее гидролизу в гидротермальных условиях [222]. Подобное повышение устойчивости по отношению к воде наблюдается также для аминосодержащего каркаса IRMOF-3 по сравнению с его структурным аналогом - материалом MOF-5 (IRMOF-1) с бензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами [233].

Цеолитоподобная топология («расширенная» топология МТN), мезополости различного размера, доступные для адсорбата, в сочетании с высокой термической и химической стабильностью (свыше 380°С на воздухе) делают NH₂-MIL-101(Al) перспективным гибридным функциональным материалом для задач адсорбции и разделения газов, а также для применения в каталитических процессах. Например, этот мезопористый каркас представляет собой эффективный адсорбент для выделения CO₂ из газовых смесей. С применением NH₂-MIL-101(Al) достигается емкость по CO₂ до 62 вес. % при комнатной температуре и давлении 3 MPa. Комбинация высокой стабильности, удовлетворительной емкости при низких парциальных давлениях адсорбата, высокой селективности и способности к быстрой регенерации являются преимуществами NH₂-MIL-101(Al) в качестве адсорбента, пригодного для улучшения качества природного газа или биогаза [222].

Как и металл-органические каркасы IRMOF-3 и NH₂-MIL-53(Al), с аналогичными аминомодифицированные органическими линкерами (abdc), структура NH₂-MIL-101(Al) представляет собой перспективный матрицу - носитель для введения наночастиц металлов. Помимо этого, наличие амино-группы в органическом линкере NH₂-MIL-101(Al) может повышать совместимость нанодобавки с полимерной матрицей при создании мембранных материалов типа MMM на основе этого каркаса, что способствует улучшению их газоразделительных свойств.

II.7.1 Получение образцов NH2-MIL-101(Al): контроль морфологии и размера кристаллитов

Как и в случае микропористого каркаса MIL-53(Al), при выполнении настоящей работы было исследовано влияние выбранной стратегии синтеза на морфологию и размер частиц формируемой мезопористой структуры NH₂-MIL-101(Al). Известно, что регулирование этих параметров в процессе синтеза MOF существенным образом определяет их потенциальную область применения в качестве гибридных

функциональных материалов. Например, известно, что наполнителями MMM мембран могут служить материалы с размером микрокристаллитов в нанодиапазоне. Поскольку предполагалось дальнейшее использование образцов NH₂-MIL-101(Al) в качестве нанодобавки для приготовления гибридных MMM мембранных материалов, настоящее исследование было направлено на разработку и оптимизацию новых надежных методов синтеза нанокристаллов этого мезопористого каркаса.

Синтез каркаса NH₂-MIL-101(Al) был выполнен с применением двух подходов: 1) сольвотермальный способ по известной методике [222] и 2) в условиях СВЧ активации реакционной массы согласно оригинальному способу.

Синтез образцов NH₂-MIL-101(Al)

Известно, что при формировании металл-органических каркасов существенную роль играет композиционный фактор процесса (состав и соотношение реагентов, а также порядок их смешения). В литературе отмечается, что чистая кристаллическая фаза мезопористого каркаса NH₂-MIL-101(Al) может быть получена в специфических условиях, в которых источник ионов Al³⁺ (хлорид алюминия) и растворитель (ДМФА) играют ключевую роль [222]. Проведение реакции с использованием Al(NO₃)₃ в ДМФА) или, наоборот, AlCl₃ в H₂O приводит к формированию чистой кристаллической фазы микропористого каркаса NH₂-MIL-53(Al). Отмечается [222], что формирование NH₂-MIL-53(Al) протекает через образование фазы NH₂-MIL-101(Al) по сложной схеме, в соответствие с которой, NH₂-MIL-53(Al) является предпочтительной структурой в термодинамическиом отношении, а NH_2 -MIL-101(Al) является кинетически предпочтительным продуктом реакции. Очевидно, что за счет изменения химических свойств источника ионов Al³⁺ и растворителя происходит изменение кинетики формирования кристаллической фазы. Это приводит к селективному формированию одной из двух вышеупомянутых структур.

Сольвотермальный синтез NH₂-MIL-101(Al)

В настоящей работе «сольвотермальный» образец мезопористого металлорганического каркаса NH₂-MIL-101(Al) синтезирован по методике [222] в автоклаве, при повышенном автогенном давлении (72 ч, 130°С) в среде ДМФА.

Формирование образца NH₂-MIL-101(Al) в СВЧ-поле.

Кристаллизация материала NH₂-MIL-101(Al) в условиях CBЧ-активации реакционной массы проходит при атмосферном давлении в течение 20-30 мин (130°C) в среде ДМФА.

Известно, что под воздействием микроволнового излучения происходит ускорение образования центров кристаллизации и роста кристаллов металл-органического каркаса [217]. Действительно, разработанный метод СВЧ синтеза при атмосферном давлении позволяет сократить время реакции до 20 мин. Формирование желтого кристаллического осадка наблюдается через 5 мин после начала реакции, при достижении температуры 120–125°С. В этом случае время реакции существенно сокращается по сравнению с продолжительностью СВЧ-синтеза (6 ч) согласно литературной методике в сольвотермальных условиях [222].

Следует отметить, что известные из литературы примеры проведения синтеза наноразмерных МОF под воздействием микроволнового излучения ограничены сольвотермальным методом, предусматривающим автогенное давление [80]. Например, в работе [222] описан способ получения мезопористого каркаса NH₂-MIL-101(Al) в CBЧ-поле (130°C, 6 ч) в автоклаве. Как было отмечено выше, в литературе имеются единичные примеры проведения CBЧ-синтеза железосодержащих каркасов, в том числе, NH₂-MIL-101(Fe) [234].

II.7.2 Физико-химические исследования образцов NH₂-MIL-101(Al)

Морфология образцов каркаса NH₂-MIL-101(Al), синтезированного с применением указанных подходов, представлена на микрофотографиях СЭМ (рис. 32). Средний размер микрокристаллитов октаэдрической формы образца, синтезированного в сольвотермалных условиях, составляет около 2 - 3 мкм (Рис. 32а). Образец NH₂-MIL-101(Al), полученный по оригинальной методике в условиях СВЧ активации реакционной массы отличается размером кристаллитов в форме призм около 50 - 100 нм и их гомогенным распределением по размерам (Рис. 32б).



With a state with a s

б)

Рисунок 32. Микрофотографии образца NH₂-MIL-101(Al), полученного a) сольвотермальным способом; б) в условиях СВЧ активации.

Теоретическая дифрактограмма была рассчитана по параметрам кристаллической решетки, приведенным в литературе (кубическая ячейка Fd-3m, a = 87.536(27) Å [222]). Сравнение экспериментальных (рис. 33, 34) и теоретической дифрактограмм (рис. 35) указывает на формирование чистой фазы NH₂-MIL-101(Al) в сольвотермальных условиях и в найденных условиях синтеза при воздействии микроволнового излучения.

Порошкограмму образца СВЧ (рис. 34) измеряли на дифрактометре EMPYREAN (CuK_α излучение; Ni-фильтр) в геометрии Брегга-Брентано в области углов 1 – 11° 20. Для подтверждения того, что кристаллическая структура образца СВЧ имеет архитектуру

MIL-101, программой MRIA [235] было проведено уточнение по методу Паули [236], которое показало (рис. 34), что все наблюдаемые на порошкограмме пики описываются в кубической пространственной группе Fd-3m с параметром ячейки a = 87.75(5).



Рисунок 33. Экспериментальная дифрактограмма образца NH₂-MIL-101(Al), синтезированного в сольвотермальных условиях.



Рисунок 34. Результат уточнения методом Паули порошкограммы образца СВЧ в предположении кубической ячейки в пр. гр. *Fd-3m* (227): *1* — экспериментальная кривая; 2 — разность между экспериментальной и рассчитанной кривыми по итогам уточнения. Рассчитанные положения рефлексов обозначены вертикальными отрезками.



Рисунок 35. Рассчитанная из структурных данных (черн.) дифрактограмма металлорганического каркаса NH₂-MIL-101(Al).

Измеренная удельная поверхность для синтезированного в СВЧ образца NH₂-MIL-101(Al) (2095 м²/г) совпадает с литературными данными для образцов, полученного сольвотермальным синтезом [222] - 2100 м²/г.

Синтезированные «сольвотермальные» образцы мезопористого каркаса NH₂-MIL-101(Al) были использованы в качестве матрицы – носителя для закрепления наночастиц палладия и золота с целью использования формируемых таким образом нанокомпозитов M/NH₂-MIL-101(Al) в реакциях парциального гидрирования и селективного гидроаминирования фенилацетилена анилином (см. раздел V.3).

Полученный СВЧ-образец NH₂-MIL-101(Al) со средним размером частиц ~ 500 нм был использован в качестве нанодобавки при получении гибридных MMM мембран. Результаты по измерению газопроницаемости с применением синтезированных мембран будут рассмотрены ниже (см. раздел VII.1).

II.8 Мезопористый металл-органический каркас MIL-100(Fe)

Наряду с NH₂-MIL-101(Al) (см. предыдущий раздел II.7), металл-органический каркас MIL-100(Fe) относится к мезопористым структурам типа MIL. Эти соединения состоят из неорганических кластеров [M₃O-], соединенных фениленкарбоксилатными линкерами. Неорганическими SBU каркаса MIL-100(Fe) являются кластеры [Fe₃O], а органическими строительными блоками - бензол-1,3,6-трикарбоксилатными лигандами. Топология этого соединения подобна цеолиту ZSM-39 (рис. 36).



Рисунок 36. Строение каркаса структур MIL-100 и MIL-101 с кубической топологией решетки [237].

В его структуре содержатся два типа пор с диаметром 24 Å и 29 Å. В структуре мезопористых MIL помимо больших полостей присутствуют относительно малые пентагональные и гексагональные «окна». Например, для каркаса MIL-100(Fe) диаметр окон составляет 5,1 Å и 8,6 Å [238, 239].

Как было отмечено в предыдущих разделах, создание новых функциональных материалов на основе МОF возможно путем рационального подбора надлежащих неорганических узлов или органических линкеров каркаса. Наряду с металлорганическими каркасами IRMOF-3, NH₂-MIL-53(Al), NH₂-MIL-101(Al) и MOF-199, рассмотренными в предыдущих разделах, структура MIL-100(Fe) имеет специфические функции в строительных блоках. В неорганических узлах этого соединения находятся координационно-ненасыщенные центры - ионы Fe³⁺, которые могут выступать в качестве второго металла - сокатализатора, обеспечивающего эффект синергизма, при использовании этого соединения в качестве матрицы – носителя для введения наночастиц металлов и использования формируемых таким образом нанокомпозитов M/MIL-100(Fe) в качестве каталитических систем.

II.8.1 Получение образцов MIL-100(Fe)

Соединение MIL-100(Fe) было получено в гидротермальных условиях по литературной методике [108]. Реагентами служили безводный хлорид железа FeCl₃ и метиловый эфир бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты. Реакцию проводили в автоклаве при повышенном автогенном давлении (130°C, 72 ч).

Идентификацию структур проводили путём сопоставления экспериментальных дифрактограмм с теоретической, которая была получена по параметрам кристаллической решетки, приведенным в литературе (кубическая ячейка Fd-3m, a = 72.1 Å, V = 388000Å [108]) (рис. 37). Измеренная удельная поверхность образца MIL-100(Fe) составила 1600 M^2/Γ .



Рисунок 37. Сравнение экспериментальной (а, красн) и рассчитанной из структурных данных (б, черн.) дифрактограмм для синтезированного образца MIL-100 (Fe).



Рисунок 38. Микрофотография СЭМ образца MIL-100(Fe), синтезированного в сольвотермальных условиях.

Морфология материала MIL-100(Fe), синтезированного в сольвотермальных условиях, была изучена методом СЭМ. Из микрофотографии СЭМ (рис. 38) видно, что исследованный образец формируется в виде микрокристаллитов с размером 0,4 – 6,3 мкм. При этом средний размер их составляет 3 мкм.

Синтезированные образцы металл-органического каркаса MIL-100(Fe) были использованы в качестве матрицы – носителя для введения наночастиц палладия и золота. Полученные таким образом гетерогенные каталитические системы были использованы для проведения на них парциального гидрирования замещенных алкинов (Pd/MIL-100(Fe)), а также гидроаминирования фенилацетилена анилином (Au/MIL-100(Fe)).

II.9 Цеолитоподобный цинк-имидазолятный каркас ZIF-8

Цеолитоподобные имидазолятные каркасы (ZIF), представляют собой отдельное семейство металл-органических каркасов. Неорганическими узлами в структурах ZIF являются ионы переходных металлов (Zn²⁺, Co²⁺), соединенные имидазолятными линкерами [240, 241]. Угол между связями М – Im - М (метилимидазолят – металл) составляет 145° в каркасах ZIF подобен Si–O–Si углу между связями в большинстве цеолитов (рис. 39)



Рисунок 39. Структура каркаса ZIF-8. Угол М – Іт - М (метилимидазолят – металл) в соединениях ZIF подобен углу между связями Si – O – Si в цеолитах (145°) [240].

Аналогично цеолитам, ZIF проявляют высокую термическую (до ~ 500°С), гидротермальную и химическую стабильность, сохраняя идентичность кристаллической структуры при кипячении в разнообразных органических растворителях, а также в водных растворах щелочи. В свою очередь, подобно металл-органическим каркасам другого типа, ZIF отличаются регулируемым размером и химической функциональностью пор, а также разнообразием структуры.

Перечисленные характеристики ZIF превосходными делают структуры кандидатами для создания на их основе нанесенных мембран с селективным слоем и гибридных MMM мембран. В частности, каркасы ZIF с топологией содалита (SOD), такие как, ZIF-7, ZIF-8, ZIF-9 и ZIF-90, наиболее подходят для создания мембранных материалов, благодаря однородному распределению пор по размерам. Например, полости, структура ZIF-8 содержит большие содалитные связанные малыми шестичленными фрагментами, что приводит к свободному прохождению молекул компонентов разделяемой смеси газов.

Цеолитоподобный цинк-имидазолятный каркас ZIF-8 (Zn(mim)₂ (mim = 2метилимидазолят)) отличается и термостабильностью до 450 °C [240, 242]. Структура ZIF-8 [243] приведена на рис. 39. Пятичленное имидазолятное ядро образует каркасную Zn(II) структуру, соединяя центры за счет атомов азота в 1.3-положениях гетеророматического ядра. В отличие от содалита, в котором нет доступных пор, каркаса ZIF-8 имеет поры диаметром 3.4 Å, что позволяет легко адсорбировать малые молекулы газа, например водород и оксид углерода, в то время как полости пор имеют диаметр 11.1 Å. Для ZIF-8 отмечается высокая эффективность по отношению к специфической адсорбции СО₂ [245], а также, при разделении газовых смесей СО₂/СО при комнатной температуре и низких давлениях [244].

102

II.9.1 Получение образцов ZIF-8

В настоящей работе образцы ZIF-8 были приготовлены сольвотермальным способом с использованием 2-метилимидазола и хлорида ZnCl₂ (или ацетата цинка (ZnCH₃COO)₂xH₂O) в качестве реагентов [240]. Реакцию проводили в автоклаве, при повышенном автогенном давлении (100°C, 24 ч).

Структура синтезированных образцов ZIF-8 была подтверждена методов РФА путем сопоставления экспериментальных дифрактограмм с теоретической (рис 40, 41, 42). Полученные результаты указывают на то, что образец ZIF-8, синтезированный с использованием ацетата Zn(II) в качестве источника ионов Zn^{2+} , отличается более высокой фазовой чистотой по сравнению с образцом ZIF-8, полученным из хлорида Zn(II). Как отмечалось в предыдущих разделах, это может быть связано с большей устойчивостью ацетата цинка к гидролизу, обусловленным контактом с атмосферной водой.



Рисунок 40. Дифрактограмма образца ZIF-8, синтезированного при использовании хлорида цинка.



Рисунок 41. Дифрактограмма образца ZIF-8, синтезированного при использовании ацетата цинка.



Рисунок 42. Теоретическая дифрактограмма цеолитоподобного цинк-имидазолятного каркаса ZIF-8.

Полученные образцы ZIF-8 отличаются высокой удельной поверхностью 1300 м²/г, которая хорошо согласуется с литературными данными для этого каркаса [244].

Свободный объем в полученном материале ZIF-8 был изучен методом спектроскопии аннигиляции времени жизни позитрона (Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS)) [245]. Кривые затухания аннигиляции времени жизни позитрона т были измерены

при комнатной температуре. С использованием уравнения Тао-Элдрупа (Tao-Eldrup) [247] было найдено, что время жизни позитрона соответствует радиусе полости каркаса ZIF-8, составляющему ~ 5.915 Å. Таким образом, диаметр полости этой структуры составляет 11.8 Å, что совпадает с диметром полостей этого материала (11.6 Å), определенных из структурных и адсорбционных исследований.

Синтезированные образцы цеолитоподобного цинк-имидазолятного каркаса ZIF-8 были использованы для приготовления гибридных МММ мембран в качестве нанодобавки.

III. Синтез новых металл-органических каркасов с гетероароматическими линкерами и ионами Zn²⁺

Задачей этого направления настоящей работы было создание новых металлорганических каркасов с гетероароматическими линкерами. Как отмечалось в главе II, модифицирование носителей активной фазы азотсодержащими соединениями может существенным образом регулировать свойства активность и селективность каталитических систем на их основе. В этой связи, настоящее следование было направлено на получение структур с N-гетероциклическими линкерами для дальнейшего использование их в качестве матриц для введения наночастиц палладия и создание таким образом эффективных катализаторов гидрирования полиненасыщенных соединений.

В течение двух последних десятилетий, значительные усилия были направлены на синтез МОF с конкретной архитектурой путем выбора соответствующих строительных блоков [42, 247, 248]. Тем не менее, контроль топологии МОF и координационных полимеров с целью формирования соединений, структура которого соответствует потенциальной области применения, до сих пор представляет собой достаточно сложную проблему [56, 249 - 251]. В главе II было отмечено, что структурная геометрия вторичных строительных единиц (SBU), определяющая топологию каркаса зависит от многих факторов: композиционных - способ смешения реагентов и мольное отношение металл / линкер, конфигурация и функциональность органического линкера, координационное число иона металла, природа растворителя, pH раствора, а также параметров процесса - температура / время реакции и давление [42].

В рамках настоящей работы было проведено изучение влияния этих факторов на топологию и состав формируемых гибридного материалов различной размерности, включая 3 D металл-органические каркасы и 1D координационные полимеры.

Композиционный фактор

Как указывалось выше, выбор строительных блоков в значительной степени предопределяет пространственное строение формируемого гибридного материала. Металл-органические каркасы с карбоксилатными лигандами отличаются разнообразной топологией и структурными свойствами, что делает возможным использование их в качестве функциональных материалов. В последние годы, наряду с фениленкарбоксилатными линкерами, для синтеза МОF стали применять также их гетероциклические аналоги [252, 253]. Применение *π*-сопряженных N-донорных

106

гетероароматических карбоксилатных линкеров представляет существенный интерес с точки зрения дизайна новых гибридных материалов. Для этих строительных блоков могут быть реализованы многообразные способы координации, при этом ионы металлов фиксируются в определенной пространственной конфигурации с образованием металлорганических упорядоченных структур различной топологии, включая МОF [252, 253].

В этой связи, исследуемый подход к дизайну новых металл-органических каркасов и координационных полимеров предусматривал замену бензол-1,4-дикарбоной кислоты на ее гетероаналоги - пиридин-2,5-дикарбоновую кислоту и пиразин-2,5-дикарбоновые кислоты, содержащие один и два атома азота в гетероароматическом ядре, соответственно 4). Настоящее исследование включало (схема также установление влияния функциональности органических строительных блоков - пиридин-2,5-дикарбоксилата (и пиразин-2,5-дикарбоксилата - на топологию и супрамолекулярную архитектуру координационных структур, формируемых на их основе. Особенностью этих линкеров является возможность реализации их поливариантного связывания с координационным центром – ионом металла – за счет донорных атомов кислорода карбоксилата или атомов азота гетероароматического ядра.



Схема 4. N-Гетероароматические строительные блоки, использованные в настоящей работе для синтеза новых структур.

В качестве неорганических строительных блоков новых гетероароматических структур были выбраны ионы Zn(II) благодаря способности этого металла участвовать в формировании координационных соединений различного пространственного строения [254].

Эффект параметров синтеза

Известно, что условия приготовления металл-органических карксов существенным образом направляют их топологию и архитектуру, т.е. являются структуронаправляющим фактором [255]. Как правило, для формирования координационных полимеров с азотсодержащими гетероароматическими линкерами, в том числе, пиридин-2,5дикарбоксилатными, используется сольвотермальный способ, осуществляющийся при
повышенной температуре и автогенном давлении. Тем не менее, эти достаточно жесткие условия приводят к декарбоксилированию гетероароматических кислот в процессе синтеза [256].

Новые координационные структуры с пиридин-2,5-дикарбоксилатными и пиразин-2,5-дикарбоксилатными линкерами были получены оригинальными методами, при умеренной температуре (80°С) и атмосферном давлении, в среде ДМФА. В качестве источника ионов Zn²⁺ был использован нитрат цинка (Zn(NO₃)₂x6H₂O), а органическими строительными блоками служили соответствующие кислоты - пиридин-2,5-дикарбоновая и пиразин-2,5-дикарбоновая. 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 МОF или к 0D молекулярному комплексу.

III.1 Формирование металл-органических каркасов с пиридин-2,5дикарбоксилатными линкерами и ионами Zn²⁺

Органический строительный блок на основе пиридин-2,5-дикарбоновой кислоты $(H_2p2,5dc)$ представляют особый интерес, поскольку это соединение является Nгетероциклическим аналогом 1,4-бензол-дикарбоновой кислоты, которая широко используется в качестве органического линкера для создания наиболее распространенных фениленкарбоксилатных MOF (см. предыдущий раздел, II.2) [53, 64, 166]. Несмотря на многообразные способы координации с центром – ионом металла - благодаря различным - О и – N донорам (карбоксильным атомам кислорода и атому азота пиридинового ядра) [257, 258], примеры синтеза 3D пиридин-2,5-дикарбоксилатных структур, не содержащие водородных связей, ограничены единичными примерами [259]. Стоит отметить, что известные пиридин-2,5-дикарбоксилатные структуры с ионами Zn^{2+} в качестве координационных центров представляют собой соединения малой размерности (0D, 1D) - в виде кластеров и линейных полимеров [260, 261].

III.1.1 Синтез новых пиридин-2,5-дикарбоксилатных координационных структур

Синтезированные с применением оригинального подхода 3D Zn-пиридин-2,5дикарбоксилатные каркасные структуры **MOF-R-I**, **MOF-R-I** и **MOF-R-II** отличаются по своему фазовому составу (см. табл. 12 и раздел Кристаллическая Структура) [262].

Состав фаз и топология синтезированных образцов металл-органических координационных структур с пиридин-2,5-дикарбоксилатными линкерами представлены в табл 12.

Образец	Состав	Содержание фаз	Топология	Удельная поверхность, м ² г ⁻¹
MOF-R-I	$[L_2Zn_2DMF]_n \times nDMF$	Ι	3D MOF	325
MOF-R- Ia	$[L_2Zn_2DMF]_n,$ $[L_2Zn_2H_2O]_n \times nDMF$	Ia /II = 2 / 1	3D MOF	330
MOF-R-II	${[L_2Zn_2DMF]_n \times nDMF, [L_2Zn_2H_2O]_n \times nDMF}$	I / II = 1 / 2.5	3D MOF	360
MOCP-R- III	$\{[L_2Zn(DMF)_2], [L_2Zn(H_2O)_2]\}$	IV / V = 5 / 2	0D комплекс	-
MOCP-R- IV	$[L_2 Zn(DMF)_2]$	IV	0D комплекс	-

Таблица 12. Фазовый состав и топология координационных соединений с пиридин-2,5дикарбоксилатными линкерами (MOF-R).

L – пиридин-2,5-дикарбоксилат (p2,5dc), DMF = N,N-диметилформамид.

Композиционный фактор

В зависимости от способа смешения реагентов, наблюдалось формирование двух различных 3D кристаллических фаз (I/Ia и II). Результаты проведенного исследования указывают на то, что только постепенное добавление соли Zn(II) в растворе ДМФА к реакционной смеси способствует формированию материала MOF-R-I, содержащего только одну фазу (I). Второй способ смешения реагентов, предусматривающий предварительное смешивание соли Zn(II) и пиридин-2,5-дикарбоновой кислоты, за которой следует повышение температуры, приводит к образованию двухфазных каркасных материалов MOF-R-Ia (фазы Ia и II) и MOF-R-II (фазы I и II). Несмотря на многочисленные эксперименты, получить однофазный материал не удалось.

Известно, что вода, содержащаяся в реакционной среде в процессе синтеза материалов МОF, влияет на их топологию и состав [250]. В свою очередь, эти два фактора являются чрезвычайно важными для определения потенциальных областей применения гибридных функциональных материалов [248]. В этой связи, при сопоставлении способов синтеза образцов **MOF-R-I**, **MOF-R-Ia** и **MOF-R-II**, можно предположить, что постепенное добавление соли металла в раствор ДМФА позволяет предотвратить координацию центра Zn(II) с молекулами кристаллогидратной воды, что наблюдается при формировании фаз **II** в образцах **MOF-R-Ia** и **MOF-R-II**. Интересно отметить, что аналогичный эффект, связанный с присутствием кристаллогидратной воды был отмечен в случае Mg - пиридин -3,5-дикарбоксилатной решеточной структуры [263].

Эффект параметров процесса

Известно, что в процессе синтеза металл-органических координационных полимеров, число атомов металла и размерность неорганической основы существенным образом зависит от температуры реакции [256, 264]. Повышение температуры реакции в процессе синтеза приводит к соответственному увеличению размерности топологии координационной структуры. Например, увеличение этого параметра процесса способствует конденсации кластеров металлов в цепи, слои или неорганические многогранники [265]. В настоящем исследовании, температура реакции была выбрана в качестве одного из основных параметров синтеза, при этом было установлено, что формирование трехмерной каркасной структуры наблюдалось только лишь при температуре 80°С. В отличие от процесса синтеза фениленкарбоксилатных каркасов типа IRMOF, попытки получить материал МОF при комнатной температуре, не привели к желаемому результату. Повышение температуры реакции до 100°С приводило к существенному снижению степени кристалличности образца, а в ряде экспериментов - к формированию 0D молекулярного комплекса.

Время реакции также оказывает существенное влияние на топологию формруемой гетероароматической решеточной структуры. Было установлен, что оптимальное время реакции для формирования 3D пиридин-2,5-дикарбоксилатной каркаса составляет 24 ч (80°С). При выдерживании реакционной смеси в течение времени, превышающей этот период, не наблюдалось дальнейшего изменения размеров кристаллитов решеточной структуры и соответствующих фазовых переходов. Напротив, сокращение времени реакции до 5 ч в сочетании со снижением температуры до 60°С приводило к формированию 0D образца **МОСР-R-III.** Двухфазный состав (фазы **IV** и **V**) этого

материала подтверждает конкурирующую координацию молекул растворителя ДМФА и кристаллогидратной воды с центром Zn(II) (см. выше). Следует отметить, что однофазное соединение изоструктурное образцу V было ранее синтезировано в гидротермальных условиях (140°C, 72 ч) [266]. Вероятно, снижение продолжительности процесса препятствует замещение координированных с Zn(II) лигандов ДМФА молекулами воды. Для проверки этого предположения была предпринята попытка синтезировать однофазный материал (IV). Сокращение времени реакции до 2 ч в сочетании с небольшим изменением в молярном отношении реагентов pdc : $Zn^{2+} = 1 : 2$ (вместо 1 : 2.6) привело к получению однофазного образца **МОСР-R-IV**, соответствующего новому молекулярному комплексу **IV**.

В процессах синтеза металл-органических координационных полимеров эффекты температуры и растворителя тесно связаны. Например, влияние растворителя ДМФА на формирование конкретной решеточной структуры изменяется при варьировании температуры [264]. Органический растворитель может регулировать формирование различных типов металл-органических каркасов согласно трем: (1) в качестве растворителя; (2) в качестве структурунаправляющего агента; (3) в качестве лиганда, координированного с ионом металла [1]. Действительно, в процессе синтеза МОГ с пиридин-2,5-дикарбоксилатными ДМФА линкерами, служит лигандом, координированным с Zn(II) (фазы Ia, I) и, вероятно, в качестве агента, способного к депротонированию О-донорных лигандов. Такое депротонирование пиридин-2,5дикарбоксильной кислоты может происходить благодаря частичному разложению ДМФА при повышенной температуре (80°С), что приводит к выделению диметиламина [268]. Вследствие этого, для формирования металл-органических каркасов с использованием пиридин-2,5-дикарбоксилатных строительных блоков не требуется применения органического основания, например, триэтиламина (TEA), В отличие от фениленкарбоксилатных МОF [64].

III.1.2 Исследование кристаллической структуры новых координационных соединений

В образцах пиридин-2,5-дикарбоксилатных координационных соединений было идентифицировано шесть кристаллических фаз - **I**, **Ia** и **II**-V, схематически представленных на рис 43. Фазы **I**, **Ia** и **II** являются трехмерными структурами, а фазы **III**, **IV** и V представляют собой комплексы.

В результате проведенных исследований не удалось получить монокристаллов Zn(II)-пиридин-2,5-дикарбоксилатных соединений для определения их структуры методом рентгеноструктурного анализа. Эксперименты по их синтезу приводили к формированию только поликристаллических порошков. Вследствие этого, кристаллические структуры новых металл-органических координационных полимеров были установлены на основании данных порошковой дифракции, полученных с применением синхротронного излучения методом непосредственного пространственного поиска (рис. 44 – 46) [268 - 276]. Структурные трансформации 3D каркасных соединений при комнатной температуре и атмосферном давлении были также исследованы методом пРФА. Результаты уточнения Ритвельда для кристалличских структуры фаз I и III представлены в таблице 13, для фаз I и II – в таблице 14, для фаз IV и V – в таблице 15.

Длина координационных связей (Zn-(O, N) и углов во всех соединениях являются нормальными и хорошо соответствуют значениям, известных для них из Кембриджской базы данных [211] для соответствующих структур.



Рисунок 43. Структуры кристаллических фаз I, Ia и II-V, которые входят в состав исследуемых образцов MOF-R



Рисунок 44. Результаты уточнения методом Ритвельда для цинк-пиридин-2,5дикарбоксилатного каркаса **MOF-R-Ia**: экспериментальная дифрактограмма - черные точки, расчетная (красная) и разностная (синяя) дифрактограммы. Вертикальные полосы обозначают рассчитанные положения дифракционных максимумов для фаз **Ia** (верхнее зеленым) и **II** (нижнее зеленым).



Рисунок 45. Результаты уточнения методом Ритвельда для цинк-пиридин-2,5дикарбоксилатного каркаса **MOF-R-I**: экспериментальная дифрактограмма - черные точки, расчетная (красная) и разностная (синяя) дифрактограммы. Вертикальные полосы обозначают рассчитанные положения дифракционных максимумов для фаз I (верхнее зеленым) и III (нижнее зеленым).



Рисунок 46. Результаты уточнения методом Ритвельда для координационного соединения **MOCP-R-III**. Измерение на лабораторном дифрактометре (а; фаза V) и годом позже на ID31 (б; фаза IV): экспериментальная дифрактограмма - черные точки, расчетная (красная) и разностная (синяя) дифрактограммы. Вертикальные полосы обозначают рассчитанные положения дифракционных максимумов для фаз IV (верхнее зеленым) и V (нижнее зеленым).

Фаза	I	III	
Эмпирическая формула	$C_{17}H_{13}N_3O_9Zn_2{\boldsymbol{\cdot}}CH_7NO$	$C_{28}H_{32}N_4O_{26}Zn_4$	
Молекулярная масса	607.14	1102.06	
Сингония	Моноклинная	триклинная	
Пространственная группа	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	P-1	
a, Å	14.6235(12)	11.4637(12)	
b, Å	12.2856(11)	11.8882(14)	
c, Å	14.1355(14)	7.1062(18)	
α, °	90	104.230(19)	
β, ^o	106.068(13)	90.255(11)	
γ, [°]	90	107.323(17)	
Объём, Å ³	2440.4(4)	893.0(3)	
$M_{20}{}^a$	165	74	
$F_{30}{}^{b}$	322 (0.001, 51)	139 (0.004, 62)	
Z	4	1	
Длина волны, Å	0.39981		
$ρ_{calc}$, $Γ/cm^3$	1.653	2.049	
μ, μμ ⁻¹	1.070	1.459	
$2\theta_{\text{мин}} - 2\theta_{\text{макс}}$, прирост, ^о	1.000 - 26.000, 0.002	2	
Параметры/ограничения	350/237		
$R_p/R_{wp}/R_{exp}^c$	0.0694/0.0895/0.063	0.0694/0.0895/0.0637	
Критерий сходимости	1.4053		

Таблица 13. Кристаллографические параметры для фаз I и III (двухфазное представление).

^{*a*} M₂₀ определяется в соответствии с [277]. ^{*b*} F₃₀ определяется в соответствии с [278]. ^{*c*} R_p , R_{wp} and R_{exp} определены в соответствии с [279].

Фаза	Ia	II	
Эмпирическая формула	$C_{17}H_{13}N_3O_9Zn_2\cdot 0.44(H_2O)$	$C_{14}H_{10}N_2O_{10}Zn_2 \ C_3H_7NO$	
Молекулярная масса	541.97	1102.06	
Сингония	моноклинная моноклин		
Пространственная группа	$P2_{1}/n$	$P2_{1}/n$	
a, Å	14.2107(15)	16.4202(12)	
b, Å	12.1800(16)	12.0913(17)	
c, Å	14.2834(12)	11.5641(16)	
β, °	105.093(11)	106.261(17)	
Объём, $Å^3$	2387.0(5)	2204.1(5)	
M ₂₀	115	129	
F ₃₀	229 (0.002, 52)	234 (0.002, 54)	
Ζ	4	4	
Длина волны, Å		0.39981	
$ρ_{calc}$, $Γ/cm^3$	1.508	1.718	
μ, мм ⁻¹	1.086	1.182	
$2\theta_{\text{мин}} - 2\theta_{\text{макс}}$, прирост, ^о	1.000 – 23.000, 0.002		
Параметры/ограничения	323/279		
$R_p/R_{wp}/R_{exp}$	0.0536/0.0684/0.0453		
Критерий сходимости	1. 5122		

Таблица 14. Кристаллографические параметры для фаз Ia и II (двухфазное представление).

Фаза	IV	\mathbf{V}
Эмпирическая формула	$C_{20}H_{22}N_4O_{10}Zn$	$C_{14}H_{10}N_2O_9Zn$
Молекулярная масса	543.79	415.61
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_{1}/c$	C2/c
a, Å	9.5951(18)	17.9666(9)
b, Å	31.449(17)	7.1635(12)
c, Å	8.4876(19)	12.5582(11)
β, °	115.659(16)	110.958(9)
Объём, Å ³	2308.6(14)	1509.4(3)
M ₂₀	35	127
F ₃₀	79 (0.008, 47)	234 (0.002, 57)
Z	4	4
Дифрактометр	Huber G670	ID31
Длина волны, Å	1.54059	0.39981
$ρ_{calc}$, $Γ/cm^3$	1.565	1.829
μ, мм ⁻¹	2.050	0.892
$2\theta_{\text{мин}} - 2\theta_{\text{макс}}$, прирост, ^о	4.00 - 100.00, 0.01	1.000 - 26.000,
		0.002
Параметры/ограничения	191 ^{<i>a</i>} /96	113 ^b /51
$R_p/R_{wp}/R_{exp}$	0.0232/0.0299/0.01	0.0601/0.0781/0.06
	21	17
Критерий сходимости	2.4725	1.266

Таблица 15. Кристаллографические параметры для фаз **IV** и **V** (двухфазное представление для различных образцов).

^{*а*} Координаты атомов в фазе **IV** найдены из двухфазной системы с помощью уточнения Ритвельда. ^{*b*} Координаты атомов в фазе **V** найдены из двухфазной системы с уточнения методом Ритвельда.

В кристаллической структуре фазы I, схематически изображенной на рис 47, присутствуют два типа атомов, один из которых (Zn1 в левой части рис 47, полученного с применением программы *Mercury* [280]) является пятикоординированным с одним атомом N и четырьмя атомами O трех лигандов p2,5dc, второй атом (Zn2) является шестикоординированным с одним атомом N и пятью атомами O четырех лигандов p2,5dc и одним лигандом ДМФА. В структуре присутствуют также два типа лигандов p2,5dc, которые соединяют три и четыре атома Zn, соответственно, в полимерную трехмерную

металл-органическую каркасную структуру, изображенную в левой части рис. 48. В этом каркасе, с использованием программы *PLATON* [281], были обнаружены пустоты объемом 732 $Å^3$ центрированные при (0, 0, 0). Действительно, пустоты в **MOF-R-I** формируют непрерывные двумерные сети, параллельные плоскости (101). Эти сети изображены на рис. 49, на котором разупорядоченные молекулы растворителя ДМФА изображены в виде сольватов. Асимметрический элемент I содержит одну молекулу растворителя ДМФА, которая находится В разупорядоченном состоянии между двумя позициями, фиксированными между положениями, фиксированными между 0.7 и 0.3, соответственно. Визуализация двумерных сетей пустот, заполненных разупорядоченными молекулами ДМФА, представляет пути миграции малых молекул (ДМФА, H₂O, CO₂ и.т.д.) внутри и вне кристалла.



Рисунок 47. Сегмент фаз I и II изображает пяти- (Zn1) и шести- (Zn2) координированные атомы цинка. Молекулы растворителя и атомы водорода, связанные с атомами углерода, не приведены для упрощения.

Кристаллическая структура фазы Ia отличается от структуры I только по содержанию одной молекулы растворителя: в пустотах не присутствуют молекулы ДМФА. При определении локализации молекул воды, было установлению двух позиций атомов кислорода О, которые занимают положения, отнесенные к 0.23(1) и 0.21(1), это означает, что пустоты почти свободны от растворителя. Возможно, соответствующая модификация способа синтеза соединения MOF-R-Ia может привести к формированию трехмерного металл-органического каркаса, не содержащего молекул растворителя, как это было установлено для фаз I и Ia.



Рисунок 48. Трехмерная металл-органическая каркасная структура фаз **I** и **II** рассматривается по оси b. Молекулы растворителя и атомы водорода не приведены для упрощения.



Рисунок 49. Объемное изображение разупорядоченных молекул растворителя (ДМФА) в фазе **I**, изображенное в отношении к двум ортогональным направлениям – [10-1] (слева) и [101] (справа).

В кристаллической структуре фазы II (см. рис. 47), подобно структуре фазы I, также присутствуют два типа атомов Zn, один их которых (Zn1 на правой части рис.) является пятикоординированным с одним атомом N и четырьмя атомами O трех лигандов p2,5dc и одним лигандом молекулой воды, а другой атом (Zn2) является шестикоординированным с одним атомом N и пятью атомами O четырех лигандов p2,5dc и одного лиганда - молекулы воды. Каждый лиганд p2,5dc соединяет три атома Zn, при этом формируется полимерная трехмерная металл-органическая каркасная структура МОF, изображенная на правой части рис 48. Этот МОF также имеет пустоты 630 Å³, обнаруженные с помощью программы *PLATON* [281], которые центрированы при (0, 0, 0). В соединении **II** не обнаружено координирующих молекул ДМФА, тем не менее, одна молекула растворителя ДМФА найдена в асимметрическом элементе. Вода в виде лиганда координируется с каждым атомом Zn. В этом заключается еще одно различие между фазами II и I.

Топология 3D каркасных структур фаз I и II может быть представлена в виде кластеров, а также в стандартном изображении [282]. В первом случае, программа TOPOS 4.0 [283] автоматически регистрирует димеры атомов Zn в обоих структурах, в основе которых лежит 5-координированная сеть **nov**. В стандартном представлении с узлами, соответствующим атомам Zn и мостиковым лигандам, топология соединений I и II описывается как 4,4,4,4- и 3,3,4,4-координированные сети, соответственно.

Кристаллические фазы III (рис. 50), IV (рис 51) и V (рис. 523) не являются полимерными, представляя собой молекулярные комплексы. Кристаллические структуры III и V были установлены ранее [262, 284]. Согласно [284] соединения III и V были получены в гидротермальных условиях. В работе [262] синтез чистой фазы III был проведен путем медленного испарения растворителя из реакционной смеси (25°С).



Рисунок 50. Молекулярная структура комплекса III, связи С-Н не приведены для упрощения.

Описанные в литературе металл-органические комплексы III и V не рассматриваются в этой работе, посвященной формированию новых координационных соединений. В комплексе IV атом Zn, координирован с двумя атомами N [Zn–N 2.094(14), 2.107(13) Å] и четырьмя атомами O [Zn–O 2.108(10)–2.260(16) Å] двух лигандов p2,5dc и двух лигандов ДМФА, образующих геометрию искаженного октаэдра. В молекуле IV, средние плоскости двух лигандов p2,5dc расположены одна к другой под углом 27.1(2)° (рис. 51).



Рисунок 51. Молекулярная структура соединения **IV**, связи С-Н не приведены для упрощения.

В кристалле этого комплекса слабые межмолекулярные О–Н...О водородные связи (табл. 16) соединяют молекулы, связанные трансляцией в направлении [101], в линейные цепочки.

I J JI				
D-HA	D-H	НА	DA	D-HA
O3A-H3AO2A ⁱ	0.82	2.34	3.271(7)	155
O3B-H3BO2B ⁱⁱ	0.82	2.50	3.410(7)	161

Таблица 16. Геометрические параметры межмолекулярных водородных связей (Å) в структуре IV.

Коды симметрии: (i) 1+х, y, 1+z; (ii) х-1, y, z-1.



Рисунок 52. Молекулярная структура комплекса V, связи C-H не приведены для упрощения.

Структурные трансформации образцов **МОF-R-I** и **МОСР-R-III**

Для определения потенциальной области применения новых МОF, было детально исследовано сохранение структурной идентичности образующих их кристаллических фаз в течение времени методом РФА. Было показано, что фаза I подвергается трансформации в фазу III при комнатной температуре при контакте с влагой воздуха. Тем не менее, структурные трансформации фазы I не наблюдались, в случае хранения этого материала в течение 1.5 года, в случае хранения образца **MOF-R-I** в плотно закрытой емкости.

Исследования путем измерения рентгеновской дифракции по порошку двух образцов – **MOF-R-I** и **MOCP-R-III** – позволили обнаружить их структурные трансформации при хранении их в течение года в условиях контакта с окружающей средой (20° C). Дифрактограммы, измеренные на лабораторном приборе сразу после синтеза образцов, указывают на то, что образец **MOCP-R-III** содержит две кристаллические фазы, **IV** и **V**, в отношении 5:2. Тем не менее, дифрактограммы, измеренные с применением синхротронного излучения после хранения этого образца в течение года, указывают на то, что это отношение изменяется на 1:10. Изменение фазового состава **MOCP-R-III** доказывает стадийную трансформацию фазы **IV** в фазу **V** в условиях контакта с окружающей средой (20° C). Значительные фазовые переходы наблюдаются в образце **MOF-R-II** в отношении 1 : 2.

Вышеупомянутые структурные трансформации, **I→III** и **IV→V**, отражают общее для них свойство – молекулы воды замещают молекулы ДМФА, который является растворителем и, одновременно, лигандом. Это приводит к радикальной перестройке

структуры в полимерном соединении (I) и молекулярном комплексе (IV) при контакте с атмосферой воздуха при комнатной температуре. Стоит отметить, что ДМФА является более сильным основанием, чем вода, т.е. pKb воды составляет 15.74 [285], в то время как pKb ДМФА, вычисленная из PKw (25) и PKa (-0.01) составляет 24.99 [286]. Тем не менее, прямая взаимосвязь между координационной способностью молекулы растворителя и основностью зачастую отсутствует. Например, ион Zn^{2+} является кислотой Льюиса, которая отличается высоким сродством к кислород-содержащим молекулам, в том числе, к воде. Таким образом, в случае исследуемых координационных систем, сольватация водой является более предпочтительной, чем ДМФА.

Изучение топологической стабильности кристаллической структуры однофазного материала **MOF-R-I** после термической активации в вакууме

Сохранение идентичности кристаллической структуры металл-органических каркасов после удаления из пор молекул-сольватов (активация) имеет существенное значение для дальнейшего использования этих структур в качестве функциональных материалов (адсорбентов, носителей катализаторов). Топологическая стабильность кристаллической структуры однофазного материала **МОF-R-I** после термической активации в вакууме при 150°С была исследована методом пРФА (быстрый РФА, эксперимент на лабораторном дифрактометре EMPYREAN). Сопоставление двух дифрактограмм (рис. 53), измеренных до (дифрактограмма B) и после (дифрактограмма A) адсорбционных измерений, указывает на то, что изменений в топологии МОF не происходит. Однако, после удаления растворителя наблюдаются небольшие изменения в размерах моноклинной элементарной ячейки.

Несмотря на некоторые видимые различия на дифрактограммах A и B (рис. 53), например, при сравнении областей около 20 17.5 и 21°, обе могут быть индексированы с помощью параметров, близких к параметрам моноклинной элементарной ячейки (табл. 17), пространственная группа $P2_1/n$. Хорошее качество подгонки методом Паули для обоих дифрактограмм (рис. 54), указывает на то, что топология образца **МОF-R-I** не изменяется после удаления растворителя из его пор.

124

	A	В	
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	
Пространственная группа	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	
<i>a</i> , Å	14.601(2)	14.315(2)	
b, Å	12.292(2)	12.360(2)	
<i>c</i> , Å	14.135(2)	14.179(2)	
α, deg	90	90	
β, deg	105.92(12)	104.96(13)	
γ, deg	90	90	
$V, Å^3$	2440(2)	2424(2)	

Таблица 17. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные из подгонки Паули для порошковых дифрактограмм A и B.



В

Рисунок 53. Результаты подгонки методом Паули для порошковых дифрактограмм *A* (наверху) и *B* (внизу) образца **МОF-R-I**, изображенные как экспериментальная (черные точки), рассчетная (красная) и разностная (голубая) кривые. Вертикальные отрезки обозначают рассчитанные положения дифракционных пиков для фазы **I**.

III.1.3 Физико-химические исследования новых каркасов с пиридин-2,5дикарбоксилатными линкерами

Морфология однофазного образца нового цинк-пиридин-2,5-карбоксилатного каркаса **MOF-R-I** была изучена методом СЭМ (рис. 54). Микрофотография СЭМ указывает на формирование кристаллов однофазного материала **1** размером до 7 мкм (рис. 54).



Рисунок 54. Микрофотография образца MOF-R-I.

Адсорбционные характеристики нового Zn-цинк-пиридин-2,5-карбоксилатного каркаса **MOF-R-I**.

Адсорбция азота Для подтверждения перманентной пористости синтезированных Zn-цинк-пиридин-2,5-карбоксилатных каркасов, были проведены эксперименты по адсорбции газов. Изотерма адсорбции, измеренная нового пиридин-2,5для дикарбоксилатного MOF (однофазный материал MOF-R-I), характерна для микропористых адсорбентов (рис. 55). На ней присутствует крутой начальный участок при относительном давлении <0.02, за которым следует плоское плато при более высоком давлении. Средний диаметр пор, рассчитанный для образца **МОF-R-I** из адсорбционных (N₂) данных составляет около 1.09 нм. Общий объем пор, рассчитанный по модели Гурвича (p/p₀=0.95), составляет 0.16 см³ Γ^{-1} . Удельная поверхность, рассчитанная из адсорбционных измерений, составляет 325 м²г⁻¹ (БЭТ) или 340 м² г⁻¹ (Лэнгмюр).



Рисунок 55. Изотерма адсорбции и десорбции азота, измеренная на образце **MOF-R-I** при 77 К.

Общий объем пор для нового каркаса **MOF-R-I**, рассчитанный из кристаллографических данных составляет 0.72 см³ г⁻¹, превосходит величину этой характеристики, рассчитанный из адсорбционных данных (0.16 см³ г⁻¹). Одновременно, средний диаметр пор, определенный для этого образца из данных РФА (1.18 нм) находится в хорошем соответствии с величиной, рассчитанной из адсорбционных (N₂) измерений (см. выше).

<u>Сорбция водорода</u> Изотермы сорбции водорода, измеренные для нового металлорганического каркаса при 77 К (образец **MOF-R-I**) представлены на рис. 56. Изотерма сорбции H₂ относится к типу I, характерному для микропористых материалов.

Избыток поглощения водорода составляет ~ 0.9 вес. % при 1 бар и около ~ 1.3 вес. % при 30 бар. Процесс адсорбции водорода является обратимым, кривая десорбции полностью повторяет ветвь сорбции (рис. 56, 57). На основании общего объема пор для образца **MOF-R-I**, составляющего 0.16 см³ г⁻¹ и плотности водорода 9.75×10^{-3} г/см [287] при 30 бар и 77 K, было рассчитано общее поглощение H₂ для образца **MOF-R-I**, которое составляет ~ 1.5 вес. %. Интересно отметить, что величины избытка поглощения водорода для 3D Zn(II)-пиридин-2,5-дикабоксилатного каркаса **MOF-R-I** находятся в хорошем соответствии с величиной избытка поглощения, измеренной для Zn-бензол-1,4-

дикарбоксилатного каркаса МОF-5, характеризующейся существенно более высокой удельной поверхностью (БЭТ), чем соединение **МОF-R-I** (2900 м²/г *vs* 325 м²г⁻¹) [171].



Рисунок 56. Изотермы сорбции и десорбции водорода на образце **MOF-R-I**, измеренные при 77 К.





Изучение термической стабильности образца **МОF-R-I**.

Термическая стабильность однофазного материала **МОF-R-I** была охарактеризована комбинацией методов ТГА - ДСК в сочетании с ИКС анализом отходящих газов. Из

анализа кривой ДСК видно (рис. 58), что процесс термического разложения в атмосфере аргона протекает как минимум в три стадии, о чем свидетельствуют три эндо-эффекта.

Максимальная скорость поглощения тепла для первого и третьего эндо-эффектов наблюдается при температурах 296,8°С и 407,6°С, соответственно. Второй эндо-эффект перекрывается с третьим. Вследствие этого, температуру точки перегиба (349,3°С) использовали в качестве характеристической температуры второго эндо-эффекта.



Рисунок 58. ДСК кривая процесса разложения образца MOF-R-I.

На дифференциальной форме ДТГ (рис. 59) наблюдаются три этапа потери массы, температурные диапазоны которых совпадают с такими же интервалами на кривой ДСК. Такое симбатное поведение кривых ДСК и ДТГ говорит о том, что в ходе нагрева образца **MOF-R-I** в инертной атмосфере не наблюдается каких-либо фазовых переходов и трансформаций, а наблюдаемые эндо-эффекты соответствуют трем этапам разложения металл-органического каркаса состава [L₂Zn₂DMF]_n·nDMF (**MOF-R-I**).

Первый этап потери веса, который имеет место при 295.0°С, может быть отнесен к удалению координированных молекул ДМФА (рассчитано, 13.68%; найдено, 13.40%). Интересно отметить, что при подобной температуре (280°С) наблюдалось отщепление этого же лиганда (ДМФА) в составе непористого металл-органической каркаса с ионами Ln⁺ и пиридин-2,5-дикарбоксилатными линкерами [Ln₂(p2,5dc)(ДМФА)] [256]. Такая высокая температура удаления координированной молекулы растворителя указывает на сильное взаимодействие между лигандом ДМФА и координационным центром Zn(II). Незначительная потеря веса наблюдается при 360.0 °C (3.79%), при дальнейшем повышении температуры следует более выраженная потеря веса (29.21%, 416.0 °C) (рис.

59). Это явление может быть отнесено к разложению пиридин-2,5-дикарбоксилатных линкеров и дальнейшему их пиролизу.



Рисунок 59. ТГ кривая процесса разложения образца **МОF-R-I**.

Результаты исследования ТГА - ДСК находятся в хорошем соответствии с данными ИК-спектроскопии, полученными при изучении отходящих газов при термическом разложении образца **MOF-R-I** (рис. 60).



Рисунок 60. 3D изображение ИК спектров газовых продуктов, выделяющихся при разложении образца MOF-R-4 в атмосфере аргона, 10°С/мин.

В 3D ИК спектрах выделяющихся при разложении газов присутствуют три экстремума интенсивности поглощения при 299.5°C, 357.6°C и 410.3°C (рис. 60), которые соответствуют эндо-эффектам, обнаруженных при анализе данных ДСК (рис. 59).

Для этих температур были выделены 2D ИК спектры, представленные на рис. 61-63.



Рисунок 61. ИК спектр выделяющихся газов, зарегистрированный при температуре 299°С (синий). Спектр ДМФА (красный) [288].



Рисунок 62. ИК спектр выделяют Волновое число, см⁻¹ ванный при температуре 357.6°С (красный), спектр СО (черный) [288], спектр NH₃ (синий) [288].



Рисунок 63. ИК спектр выделяющихся газов, зарегистрированный при температуре 410.3°С.

Полосы поглощения при 299.5°С (рис. 61) были отнесены к молекулам ДМФА, координированных с ионами Zn(II) [289]. Слабые полосы поглощения, наблюдающиеся в ИК спектрах при 357.6°С (рис. 62), были отнесены молекулам CO (2176 cm⁻¹, 2119 cm⁻¹) и NH₃ (966 cm⁻¹, 931 cm⁻¹) [289], которые появляются в результате пиролиза молекул ДМФА. Полосы поглощения при 2360, 2343, 669 см⁻¹ (410.3°С) соответствуют отщеплению диоксида углерода [289, которое имеет место за счет декарбоксилирования пиридин-2,5-дикарбоксилатного линкера (рис. 63), и связанным с этим разложением металл-органического каркаса.

III.2 Новый координационный полимер с пиразин-2,5-дикарбоксилатными линкерами ([Zn(pz25dc)(DMF)₂])

Дикарбоксилатные производные пиразина, pz23dc и pz25dc (pz23dc= пиразин-2,3дикарбоксилатный линкер, pz25dc = пиразин-2,5-дикарбоксилатный линкер), могут быть связаны с координационным центром (Zn(II)) либо за счет двух карбоксилатных групп в качестве заместителей в N-гетероциклическом пиразиновом ядре (донорные атомы О) или за счет пиразинового ядра (два донорных атомы азота) [289]. В ходе выполнения исследования было установлено, что при использовании пиразин-2,5-дикарбоксилата в качестве органического строительного блока формируется координационное соединение 1D топологии – линейный координационный полимер [290].

Для синтеза образцов нового координационного полимера с пиразин-2,5дикарбоксилатными линкерами был разработан новый способ, в соответствие с которым, реакционную смесь, содержащую соль Zn(II), и пиразин-2,5-дикарбоновую кислоту, нагревали при перемешивании при температуре 80°C (2 ч).

В предыдущем разделе отмечается влияние температуры процесса на топологию формируемой металл-органической структуры. С учетом полученных результатов, эффект температуры реакции изучался в диапазоне 20 - 100°С. Было установлено, что температура реакции значительно влияет на степень кристалличности формируемого координационного соединения. Оптимальной температурой синтеза является 80°С - это реакции, при этом повышение температуры свыше 100°С приводит к формированию аморфной фазы.

Важно отметить, что синтез нового координационного полимера с использованием пиразин-2,5-дикарбоксилатных линкеров в качестве органических строительных блоков не предусматривает использования органического основания, например, триэтиламина. В этом заключается отличие оригинальной методики от т.н. «RT» метода приготовления металл-органического каркаса MOF-5 [170]. Аналогичное явление наблюдалось при использовании пиридин-2,5-дикарбоксилатных линкеров для формирования 3D каркасов (см. предыдущий раздел). Более того, в случае добавления органического основания наблюдается формирования только аморфной фазы. Вероятно, это явление может объясняться основными свойствами атома азота в гетероароматическом ядре линкера.

III.2.1 Физико-химические исследования нового 1-D цинк-пиразин-2,5дикарбоксилатного координационного полимера

Кристаллическая структура нового соединения

В выбранных условиях синтеза нового координационного полимера не удалось получить монокристаллы размера, подходящего для рентгеноструктурного анализа. Размер кристаллов синтезированного продукта слишком мал - менее 7 мкм, см. микрофотографии СЭМ (рис. 64) для измерения методом РСА. Изменения в размере кристаллов не наблюдались даже при увеличении продолжительности реакции, поэтому

для определения структуры и состава новой кристаллической фазы был использован метод пРФА высокого разрешения.



Рисунок 64. Микрофотографии СЭМ нового Zn(II)-пиразин-2,5-дикарбоксилатного координационного полимера МОСР-Z.



Рисунок 65. Результаты уточнения методом Ритвельда для образца МОСР-Z: экспериментальная (точки) и расчетная (1) дифрактограммы, рассчитанные положения структурных дифракционных пиков (2), разностная кривая (3).

На рис. 65 представлен дифракционный профиль после финального уточнения методом Ритвельда порошковых дифрактограмм нового координационного полимера МОСР-Z. Кристаллографические данные, данные накопления и параметры подгонки приведены в табл. 18. Результаты РФА анализа указывают на формирование триклинной кристаллической фазы.

	Zn[(DMF) ₂ (pz-2,5-dc)]		
Эмпирическая формула	$C_{12}H_{16}N_4O_6Zn$		
Молекулярная масса	377.66		
Montoroug uporture upor	призматические,		
морфология частиц, цвет	бесцветные		
Кристаллическая решётка	триклинная		
Пространственная группа	P-1		
Параметры ячейки			
a, Å	6.4077(9)		
b, Å	7.0157(13)		
c, Å	9.1690(11)		
α, °	109.132(18)		
β, ^o	99.828(14)		
γ, [°]	103.211(17)		
Объем, Å ³	365.35(10)		
$M_{20}{}^a$	44		
F30 ^b	69 (0.007, 58)		
Z	1		
μ, mm ⁻¹	2.708		
$2\theta_{\text{мин}} - 2\theta_{\text{макс}}$, прирост, °	3.00 - 100.0, 0.01		
параметры/ограничения	82/31		
$R_p/R_{wp}/R_{exp}^{c}$	0.032/0.041/0.025		
χ^2	2.593		

^a M_{20} определяется в соответствии с [277]. ^b F_{30} определяется в соответствии с [279]. ^c R_p , R_{wp} and R_{exp} определены в соответствии с [278].

Результаты порошкового дифракционного анализа указывает на то, что соединение MOCP-Z имеет одномерную непористую структуру в виде цепочек. Состав нового координационного полимера соответствует формуле [Zn(pz25dc)(DMF)₂], где DMF - N,N,- диметилформамид, pz25dc - пиразин-2,5-дикарбоксилат (отношение Zn : pz25dc составляет 1:1). Координационное окружение ионов Zn(II) в элементарном звене нового координационного полимера представлено на рис. 67. Ионы Zn(II) шести-координированы с двумя атомами кислорода (O1 и O2) от различных пиразин-2,5-дикарбоксилатных

линкеров, при этом расстояние Zn-O составляет 2.019(9) Å. Два атома азота (N1 и N2) от различных гетероароматических ядер линкеров (расстояние Zn-N составляет 2.125(13) Å) и два атома кислорода (O3 и O4) двух молекул ДМФА (расстояние Zn-O составляет 2.246(9) Å) образуют координационную геометрию искаженного октаэдра. pz25dc линкер является бидентатным, при этом карбоксилатные группы являются почти копланарными к пиразиновому ядру, аналогичная конфигурация звена координационного полимера наблюдалась для [Zn(μ -pz25dc)(H₂O)₂]n [290].



Рисунок 66. Координационное окружение атомов цинка в образце пиразин-2,5дикарбоксилатного координационного полимера МОСР-Z.

Вид полимерной цепочки МОСР-Z представлен на рис. 67. Элементарная ячейка – триклинная центросимметричная с объемом 365 Å³. Пространственная группа P1. Упаковка плотная, поры в структуре отсутствуют.



Рисунок 67. Кристаллической структура нового координационного соединения МОСР-Z в виде полимерной цепочки.

Данные элементного анализа (табл. 19) для нового координационного соединения согласуются с результатами исследования методом РФА.

Zn[(DMF) ₂ (pz2,5dc)], где DMF– диметилформамид, pz2,5dc – пиразин-2,5-дикарооксилат.				
Содержание	C %	Н %	N %	Zn %
элементов:	C, 70	11, 70	11, 70	211, 70
Найдено	37,4	4,4	14,85	17,2
Рассчитано	42,23	4,7	16,45	19,2

Таблица 19. Результаты элементного анализа для структуры МОСР-Z - Zn[(DMF)₂(pz2,5dc)], где DMF– диметилформамид, pz2,5dc – пиразин-2,5-дикарбоксилат.

Термическая стабильность координационного полимера МОСР-Z

Термическая стабильность координационного полимера МОСР-Z была исследована методом ТГА. Кривая ТГ и ее первая производная представлены на рис. 68. Наблюдаемая потеря веса составляет около ~ 16.5% в интервале температур от 130 до 185°C (положение пика ~180°C) и 17.8% в интервале 185-250°C (положение пика ~ 195°C) относится к удалению ДМФА. Потеря веса до 130°C незначительна (при линейном подъеме температуры). По-видимому, частичное разложение структуры начинается при температуре выше 250°C. Интересно отметить, что термостабильность линейного полимера МОСР-Z с пиразин-2,5-дикарбоксилатными лигандами снижена, по сравнению с новыми цинк-пиридин-2,5-дикарбоксилатным каркасами серии МОГ-R (см. раздел III.1), несмотря на подобную природу гетероароматических строительных блоков. Вероятно,

более высокая устойчивость соединений MOF-R связана с их трехмерной каркасной структурой.



Рисунок 68. ТГ-ДТГ кривые образца МОСР-Z.

Исследование нового координационного полимера МОСР-Z методом ИК спектроскопии диффузного рассеяния

Результаты исследования нового координационного полимера МОСР-Z методом ИКС диффузного отражения подтверждают присутствие пиразин-2,5-дикарбоксилатных лигандов и молекул ДМФА в его составе (рис. 69). 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 (1650-1625 см⁻¹); -O-C=O (1610 - 1580 см⁻¹) и C=C валентным колебаниям в гетероароматическом ядре (1610-1600 см⁻¹). Полосы в области 1200-1500 см⁻¹ соответствуют деформационным антисимметричным колебаниям C-H связи в -CH₃ (~ 1480 см⁻¹); О-С связи в карбоксилатных ионах -O-C=O и -CH=O-Zn (1400 см⁻¹); деформационным антисимметричным Колебаниям С-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) [291].



Рисунок 69. Обзорный ИК-спектр диффузного рассеяния координационного полимера МОСР-Z. Вставки – области карбоксилатных и С-Н валентных колебаний.

Спектр дейтерированного ацетонитрила $(CD_3CN),$ адсорбированного на координационном полимере МОСР-Z, приведен на рис. 70. Видно, что при адсорбции CD₃CN в спектре наблюдается полоса поглощения, характерная для C≡N валентных колебаний в молекулах ацетонитрила (2259 см⁻¹), адсорбированного на Льюсовских кислотных центрах. Менее интенсивную полосу при 2294 см⁻¹ можно отнести к взаимодействию ацетонитрила с внерешеточным координационно ненасыщенным атомом цинка. Высокочастотный сдвиг частоты валентных колебаний C=N при адсорбции ацетонитрила на этих центрах составляет всего 6 см⁻¹ по сравнению с частотой в газовой фазе (2253 см⁻¹) [292]. Это свидетельствует о том, что на поверхности образца МОСР-Z присутствуют слабые кислотные центры [293], что, вероятно, связано с экранированием атомов цинка молекулами ДМФА. Полоса в спектре адсорбированного CD₃CN при 2111 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям С-D связей в CD₃-группе [293].



Рисунок 70. ИК спектр диффузионного отражения адсорбированного ацетонитрила-d³ на образце МОСР-Z.

Исследование локального окружения атома цинка в структуре нового координационного полимера МОСР-Z методом XAS

Локальное окружение атома цинка в полученном координационном полимере MOCP-Z был определено методом XAS. Спектры цинкового края Zn K линейного координационного полимера MOCP-Z и образца ZnO как эталона, приведены на рис 71а. В спектрах XANES, как форма, так и интенсивность осцилляций вблизи Zn K образца MOCP-Z, отличается от этих характеристик образца сравнения. Тем не менее, положение энергетического угла совпадает с положением энергетического угла образца сравнения, т.е. в синтезированном материале Zn имеет степень окисления +2.

Спектр EXAFS с Фурье преобразованием координационного полимера МОСР-Z отличается от спектра ZnO (рис. 71б). Первый интенсивный пик около ~ 1.70 Å и второй малый пик около ~ 2.20 Å нескорректированного расстояния выделяются в спектре материала МОСР-Z. На рис. 72 приведена подгонка спектров EXAFS координационного полимера МОСР-Z. С использованием данных спектра EXAFS образца МОСР-Z было смоделировано как в волновом, так и в векторном виде, расположение атомов вблизи центрального абсорбирующего атома цинка по четырем оболочкам. На рис 72. представлены результаты подгонки экспериментальных (рис. 71а) и смоделированных (рис. 71б) спектров. Параметры, полученные из подгонки, приведены в табл. 20.



Рисунок 71. Рентгеновские спектры поглощения Zn K-края: XANES (a) и EXAFS (б) полимера MOCP-Z и ZnO.

На основании результатов обработки спектров EXAFS (рис. 72), были найдены ближайшие соседи центрального атома цинка: атомы кислорода на реальном расстоянии 2,02(2) Å, средние координационные числа (КЧ) для них составляют ~ 1.7(2) и атомы азота на реальном расстоянии 2.12(2) Å (КЧ ~ ~ 1.8(2)) (табл. 20). Два следующих соседних атома кислорода (Об и Об') находятся на реальном расстоянии ~ 2.25(3) Å (~ 1.6(3)) от координационного центра Zn (II). для соседних атомов О, находящихся на реальном расстоянии ~ 2.25(3) Å от координационного центра Zn (II), а для следующих соседних атомов С, находящихся на реальном расстоянии ~ 2.87(5) Å от центрального атома Zn было получено KЧ ~ 1.7(5).
Из полученных результатов следует, что локальная структура атома Zn в элементарной ячейке координационного полимера MOCP-Z, определенная из данных EXAFS, хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа.



Рисунок 72. Модельная подгонка Zn K EXAFS спектра образца МОСР-Z в волновом (а) и векторном (б) видах.

Параметр	r (Å)	КЧ	$\sigma^2 x 10^{-3} (\text{\AA}^2)$	$\Delta E (eV)$
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

Таблица 20. EXAFS данные, полученные при обработке спектров образца МОСР-Z.

КЧ = координационное число.

Заключение к главе Ш

Таким образом, в результате проведенного исследования было 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 пиразин-2,5-дикарбоксилатных линкеров возможна координация ионов Zn^{2+} как с атомами кислорода карбоксильных (СОО) групп, так и с атомами азота гетероароматического ядра. В этом заключается отличие органических строительных блоков этого типа от бензол-1,4-дикарбоксилатных линкеров, координирующихся по хелатному (ОО) способу с ионом Zn^{2+} .

Топология новых координационных соединений существенным образом зависит от функциональности N-содержащего гетероароматического строительного блока. При использовании пиридин-2,5-дикарбоксилата в качестве полифункционального органического линкера были синтезированы три новых металл-органических каркаса, содержащих два неэквивалентных центра Zn(II), связанных через атом кислорода (O).

В случае использования в качестве строительного блока пиразин-2,5-дикарбоксилата синтезирован новый координационный полимер [Zn(pz25dc)(ДМФА)₂]. Исследования методом порошкового рентгенофазового анализа указывает на то, что это соединение имеет 1-D линейную цепочечную структуру в отличие от 3-D каркасов, полученных с использованием бензол-1,4-дикарбоновой кислоты (MOF-5) или пиридин-2,5-дикарбоновой кислоты в качестве органических строительных блоков. Это обусловлено координацией ионов Zn^{2+} как с карбоксилатными фрагментами, так и с двумя атома азота, в составе гетероароматического ядра пиразин-2,5-дикарбоксилатного лиганда.

Следует отметить, что разработанные способы синтеза новых гетероароматических координационных соединений могут быть адаптированы для конструирования металлорганических координационных структур с различной супрамолекулярной архитектурой.

Новые гетероароматические структуры были использованы в качестве матрицносителей 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

Определяющим свойством МОГ является возможность их рационального дизайна путем подбора или модифицирования органических и неорганических строительных блоков (SBU), а также использование пустот в их пористой структуре в качестве физического пространства для внедрения функциональных молекул или частиц (см. главу I).

Следующее направление настоящей работы 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, предполагающий модифицирование внутрикристаллического пространства MOF, эффективным является способом оптимизации структурных, текстурных, а также химических свойств каналов и пор металл-органических каркасов.

Применение этого подхода необходимо при наличии ограничений, накладываемых координационной химией, на возможность формирование некоторых новых каркасов. Действительно, в ряде случаев, несмотря на широкие возможности варьирования органических блоков и неорганических узлов, в металл-органическую структуру необходимо ввести экзогенные частицы или молекулы (т.е., не участвующих в ее формировании) для генерирования новых специфических свойств у модифицированного таким образом каркаса [94]. Например, таким образом в поры МОF могут быть введены новые адсорбционные или каталитические центры.

В настоящей работе для синтеза гибридных материалов на основе МОF были использованы два типа функциональных агентов: наночастицы металлов и молекулы каликс[4]аренов.

Для получения гибридных наноматериалов были использованы следующие подходы: 1) пост-синтетическое модифицирование наночастицами металлов предварительно синтезированных металл-органических каркасов, 2) темплатный синтез *in situ* для инкапсулирования молекул каликс[4]аренов в пористой структуре МОF согласно оригинальному способу. Синтезированные таким образом гибридные каркасы каликс[4]арен/МОF были в дальнейшем использованы для закрепления наночастиц палладия путем пост-синтетического модифицирования. Полученные композитные материалы, содержащие наночастицы металлов М/МОF и Pd/каликс[4]арен/МОF-5 были

использованы в настоящей работе в качестве гетерогенных катализаторов для реакций парциального гидрирования, синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу и гидроаминирования.

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

В настоящем исследовании с целью создания новых гибридных металлорганических носителей для закрепления наночастиц металлов, во внутрикристаллическое пространство металл-органического каркаса MOF-5 были внедрены «гостевые» е молекулы каликс[4]аренов различной конформации (конус/альтернат), содержащие в ареновой «корзине» заместители с N- и S-содержащими функциональными группами (нитрильных и сульфо-группами).

IV.1.1 Характеристики каликс[4]аренов как функциональных молекулмодификаторов внутрикристаллического пространства МОF

Каликс[n]арены заслужили повышенное внимание исследователей благодаря превосходным экстракционным и координационным свойствам. Эти структуры могут существовать как в твердом состоянии, так и в растворе. Способность к распознаванию органических молекул за счет их структуры и чашеобразной формы (гидрофобная полость макроцикла или ареновая «корзина») является одной из важнейших характеристик каликс[4n]аренов, имеющих значение в супрамолекулярной химии [294].

Каликс[n]арены являются удобными соединениями для конструирования высокоупорядоченных систем благодаря набору привлекательных свойств: доступность путем одностадийного синтеза, широкий спектр размеров полости, возможность различного пространственного расположения связывающих групп, различающихся числом и типом центров связывания, изменения баланса между жесткостью и гибкостью рецептора [295].

В качестве высокоупорядоченных структур, каликс[n]арены имеют ряд общих характеристик с металл-органическими каркасами. Как и МОF, каликс[n]арены содержат координационный центр для последующего связывания металла и гидрофобную составляющую в виде полости или «корзины» макроцикла для потенциального взаимодействия «хозяин-гость» [296]. В случае каликс[8]аренов, может наблюдаться формирование супрамолекулярной структуры с наличием упорядоченных одномерных каналов [297].

С учетом вышеизложенного, модифицирование внутрикристаллического пространства МОF функциональными молекулами каликс[4]аренов представляет собой объединения двух типов высокоупорядоченных структур, МОF и каликсаренов в одной супрамолекулярной системе.

К интересным в практическом плане свойствам каликс[n]аренов, относится их способность адсорбировать некоторые газы [298]. В этой связи использование в их качестве функциональных молекул для модификации внутрикристаллического пространства матрицы МОГ является перспективным подходом к созданию новых гибридных адсорбентов.

Структурные особенности каликс[n]аренов способствуют использованию их в качестве компонентов каталитических систем. Например, при изучении окисления олефинов по Вакеру в присутствие металлокомплексов с лигандами на основе водорастворимых каликс[n]аренов, было показано, что такие структуры, содержащие активные центры с полостью («корзиной») каликс[n]арена, могут быть использованы в качестве катализаторов, отличающиеся молекулярно-ситовой селективностью. Использование каликс[n]аренов с различными размерами полостей способствует реализации молекулярно-ситовой селективности каталитического процесса. В случае каликс[n]аренов, содержащих комплексообразующие заместители, возможно также повышении активности каталитических систем на их основе за счет кооперативного эффекта [299].

Одновременно, присутствие молекул-каликс[4]аренов в порах MOF-5, может влиять на селективность, В том числе, молекулярно-ситовую, гетерогенных каталитических систем на их основе в реакциях с участием замещенных ароматических соединений. Это может происходить как за счет изменения геометрии, так и функциональности пор. В последнем случае может наблюдаться регулирование адсорбционных активной гибридного свойств носителя фазы материала _ каликс[4]арен/МОГ по отношению к субстрату.

При разработке новых гетерогенных катализаторов путем использования композитных материалов каликс[4]арен/МОF в качестве носителей активной фазы, присутствие каликс[4]аренов, с азот- и серосодержащими заместителями в «ареновой» корзине, могут способствовать дополнительной стабилизации наночастиц металла в матрице металл-органических каркасов и их равномерному распределению в ней. Создание таких супрамолекулярных носителей активной фазы, представляющие собой

системы "гость-хозяин", позволяет регулировать селективность гетерогенных катализаторов на их основе.

Ожидалось, что при использовании для модифицирования МОF функциональными молекулами каликс[4]аренов, реализуются следующие возможности:

1) молекулы каликс[4]аренов являются функциональными органическими центрами (FOS) в пористой структуре металл-органических каркасов.

2) внедрением молекулы каликс[4]аренов будет способствовать проявлению темплатного эффекта, оказывающего влияние на формирование пористой структуры металл-органического каркаса.

Наличие ансамбля бензольных фрагментов каликс[4]аренов, а также азот- и серусодержащие заместители в их составе, позволяет рассматривать их в качестве функциональных органических центров (functional organic sites, FOS). В соответствие с этим, новые функции в порах и полостях композитных МОF создаются за счет ареновой «корзины» - ансамбля ароматических ядер, содержащие различные заместители.

Пространственное строение или «архитектура» каликс[4]аренов определяется их конформацией («конус», 1,3-альтернат) и составом заместителей в ареновой «корзине». За счет геометрических параметров замещенных каликс[4]аренов и их конформации модифицируются также текстурные свойства (размер пор, удельная поверхность) металлорганических каркасов. Таким образом, помимо содействия закреплению наночастиц металлов, модифицирование за счет введения функциональных молекул каликс[4]аренов может также влиять на молекулярно-ситовые свойства металл-органического носителя. С применением этого подхода может реализоваться возможность регулирования локализации активных центров, например, распределение их в объеме матрицы композитных каркасов или, наоборот, повышение их доступности при формировании на поверхности МОF.

IV.1.2 Синтез гибридных каркасов каликс[4]арен/МОF-5

Для введения «гостевых» молекул каликс[4]аренов в пористую структуру MOF-5 нами был разработан одностадийный подход *in situ* в процессе формирование металлорганического каркаса, предусматривающий проведение реакции при комнатной температуре и атмосферном давлении (см также главу I). В этих мягких условиях не происходит деградации функциональных органических молекул в процессе синтеза (см. выше). Следует отметить, что способ *in situ* позволяет инкапсулировать объемные функциональные «гостевые» молекулы каликс[4]аренов в процессе синтеза металлорганического каркаса, а с другой стороны – препятствует их нежелательному удалению при использовании полученных композитных материалов «гость-хозяин» в адсорбционных процессах.

Предполагается, что оптимальный носитель – матрица для инкапсулирования активных частиц и функциональных молекул – должен характеризоваться следующими свойствами: (i) доступные полости надлежащего размера для инкапсулирования одной гостевой молекулы на полость, что обеспечивает дисперсность «гостевых» молекул на молекулярном уровне; (ii) надлежащее раскрытие пор или «окон», обеспечивающее диффузию реактантов и продуктов; (iii) несложный одностадийный синтез (доступный) металл-органического каркаса в мягких условиях, обеспечивающий и одновременно инкапсулирование «гостевых» молекул; (iv) целостность и стабильность в условиях синтеза [109].

С учетом этого, в настоящем исследовании, в качестве «модельной» пористой матрицы для инкапсулирования молекул каликс[4]аренов, удовлетворяющей указанным условиям, был выбран металл-органический каркас MOF-5 с 1,4бензолдикарбоксилатными линкерами (см. раздел II.2). Следует отметить, что дополнительное преимущество металл-органических каркасов с фениленкабоксилатными линкерами заключается в том, что взаимодействие «гость – хозяин» молекул каликс[4]аренов с матрицей МОГ при инкапсулировании может быть обусловлено катионанионными электростатическими силами за счет неорганических узлов, а также π - π взаимодействием между ароматическими ядрами полости макроцикла каликс[4]аренов и органических линкеров каркаса.

IV.1.3 Характеристики каликс[4]аренов, внедренных в пористую матрицу МОF-5

Как указано выше, для модифицирования внутрикристаллического пространства матрицы МОF-5 были использованы каликс[4]арены различной функциональности, структуры которых приведены на (рис. 73).





Следует отметить геометрическое соответствие диаметра молекул каликс[4]аренов диаметру пор MOF-5: диаметр большой поры MOF-5 составляет 12 (15) Å, диаметр молекулы каликс[4]арена **K-I** составляет 7.55 Å, в то время как диаметр молекулы каликс[4]арена **K-II** составляет 8.13 Å. Таким образом, диаметр молекул каликс[4]аренов (рис. 74) не превышает размер пор структуры MOF-5. Это делает возможным внедрение молекул каликс[4]аренов обоих типов в поры структуры MOF-5 с образованием композитных материалов каликс[4]арен/MOF-5 (K/MOF-5).

Было изучение влияние количества каликс[4]арена, введенного в синтез металлорганической структуры МОF-5 на физико-химические свойства формируемого композитного каркаса. В связи с этим, содержание каликс[4]арена в полученных материалах К/МОF-5 изменялось от 3,2 до 58 вес. % (см. табл. 21).

IV.1.4 Гибридные каркасы К/МОГ-5 с упорядоченной структурой

В ходе выполнения настоящей работы была исследована возможность формирования композитных каркасов (К/МОГ-5) с упорядоченной структурой, которая отличается гомогенным распределением молекул каликс[4]аренов в матрице МОГ-5.

Для синтеза композитных материалов К/МОГ-5 количество каликс[4]арена рассчитывали таким образом, чтобы одна молекула приходилась на одну пору носителя или элементарную ячейку МОГ-5. С учетом этого были синтезированы два новых композитных материала: **К-I**/MOF-5 и **К-II**/MOF-5.

Каликс[4]арены были предоставлены к.х.н. С.Е. Соловьевой ИОФХЭ им. Арбузова. Новые композитные материалы «гость-хозяин» были приготовлены *in situ* путем инкапсулирования молекул каликс[4]аренов в пористой матрице MOF-5 в процессе формирования металл-органического каркаса согласно оригинальному подходу (20°С, 0.5 ч, ДМФА).

Результаты элементного анализа подтверждают наличие каликс[4]арена в композитном материале (табл. 21). При внедрении менее пространственно затрудненного каликс[4]арена **K-I**, его содержание в пористой матрице MOF-5 согласно данным элементного анализа составляет ~ 60% (элементарная ячейка MOF-5 : 0.6 молекулы каликс[4]арена **K-I**). В случае внедрения более объемных молекул каликс[4]арена **K-I**, его содержание в каркасе MOF-5 составляет ~ 15 % (1 элементарная ячейка MOF-5 : 0.15 молекулы каликс[4]арена **K-I**).

Таблица 21. Химический состав синтезированных материалов каликс[4]арен/МОF-5 – К/МОF-5 и МОF-5 (вес. %).

Образец	С, %		Н, %		N, %	
oopusod	Эксп.	Расчет.	Эксп.	Расчет.	Эксп.	Расчет.
MOF-5	37.15	37.05	1.99	1.54	_	-
K-I/MOF-5	45.06	50.00	3.47	3.06	_	-
K-II/MOF-5	42.69	51.98	3.39	3.85	1.16	3.37

Из микрофотографии СЭМ образцов К-I/MOF-5 и К-II/MOF-5 (рис. 74) видно, что композитный каркас К-I/MOF-5 формируется в виде микрокристаллитов эллипсоидной форм, размеры которых изменяются в диапазоне ~ 1 - 10 мкм. Напротив, образец К-II/MOF-5 представляет собой кристаллы правильной кубической формы со средним размером ~ 3 мкм. Интересно отметить в этом случаи подобие габитуса композитного материала К-II/MOF-5 и исходного металл-органического каркаса MOF-5.

Морфология синтезированных новых композитных материалов каликс[4]арен /MOF-5 была исследована методом СЭМ (рис. 74).



Рисунок 74. Микрофотографии СЭМ композитных материалов: a) K-I/MOF-5, б) K-II/MOF-5.

Известно, что элементарная ячейка МОF-5 характеризуется относительной эластичностью, что обеспечивает возможность инкапсулирования в порах объемных молекул, размер которых сопоставим или даже несколько превышает объем элементарной ячейки [168]. Следует процессе модифицирования отметить. что в внутрикристаллического пространства МОГ могут реализовываться различные пути формирования композитных каркасов: 1) локализация молекул каликс[4]аренов в порах цинк-бензол-1,4-дикарбоксилатного соединения МОГ-5; 2) на поверхности этой структуры. Помимо этого, может реализоваться путь, при котором инкапсулирование «гостевых» молекул каликс[4]аренов в пористой матрице МОF-5 сопровождается частичным разрушением его кристаллической структуры.

Результаты исследования методом РФА (рис. 75) указывают на то, что кристаллическая структура материалов «гость-хозяин», полученных внедрением каликс[4]арена **K-I** и каликс[4]арена **K-II** в пористую матрицу МОF-5 отличается от структуры референтного образца МОF-5, не содержащего в порах инкапсулированных молекул каликс[4]аренов. Известно, что молекулы, инкапсулированные в матрицах пористых материалов, отвечают за существенный вклад в рассеивание рентгеновского излучения [169].

На дифрактограмме композитного каркаса **К-I**/MOF-5 наблюдается выраженное уменьшение и перераспределение интенсивностей основных рефлексов, присутствующих на дифрактограмме исходной металл-органической структуры MOF-5 (рис. 75). Это происходит, вероятно, вследствие искажения каркаса МОF-5 за счет присутствия «гостевых» молекул каликс[4]аренов.

При введении более объемного каликс[4]арена **К-II** в синтез каркаса MOF-5, на дифрактограмме наблюдается менее значительное уменьшение интенсивности рефлексов. Однако их перераспределения не происходит. Эти данные могут указывать на возможные варианты формирования гибридного каркаса **К-II**/MOF-5: 1) частичное инкапсулирование молекул **К-II** в порах матрицы MOF-5; 2) адсорбция их на внешней поверхности металлорганического каркаса; 3) наиболее возможен с нашей точки зрения, комбинированный тип локализации молекул **К-II** (по типу 1) и 2) одновременно).

Более детальное исследование влияния количества каликс[4]арена **K-I**, вводимого в синтез каркаса MOF-5, на структуру формируемых гибридных материалов приведено ниже.



Рисунок 75. Дифрактограммы образцов исходного металл-органического каркаса MOF-5 и композитных каркасов **K-I**/MOF-5 и **K-II**/MOF-5 на его основе.

Введение молекул каликс[4]аренов в синтез металл-органического каркаса MOF-5 *in situ* приводит к выраженным изменениям адсорбционных характеристик формируемых гибридных материалов **K-I**/MOF-5 и **K-II**/MOF-5. Из табл. 22 видно, что удельная поверхность (БЭТ) материалов каликс[4]арен/MOF-5 снижается по мере увеличения содержания каликс[4]арена в композите. Наблюдаемые изменения на дифрактограмме композитного каркаса (K-I/MOF-5, синтезированного с использованием более компактной структуры каликс[4]арена **K-I** сопровождаются максимальным снижением величины удельной поверхности (БЭТ) (до ~ 168 м²/г) (табл. 22) по сравнению с образцом сравнения

МОF-5, не содержащим «гостевых» молекул. Низкая величина удельной поверхности может указывать на заполнение пор МОF-5 молекулами каликс[4]арена (вероятно, частичное), что согласуется с данными исследования этого материала методом РФА (табл. 22). Возможно, невысокая величина удельной поверхности композитного каркаса **К**-ИМОF-5, полученного путем инкапсулирования более компактных молекул **К-I**, обусловлена наличием в структуре МОF-5 пор малого размера (~ 7.8 Å), которые остаются недоступными для молекул каликс[4]арена или за счет наличия небольшой фракции свободных больших пор (~ 12 Å). Действительно, по данным элементного анализа его содержание в пористой структуре МОF-5 составляет ~ 60%, т.е. часть больших пор остается незаполненными.

Напротив, в случае введения в синтез более объемной молекулы каликс[4]арена К-II (1:1) снижение величины удельной поверхности (БЭТ) менее выражено: значение этой характеристики для образца К-II/MOF-5 составляет 2020 м²/г. Эти результаты согласуются с данными элементного анализа (табл. 22). Близкие значения адсорбционных характеристик К-II/MOF-5 и исходного материала MOF-5 (табл. 22) указывает на то, что молекулы каликс[4]арена К-II локализуются на поверхности композитного материала или на незначительное заполнение пор «гостевыми» молекулами или, скорее всего, на одновременную реализацию обоих вариантов, как указывается выше.

Таблица 22. Влияние состава и содержания каликс[4]аренов, введенных в синтез металл-
органического каркаса MOF-5 in situ на удельную поверхность формируемых гибридных
материалов каликс[4]арен/MOF-5.

	Содержа	Величина	
Образец	ние	удельной поверхности,	
	каликс[4	$S_{F \supset T} M^2 / \Gamma$	
]арена		
MOF-5	-	2860	
K-I /MOF-5	0.6	168	
K-II /MOF-5	0.15	2020	

IV.1.5 Физико-химические исследования гибридных каркасов с различным содержанием каликс[4]аренов

Структурные исследования

В ходе выполнения настоящей работы было предпринято более детальное исследование влияние «гостевых» молекул каликс[4]аренов, введенных в пористую матрицу MOF-5, на кристаллическую структуру гибридного каркаса. С этой целью, методами РФА и XAS были изучены образцы с более низким содержанием каликс[4]арена **К-I**, чем это требуется для формирования упорядоченной структуры **K-I**/MOF-5.

K-I/MOF-5 Образцы композитных каркасов получали путем введения каликс[4] арена K-I из расчета менее одной молекулы на одну пору MOF-5 (5% (образец 5) и 20% (образец 6) методом РФА (рис. 76, 77). Измерения проводили в области углов 3 – 75° 20. Положения основных дифракционных пиков на дифрактограммах образцов 5% К-I/MOF-5 и 20% K-I/MOF-5 полностью совпадают и соответствуют кубической решетке с параметром a = 25.78(1) Å (пр. гр. Fm3m). На обеих дифрактограммах имеются слабые дополнительные рефлексы, которые могут быть вкладом инкапсулированного каликс[4]арена К-І.

Для сопоставления полученных дифрактограмм с дифрактограммой «идеальной» «незаполненной» с пустыми порами каркасной структуры MOF-5, были взяты координаты атомов «каркаса» из [61] (кубическая, а = 25.6690(3) А, пр. гр. Fm3m). С использованием этих координат атомов построена «идеальная» рентгенограмма и проведено уточнение методом Ритвельда (при фиксированных атомных параметрах). Результаты этого изучения представлены на рис. 77 и 78.

Из результатов сопоставления идеальной структуры МОF-5, а также структуры образцов гибридных каркасов следует, что структура образца 5% **K-I**/MOF-5 представляет собой почти «идеальный» каркас MOF-5, в то время, как структура композита 20% **K**-I/MOF-5 представляет собой каркас MOF-5, поры которого заполнены молекулами – включениями. Инкапсулированные молекулы дают значительный вклад в рассеяние, что приводит к значительным искажениям интенсивностей основных дифракционных рефлексов. В [100] отмечается, что внедрение разупорядоченных «гостевых» молекул в матрицы пористых материалов - MOF, цеолитов и мезопористых силикатов - приводит к изменению интенсивностей рефлексов в области низких (малых) углов за счет изменения электронной плотности. Таким образом, полученные нами результаты могут указывать на

присутствие молекул K-I в разупорядоченном состоянии в порах каркаса MOF-5. Подобный тип распределения гостевых» молекул в матрице металл-органического каркаса наблюдался при введении полиоксиметаллатов в мезопористую структуру MIL-100(Fe) [108].



Рисунок 76. Экспериментальная дифрактограмма образца 5 (5% **К-I**/MOF-5) (черные точки), «идеальная» дифрактограмма (синяя линия), разность экспериментальной и «идеальной» дифрактограмм (красная линия). Вертикальные отрезки показывают положение максимумов рассчитанных дифракционных пиков.



Рисунок 77. Экспериментальная дифрактограмма образца **6** (20% **К-I**/MOF-5) (черные точки), «идеальная» дифрактограмма (синяя линия), разность экспериментальной и «идеальной» дифрактограмм (красная линия). Вертикальные отрезки показывают положение максимумов рассчитанных дифракционных пиков.

Результаты исследования РФА, указывающие на влияние внедренных «гостевых» молекул на структурные свойства композитных каркасов, подтверждаются экспериментальными данными, полученными с применением метода XAS. Были изучены гибридные образцы II (5% K-I), III (20% K-I), IV (50% K-I) и образец, не содержащий каликс[4]арен – I.

Из рис 78 видно, что спектры XANES Zn *K*-края образцов композитных материалов отличаются по форме и интенсивности осцилляций вблизи края рентгеновского поглощения от спектра оксида цинка. В то же время, энергетическое положение *K*-края поглощения цинка для всех синтезированных образцов и оксида цинка одинаковое, что свидетельствует о том, что цинк во всех образцах композитных материалов находится в состоянии Zn^{2+} .

В спектрах EXAFS композитных каркасов наблюдаются два пика на тех же расстояниях, что и в оксиде цинка, но отличающихся по интенсивности (рис. 79). Первый пик на нескорректированном расстоянии около 1,5 Å отражает атомную пару Zn – O. Второй пик на нескорректированном расстоянии около 2,9 Å характерен для атомной пары Zn – Zn.



Рисунок 78. Zn K-край XANES спектры образца I без каликс[4]арена и композитных образцов II (5% K-I), III (20% K-I), IV (50% K-I), а также образца сравнения ZnO.



Рисунок 79. Спектры EXAFS с Фурье преобразованием Zn K-края образца I без каликс[4]арена и композитных образцов II (5% K-I), III (20% K-I), IV (50% K-I), а также образца сравнения ZnO.

Расчет EXAFS спектров показал, что ближайшими соседями центрального атома Zn в образцах гибридных каркасов **K-I**/MOF-5 являются 4 - 5 атомов кислорода на реальном расстоянии 1,97 - 2,04 Å. Второй пик соответствует 2 - 3 атомам Zn на реальном расстоянии 3,16 - 3,21 Å от центрального атома цинка.

Известно, что самое короткое расстояние между двумя атомами цинка в кластере Zn4O соответствует ~ 3,78 Å [175]. Однако реальное расстояние между атомами цинка в образцах **K-I/**MOF-5 меньше этого значения, составляя 3,16 - 3,21 \pm 0,1 Å. Вероятно, наблюдаемое явление связано с формированием взаимнопереплетающихся элементов каркаса и/или присутствием молекул гидроксида цинка Zn(OH)₂ в образцах композитных каркасов. Сведения об образовании переплетающихся структур и гидроксида цинка Zn при проведении сольвотермального синтеза MOF-5 в условиях сокращенного времени реакции можно найти в [108]. Вероятно, различное число атомов цинка в качестве ближайших соседей центрального атома Zn свидетельствует о различной топологии структуры синтезированных композитных образцов каликс[4]арен/MOF-5.

Исследование термостабильности гибридного каркаса 20% K-I/MOF-5

Комбинацией методов РФА и ТГ-ДТА была исследована термическая стабильность кристаллической структуры композитного образца 20% **К-I/MOF-5** в атмосфере воздуха

(рис. 80). Из полученных данных следует, что при нагревании композитного материала 20% К-I/MOF-5 при 195°С (2 ч) кристаллическая структура каркаса сохраняется, однако наблюдается снижение интенсивности основных рефлексов. На рентгенограмме структуры, полученной в условиях выдерживания композитного образца при 220°С (2 ч), наблюдаются некоторые изменения: практически исчезает рефлекс при 6.7°, что может свидетельствовать об формировании на поверхности каркаса фрагментов каликс[4]арена **К-I**, подвергнувшегося термическому разложению.



Рисунок 80. Дифрактограммы образца 20% **К-I/MOF-5**, измеренные после температурной обработки: (а) 20°С, (б) 2 ч, 120°С, (в) 2 ч, 150°С, (г) 2 ч, 195°С, (д) 2 ч, 220°С.

IV.1.6. Исследование влияния содержания каликс[4]аренов с различными заместителями на текстурные свойства формируемого гибридных каркасов каликс[4]арен/МОF-5

Как указывалось в предыдущем разделе, в зависимости от структуры каликс[4]арена могут формироваться как композитные материалы каликс[4]арен/MOF-5, так и реализовываться темплатный эффект, влияющий на размеры пор матрицы MOF-5.

Условием реализации темплатного эффекта является гибкость металлорганического каркаса и наличия у него перманентной пористости (см. главу I), поскольку пористой структура MOF - матрицы-хозяина не должна изменяться при внедрении и удаления молекул-темплатов. Каркас MOF-5, исследованный в настоящей работе в качестве платформы для синтеза композитных каркасов, удовлетворяет этим требованиям. В свою, очередь, для реализации воздействия на формируемую пористую структуру, необходимы достаточно объемные молекулы – темплаты. Исследованные в настоящей работе молекулы каликс[4]аренов с различными заместителями в ареновой «корзине» отличаются необходимыми геометрическими параметрами (рис. 81).



K-I - R₁=CH₂COOH; X=CH₂ K_s(конус)- R= H, R₁= CH₂COOH; X=S K_{s+}(конус)- R= *t*-Bu, R₁= CH₂COOH; X=S K-II K_{CN} (конус) - R = *t*-Bu, R₁= CH₂CN; X=S

Рисунок 81. Структуры каликс[4]аренов, введенных в пористую структуру MOF-5 при исследовании темплатного эффекта.

Было установлено, что адсорбционная емкость по азоту композитных каркасов существенным образом зависит от структуры вводимого каликс[4]арена и его весового содержания в образце МОГ (рис. 82). Например, при введении в систему относительно компактных молекул каликс[4]аренов (**K-I**, **Ks**) наблюдается выраженная взаимосвязь между увеличением количества каликс[4]арена в системе и снижением удельной поверхности.

В случае более объемных молекул каликс[4]аренов (**К-II**, **К**⁺**s**), содержащих нитрильные и/или третбутильные заместители, удельная поверхность снижается незначительно, даже при высоком содержании этих каликс[4]аренов в системе. Более того, при низком содержании каликс[4]арена **К**⁺**s**, в условиях измерения адсорбции N₂ серии образцов МОF-5 и композитных каркасов, синтезированных в одинаковых условиях (в параллельных опытах), величина этой характеристики проходит через максимум (~ 2700 м²/г), отвечающий содержанию **К**⁺**s** в системе около ~ 3 – 6 вес.%. При повышении содержания каликс[4]арена **К**⁺**s**, удельная поверхность остается высокой (~ 1840 м²/г) даже при эквимолярном отношении каликс[4]арен : МОF-5 (в процессе синтеза гибридного каркаса), при его содержании в 58 вес.%. или при отношении одна молекула каликс[4]арена **Кs**+ на одну пору матрицы МОF-5.



Рисунок 82. Темплатный эффект каликс[4]аренов, инкапсулированных в пористую матрицу MOF-5.

Эти данные могут указывать на темплатный эффект пространственно-затрудненых каликс[4]аренов при формировании *in situ* пористой структуры МОF. Аналогичный эффект при введении «гостевых» молекул бензола в матрицу кобальтсодержащих МОF с нафталиндикарбоксилатными линкерами отмечался в [300].

Спектральные характеристики гибридных каркасов каликс[4]арен/МОF-5

Анализ ИК-спектров образцов каликс[4]арен/МОF-5 с различным содержанием молекул каликс[4]аренов K-I и K-II указывает на присутствие ароматической системы 1,4-бензолдикарбоксилата в композитных металл-органических каркасах. Полосы составных частот и обертонов, а также деформационных колебаний -CH₂- и -CH₃ групп при 1700-2800 см⁻¹ и полосы валентных колебаний C=O карбоксилатных групп при 1300-1700 см⁻¹ наблюдаются во всех ИК спектрах диффузного отражения гибридных образцов МОF (рис. 83, 84). Интенсивное поглощение в области 1635 и 1431 см⁻¹ принадлежит симметричным и антисимметричным колебаниям C=O связи в карбоксилат-ионе. Интенсивные полосы поглощения при 1588 и 1514 см⁻¹ принадлежат колебаниям ароматического ядра, в то время как две малоинтенсивные полосы в области 3068 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям C-H связи ароматической системы. ИК спектры подтверждают наличие ароматического фрагмента в полученных гибридных материалах (рис. 84).



Рисунок 83. Обзорные ИК-спектры диффузного рассеяния гибридных каркасов, содержащих каликс[4]арен **K-I** - (5%), **II** (20%), **III** (50%) и каликс[4]арен **II** – **IV** (20%), а также исходной металл-органической матрицы MOF-5 (**V**).



Рисунок 84. ИК спектры диффузного рассеяния гибридных каркасов, содержащих каликс[4]арен **K-I** - (5%), **II** (20%), **III** (50%) и каликс[4]арен **II** – **IV** (20%), а также исходной металл-органической матрицы МОГ-5 (**V**) в интервале волновых чисел 4000-1850 см⁻¹.



Рисунок 85. ИК спектры диффузного отражения композитных образцов, содержащих каликс[4]арен **K-I** – **I** (5%), **II** (20%), **III** (50%) и каликс[4]арен **II** – **IV** (20%), а также исходной металл-органической матрицы MOF-5 (**V**) в интервале 1850-1320 см⁻¹.

Для сравнения полученных образцов с цеолитами было проведено изучение методом ИК спектроскопии адсорбированного ацетонитрила- d^3 с целью выявления кислотных центров структуры каликс[4]арен/МОF-5. Сдвиг частот валентных колебаний С=N относительно ацетонитрила- d^3 в газовой фазе (2253 см⁻¹) составляет 55 см⁻¹ в ИК спектре адсорбированного ацетонитрила- d^3 (рис. 86) на образцах, вакумированных при 200°С. Это указывает на присутствие слабых Льюисовских кислотных центров Zn²⁺ на поверхности гибридных каркасов.



Рисунок 86. ИК спектры диффузного рассеяния адсорбированного ацетонитрила- d^3 на композитных образцах каликс[4]арен **I** - **I**(5%), **II** (20%), **III** (50%) и каликс[4]арен **II** – **IV** (20%), а также исходной металл-органической матрицы MOF-5 (**V**).

Заключение к разделу IV.1

Таким образом, была получена серия новых гибридных материалов, представляющих собой пористую матрицу MOF-5, содержащую функциональные молекулы каликс[4]аренов. «Гостевые» молекулы каликс[4]аренов введены в пористую матрицу MOF-5 согласно разработанному нами новому способу in situ, в процессе синтеза металлорганического каркаса при комнатной температуре и атмосферном давлении. Содержание молекул каликс[4]аренов в новых супрамолекулярных материалах составляет 3 - 60 вес. %. Результаты физико-химических исследований указывают на то, что введение каликс[4]аренов влияет в значительной степени на структурные и адсорбционные характеристики формируемых гибридных материалов. Изучение методами РФА и XAS указывают на изменение топологии металл-органического каркаса MOF-5 в результате интегрирования его с функциональными молекулами каликс[4]аренов. Из данных физикохимических исследований следует, что структура формируемого композитного материала зависит от объема молекул каликс[4]аренов. В зависимости от типа каликс[4]арена, интегрированного в матрицу MOF-5, и заместителей в его «ареновой» корзине формируются гибридные каркасы каликс[4]арен/МОГ-5 или наблюдается темплатный эффект, модифицирующий пористую структуру фениленкарбоксилатного каркаса МОF-5. В случае более компактной структуры каликс[4]арена К-I, по-видимому, происходит их инкапсулирование в матрице МОF-5. Это приводит к формированию супрамолекулярной структуры «гость-хозяин» К-I/МОF-5.

Гибридные материалы каликс[4]арен/МОГ-5 были использованы в качестве носителей наночастиц палладия и для получения таким образом катализаторов гидрирования замещенных алкенов и алкинов.

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

В предыдущем разделе были продемонстрированы возможности темплатного синтеза *in situ* («a ship around a bottle») как перспективного подхода к синтезу гибридных материалов типа «гость-хозяин», формируемых путем введения функциональных молекул каликс[4]аренов в пористую структуру МОF. Следующий подход, предусматривающий пост-синтетическое модифицирование металл-органического каркаса (*ex situ*, «a bottle in a ship») был изучен на примере получения гибридных наноматериалов М/МОF путем введения наночастиц металлов в матрицы известных и новых металл-органических каркасов.

Как было отмечено выше, эффективным подходом к созданию функциональных гибридных материалов на основе металл-органических каркасов является их контролируемое интегрирование с функциональными частицами и молекулами, которые отличаются свойствами, отсутствующими у исходных МОF. Например, при внедрении «гостевых» наночастиц металлов в пористые матрицы МОF становится возможным приобретение новых каталитических свойств формируемым таким образом гибридным каркасом M/MOF.

Наночастицы металлов являются предметом интенсивного исследования благодаря уникальным физико-химическим свойствам, отличающих их от частиц компактного металла (т.е. более крупных частиц). Эти свойства обеспечивают востребованность наночастиц в процессах превращения и хранения энергии, при создании противоопухолевых препаратах, сенсорных устройств, и, прежде всего, при создании активных и селективных катализаторов различных реакций [301].

Существенное значение для определения потенциальной области применения наночастиц металлов имеет их размер. Наночастицы небольшого размера (до 20 нм) являются предпочтительными с точки зрения активности, однако они имеют высокую поверхностную энергию и легко агрегируют в большие конгломераты с ухудшенными каталитическими свойствами. В связи с этим, значительные усилия исследователей направлены на разработку новых подходов для стабилизации наночастиц [302, 303]. В качестве стабилизирующих агентов для наночастиц металла используются олигомеры и полимеры, например, поли(винил)пирролидон (PVP) [304]. Тем не менее, органические полимеры не стабильны при высоких температурах, а проведение каталитических реакций в растворах может сопровождаться набуханием полимера, что приводит к значительным ограничениям по массопереносу.

Вследствие этого, использование пористых носителей для закрепления наночастиц является более эффективным способом предотвращения их агломерации до и после каталитической реакции. Кристаллические высокоупорядоченные материалы с высокой поверхностью и развитой системой пор, цеолиты и мезопористые силикаты, а также металл-органические каркасы позволяют стабилизировать наночастицы металлов (монометаллические или сплавные) в пористой матрице, эффективно ограничивая их рост [305, 306]. Действительно, большинство промышленных катализаторов в настоящее время содержат активную фазу в виде наночастиц, распределенными на поверхности носителей с высокой поверхностью [307].

При закреплении наночастиц металлов в матрицах МОГ следует принять во внимание следующие характеристики этих материалов: регулярная кристаллическая структура и текстурные свойства (удельная поверхность и пористость), распределение пор по размерам и форме, топология и эластичность каркаса функциональность внутренней поверхности пор, определяемая природой органического линкера. Однородная пористость является важным преимуществом МОF, позволяя регулировать массоперенос во внутрикристаллическом пространстве. Высокая пористость и удельная поверхность, а также четко определенный размер пор металл-органических каркасов создают условия для распределения по размерам в узком диапазоне и высокой дисперсности наночастиц металлов, иммобилизованных в матрице МОГ. Стоит отдельно отметить ограничительный эффект кристаллической пористой структуры МОГ, препятствуя агломерации и Такое регулирование дезактивации наночастиц. размера наночастиц металлов улучшению каталитических свойств способствует существенному формируемых нанокомпозитов M/MOF [86]. Реализация ограничительного эффекта пористой матрицы

зависит от эластичности каркаса. Такая характеристика структуры с одной стороны способствует инкопрорированию прекурсора в матрицу носителя, а с другой стороны, повышенная гибкость каркаса, наблюдаемая у некоторых МОF, не может в должной степени препятствовать агрегации наночастиц, в отличие от жестких неорганических матриц – цеолитов и мезопористых силикатов [56].

Согласно Р.А. Фишеру [101], металл-органические каркасы, содержащие наночастицы металлов, можно условно разделить на три класса: класс А (металл/МОГ) – наночастицами, локализованными внешней поверхности это системы с на микрокристаллитов MOF или близко от нее (рис. 87). При этом размер наночастиц превышает пор металл-органического каркаса. Системы, размер содержащие наночастицы, распределенные в объеме микрокристаллитов МОГ, размер которых превышает диаметр пор, относятся к классу металл@МОГ (В). Класс С (металл@МОГ) объединяет системы, содержащие наночастицы металла, иммобилизованные в объеме металл-органической матрицы. В этом случае, средний диаметр наночастиц соответствует размерам пор.



Рисунок 87. Наверху: различные виды (А, В и С) гибридных наноматериалов, представляющих собой металл, нанесенный на МОF: материал металл/МОF (А) и материалы металл@МOF (В, С). Внизу: концепция формирования частиц внутри полостей МOF: (а) матрица МОF, содержащая прекурсор металла. Шары обозначают металл, Y-образные стержни представляют собой органические лиганды или противоионы. (В) После разложения (отщепления) прекурсора начинается процесс агломерации. (С) Звездочки обозначают частичное разложение каркаса и формирование наночастиц металла [101].

Стоит отметить, что процессы, аналогичные формированию гибридных каркасов типа (В) и (С) могут иметь место в процессе термического разложения (отжига) и исследования методом ПЭМ синтезированного образца [101].

Органические линкеры в структуре МОГ могут участвовать в координационном взаимодействии с наночастицами металлов, что является дополнительным стабилизирующим фактором. Например, ареновые фрагменты могут участвовать в πаллильном координационном взаимодействии с наночастицами палладия. Помимо этого, более прочному закреплению для наночастиц металлов является наличие функциональные групп в органических линкерах МОГ, в частности, аминогрупп, которые могут являться центрами связывания (или «якорными» центры) для наночастиц металлов, способствуя их равномерному распределению в матрице МОГ. Например, было показано, что модифицирование аминогруппами мезопористого каркаса MIL-101(Cr) способствует равномерному распределению наночастиц палладия в объеме аминомодифицированной таким образом металл-органической матрицы [156].

Определенный тип топологии каркаса или структура пор может также способствовать эффективному инкопорированию наночастиц металлов в матрицу МОF, напрмер, наличие широких полостей, доступ к которым ограничен относительно узкими порами. Топология каркаса этого типа препятствует нежелательному активной фазы из пор металл-органического носителя. Стоит отметить, что непористые 1D металлорганические координационные полимеры в известной степени являются перспективными компонентами гетерогенных каталитических систем благодаря регулярной кристаллической структуре в отличие от частично аморфизованных углеродных носителей.

Известно, что способ введения наночастиц металла в матрицу МОF определяет их дисперсность и локализацию в металл-органической каркасной структуре, что, в свою очередь, влияет на молекулярно-ситовую селективность систем М/МОF [101]. Для приготовления гетерогенных катализаторов этого типа разработаны различные способы: пропитка по влагоемкости, соосаждение, инфильтрация в поры МОF химических паров органометаллических соединений с лабильными лигандами (MOCVD), твердофазное механическое смешивание, а также последовательное нанесение-восстановление с образованием корочковых биметаллических частиц (например, Au@Ag) [308 - 310]. Согласно этим подходам, наночастицы различных металлов, Pd, Pt, Fe, Au, Ag, Cu, Zn, Sn, Ru, и Ni были закреплены в матрицах МОF [309 - 315].

Это направление исследования включало разработку новых наноструктрированных катализаторов на основе новых металл-органических каркасов, а также известных МОГ. Для решения этой задачи были изучены основные факторы, определяющие размер и локализацию наночастиц металлов в пористой структуре МОГ. К этим факторам относятся 1) характеристики металл-органических каркасов (текстура, пористость, топология, природа строительных блоков и 2) параметры процесса синтеза гибридных наноматериалов (наногибридов) М/МОГ, т.е. природы прекурсора, метода введения прекурсора, метода восстановления наночастиц металлов. Значение этих выше перечисленных факторов связано с их определяющим влиянием на свойства формируемой таким образом каталитической системы.

Для изучения влияния пористости, топологии и архитектуры матрицы носителя, а также функциональности пор на особенности формирования наногибридов М/МОF, были выбраны микропористые каркасы - MOF-5, IRMOF-3, MIL-53 (Al) и его аминомодифицированный аналог - NH₂-MIL-53(Al), новый каркас MOF-R-I, мезопористые каркасы - MIL-100(Fe) и NH₂-MIL-101(Al), а также новый 1D металлорганический координационный полимер [Zn(pz25dc)(DMF)₂]. Следует отметить, что синтез палладий-содержащих гетерогенных систем на основе каркасов MIL-53(Al) и MIL-100(Fe) был проведен нами впервые.

В качестве носителей были использованы также новые гибридные материалы каликс[4]арены/МОF-5, представляющие собой металл-органический каркас MOF-5, содержащий внедренные каликс[4]арены с различными заместителями в ареновой «корзине» (см. раздел IV.1). Характеристики МОF - носителей наночастиц Pd, Co и Au представлены в таблице 23.

Приготовление нанокомпозитов на основе МОF включало синтез металлорганического носителя и введение прекурсора металла с последующим его восстановлением. В настоящей работе для введения наночастиц металлов (Pd, Co и Au) был использован способ пост-синтетическо<u>го</u> модифицирования металл-органической матрицы. Были использованы следующие методы введения прекурсора металла в пористую структуру MOF: пропитка по влагоемкости, пропитка в избытке растворителя, синтез в СК CO₂ (флюидный синтез). Выбор метода восстановления прекурсора до наночастиц металла был определен с учетом природы носителя и конкретного металла: термическое разложения, обработка в среде молекулярного водорода и химических восстановителей (натрийборгидрида).

Существенное внимание уделялось изучению следующих параметров гетерогенных катализаторов, определяющих область их применения: стабильность активного компонента в отношении нежелательного удаления и других трансформаций, например, агломерации, стабильность кристаллической структуры металл-органического носителя, в том числе, термостабильность.

MOF	Состав	Топология каркаса	Удельная поверхность, S _{БЭТ} , м ² /г
MOF-5'	$Zn_4O(bdc)_3$	Микропористая, кубическая	380
MOF-5	Zn ₄ O(bdc) ₃	Микропористая, кубическая	2860
Новый композитный каркас	каликс[4]арен К-І /МОҒ-5	Микропористая, кубическая	168
Новый композитный каркас	каликс[4]арен К-Ш /МОF-5	Микропористая, кубическая	2020
IRMOF-3	Zn ₄ O(abdc) ₃	Микропористая, кубическая	565
Новый MOF-R	Zn ₂ (p2,5dc) ₂ DMF	Микропористая	345
Новый МОСР-Z	Zn(pz2,5dc)(DMF) ₂	1D линейный полимер	7
MIL-53(Al)	Al(OH)bdc	Микропористая, 1D линейные каналы	1085
NH ₂ -MIL-53(Al)	Al(OH)abdc	Микропористая, 1D	980
		линейные каналы	
MIL-100(Fe)	Fe ₃ O(OH)(BTC) ₂	Мезопоры и «окна»	1665
NH ₂ -MIL-101(Al)	Al ₃ O(OH)(abdc) ₃	Мезопоры и «окна»	2100

Таблица 23. Металл-органические каркасы и новый координационный полимер - носители наночастиц Pd, Co и Au

bdc = бензол-1,4-дикарбоксилат, abdc = аминобензол-1,4-дикарбоксилат, p2,5dc = пиридин-2,5-дикарбоксилат, pz2,5dc = пиразин2,5дикарбоксилат, btc = бензол-1,3,5-трикарбоксилат, DMF = N,N'-диметилформамид

IV.2.1 Введение наночастиц палладия в матрицы МОF

В настоящем исследовании палладий-содержащие каталитические системы на основе МОF были получены для селективного гидрирования циклогексена и замещенных алкинов (бутин-1,4-диола, фенилацетилена и дифенилацетилена). Выбор активной фазы – наночастиц палладия был обусловлен высокой селективностью палладия в реакциях парциального гидрирования диенов и алкинов за счет эффекта «адсорбционного вытеснения» или термодинамического фактора селективности [316].

При проведении этого исследования было установлено влияние способа приготовления нанокомпозитов Pd/MOF на дисперсность и локализацию наночастиц в металл-органическиех матрицах, определяющие их каталитические свойства. Введение наночастиц Pd в матрицы MOF проводили по двум альтернативным методикам: пропитка по влагоемкости и флюидный синтез в сверхкритическом CO₂.

Нанокомпозит	Прекурсор	Метод	Метод	Субстрат
		введения	восстановления	
1%Pd/MOF-5'	Pd(CH ₃ COO) ₂	Пропитка по	4ч, 150°С, 10 ⁻³	2-бутин-1,4-диол
		влагоемкости	Hg	
1%Pd/MOF-5	Na ₂ PdCl ₄	Пропитка по	25°С, Р _{Н2} 1 ат	циклогексен
		влагоемкости		
1%Pd/MOF-5	Pd(CH ₃ COO) ₂	Пропитка по	4ч, 150°С, 10 ⁻³	2-бутин-1,4-диол,
		влагоемкости	Hg	фенилацетилен
5%Pd/MOF-5	Pd(CH ₃ COO) ₂	Пропитка по	4ч, 150°С, 10 ⁻³	2-бутин-1,4-диол,
		влагоемкости	Hg	фенилацетилен
1%Pd/MOF-5 ^a	$Pd(acac)_2$	Пропитка по	4ч, 150°С, 10 ⁻³	2-бутин-1,4-диол,
		влагоемкости	Hg	фенилацетилен
1%Pd/MOF-5 ^a	$Pd(acac)_2$	Флюидный	8ч, 150°С, Ar	фенилацетилен
		синтез	2ч, 100°С, 10 ⁻³	
			Hg	
3,5%Pd/MOF-5 ^a	Pd(acac) ₂	Флюидный	8ч, 150°С, Ar	фенилацетилен
		синтез	2ч, 100°С, 10 ⁻³	
			Hg	
1% Pd/K I/MOF-5	Na ₂ PdCl ₄	Пропитка по	25°С, Р _{Н2} 1 ат	циклогексадиен
		влагоемкости		

Таблица 24. Приготовление палладийсодержащих нанокомпозитов.

Нанокомпозит	Прекурсор	Метод введения	Метод восстановления	Субстрат
1% Pd/K-I/MOF-5	Pd(CH ₃ COO) ₂	Пропитка по	4ч, 150°С, 10 ⁻³	2-бутин-1,4-диол
		влагоемкости	Hg	
1% Pd/K-II/MOF-	Pd(CH ₃ COO) ₂	Пропитка по	4ч, 150°С, 10 ⁻³	2-бутин-1,4-диол
5		влагоемкости	Hg	
1% Pd/IRMOF-3	Pd(CH ₃ COO) ₂	Пропитка по	25°С, Р _{Н2} 6 ат	2-бутин-1,4-диол,
		влагоемкости		фенилацетилен
5% Pd/IRMOF-3	Pd(CH ₃ COO) ₂	Пропитка по	25°С, Р _{Н2} 6 ат	2-бутин-1,4-диол,
		влагоемкости		фенилацетилен
1%Pd/MOF-R	Pd(CH ₃ COO) ₂	Пропитка по	4ч, 150°С, 10 ⁻³	2-бутин-1,4-диол,
		влагоемкости	Hg	фенилацетилен
5%Pd/MOF-R	Pd(CH ₃ COO) ₂	Пропитка по	4ч, 150°С, 10 ⁻³	2-бутин-1,4-диол,
		влагоемкости	Hg	фенилацетилен
0.5%Pd/MOCP-Z	Pd(CH ₃ COO) ₂	Пропитка по	25°С, Р _{Н2} 6 ат	2-бутин-1,4-диол,
		влагоемкости		фенилацетилен
1%Pd/MOCP-Z	Pd(CH ₃ COO) ₂	Пропитка по	25°С, Р _{Н2} 6 ат	2-бутин-1,4-диол,
		влагоемкости		фенилацетилен
5%Pd/MOCP-Z	Pd(CH ₃ COO) ₂	Пропитка по	25°С, Р _{Н2} 6 ат	2-бутин-1,4-диол,
		влагоемкости		фенилацетилен
1%Pd/MIL-53(Al)	$Pd(acac)_2$	Пропитка по	5% H ₂ /Ar, 150 –	дифенилацетилен
		влагоемкости	300°C	
1% Pd/NH ₂ -MIL-	$Pd(acac)_2$	Пропитка по	5% H ₂ /Ar, 150 –	дифенилацетилен
53(Al)		влагоемкости	300°C	
1%Pd/MIL-	Pd(CH ₃ COO) ₂ ,	Пропитка по	4ч, 150°С, 10 ⁻³	фенилацетилен
100(Fe)		влагоемкости,	Hg	
1%Pd/MIL-	Pd(CH ₃ COO) ₂ ,	Пропитка по	25°С, Р _{Н2} 6 ат	фенилацетилен
100(Fe)		влагоемкости,		
1%Pd/MIL-	$Pd(acac)_2$	флюидный	8ч, 150°С, Ar	фенилацетилен
100(Fe)		синтез	2ч, 100°С,	
1%Pd/NH ₂ -MIL-	Pd(CH ₃ COO) ₂	Пропитка по	25°С, Р _{Н2} 6 ат	фенилацетилен
101(Al)		влагоемкости		
1%Pd/NH ₂ -MIL-	$Pd(acac)_2$	флюидный	8ч, 150°С, Ar	фенилацетилен
101(Al)		синтез	2ч, 100°С	

<u>Определение оптимальных условий активации металл-органического каркаса MOF-5</u>носителя наночастиц Pd

Предварительная активация каркаса, т.е. освобождение пор от молекул-сольватов, имеет существенное значение для использования МОF в качестве матриц – носителей активной фазы [317]. На примере микропористого каркаса МOF-5 было проведение определение оптимальных условий активации перед введением палладия. С этой целью, для достижения возможно более полного освобождения пор матрицы МOF-5 от молекул-сольватов, была применена обработка в сверхкритическом CO₂. Структурные исследования образцов «свежеприготовленных» (as-synthesized) и активированных образцов МOF-5 были проведены методом РФА.

Из результатов РФА следует, что дифрактограмма металл-органического каркаса MOF-5, активированного в вакууме для удаления молекул растворителя и дополнительно обработанного флюидом СК СО₂, имеет некоторые отличия по сравнению с дифрактограммой образца MOF-5, активированного исключительно в вакууме (рис. 88). Наблюдаемые различия связаны с перераспределением интенсивности рефлексов при малых углах (6,9 и 9,7°). В этом случае наблюдается существенное увеличение интенсивности рефлекса при 6,9° материала MOF-5, обработанного в сверхкритических условиях, что отражает полноту освобождения его пор от молекул-сольватов [168, 100]. Из сопоставления дифрактограмм обоих образцов, видно, что дополнительная активация пористой матрицы перед введением палладия приводит к повышению степени кристалличности, т.е. «улучшению» качества образца металл-органического каркаса. Эффективность такого способа активации MOF для удаления гостевых молекул из пор отмечалась в работе [318] в случае металл-органического каркаса HCC-2.



Рисунок 88. Дифрактограммы образцов исходной металл-органической каркасной структуры МОГ-5 и палладийсодержащего материала на ее основе (V), полученного флюидным синтезом: активация образца в вакууме после синтеза (черный); дополнительная обработка образца флюидом CO₂ (красный); V (синий).

Приготовление палладийсодержащих наногибридов Pd/MOF

Известно, что выбор прекурсора металла оказывает влияние на свойства формируемой каталитической системы [319]. В настоящей работе для введения Pd методом пропитки по влагоемкости использовали ацетат палладия (Pd(CH₃COO)₂) и ацетилацетонат палладия (Pd(acac)₂). Выбор ацетата палладия в качестве прекурсора был обусловлен задачей повышения селективности процесса парциального гидрирования. В литературе имеются сведения, что применение Pd(CH₃COO)₂ при получении некоторых каталитических систем приводит к повышению селективности в отношении винилстирола по сравнению с проведением реакции катализаторе, приготовленном с использованием в качестве прекурсора Pd(acac)₂ [320]. Следует отметить, что ацетат палладия для получения соответствующих наногибридов Pd/MOF был использован нами впервые.

При приготовлении палладийсодержащих катализаторов методом флюидного синтеза в качестве прекурсора активной фазы использовали ацетилацетонат палладия, т.к. ацетат палладия не растворяется в СК СО₂.

<u>Методы введения палладия в пористую матрицу: пропитка по влагоемкости и флюидный</u> синтез в СК СО₂

Известно, что способ приготовления палладийсодержащих катализаторов на основе MOF пропиткой по влагоемкости обеспечивает локализацию наночастиц Pd в поверхностном и приповерхностном слоях металл-органических матриц, при этом удается минимизировать ограничения по внутренней диффузии для молекул реагентов и продуктов реакции [157, 319]. Палладийсодержащие катализаторы Pd/MOF-5 для гидрирования циклогексена и циклогексадиена были приготовлены этим способом. Учитывая, что при изучении каталитических свойств синтезированных нанокомпозитов парциального гидрирования замещенных алкинов в качестве субстратов использовали пространственно-затрудненные молекулы - фенилацетилен, дифенилацетилен, бутин-1,4диол – основным методом приготовления каталитических систем для этих реакций была также пропитка по влагоемкости. Пропитку проводили из раствора прекурсора палладия в хлороформе, по методике, описанной в работе [151] для введения прекурсора Pd(acac)₂ в металл-органическую матрицу MOF-5.

Методом пропитки по влагоемкости были приготовлены палладийсодержащие нанокомпозиты на основе микропористых каркасов MOF-5, IRMOF-3, MIL-53(Al), NH₂-MIL-53(Al), мезопористых матриц MIL-100(Fe) и NH₂-MIL-101(Al), композитных материалов каликс[4]арен/MOF-5 (K-I/MOF-5 и K-II/MOF-5), а также новых металлорганических носителей MOF-R-I и MOCP-Z (табл. 24).

Введение металла в пористую матрицу флюидным синтезом в сверхкритическом СО2

Одним из перспективных способов приготовления гетерогенных каталитических систем является флюидный синтез, согласно которому в качестве растворителя используют сверхкритический диоксид углерода (СК СО₂). Известны, например, исследования по синтезу в среде СК СО₂ катализаторов Pt / углеродный материал для топливных элементов [321], а также некоторых гетерогенных катализаторов [322]. В последнее время флюидный синтез был успешно применен к приготовлению рутенийсодержащих катализаторов на основе МОГ [323, 324]. Отмечается, что активность и селективность катализаторов, приготовленных в среде СК СО₂, превосходят соответствующие характеристики каталитических систем, полученных с использованием традиционных методов.

Флюид CO₂ обладает рядом существенных преимуществ перед жидкими растворителями. CK CO₂ характеризуется химической инертностью в отсутствие катализаторов и низкими критическими параметрами. В этой среде практически нет поверхностного натяжения, поскольку нет фазовой границы, поэтому CK CO₂ обладает абсолютной смачивающей способностью и отсутствием капиллярных эффектов. Благодаря указанным свойствам, CK CO₂ весьма эффективен для транспорта

растворенных в нем функциональных добавок в поры полимерных, углеродных и неорганических матриц различной удельной поверхности и пористости [328].

Предполагалось, что применение флюидного синтеза для введения активной фазы позволит получить нанокомпозиты Pd/MOF с равномерным распределением наночастиц палладия в матрице MOF.² Методом флюидного синтеза были приготовлены палладийсодержащие нанокомпозиты с использованием в качестве носителей микропористых - MOF-5 и мезопористых каркасов - MIL-100(Fe) и NH₂-MIL-101(Al) (табл. 24). Синтезированные таким образом палладийсодержащие катализаторы были исследованы в реакции парциального гидрирования фенилацетилена.

Способ восстановления наночастиц палладия

Помимо способа введения прекурсора в матрицу, размер и локализация наночастиц металлов зависит от способа его восстановления. В связи с этим, важной задачей при выполнении настоящей работы являлось выявление закономерностей формирования наночастиц палладия определенного размера в зависимости от способа восстановления прекурсора.

Для восстановления прекурсора палладия применяли два способа: термическое разложение и восстановление путем обработки молекулярным водородом. Предполагалось, что восстановление методом термического разложения прекурсора будет способствует стабилизации наночастиц металла небольшого размера, по сравнению с восстановлением в атмосфере водорода. Действительно, как продемонстрировали проведенные в работе исследования, с использованием этого метода на поверхности носителей формируются наночастицы палладия крайне малого размера (до 1 нм) (см. ниже).

Для восстановления прекурсоров ацетата Pd и ацетилацетоната Pd, был впервые применен способ термического разложения в вакууме (4 ч, 150°С). Полученные палладийсодержащие нанокомпозиты были использованы для проведения реакций парциального гидрирования бутиндиола-1,4 и фенилацетилена. Однако, восстановление Pd(CH₃COO)₂, нанесенного на цинк-пиразин-2,5-дикарбоксилатный координационный полимер MOCP-Z, а также аминомодифицированный каркас IRMOF-3, проводили в атмосфере водорода H₂ (25°С, P_{H2} 6 ат), поскольку в условиях метода термического разложения прекурсора наблюдалась частичное разрушение кристаллической структуры этих носителей.

² Палладийсодержащие системы, приготовленные флюидным синтезом, обозначены как Pd/MOF (ФС).

При изучении фениленкарбоксилатных каркасов типа MIL, отличающихся повышенной термической стабильностью - MIL-53(Al), NH₂-MIL-53(Al) и NH₂-MIL-101(Al) – в качестве носителей палладийсодержащих катализаторов реакции гидрирования дифенилацетилена, восстановление прекурсора (ацетилацетоната палладия) проводили путем обработки в атмосфере водорода при повышенной температуре (150 – 300°C).

Результаты предварительных экспериментов по восстановлению прекурсоров, нанесенных на аминосодержащие носители указывают на то, что аминогруппы, присутствующие в 2-аминобензол-1,4-карбоксилатном линкере каркасов IRMOF-3, NH₂-MIL-53(Al) и NH₂-MIL-101(Al), препятствуют полному восстановлению частиц Pd^{2+} до Pd^{0} , за счет координационного взаимодействия с катионами палладия. В этом случае, проведение термического разложения недостаточно для формирования наночастиц палладия. С этим предположением согласуются данные исследования методом XAS (см. ниже).

Помимо этого, восстановление в атмосфере водорода позволяет сравнить характеристики наночастиц палладия (дисперсность, локализация), закрепленных в металл-органических каркасах и на традиционных носителях (например, на угле), формирование которых проводили в идентичных условиях.

Результаты элементного анализа методом рентгенофлюоресцентной спектроскопии содержания палладия в синтезированных нанокомпозитах хорошо согласуются с расчетным количеством для образцов: 1 - 5% вес Pd/MOF (табл. 25).

Образец	С эксп.	Н эксп. (рассч.)	N эксп. (рассч.)
	(рассч.)		
1%Pd/MOF-5'	36.51 (37.05)	1.78 (1.54)	-
1%Pd/MOF-5	37.15 (37.05)	1.99 (1.54)	-
1%Pd/K-I/MOF-5	45.06 (50.00)	3.47 (3.06)	-
1%Pd/K-II/MOF-5	42.69 (51.98)	3.39 (3.85)	1.16 (3.37)
1%Pd/IRMOF-3	31.72 (32.12)	1.86 (1.72)	4.53 (4.68)
5% Pd/IRMOF-3	29.56 (30.52)	2.10(1.59)	3.93 (4.45)
1% Pd Pd/MOCP-Z	37.05 (37.78)	4.27 (4.2)	14.15 (14.69)
5% Pd/MOCP-Z	36.66 (36.25)	4.58 (4.03)	13.57 (14.1)

Таблица 25. Химический состав нанокомпозитов Pd/MOF (вес %).
Как указывалось выше, более прочному закреплению наночастиц металлов в матрицах МОF способствует определенный тип пористой структуры каркаса, например, большие полости (до ~ 3.4 нм), ограниченные малыми окнами. Эту топологию имеют мезопористые каркасы MIL-100(Fe) и NH₂-MIL-101(Al)). В этом случае, по данным элементного анализа, после проведения каталитических экспериментов, содержание палладия в этих металл-органических матрицах практически не изменяется, составляя 1.00% (1%Pd/NH₂-MIL-101(Al)) и 0.95% (1%Pd/MIL-100(Fe)).

Однако, даже при закреплении наночастиц Pd в матрицах с менее благоприятной топологией, например - MOF-5 с большими поры одинакового размера и MIL-53 (Al) с упорядоченной системой одномерных каналов - по данным рентгенофлюоресцентной спектроскопии, нежелательного удаления палладия в раствор в ходе реакции не наблюдается. Действительно, в работе [151] было продемонстрировано прочное закрепление палладия, нанесенного пропиткой по влагоемкости на образцы каркаса МОГ-5. Ожидалось также, что наличие аминогруппы (IRMOF-3) или гетероциклического азота (МОСР-Z) в составе органических линкеров гибридных носителей будет также способствовать закреплению наночастиц палладия за счет координационного взаимодействия.

Следует отметить, что данные по синтезу палладийсодержащих систем на основе структур MIL-53(Al), MIL-100(Fe) и NH₂-MIL-101(Al) отсутствуют в литературе.

Физико-химические исследования палладийсодержащих наногибридов Pd/MOF

Текстурные свойства микропористых МОF, исследованные адсорбцией N₂ существенным образом модифицируются после закрепления Pd. Введение палладия в матрицы металл-органических каркасов приводит к снижению удельной поверхности (БЭТ), при этом ее величина зависит от способа приготовления образца (табл. 26).

Удельная поверхность исходного образца каркаса МОF-5, синтезированного для дальнейшего приготовления палладийсодержащих наногибридов на его основе, составляет 2860 м²/г. Для образца 1%Pd/MOF-5, приготовленного пропиткой по влагоемкости из ацетата палладия, после введения Pd, наблюдалось снижение величины этой характеристики на ~ 490 м²/г. После проведения каталитической реакции на этом нанокомпозите наблюдается дальнейшее снижение его удельной поверхности до 815 м²/г (табл. 26).

Известно, что для микропористых систем адсорбция осуществляется за счет объемного заполнения пор [326]. В связи с этим снижение удельной поверхности,

измеренной по N_2 , может указывать на, по крайней мере, частичную локализацию наночастиц палладия внутри пор MOF-5 Интересно, отметить, что в работе [1521 отмечалось более заметное снижение поверхности (~ на 1900 м²/г) в случае образца Pd/MOF-5, приготовленного из Pd(acac)₂ пропиткой по влагоемкости. Авторы отмечают, что такое значительное изменение текстурных свойств, вероятно, связано с частичным разрушением металл-органического каркаса при нанесении палладия.

Таблица 26.	Удельная	поверхность	образцов	MOF	И	палладийсодержащих	наногибридов
на их основ	e (1%Pd/M0	JF).					

Образец	Ѕ уд. (БЭТ), м²/г
MOF-5	2860
1% Pd/MOF-5 до каталитической реакции	2370
1% Pd/MOF-5 после каталитической реакции	815
1% Pd/K-I/MOF-5	168
1% Pd/K-I/MOF-5 до каталитической реакции	77
1% Pd/K-I/MOF-5 после каталитической реакции	32

Аналогичная тенденция наблюдается для палладийсодержащего каркаса с инкапсулированными молекулами каликс[4]арена - 1% Pd/K-I/MOF-5. В случае композитного носителя каликс[4]арен K-I/ MOF-5 удельная поверхность исходного композитного каркаса снижается от 168 до 77 м²/г после введения Pd (образец 1%Pd/K-I/ MOF-5). Проведение экспериментов по гидрированию 2-бутинд-1,4-диола приводит к дальнейшему снижению удельной поверхности до 32 м²/г (табл. 26).

При исследовании палладийсодержащих систем на основе мезопористых MIL, было установлено, что удельная поверхность уменьшается в зависимости от условий приготовления наногибрида и типа каркаса (табл. 27). Удельная поверхность образца 1%Pd/MIL-100(Fe), приготовленного пропиткой по влагоемкости. снижается незначительно по сравнению с величиной этой характеристики, измеренной для исходного каркаса. Такое изменение удельной поверхности может быть связано с локализацией наночастиц Pd в полостях каркаса MIL-100(Fe). Более выраженное снижение удельной поверхности, ~ в три раза, наблюдается в результате введения палладия в образец этого каркаса методом флюидного синтеза (образец 1% Pd/MIL-100(Fe)-(ФС)). Уменьшение удельной поверхности может быть обусловлено частичным разрушением металл-органической матрице при его обработке в сверхкритическом СО2.

В случае введения Pd пропиткой по влагоемкости, удельная поверхность исходного каркаса NH₂-MIL-101(Al) снижается в большей степени, по сравнению с синтезом палладийсодержащего наногибрида 1%Pd/MIL-100(Fe) в аналогичных условиях. Возможно, это связано с локализацией наночастиц Pd преимущественно, в объеме мезопористой матрицы. Действительно, как отмечалось выше, такому типу локализации активной фазы способствует присутствие аминогруппы в органическом линкере каркаса (2-амино-1,4-бензолдикарбоксилат), которая может координироваться с Pd. Аналогичное явление было отмечено ранее для палладийсодержащего аналога матрицы NH₂-MIL-101(Al) – каркаса NH₂-MIL-101(Cr) [331].

Таблица 27. Удельная поверхность S_{уд.} (БЭТ) наногибридов Pd/MIL, приготовленных методом пропитки и флюидным синтезом.

МП	$S_{yд}$ MIL, м ² /г	S_{yg} 1%Pd/MIL, м ² /г	Syg 1%Pd/MIL, M^2/Γ
WIIL .		(метод пропитки)	(ΦC)
NH ₂ -MIL-101(Al)	2100	1505	190
MIL-100(Fe)	1660	1420	591

ФС – флюидный синтез

Резко выраженное снижение удельной поверхности - до 190 м²/г) наблюдается в случае образца 1%Pd/NH₂-MIL-101(Al)-(ФС), приготовленного флюидным синтезом. Такое изменение этого параметра (S_{уд}), вероятно, вызвано значительным разрушением структуры каркаса при его обработке в сверхкритическом CO₂.

Структурные исследования синтезированных палладийсодержащих наногибридов

Структурные свойства палладийсодержащих нанокомпозитов Pd/MOF были исследованы методом PФА. Характерные рефлексы оксидной фазы PdO и прекурсоров (Pd(OAc)₂ не наблюдаются в дифрактограммах синтезированных образцов (рис. 90 - 94). Отсутствие на дифрактограммах синтезированных Pd/MOF характерного рефлекса металлического палладия при 40° может объясняться образованием малых наночастиц Pd размером до ~ 3 нм.

Данные РФА подтверждают сохранение кристаллической структуры исходных микропористых металл-органических каркасов МОF-5 (рис. 89, 90), NH₂-MIL-53(Al) (рис. 91), новых соединений MOF-R-I (рис. 92) и MOCP-Z (рис. 93) после введения наночастиц Рd методом пропитки по влагоемкости и флюидным синтезом в СК СО₂.



Рисунок 89. Дифрактограммы образцов: a) MOF-5, 1%Pd/MOF-5^a, 3,5%Pd/MOF-5^a(ФС), 1%Pd/MOF-5'.

В случае микропористого каркаса МОF-5, кубическая топология металлорганической структуры (при небольших изменениях параметра решетки) сохраняется после введения наночастиц палладия в случае нанокомпозитов 1%Pd/MOF-5 и 1%Pd/MOF-5^a, приготовленных пропиткой по влагоемкости, с применением различных прекурсоров (Pd(CH₃COO)₂ и (Pd(acac)₂), рис. 90). Экспериментальные дифрактограммы этих палладийсодержащих материалов соответствуют теоретической дифрактограмме структуры MOF-5 (рис. 89).

Отношение интенсивностей первого рефлекса (6,9°) и второго рефлекса при малых углах (9,7°) составляет ~ 1,5 как в теоретической рентгенограмме MOF-5, так и в экспериментальных рентгенограммах образцов 1%Pd/MOF-5 и 1%Pd/MOF-5^a (рис. 91). Наблюдаемое уширение пиков в рентгенограмме образца 1%Pd/MOF-5^a, связано с меньшим размеров кристаллитов, чем в образце 1%Pd/MOF-5. Однако на рентгенограмме образца 3,5%Pd/MOF-5 (Φ C), приготовленного флюидным синтезом, наблюдается перераспределение интенсивностей характеристичных рефлексов при малых углах (6,9° и 9,7°).



Рисунок 90. Дифрактограммы образцов 1% Pd/MOF-5 (красный) и 1% Pd/MOF-5^a (синий), приготовленных пропиткой по влагоемкости.

Возможно, наблюдаемые отличия экспериментальной дифрактограммы образца 3,5%Pd/MOF-5 (ФС) (синтез в СК СО₂) от теоретической дифрактограммы MOF-5, может указывать на присутствие в порах металл-органической каркаса наночастиц палладия. Напротив, в случае образцов 1%Pd/MOF-5 и 1%Pd/MOF-5^a, можно предположить локализацию наночастиц палладия преимущественно на внешней поверхности кристаллитов металл-органического каркаса.

Из сопоставления дифрактограмм исходной матрицы NH₂-MIL-53(Al) и палладийсодержащего нанокомпозита 1%Pd/NH₂-MIL-53(Al), синтезированного на его основе (рис. 92), видно, что на них совпадает положение основных рефлексов, однако в области 16 – 18° наблюдается перераспределение их интенсивностей. Уменьшение интенсивности первого рефлекса при 8° может указывать на локализацию наночастиц палладия в объеме металл-органического носителя. Таким образом, результаты исследований методом РФА подтверждают сохранение структуры каркаса NH₂-MIL-53(Al) после введения палладия. Следует отметить достаточно жесткие условия восстановления прекурсора Pd, введенного пропиткой по влагоемкости (5% H₂/Ar, 150 - 300°C, табл. 24).

184



Рисунок 91. Дифрактограммы металл-органического каркаса NH₂-MIL-53(Al) и палладийсодержащего наногибрида 1%Pd/NH₂-MIL-53(Al) на ее основе.



Рисунок 92. Дифрактограммы наногибрида 1%Pd/MOF-R и исходного нового цинкпиридин-2,5-дикарбоксилатного каркаса MOF-R-I.



Рисунок 93. Дифрактограмма наногибрида 1% Рd/МОСР-Z.

Из микрофотографии СЭМ видно, что палладийсодержащий образец 1%Pd/MOF-5 представляет собой кубические микрокристаллиты правильной формы со средним размером 2 – 3 мкм (рис. 95). Таким образом, морфология кристаллов этого каркаса остается неизменной после закрепления палладия.



Рисунок 94. Микрофотография СЭМ палладийсодержащего образца 1% Pd/MOF-5.

На микрофотографии СЭМ образца 1%Pd/MOCP-Z (рис. 95а), носителем которого является новый линейный цинк-пиразин-2,5-дикарбоксилатный полимер, видны крупные (до 0,1 мкм) частицы палладия с неоднородным распределением их по размерам. Напротив, в случае микропористого цинк-пиридин-2,5-дикарбоксилатного каркаса МОF-

R-I формирования больших частиц палладия не наблюдается (рис. 95б). Такое различие связано с с реализацией ограничительного эффекта каркасной структуры MOF-R-I.



a)



б)

Рисунок 95. Микрофотографии палладийсодержащих наногибридов на основе новых азотсодержащих носителей: a) 1%Pd/MOCP-Z, б) 5%Pd/MOF-R.

Влияние способа приготовления палладийсодержащих мезопористых каркасов MIL на стабильность их кристаллической структуры

Стабильность кристаллической структуры мезопористых каркасов MIL при введении наночастиц палладия зависит от типа носителя. Положение основных рефлексов дифрактограмме образцов Pd/MIL-100(Fe), приготовленных как пропиткой по на влагоемкости, так И флюидным синтезом, не изменяется по сравнению с дифрактограммой исходной металл-органической матрицы. Это свидетельствует о сохранении кристаллической структуры MIL-100(Fe) вне зависимости от способа приготовления палладийсодержащих нанокомпозитов на ее основе (рис. 96). Однако, в случае обработки образца при повышенном давлении - в процессе синтеза в СК СО2 (образец 1%Pd/MIL-100(Fe)-ФС) или при восстановлении нанесенного прекурсора водородом (образец 1%Pd/MIL-100(Fe)') - наблюдается значительное уменьшение интенсивности основных рефлексов этого каркаса. условиях, т.е. снижение степени кристалличности образца.



Рисунок 96. Дифрактограммы образцов 1%Pd/MIL-100(Fe), 1%Pd/MIL-100(Fe)', 1%Pd/MIL-100(Fe)-(ФС).

В случае NH₂-MIL-101(Al) кристаллическая структура сохраняется при нанесении методом пропитки по влагоемкости, об этом свидетельствуют рефлексы в области малых углов. Напротив, в случае нанесения методом флюидного синтеза (образец 1%Pd/NH2-MIL-101(Al)-(Φ C)), обработка в CK CO₂ приводит к частичному разложению пористой матрицы носителя, что подтверждается данными РФА (рис. 98). На дифрактограмме образца 1%Pd/NH₂-MIL-101(A1)-(Φ C) рефлексы 2 Θ при 1,7° и 2,8° совпадают с рефлексами исходной структуры NH₂-MIL-101(Al). Однако в области между $2\Theta = 0^{\circ}$ и 7° наблюдаются также новые уширенные рефлексы, что может свидетельствовать о трансформации структуры, а также ее частичной аморфизации. О нестабильности мезопористого каркаса к обработке NH₂-MIL-101(Al) под повышенным давлением (обработка в СК СО₂) свидетельствуют также результаты исследования структуры палладийсодержащего образца 1% Pd/NH₂-MIL-101(Al)', полученного В условиях В восстановления прекурсора палладия водородом ($pH_2 = 6$ атм) течении продолжительного времени (150°C, 6 ч). В этом случае на дифрактограмме отсутствуют характерные для этой структуры рефлексы в диапазоне 0° - 20°, что указывает на полную деструкцию каркаса. Было найдено, что оптимальными условиями восстановления прекурсора (Pd(acac)₂) при приготовлении палладийсодержащих катализаторов на основе этого каркаса является обработка в токе 5%H₂/Ar ((150°C, 6 ч).

В области больших углов (2Θ от 30° до 120°), рефлексы, соответствующие палладию, присутствуют только для структуры 1%Pd/NH₂-MIL-101(Al)-(ΦC), полученной флюидным синтезом (рис. 98). Среднее значение наночастиц Pd для этого наногибрида, рассчитанное по формуле Шеррера на основании уширения дифракционных линий, составляет 7 нм. Таким образом, частичное разрушение структуры NH₂MIL-101(Al) сопровождается формированием более крупных наночастиц на поверхности носителя. Наблюдаемое явление подтверждает ограничительный эффект металл-органических каркасов, препятствующий агрегации закрепленных на них наночастиц металла.



Рисунок 97. Дифрактограммы металл-органической матрицы NH₂-MIL-101(Al) и палладийсодержащих наногибридов 1%Pd/NH₂-MIL-101(Al) на ее основе.

Сниженная стабильность кристаллической структуры NH₂-MIL-101(Al) по сравнению со структурой MIL-100(Fe) при обработке этих мезопористых металлорганических носителей под давлением может быть связана с наличием пустот большего размера в аминосодержащей матрице. Это приводит к снижению ее механической прочности. Действительно, размер больших полостей в каркасе NH₂-MIL-101(Al) составляет 2,9 нм и 3,4 нм, превышая размеры мезополостей каркаса MIL-100(Fe) (2,5 нм и 2,9 нм).

Формирование наночастиц палладия в матрицах МОГ

Известно [328], что размерность наночастиц металлов является одним из факторов, оказывающим значительное влияние на их каталитические свойства. Помимо этого, активность и селективность каталитической системы зависит от однородности распределения по размерам и формы наночастиц, а также их локализации в матрице носителя [305].

В настоящей работе, размер и локализация наночастиц палладия, закрепленных в матрицах МОF, были изучены с применением методов XAS и ПЭМ ВР. Результаты проведенного исследования указывают на то, что в случае приготовления нанокомпозитов Pd NP/MOF методом термического разложения, степень восстановления, размер и локализация наночастиц палладия существенным образом зависят от природы металлорганической матрицы-хозяина (топологии, функциональности и геометрических характеристик пористой структуры).

Исследование методом XAS полученных образцов Pd/MOF

Данные EXAFS указывают на то, что степень восстановления Pd в исследуемых Pd/MOF зависит от присутствия функциональных групп в органическом линкере носителя. На рис. 99а и 99б представлены спектры XANES K-края Pd и спектры EXAFS с Фурье-преобразованием K Pd наногибридов 1%Pd/MOF и образцов сравнения (Pd-фольга, PdO и прекурсор - Pd(OAc)₂), соответственно. По-видимому, при приготовлении палладийсодержащих материалов методом термического разложения происходит полное разложение прекурсора $Pd(OAc)_2$ с образованием наночастиц Pd^0 , за исключением аминосодержащего носителя IRMOF-3 (см. ниже).



б)

Рисунок 98. Спектры XANES К-края Pd (а) и (б) EXAFS с Фурье-преобразованием наногибридов 1%Pd/MOF-5 (**II**), 1%Pd/K-I/MOF-5 (**III**), 1% Pd/IRMOF-3 (**V**), 1% Pd/MOCP-Z (**VI**), а также образцов сравнения - Pd-фольги, PdO и Pd(OAc)₂.

Действительно, из рассмотрения рис 98а можно сделать вывод о том, что Pd в наногибридах 1% Pd/MOF-5, 1% Pd/K-I/MOF-5 и 1% Pd/MOCP-Z (MOCP-Z – линейный полимер) полностью восстановлен, в то время как в образце 1% Pd/IRMOF-3 палладий восстановлен только частично. Это может объясняться стабилизирующим эффектом аминогрупп в органическом линкере (2-амино-бензол-1,4-дикарбоксилате) носителя IRMOF-3. Энергетическое положение К-края Pd в спектрах наногибридов 1% Pd/MOF-5, 1% Pd/K-I/MOF-5 и 1% Pd/MOCP-Z совпадает с К-краем Pd фольги. Напротив, положение

К-края Pd образца 1% Pd/IRMOF-3 находится между положением К-края Pd фольги и PdO, отличаясь от положения К-края Pd прекурсора Pd(OAc)₂.

Из рис 986. видно, что положение первого пика в спектрах наногибридов 1% Pd/MOF-5 и 1% Pd/IRMOF-3 почти совпадает с положением первого пика в спектрах PdO и Pd(OAc)₂. Положение третьего пика в спектрах всех наногибридов 1%Pd/MOF приближается к положению первого пика в спектре фольги Pd. Помимо этого, в спектрах образцов 1% Pd/MOF-5, 1% Pd/K-I/MOF-5 и 1% Pd/IRMOF-3 наблюдается малый пик при нескорректированном расстоянии 2 Å.

Спектры EXAFS Pd К нанокомпозитов Pd/MOF были подогнаны в r- и k-областях. Примеры подгонки представлены на рис. 99, результаты подгонки представлены в табл. 28.



б)

Рисунок 99. Модельная подгонка спектров Pd K EXAFS наногибрида 1% Pd/K-I/MOF-5 в k-области (а) и г-области (б).

Анализ осцилляций EXAFS указывает на то, что ближайшими соседями центрального атома Pd в наногибридах 1%Pd/MOF-5, 1%Pd/K-I/MOF-5 и 1%Pd/IRMOF-3 являются атомы О и/или С со средним координационным числом (КЧ) около 0.7-1.9 на реальном расстоянии ~ 2.01 - 2.07 Å. Следующими соседями в нанокомпозитах 1%Pd/MOF-5 и 1%Pd/IRMOF-3 являются атомы О и/или С со средним координационным числом около ~ 0.4 - 0.7 на реальном расстоянии 2.25 - 2.33 Å. Третья координационная оболочка вокруг центрального атома Pd в 1%Pd/MOF-5 и 1%Pd/IRMOF-3, вторая оболочка в 1%Pd/K-I/MOF-5 и первая оболочка в 1%Pd/MOCP-Z образцах содержат атомы Pd со средними координационными числами 3.5, 2.5, 5.2 и 7.6, соответственно, на реальном расстоянии ~ 2.74-2.76 Å. Присутствие атомов кислорода и углерода в качестве ближайших соседей атомов палладия в наногибридах 1% Pd/MOF (образцы MOF-5, 1%Pd/K-I/MOF-5 и 1%Pd/IRMOF-3), имеющих 3D каркасную структуру указывает на то, что кластеры металлического Pd внедрены в пористую матрицу МОF. Напротив, образец 1% Pd/MOCP-Z имеет 1D структуру, что приводит к локализации кластеров палладия на поверхности этого носителя. В случае наногибрида 1% Pd/IRMOF-3, присутствие кислорода в первых координационных оболочках подтверждает лишь частичное востановление наночастиц Pd.

Нанокомпозит	Пара	r (Å)	КЧ	$\sigma^2 x 10^{-3} (Å^2)$	ΔE	D_{Pd} (Å) ¹
					(eV)	
1% Pd/MOF-5	Pd-C/O	2.07 ± 0.01	1.0 ± 0.1	4 ± 1	3 ± 1	
	Pd-O/C	2.33 ± 0.02	0.7 ± 0.1	10 ± 3	2 ± 2	
	Pd-Pd	2.74 ± 0.04	3.5 ± 0.2	12 ± 1	2 ± 1	5.2 ± 0.4
1%Pd/K-I/MOF-5	Pd-C/O	2.01 ± 0.01	0.7 ± 0.1	8 ± 1	2 ± 1	
(после						
гидрирования)						
	Pd-Pd	2.76 ± 0.01	5.2 ± 0.1	9 ± 1	2 ± 1	6.9 ± 0.1
1% Pd/IRMOF-3	Pd-C/O	2.04 ± 0.01	1.9 ± 0.2	3 ± 1	9 ± 2	
	Pd-O/C	2.25 ± 0.03	0.4 ± 0.2	1 ± 1	8 ± 2	
	Pd-Pd	2.73 ± 0.01	2.5 ± 0.3	9 ± 1	1 ± 1	
1% Pd/MOCP-Z	Pd-Pd	2.76 ± 0.01	7.6 ± 0.5	8 ± 1	3 ± 1	11.1 ± 1.4

Таблица 28. Параметры EXAFS для наногибридов Pd/MOF.

Обработка EXAFS спектров методом сферической аппроксимации указывает на то, что в образцах металл-органических каркасов содержатся крайне малые частицы палладия (до ~ 1.2 нм). При допущении сферической формы, для полностью восстановленных образцов средний диаметр наночастиц Pd изменяется в интервале ~ 5-12 Å, в зависимости от природы металл-органической матрицы (табл. 28).

Размер частиц, иммобилизованных в металл-органической матрице, зависит от способа приготовления и прекурсора палладия. Как отмечалось выше, на поверхности нового линейного полимера МОСР-Z, согласно результатам EXAFS формируются частицы со средним диаметром около 1 нм. В случае образца 1%Pd/MOF-5, по данным EXAFS, в матрице МОF-5 локализованы кластеры палладия крайне малого размера (~ 0,5 нм). Образец 1%Pd/MOF-5^a, приготовленный пропиткой из ацетилацетоната палладия, также содержит малые частицы Pd (~ 0,6 нм, табл. 28). При приготовлении палладийсодержащего образца 3,5%Pd/MOF-5^a(ФС) в сверхкритическом CO₂, средний размер наночастиц палладия составляет ~ 1,2 – 1,4 нм (табл. 28).

Исследование полученных наногибридов Pd/MOF методом ПЭМ ВР

Исследования палладийсодержащих образцов Pd/MOF методом ПЭМ высокого разрешения указывают на присутствие малых наночастиц Pd (около 1 нм) в образце 1%Pd/MOF-5 (рис. 100а). В образце 1%Pd/MOF-5^a, приготовленного методом пропитки по влагоемкости с использованием ацетилацетоната палладия, наблюдается формирование наночастиц Pd более крупного размера – до 2 нм (рис. 100б). При сопоставлении этих данных с результатами XAS, можно предположить, что в случае наногибрида 1%Pd/MOF-5 (прекурсор – ацетат Pd) формируются частицы палладия наименьшего размера.

В образце 1%Pd/MOF-5^a (прекурсор – ацетилацетонат Pd) наблюдается бимодальное распределение наночастиц по размерам: наряду с малыми частицами (0.6 нм, табл. 29) в палладийсодержащем образце присутствуют также более крупные частицы (1,5 - 2 нм). Вероятно, содержание частиц с меньшим диаметром превышает количество крупных частиц. Это следует из принципиальных подходов, лежащих в основе двух дополняющих друг друга методов - ПЭМ ВР и XAS. Аналогичное явление наблюдается для палладийсодержащего нового координационного полимера 1%Pd/MOCP-Z. На микрофотографии СЭМ этого наногибрида видны крупные частицы Pd - до ~ 20 нм (рис. 96б), а согласно данным EXAFS, размер кластеров Pd составляет ~ 1 нм.



Рисунок 100. Микрофотографии ПЭМ ВР наногибридов а) 1%Pd/MOF-5 и б) 1%Pd/MOF-5^a.

Таблица	29.	Размеры	наночастиц	палладия,	локализов	анных в	матрице	образцов	Pd/MOF,
согласно	дан	ным ЕХА	AFS и ПЭМ]	BP.					

Цананалит	Пара	r (Å)	· (Å) VII*	D _{Pd} (Å)	Данные
панокомпозит	Пара	7 (A)	K4.		ПЭМ, нм
1%Pd/MOF-5	Pd-Pd	2.74 ± 0.04	3.5 ± 0.2	5.2 ± 0.4	1.5 – 2.5
1%Pd/MOF-5 ^a	Pd-Pd	2.76 ± 0.03	4.3 ± 1.0	6.1 ± 0.6	1.5 - 2.0
3,5%Pd/MOF-5 ^a (ΦC)	Pd-Pd	2.75 ± 0.01	8.1 ± 0.6	12.4 ± 2.4	-
1%Pd/K-I/MOF-5	Pd-Pd	2.76 ± 0.01	5.2 ± 0.1	6.9 ± 0.1	2.0-3.5
(послегидрирования)					
1%Pd/IRMOF-3	Pd-Pd	2.74 ± 0.02	1.2 ± 0.3	3.8 ± 0.2	-
1%Pd/MOCP-Z	Pd-Pd	2.76 ± 0.01	7.6 ± 0.5	11.1 ± 1.4	до ~ 20 нм**

*КЧ – координационное число;

** - данные СЭМ.

<u>Размер и локализация наночастиц палладия в матрицах микропористых металл-</u>органических каркасов MIL

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) (см. Главу II и табл. 2). Пористая структура этих каркасов представляет собой систему одномерных каналов, отличие составляет присутствие функциональной аминогруппы в органическом линкере каркаса NH₂-MIL-53(Al). При проведении этого исследования восстановление прекурсора (Pd(acac)₂) проводили в токе 5%H₂/Ar при температуре 150°C - 300°C.

Присутствие функциональной аминогруппы в органическом линкере каркаса влияет на морфологию палладийсодержащих композитов, синтезированных на их основе. Из микрофотографий СЭМ и STEM (рис. 101, 102) видно, что синтезированные нанокомпозиты 1%Pd/MIL-53(Al) и 1%Pd/NH₂-MIL-53(Al) различаются морфологией и размером кристаллов: размер микрокристаллитов образцов Pd/MIL-53(Al) находится в диапазоне 0.5 – 4 мкм (рис. 101), в то время как образец Pd/NH₂-MIL-53(Al) представляет собой нанокристаллы правильной формы со средним размером ~ 100 – 200 нм (рис. 102).



Рисунок 101. Микрофотография СЭМ палладийсодержащего наногибрида Pd/MIL-53(Al)^{150°C}

Исследования палладийсодержащих образцов Pd/MIL методом STEM высокого разрешения указывают на присутствие малых наночастиц Pd, средний размер которых не превышает 4 нм (рис. 102, 103). Было найдено, что в условиях восстановления Pd/MIL при температуре 150°C, на поверхности «немодифицированного» носителя MIL-53(Al) (образец Pd/MIL-53(Al)^{150°C}) присутствуют наночастицы палладия, средний диаметр которых составляет ~ 2 нм, а также небольшая доля более крупных частиц, размер которых изменяется в диапазоне 4 - 6 нм (Рис. 103а).

Было установлено, что повышение температуры восстановления до 300°С не приводит к агрегации наночастиц палладия в случае образца Pd/MIL-53(Al) ^{300°С}. При этой температуре восстановления, средний размер наночастиц Pd практически не изменяется,

составляя 2 - 3 нм (Рис. 103б). Однако повышение температуры восстановления приводит к изменению распределения наночастиц палладия по размерам и их локализации в металлоорганической матрице. Наночастицы палладия распределены в образце, восстановленном при 300°C по размерам менее равномерно, чем в образце Pd/MIL-53(Al) ^{150°C}, восстановленном при 150°C. Следует отметить также влияние температуры на локализацию наночастиц палладия: при повышении температуры возрастает их содержание на поверхности металл-органического носителя.



SU6000 30 0kV 6.2mm x300k TE

б)

a)

Рисунок 102. Микрофотография STEM наногибридов а) Pd/NH₂-MIL-53(Al)^{150°C} и б) Pd/NH₂-MIL-53(Al)^{300°C}.

Из микрофотографий STEM композита 1%Pd/NH₂-MIL-53(Al)^{150°C} (Рис. 102а), полученного путем восстановления при 150°C, видно, что на поверхности носителя содержится значительно меньшее количество наночастиц палладия (средний диаметр ~ 5 – 7 нм), чем на немодифицированном носителе MIL-53(Al), с таким же содержанием металла (1 вес.%) (1%Pd/ MIL-53(Al)^{150°C}). По-видимому, палладий на поверхности аминосодержащего носителя NH₂-MIL-53(Al) существует в основном в виде малых кластеров, средний размер которых не превышает ~ 1 нм.

Вероятно, аминогруппы, присутствующие в органическом линкере носителя NH_2 -MIL-53(Al), препятствуют полному восстановлению частиц Pd^{2+} до Pd^0 , обеспечивая им дополнительную стабилизацию за счет координационного взаимодействия с катионами палладия. Этот эффект стабилизации Pd^{2+} наблюдается также при исследовании методом XAS наногибрида на основе структуры IRMOF-3, содержащей 2-амино-1,4бензолдикарбоксилатные линкеры, как и каркас NH_2 -MIL-53(Al).

Из микрофотографий STEM (рис. 102, 103) следует также, что в случае каркаса MIL-53(Al), наночастицы палладия находятся на внешней поверхности носителя и в приповерхностных слоях, а в случае его аминомодифицированного аналога NH₂-MIL-53(Al) наночастицы палладия равномерно распределены в объеме носителя. Аналогичный стабилизирующий эффект аминогрупп в составе органических линкеров в отношении наночастиц металлов отмечался в [329] для мезопористого металл-органического каркаса NH₂-MIL-101(Al), содержащего такие же органические строительные блоки, что и NH₂-MIL-53(Al) – аминобензол-1,4-дикарбоксилаты.

При более высокой температуре (300° C) происходит более полное восстановление активной фазы на аминосодержащем носителе NH₂-MIL-53(Al) (1%Pd/NH₂-MIL-53(Al)^{300°C}) и средний диаметр наночастиц палладия составляет ~ 2 - 3 нм (рис. 1026). Одновременно на поверхности NH₂-MIL-53(Al) присутствует также небольшое количество крупных частиц (~ 4 - 6 нм). На этом носителе наночастицы распределены по размерам в более узком диапазоне, чем в случае наночастиц палладия, закрепленных на немодифицированном аналоге этого носителя - MIL-53(Al). Следует отметить, что повышение температуры восстановления до 300°C не приводит к заметному изменению локализации наночастиц палладия в аминосодержащей матрице: частицы Pd в основном распределены в объеме пористого каркаса NH₂-MIL-53(Al).





Рисунок 103. Микрофотография STEM наногибридов
а) Pd/MIL-53(Al) $^{150^{\circ}\mathrm{C}}$ и б) Pd/MIL-53(Al) $^{300^{\circ}\mathrm{C}}.$

В случае образца сравнения 1%Pd/C^{300°C}, восстановленного при температуре 300°C, на поверхности углеродного материала «Сибунит» локализованы малые наночастицы палладия, средний размер которых составляет 2 – 3 нм (рис. 104). На поверхности этого носителя находятся также небольшое количество крупных частиц, средний диаметр которых составляет ~ 5 нм - 15 нм. В этом случае наблюдается более неоднородное распределение наночастиц по размерам по сравнению с палладийсодержащими металлорганическими носителями - MIL-53(Al) и NH₂-MIL-53(Al). Следует отметить также локализацию наночастиц палладия преимущественно на внешней поверхности углеродного носителя.



Рисунок 104. Микрофотография STEM образца сравнения 1%Pd/C^{300°C}.

Как отмечалось выше, на свойства каталитической системы оказывают влияние не только размер, но и форма наночастиц металла [305, 330]. Отмечается, однако, что приготовление наночастиц металлов заданной формы представляет серьезную проблему. Результаты, полученные при проведении настоящего исследования, демонстрируют, что применение MOF с функциональными группами в органическом линкере может содействовать формированию частиц металла заданной формы. Действительно, данные STEM указывают на различие морфологии наночастиц палладия, иммобилизованных на металл-органических носителях: наночастицы, закрепленные В матрице аминосодержащего каркаса NH₂-MIL-53(Al), отличаются, в основном, правильной сферической формой, в отличие от наночастиц, закрепленных на немодифицированном носителе MIL-53(Al).

<u>Спектральные исследования палладийсодержащих наногибридовов Pd/MOF: ИКС</u> адсорбированного СО

Электронное состояние палладия, локализованного в палладийсодержащем образце на основе композитного каркаса каликс[4]арен/MOF-5 (K-I/MOF-5), было изучено методом ИК спектроскопия адсорбированного СО в качестве молекулы зонда. В ИК спектре СО (рис. 105) после адсорбции наблюдаются типичные для палладия полосы валентных колебаний адсорбированного [331]. Результаты оксида углерода сравнительного исследования образцов исходного металл-органического каркаса МОF-5 и палладийсодержащего наногибрида на его основе - 3%Pd/K-I/MOF-5 указывают на присутствие высокодисперсного Pd в матрице изучаемого носителя. Из анализа спектров можно сделать вывод о присутствии линейных и мостиковых центров адсорбированной молекулы СО в случае палладийсодержащей матрицы каликс[4]арен/МОЕ-5. В ИК спектре Pd-содержащего каркаса 3%Pd/**K-I**/MOF-5 пик при 2128 см⁻¹ принадлежит принадлежит CO, адсорбированному на центрах Pd(1+) в линейной форме (рис. 105). Второй пик при 2079 см⁻¹ относится к CO, адсорбированному в линейной форме на металлическом палладии. Следующий пик (1938 см⁻¹) соответствует мостиковой форме адсорбции CO на металлическом палладии. Десорбция CO в вакууме приводит к уменьшению частоты валентных колебаний линейной формы адсорбции CO на металлическом палладии.



Рисунок 105. ИК-спектры CO, адсорбированного на образце 3%Pd/**K-I**/MOF-5: после адсорбции (а) и последующего вакуумирования при 23°C в течение 1 ч (б), 2 ч (в) и при 50°C в течение 30 мин (г).

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

Выше отмечалось, что возможность использования металл-органических каркасов в качестве полифункциональных материалов определяют ключевые параметры MOF: пористость и стабильность кристаллической структуры.

Недостатком большинства металл-органических каркасов является умеренная термическая стабильность (как правило, до ~ 350°С), что ограничивает возможности их применения в качестве катализаторов для нефтехимических процессов, протекающих в температурах значительно выше 300°С. Кроме того, МОF могут найти применение в качестве катализаторов процессах нефтепереработки, не требующих высоких температур. В этом случае, металл-органические носители могут дополнять цеолиты и мезоструктурированные катализаторы [56].

Следует отметить, однако, что повышенная термическая и химическая стабильность металл-органических каркасов типа MIL [332 - 334] и ZIF [335, 336] способствует расширению сферы применения гибридных материалов на их основе, в том числе, в каталитических процессах, реализующиеся при повышенной температуре. В настоящей работе, микропористый каркас MIL-53(Al), отличающийся повышенной химической и термической стабильностью (~ 550°C, см. главу II), был также использован для закрепления наночастиц кобальта. Полученные катализаторы Co/MIL-53(Al) были впервые исследованы в реакциях синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу (ФТС).

Кобальтсодержащие наногибриды были приготовлены согласно способу постсинтетического модифицирования металл-органической матрицы. Основной задачей этого направления исследования было выяснение закономерностей формирования Соодержащих нанокомпозитов в жестких условиях (атмосфера водорода, 400°С), приближенных к получению стандартных промышленных катализаторов.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют примеры закрепления наночастиц Со в матрицах МОF. Получение кобальт-содержащих гетерогенных систем с применением металл-органических каркасов в качестве носителей было проведено впервые. В литературе имеются только сведения о введении наночастиц Со в высокоупорядоченную углеродную матрицу, полученную после высокотемпературного отжига исходного металл-органического каркаса [314]. Это, вероятно, обусловлено более жестким условиями восстановления прекурсоров кобальта, по сравнению с формированием наночастиц благородных металлов.

Как отмечается в литературе [86], топология каркаса в виде системы открытых каналов, как у носителя MIL-53(Al), не является благоприятной для инкапсулирования наночастиц металлов (см. предыдущий раздел). Тем не менее, может быть присутствие ароматических фрагментов в составе каркаса MIL-53(Al) может способствовать стабилизации наночастиц Со. Перспективы применения матрицы MIL-53(Al) для получения кобальтсодержащих катализаторов процесса ФТС определяются также т.н. "дышащими" свойствами этого каркаса, т.е. способностью изменять диаметр пор в зависимости от температуры окружающей среды и размера молекул субстрата [337].

202

Синтез наногибридов Co/MIL-53(Al)

Образцы наногибридов 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 металлорганического каркаса MIL-53(Al) по влагоемкости из водного раствора ацетата кобальта.

В предыдущем разделе был приведен пример эффективного способа активации металл-органического каркаса MOF-5 (освобождение пор от молекулсольватов) в условиях обработки в СК СО₂ с целью последующего использования их в качестве носителей палладия. Предварительные исследования также продемонстрировали влияние способа активации матрицы – «хозяина» MIL-53(Al) на каталитические свойства кобальт-содержащих наногибридов, полученных ее основе. Согласно проведенным нами предварительным исследованиям, а также литературным данным, «традиционная» методика прокаливания (330° С, 72 ч) не приводит к полному удалению молекул бензол-1,4-дикарбоновой кислоты, захваченных при синтезе из пор MIL-53(Al). Для достижения этой цели следует применять более высокую температуру прокаливания образца [342] (см. также главу II). Действительно, наиболее эффективные катализаторы Со/MIL-53(Al), были получены путем применения оригинальной методики активации, предусматривающей сочетание прокаливания при 330°С в течение 72 ч и прокаливания при повышенной температуре 440°С (З ч), с последующей термовакуумной обработкой (10⁻³ Topp, 150°С, З ч).

Физико-химические исследования наногибридов Co/MIL-53(Al)

Исследования методом РФА подтверждают сохранение кристаллической структуры MIL-53(Al) после введения Co (рис. 106) в жестких условиях восстановления прекурсора (H₂, 400°C). Дифрактограммы синтезированных наногибридов 5-15% вес. Co/MIL-53(Al) хорошо соответствуют дифрактограмме высокотемпературной фазы MIL-53*ht* (Al) с открытым десольватированным каркасом. Действительно, в результате уточнения методом Ритвельда с фиксированными атомными координатами MIL-53*ht* (Al) [279] были получены параметры элементарной ячейки, которые приближаются к параметрам орторомбической элементарной ячейки структуры MIL-53*ht* (Al) (табл. 30). Качество уточнения методом Ритвельда для наногибрида 10% вес. Co/MIL-53(Al) можно видеть на рис. 107.



Рисунок 106. Дифрактограммы наногибридов 5%Co/MIL-53(Al) (красн.), 10%Co/MIL-53(Al) (черн.) и 15%Co/MIL-53(Al) (син.). Экспериментальные величины 20 > 13° масштабированы (х5) для наглядности.



Рисунок 107. Результаты уточнения методом Ритвельда для наногибрида 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 20 > 13° масштабирована (x5) для наглядности.

Присутствие в составе наногибридов Co/MIL-53(Al) структурной форме MIL-53(Al) в виде каркаса с полностью открытыми порами (ht) указывает на то, что восстановление наночастиц Со в токе H₂ при повышенной температуре (400°C) приводит к полному удалению из пор путем гидрирования разупорядоченных молекул бензол-1,4дикарбоксилата (органического строительного блока).

Таблица 30. Параметры элементарной ячейки наногибридов 5%Co/MIL-53(Al), 10%Co/MIL-53(Al) и 15%Co/MIL-53(Al).

Параметры элементарной ячейки	5Co%/MIL-53(Al)	10%Co/MIL-53(Al)	15Co%/MIL-53(Al)
a, Aº	6.627(2)	6.631(3)	6.627(4)
b, A°	16.920(5)	16.899(7)	16.902(8)
c, A ^o	12.594(3)	12.635(5)	12.612(6)



Рисунок 108. Результаты уточнения Ритвельда 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.

Исследование размера наночастиц кобальта, локализованных в матрице MIL-53(Al)

Степень восстановления прекурсора до наночастиц кобальта, измеренная титрованием по кислороду, изменяется в узком интервале 58 - 62% (табл. 31). В соответствие с этими данными, степень восстановления и соответственно, способность к восстановлению, кобальта почти не зависит от содержания его в нанесенных катализаторах на основе MIL-53(Al) (5-15 вес%) в отличие от кобальтсодержащих катализаторов, нанесенных на неорганические носители: Al₂O₃ и SiO₂. По литературным данным, повышение содержания кобальта в образце способствует увеличению среднего размера кластеров Со и степени их восстановления [339 – 342].

Катализатор	О2 абсорбция, мкмоль/г	Степень восстановления, %
5Co/MIL-53(Al)	312	58
10Co/MIL-53(Al)	679	62
15Co/MIL-53(Al)	958	61

Таблица 31. Степень восстановления кобальта, определенная титрованием по кислороду.

Размер нанесенных наночастиц кобальта В восстановленных образцах катализаторов был изучен сканирующей электронной микроскопией пропускания (STEM). указывают на бимодальное распределение наночастиц Со по размерам. Как следует из микрофотографий STEM (рис. 109), в катализаторе присутствует два типа кластеров кобальта: малые частицы размером около 2-4 нм (основная фракция) и небольшая фракция относительно больших гексагональных кластеров среднего размера 15-50 нм. Эти большие наночастины кобальта локализованы внешней на поверхности микрокристаллитов носителя, в то время как малые частицы, по-видимому, находятся внутри пор матрицы MIL-53(Al). Несмотря то, что диаметр нанесенных малых наночастиц Со превышает размер пор носителя MIL-53(Al), возможность внедрения наночастц Со в его внутрикристаллическое пространство может быть реализовано благодаря высокой мобильности наночастиц [343, 344] и гибкости каркаса [345]. Из результатов исследования методом STEM следует, что дисперсность и локализация наночастиц Со, закрепленных в матрице MIL-53(Al), подобны для всех катализаторов с различным содержанием активной фазы.

Из результатов проведенного исследования следует, что фракция малых частиц (2–4 нм) не уменьшается при повышении содержания Со в образце. По-видимому, ограничительный эффект пористой матрицы может препятствовать агломерации внедренных наночастиц Со, несмотря на увеличение содержания металла.

Напротив, согласно результатам STEM, повышение содержания металла приводит к миграции и дальнейшей агрегации больших частиц Со, локализованных на внешней поверхности каркаса MIL-53(Al). В случае наногибридов 5%Co/MIL-53(Al) и 10%Co/MIL-53(Al) средний диаметр больших частиц Со составляет около 20-30 нм, в то время как для образца 15%Co/MIL-53(Al) размер более крупных кластеров Со составляет около 30-60 нм. Стоит отметить, что заметная миграция наночастиц Со наблюдается для образца с наиболее высоким содержанием кобальта (15%Co/MIL-53(Al)), в то время как нанокомпозиты 5%Co/MIL-53(Al) и 10%Co/MIL-53(Al) содержат почти одинаковое количество крупных частиц Со.



Рисунок 109. Микрофотографии STEM наногибридов 5%Co/MIL-53(Al) (a), 10%Co/MIL-53(Al) (b), 15%Co/MIL-53(Al) (b).

Микрофотография STEM образца сравнения 15%Co/Al₂O₃ (рис. 110) указывает на формирование на внешней поверхности оксида алюминия больших наночастиц Co, размер которых изменяется в широком диапазоне (20 – 100 нм). Основная фракция кластеров кобальта, нанесенных на оксид алюминия состоит из частиц со средним диаметром около 30 - 40 нм. Очевидно, что у этого носителя отсутствуют ограничительные свойства, характерные для металл-органических каркасов.



Рисунок 110. Микрофотография STEM образца сравнения 15% Co/Al₂O₃.

Таблица 32. Рамер наночастиц Со, иммобилизованных в матрице

Катализатор	Основная фракция, нм	Малая фракция, нм
5%Co/MIL-53(Al)	2 - 4	20 - 30
10%Co/MIL-53(Al)	2 - 4	20 - 30
15%Co/MIL-53(Al)	2 - 4	30 - 60
15%Co/Al ₂ O ₃	30 - 50	10 - 20

MIL-53 (Al) и на оксиде алюминия

IV.2.3 Получение золотосодержащих наногибридов Au/MIL

С целью приготовления катализаторов селективного гидроаминирования фенилацетилена, наночастицы золота были введены в пористые матрицы металлорганических каркасов типа MIL с получением нанокомпозитов Au/MIL. В качестве носителей были использованы микропористое соединение MIL-53(Al) и мезопористые структуры NH₂-MIL-101(Al) и MIL-100(Fe) с неорганическими строительными блоками на основе ионов Fe³⁺ и Al³⁺ и (амино)бензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами (Глава II). Выбор металл-органических каркасов типа MIL был обусловлен их высокой химической и термической стабильностью (см. предыдущие разделы). Специфическая топология MIL - упорядоченная система одномерных каналов микропористого каркаса MIL-53(Al) и наличие больших полостей, ограниченных малыми «окнами» в случае мезопористых соединений NH₂-MIL-101(Al) и MIL-100(Fe) - позволяет выявить влияние типа пористой структуры на особенности формирования наночастиц золота (табл. 33). Следует отметить, что в настоящей работе золотосодержащие нанокомпозиты Au/MIL-100(Fe) были получены впервые.

Образцы Au/MIL были получены пропиткой в избытке растворителя и пропиткой по влагоемкости по модифицированным литературным методикам [67, 68].

Нанокомпозит, *	Состав носителя	Размер и	Метод синтеза
		структура пор	
1%Au/MIL-53(Al)		0.85 imes 0.85 нм,	Пропитка в
	$[\Delta](OH)(bdc)]$	система	избытке
		одномерных	растворителя
		каналов	
4%Au/MIL-53(Al)	_#_	-«-	Пропитка по
	-~-		влагоемкости
5%Au/NH2-MIL-101(Al)	Al ₃ O(bdc-	«окна» 1.2-1.6 нм	Пропитка в
	NH ₂) ₃ (H ₂ O) ₂]	и полости 2.9-3.4	избытке
		HM	растворителя
5%Au/NH2-MIL-101(Al)			Пропитка по
	-«-		влагоемкости
3,7%Au/MIL-100 (Fe)	[(Fe ₃ O(H ₂ O) ₂ (btc) ₂]	Окна – 0.55-0.86	Пропитка по
		нм и полости 2.5-	влагоемкости
		2.9 нм	

Таблица 33. Золотосодержащие наногибриды на основе металл-органических каркасов MIL (Al, Fe).

^{*}Содержание золота в образце определяли с помощью рентгенофлуоресцентнго анализа.

Согласно литературным данным закрепление металла методом пропитки в избытке растворителя приводит к формированию частиц внутри пор носителя, а при использовании метода пропитки по влагоемкости, наночастицы, в основном, локализованы на поверхности носителя (см. предыдущий раздел) [16, 17].

Процедура восстановления золотосодержащего соединения предусматривает воздействие более высокой температуры реакции (190⁰C) в течение продолжительного времени (2 ч) по сравнению с процессом восстановления прекурсора палладия [48]. В настоящей работе, восстановление прекурсора NaAuCl₄ 3H₂O проводили натрийборгидрида в среде этанола (25⁰C).

Исследование золотосодержащего наногибрида 5%Au/NH₂-MIL-101(Al) методом ЯМР твердого тела

Золотосодержащий наногибрид 5%Au/NH₂-MIL-101(Al), а также металлорганические каркасы NH₂-MIL-101(Al) и MIL-53(Al) были исследованы методом ЯМР твердого тела. Для указанных образцов были получены спектры на протонах (1H MAS NMR).

Спектры на протонах Н¹ приведены на рис. 111:



Рисунок 111. Спектры ЯМР H^1 носителей MIL-53(Al), NH₂-MIL-101(Al) и золотосодержащего наногибрида 5% Au/NH₂-MIL-101(Al).

Протонные спектры образцов MIL-53(Al) и Au/MIL-53(Al) имеют по три сигнала – при 3, 5.6 и 7.5 м.д (рис. 111). Из литературных данных известно, что два сигнала в районе 3 и 5.6 м.д. соответствуют двум типам молекул воды в порах металл-органического каркаса MIL-53(Al) [204]. Первый тип молекул воды взаимодействует за счет водородных связей с кислородом карбоксилатных групп. Второй тип молекул воды, ответственных за сигнал при 5.6 м.д. может также формировать водородные связи с карбоксилатными группами или взаимодействовать с другими молекулами воды. Сигнал в районе 7.5 м.д. характеризует протоны ароматических фрагментов. Также в литературе указывается, что сигнал при 3 м.д. может быть суперпозицией от сигналов молекул воды, участвующих в образовании водородных связей, а также сигналов от протонов фрагментов AlOH [204]. Разница между двумя описанными спектрами можно найти в ширине линий: для Au/MIL-53(Al) линии в спектре шире, чем для исходного металл-органического каркаса MIL-53(Al). Уширение линий может быть обусловлено введением наночастиц золота в металлорганическую матрицу. Взаимодействие наночастиц Au с каркасом MIL-53(Al) может повышать его жесткость, а также жесткость связанных с ним молекул воды. Вследствие этого увеличиваются диполь - дипольные взаимодействия в структуре. В спектре образца NH₂-MIL-101(Al) по одномерному спектру однозначно трудно интерпретировать сигнал при 1.8 м.д. Этот сигнал может отвечать каким-либо малым молекулам, инкапсулированным в порах каркаса. Помимо этого, указанный сигнал может характеризовать протоны групп АЮН, так как известно, что при введении аминовых функций в органические линкеры MIL-53(Al) сигналы этих типов протонов смещаются в сильное поле [69]. При этом в спектре NH₂-MIL-101(Al) сигналы, отвечающие молекулам воды, наблюдаются в меньшей степени.

Исследование синтезированных наногибридов Au/MIL методом РФА

Исследования полученных наногибридов Au/MIL методом РФА указывает на сохранение их кристаллической структуры при введении наночастиц золота (рис. 112а). В предыдущих разделах были рассмотрены результаты по приготовлению образцов палладия и кобальта, которые демонстрируют формирование малых (2 – 4 нм) наночастиц этих металлов, локализованных в матрицах МОГ. Исследование методом РФА золотосодержащих наногибридов, приготовленных методом пропитки по влагоемкости, указывают на формирование крупных (до 25 ~ нм) наночастиц золота на поверхности носителей MIL (рис. 1126, 113). Эти результаты согласуются с литературными данными [70], в соответствие с которыми ограничительный эффект матриц металл-органических каркасов для частиц золота выражен в меньшей степени, чем для наночастиц других металлов. Вследствие этого, гибкая структура МОГ не препятствует миграции наночастиц золота к поверхности, где происходит их агломерация в достаточно крупные агрегаты. Например, введение пропиткой по влагоемкости золотосодержащего прекурсора в микропористого металл-органического каркаса MOF-5, матрицу приводит к формированию наночастиц Au с распределением по размерам в широком диапазоне - ~5 нм в порах и до ~ 20 нм на поверхности носителя.

В случае деструкции каркаса MIL, имеющей место при восстановлении прекурсора натрийборгидридом в жестких условиях при повышенной температуре (свыше 100°С), наблюдается формирование более крупных частиц золота, диаметром до ~ 35 нм (рис. 113).

211



Рисунок 112. а) Дифрактограммы золотосодержащего наногибрида 5% Au/MIL-100(Fe) в области малых углов: экспериментальная (красн.) и теоретическая (черн.). б) Дифрактограмма золотосодержащего наногибрида Au/MIL-100(Fe) в области высоких углов. Средний диаметр наночастиц золота, локализованных на поверхности MIL-100(Fe) составляет около ~ 25 нм



Рисунок 113. Дифрактограмма золотосодержащего образца 5% Au/NH₂-MIL-101(Al) в области высоких углов. Средний диаметр наночастиц золота, локализованных на поверхности NH₂-MIL-101(Al), составляет около ~ 35 нм.

Изучение наночастиц золота, локализованных в мезопористой матрице NH₂-MIL-101(Al), методом ИК спектроскоскопии адсорбированного СО

Электронное состояние частиц золота, локализованных в мезопористой матрице NH₂-MIL-101(Al) было изучено с применением ИК спектроскопии адсорбированного СО в качестве молекулы зонда. При исследовании наногибрида 5%Au/NH₂-MIL-101(Al), приготовленного пропиткой в избытке растворителя, было установлено, что золото на аминомодифицированном носителе присутствует в окисленном состоянии, в форме частиц Auⁿ⁺ (рис. 114).

Вероятно, в этом случае наличие функциональной аминогруппы в 2-амино-бензол-1,4-дикарбоксилатном линкере мезопористого носителя стабилизирует заряженные частицы Auⁿ⁺, препятствуя их дальнейшему восстановлению. Аналогичный стабилизирующий эффект аминогруппы в органическом линкере каркаса был рассмотрен ранее, в разделе, относящемся к синтезу палладийсодержащих нанокомпозитов Pd/MOF. Помимо этого, специфическая топология каркасной структуры – наличие больших полостей, ограниченных малыми «окнами» (см. табл. 33) - в сочетании с методом получения наногибрида 5%Au/NH₂-MIL-101(Al) пропиткой в избытке растворителя способствует преимущественной локализации частиц золота в объеме каркаса.



Рисунок 114. Спектр СО, адсорбированного на золотосодержащем наногибриде 5% Au/NH₂-MIL-101(Al), приготовленного пропиткой в избытке растворителя.

Заключение к разделу IV.2

Таким образом, способом пост-синтетического модифицирования металлорганических каркасов были получена серия новых гибридных наноматериалов, представляющие собой наночастицы палладия, кобальта и золота, локализованные в матрицах МОF (M/MOF).

В результате проведенного исследования металл-органических каркасов различной структуры, состава и топологии, был выявлен ограничительный эффект носителя, препятствующий миграции и агрегированию наночастиц металлов, внедренных в пористую матрицу МОF.

Установлено, что при закреплении частиц Pd и Co в матрицах микропористых металл-органических каркасов основную фракцию составляют малые наночастицы размером 1,5 – 4 нм, вне зависимости от топологии MOF, способа введения и восстановления прекурсора металла (табл. 34). Этот средний диаметр приближается к размеру коллоидных частиц палладия и кобальта (~2.3–2.5 нм), что способствует внедрению наночастиц металлов в поры носителя MOF. Такая специфической локализация позволяет регулировать молекулярно-ситовую селективность каталитических систем на основе синтезированных наногибридов M/MOF за счет геометрического фактора.

Обнаружено, что локализация наночастиц в пористой структуре металлорганического каркаса зависит от природы металла, способа введения и топологии решетки МОF. Установлено, что присутствие функциональных аминогрупп в составе органических линкеров способствует преимущественной локализацией наночастиц металла в объеме каркаса.

В случае использования мезопористых носителей типа MIL, показано, что локализация наночастиц в их матрице и сохранение идентичности кристаллической структуры определяется способом введения металла, а также условиями восстановления прекурсора и зависит от размера «пустот» каркаса.

Синтезированные наногибриды М/МОГ и М/каликс[4]арен/МОГ были исследованы в качестве гетерогенных катализаторов в модельных реакциях гидрирования: циклогексена и циклогексадиена, а также парциального гидрирования замещенных алкинов (фенилацетилена, дифенилацетилена и бутин-1,4-диола).

214

Наногибрид M/MOF	Топология каркаса	Метод восстановления	Размер частиц
		прекурсора,	металла,
			основная
			фракция, нм
1%Pd/MOF-5	Кубическая	Термическое разложение,	1.0 - 2.5
		150°C	
3,5%Pd/MOF-5 (ФС)	Кубическая	Термическое разложение,	1.2 - 1.4
		150°C	
Pd/K-I/MOF-5	Кубическая	Термическое разложение,	3.0 - 3.5
(после катализа)		150°C	
1%Pd/MIL-53	Одномерные каналы	5%H ₂ /95%Ar, 150°C	2.0
1%Pd/MIL-53	Одномерные каналы	5%H ₂ /95%Ar, 300°C	2-3
1%Pd/NH ₂ -MIL-53	Одномерные каналы	5%H ₂ /95%Ar, 150°C	1 нм
1%Pd/NH ₂ -MIL-53	Одномерные каналы	5%H ₂ /95%Ar, 300°C	2-3 нм
5%Co/MIL-53	Одномерные каналы	H ₂ , 400°C	2-4 нм
10%Co/MIL-53	Одномерные каналы	H ₂ , 400°C	2-4 нм
15%Co/MIL-53	Одномерные каналы	H ₂ , 400°C	2-4 нм

Таблица 34. Размер наночастиц металлов, локализованных в матрицах МОГ.
V. Каталитические свойства наногибридов М/МОГ

Проведение настоящего исследования включало подбор соответствующих модельных реакций, при изучении которых выявлялись бы характерные особенности каталитического действия наночастиц металлов, введенных в пористую структуру металлорганических каркасов. Для решения этой задачи, каталитические свойства полученных наногибридов М/МОF и М/каликс[4]арен/МОF-5, представляющие собой металлорганические каркасы, содержащие наночастицы металлов, были изучены в реакциях гидрирования циклогексена, циклогексадиена, замещенных алкинов (фенилацетилена, дифенилацетилена и бутин-1,4-диола), а также синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу и гидроаминирования фенилацетилена анилином.

Известно [345], что каталитические свойства гетерогенных катализаторов определяется двумя группами факторов: (1) размер и однородность распределения по размерам, а также локализация нанесенных наночастиц металла (доступность активных центров) и (2) природа и свойства носителя - удельная поверхность, пористость, функциональность (химия поверхности) и кислотность (рис. 115).



Рисунок 115. Основные факторы, определяющие активность и селективность гетерогенных каталитических систем на основе нанесенных металлов [345].

В этой связи, применение в качества носителей активной фазы MOF - материалов, характеризующихся разнообразными структурными, текстурными и функциональными свойствами, открывает новые перспективы для создания эффективных каталитических систем. В частности, носитель может взаимодействовать с нанесенными наночастицами металла за счет органических линкеров, что способствует модифицированию электронных свойств наночстиц.

С учетом вышеизложенного, настоящее исследование было направлено на определение влияния основных характеристик металл-органических каркасов на каталитические свойства гибридных наноматериалов М/МОГ, формируемых на их основе. С фундаментальной точки зрения, изучение в качестве носителей гетерогенных катализаторов микропористых мезопористых металл-органических каркасов, И отличающихся структурой, топологией, пористостью, удельной поверхностью и способствует функциональностью решению центральной проблемы катализа: установление взаимосвязи между структурой катализатора и его активностью и селективностью.

Металл-органические каркасы с различной топологией и размером пор каркасов являются удобными модельными носителями при изучении молекулярно-ситовой селективности полученных на их основе гетерогенных катализаторов. Значительное внимание при проведении настоящего исследования уделялось выяснению роли строительных блоков металл-органических каркасов при их использовании в качестве носителей гетерогенных катализаторов. Например, неорганические строительные блоки – ионы металла – могут обеспечивать синергетический эффект по отношению к нанесенным наночастицам металлов. Например, координационно-ненасыщенные ионы Fe³⁺ в составе каркаса MIL-100(Fe) в комбинации с наночастицами Pd могут проявлять синергетический эффект в формируемой таким образом биметаллической катализаторов – приведены в главе II.

В свою очередь, влияние функциональности органического линкера было исследовано на примере аминосодержащих каркасов - IRMOF-3, NH₂MIL-53(Al), NH₂MIL-101(Al), а также новых структур MOF-R и MOCP-Z с N-гетероароматическими пиридин-2,5-дикарбоксилатными и пиридин-2,5-дикарбоксилатными. Эти линкеры могут регулировать активность и селективность палладийсодержащих катализаторов на основе указанных соединений в реакциях парциального гидрирования замещенных алкинов, которые будут рассмотрены ниже.

V.1 Гидрирование циклогексена на палладийсодержащем наногибриде Pd/MOF-5

Каталитические свойства наногибридов Pd/MOF-5, приготовленных пропиткой по влагоемкости с применением ацетатата палладия в качестве прекурсора, были тестированы в жидкофазном гидрировании циклогексена в мягких условиях (293 K, P_{H2} 1 атм). Стоит отметит, что гидрирование циклогексена является удобной модельной реакцией для исследования каталитических свойств новых катализаторов.

В ряде случаев гидрирования циклогексена осложняет альтернативный процесс: диспропорционирование субстрата с образованием циклогексана и бензола (схема 5). Явление такого «необратимого катализа» на традиционных катализаторах гидрирования (Pt, Pd, Ni) было установлено Н. Д. Зелинским [346]:



Схема 5. Диспропорционирование циклогексена.

Диспропорционирование циклогексена на металл-содержащих катализаторах легко идет в отсутствие водорода. В этом случае субстрат выступает и как донор, и как акцептор водорода [347]. При этом дегидрирование циклогексена является первой стадией реакции, а на второй стадии происходит гидрирование.

Изучение каталитических свойств наногибрида 1% Pd/MOF-5

После предварительного восстановления в атмосфере водорода Pd-содержащий образец MOF-5 (1%Pd/MOF-5) проявляет активность в реакции жидкофазного гидрирования циклогексена (табл. 35). Стоит отметить, что на палладийсодержащем нанокомпозите достигается более высокая скорость реакции (выраженная в TOF) выше, чем на катализаторе сравнения 5%Pd/C (табл. 35). Реакция гидрирования протекает селективно: в отличие от каталитической реакции в присутствие системы 5%Pd/C. Заслуживает внимания тот факт, что при гидрировании на образце 5%Pd/MOF-5 не было обнаружено даже следового количества бензола (48 ч), т.е. диспропорционирование циклогексена не наблюдается при использовании металл-органического каркаса MOF-5 в качестве носителя палладия. В условиях проведения реакции диспропорционирования

циклогексена на этом катализаторе в отсутствие водорода (диоксан-1,4, 374 К, Ar, 6 ч) образования бензола также не наблюдалось.

Таблица 35. Гидрирование и диспропорционирование циклогексена на палладийсодержащем образце 1%Pd/MOF-5 и катализаторе сравнения 5%Pd/C. Условия реакции: 0,100 г катализатора, 0,455 г субстрата, 20 мл метанола, P_{H2}=1 атм, T = 20°C.

Катализатор	Время	Условия	Выход, %	
	реакции	реакции		
			Циклогексан	Бензол
5%Pd/C*	100 мин	20°C, P _{H2} =	90%	9
1%Pd/MOF-5**	55 мин	1атм,	99%	(48 ч)
5%Pd/C	45 мин	100°C, Ar	10	10
1%Pd/MOF-5	360 мин		-	-

* TOF – 0.08 мин⁻¹, **TOF – 0.4 мин⁻¹

Вероятно, селективность катализатора на основе МОГ связано с молекулярноситовыми свойствами пористой структуры каркаса, а также преимуществами регулярной кристаллической структуры металл-органического носителя по сравнению активированным углем [151].

V.2 Парциальное гидрирование замещенных алкинов

Примером реакции, позволяющей выявить возможности металл-органических каркасов в качестве матриц-носителей гетерогенных катализаторов, является парциальное гидрирование полиненасыщенных соединений. Этот процесс представляет интерес с промышленной и фундаментальной точки зрения [348]. Например, гидрирование диеновых и ацетиленовых производных, как путь синтеза алкенов, широко используется как в лабораторной практике, так и в тонком органическом синтезе [328]. В промышленном масштабе, стадия гидрирования является составной частью процессов гидроочистки, например, удаление примесей ацетиленов и диенов из олефинов [349-351]. Следует отметить, что парциальное гидрирование является областью пристального внимания исследователей, начиная с 60^x гг, однако интерес к этому направлению не снижается, что обусловлено задачами повышения эффективности катализаторов, а также понимания факторов, определяющих селективность процесса [328].

Как правило, для реакций парциального гидрирования ацетиленовых производных используются катализаторы, содержащие наночастицы палладия в качестве активной фазы, что обусловлено уникальной способностью этого металла селективно гидрировать алкины и алкадиены в олефины [328, 352].

Для изучения влияния пористости, топологии и функциональности металлорганических каркасов на каталитические свойства палладийсодержащих нанокомпозитов реакциях парциального гидрирования замещенных алкинов, были выбраны В микропористые каркасы - MOF-5, IRMOF-3, MIL-53 (Al), NH₂-MIL-53(Al), новый MOF-R-I, мезопористые каркасы - MIL-100(Fe), NH₂-MIL-101(Al), а также 1D координационный полимер МОСР-Z (табл. 23, глава IV, раздел IV.2). В качестве носителей были использованы также композитные супрамолекулярные материалы каликс[4]арены/МОЕ-5, собой металл-органический каркас MOF-5. представляющие содержащий инкапсулированные каликс[4]арены с различными заместителями в ареновой «корзине».

Проведение каталитических экспериментов по парциальному гидрированию замещенных алкинов

Каталитическое гидрирование проводили в непроточном стеклянном реакторе при 20°C, атмосферном давлении водорода и интенсивном перемешивании (800 кач/мин) в среде метанола. Активности рассчитывали на начальном линейном участке кинетических кривых (до 10% превращения). Селективность (S) рассчитывали по следующей формуле: S = N (целевого продукта) / \sum (N (продуктов реакции)) ·100%, где N – процентное содержание компонентов.

При парциальном гидрировании фенилацетилена селективность процесса в отношении стирола определяли как: S (стирола) = стирол/(стирол + этилбензол), при конверсии фенилацетилена – 95 и 98%.

V.2.1 Парциальное гидрирование фенилацетилена в присутствии наногибридов Pd/MOF

Изучение процесса парциального гидрирования фенилацетилена в стирол является актуальной задачей в практическом отношении. Например, присутствие фенилацетилена при производстве полистирола оказывает отрицательное влияние на катализатор полимеризации, поэтому предельно допустимый уровень его содержания в полимере составляет менее 10 м.д. [353]. Помимо этого, парциальное гидрирование фенилацетилена

представляет собой удобную модельную реакцию для разработки катализаторов, т.к. с одной стороны ее изучение позволяет оптимизировать условия этой реакции [354], а с другой - осуществить быстрое тестирование катализаторов в мягких условиях [353].

К настоящему времени для проведения этой реакции предложены различные типы каталитических систем: Pd/SiO₂ [354], наночастицы Pd, нанесенные на цеолиты и мезопористые силикаты (MCM-41 и Al-MCM-41) [355], аморфные сплавы металлов («металлические стекла», например, Pd₈₁Si₁₉) [356], наночастицы Rh, инкапсулированные в поливинилпирролидоне [Rh-PVP] [304]. В последнем случае система [Rh-PVP] может рассматриваться как обычный гетерогенный катализатор, а также в качестве растворимой гетерогенной каталитической системы в бифазных условиях.

Тем не менее, многие известные катализаторы не предотвращают побочный процесс – дальнейшее гидрирование стирола в этилбензол [357]. В этой связи, разработка новых эффективных катализаторов для жидкофазного селективного гидрирования фенилацетилена привлекает значительное внимание исследователей, что отражается в многочисленных публикациях относящихся к этому процессу, например, [358 - 360].

Из литературных данных следует, что на свойства гетерогенных катализаторов оказывает влияние как способ приготовления Pd-содержащей системы, обеспечивающих специфическую локализацию наночастиц палладия, так и структура носителя, также отвечающая за локализацию и за однородность активных центров [345]. Например, полная конверсия фенилацетилена и, одновременно, высокая селективность по стиролу (96%) достигается на наночастицах Pd, закрепленных на неорганических носителях с высокоупорядоченной структурой типа MCM-41 [353]. В этой связи, можно предположить, что катализаторы на основе MOF, представляющие собой кристаллические материалы с регулярной структурой, будут проявлять повышенную селективность в отношении целевого продукта в парциальном гидрировании фенилацетилена.



Схема 6. Гидрирование фенилацетилена в стирол [357].

Гидрирование фенилацетилена протекает по последовательному маршруту, в результате этого процесса образуется два продукта: стирол и этилбензол. Следует отметить, что задачу селективного гидрирования фенилацетилена в отношении моноенового соединения (стирола) осложняет наличие ароматического заместителя при тройной связи, что приводит к ее активации.

В настоящей работе закономерности модельной реакции парциального жидкофазного гидрирования фенилацетилена в стирол были изучены с применением нанокомпозитов Pd/MOF, представляющие собой металл-органических каркасы, содержащие нанесенные наночастицы палладия. В ходе проведения этого исследования были выявлены основные факторы, оказывающие влияние на активность и селективность гетерогенных каталитических систем Pd/MOF: природа носителя и способ приготовления палладий-содержащих наногибридов.

Влияние природы носителя на активность палладийсодержащих наногибридов Pd/MOF.

Было установлено, что палладийсодержащие образцы MOF проявляют каталитическую активность в парциальном гидрировании фенилацетилена в стирол (табл. 36). Из результатов проведенного исследования следует, что каталитическая активность палладийсодержащих наногибридов Pd/MOF существенным образом зависит от природы органического линкера и неорганического строительного блока каркаса. Наиболее высокую активность демонстрирует Pd-содержащий мезопористый каркас MIL-100(Fe) -1%Pd/MIL-100(Fe), синтезированный пропиткой по влагоемкости (табл. 24). Начальная удельная скорость гидрирования фенилацетилена в стирол (W₁) в присутствии этого катализатора почти на два порядка превышает скорость первой стадии в присутствии Рdсодержащего каркаса NH₂-MIL-101(Al) (табл. 36). Повышенная активность наногибридов Pd/MIL-100(Fe) может быть связана с синергетическим эффектом ионов Fe³⁺ в составе неорганических узлов каркаса. Вероятно, координационно-ненасыщенные центры железа (Fe³⁺) в составе каркаса MIL-100(Fe) способствуют дополнительной адсорбции субстрата (см. выше).

Напротив, палладийсодержащий каркас NH₂-MIL-101(Al) (1%Pd/NH₂-MIL-101(Al)) характеризуется низкой активностью в исследуемой реакции (табл. 36), что может быть связано с наличием аминогруппы в органическом линкере (аминобензол-1,4дикарбоксилате). 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.

Varauuaaran	W_1 ,	W ₂ ,	S * 0/
катализатор	моль(суб.)/(м	иоль(Pd)хмин)	3, %
1%Pd/MOF-5	11,6	47,9	96
1%Pd/MOF-5ª	45,6	95,3	86
1%Pd/MOF-5 ^a (ΦC)	6,0	0,2	90
3,5%Pd/MOF-5 ^a (ΦC)	13,7	0,5	92
5%Pd/MOF-5	9,9	17,7	95
1%Pd/IRMOF-3	44,8	35,8	93
1%Pd/MOF-R	43,4	92,9	90
5%Pd/MOF-R	18,7	28,5	87
1%Pd/MOCP-Z	51,5	51,1	84
1%Pd/NH2-MIL-	17	0.4	88
101(Al)	1,/	0,4	
1%Pd/MIL-100(Fe)	62,3	59,8	94
5%Pd/C	85,2	215,5	90

Таблица 36. Парциальное гидрирование фенилацетилена на Pd-содержащих наногибридах Pd/MOF. Условия: 100 мг катализатора, 460 мг фенилацетилена, 20 мл метанола, 1 атм H₂, 20°C.

^а Прекурсор Pd(acac)₂, ФС – Катализатор приготовлен флюидным синтезом - *Селективность по стиролу при 95% конверсии фенилацетилена

Наблюдаемые различия в активности катализаторов могут также объясняться с определенной локализацией палладия в матрицах металл-органических каркасов. Например, аминогруппы в составе органического линкера каркаса NH₂-MIL-101(Al) способствуют равномерному распределению наночастиц Pd в объеме матрицы носителя (см. выше), что снижает их доступность для субстрата. Напротив, повышенная скорость гидрирования в присутствии катализатора 1%Pd/MIL-100(Fe) объясняется большей доступностью активных центров для молекул фенилацетилена, по сравнению с нанокомпозитом 1%Pd/NH₂-MIL-101(Al).

Предположение о влиянии природы органического линкера носителя на локализацию палладия в матрицах MIL подтверждается результатами исследования катализаторов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Согласно этим данным (РФЭ-спектры Pd3d электронов (рис. 116, табл. 37) палладий на поверхности и в приповерхностных слоях образца 1%Pd/NH₂-MIL-101(Al) после каталитической реакции находится в металлическом состоянии, а в случае 1%Pd/MIL-100(Fe) - на поверхности и в

приповерхностных слоях образца после каталитической реакции - в окисленном состоянии.



Рисунок 116. РФЭ-спектры Pd3d фотоэлектронов.

Таблица 37. Результаты исследования методом РФЭС палладий-содержащих образцов MIL.

	Bc ucana purpeuc			Атомное отношение			
Образец		Ň	энергия с	вязи, эр		Pd /	Fe(Al)
	Fe 2p3/2	O 1s	Pd 3d5/2	N1s	Al 2p	Эксп.	Рассч.
1%Pd/NH ₂ -MIL-101(Al)	-	532.3	335.5	399.8	74.8	0.0069	0.0191
1%Pd/MIL-100(Fe)	711.3	532.2	336.3	400.0		- 0.0481	0.0206

Заданное при приготовлении палладийсодержащего 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. После катализа атомное отношение Pd/Fe на поверхности и приповерхностных слоях 1%Pd/MIL-100(Fe) образца по данным РФЭС приблизительно в два раза выше, что говорит о преимущественной локализации палладия на внешней поверхности (табл. 37). В то же время, по данным РФЭС в поверхностных и приповерхностных слоях 1%Pd/NH₂-MIL-101(Al) образца, также приготовленного

пропиткой, атомное отношение Pd/Al в три раза ниже, что говорит о локализации металлического палладия в объеме мезопористой структуры.

Следует отметить, что после проведения каталитических экспериментов содержание палладия в образцах катализаторов не изменяется, составляя 1,05% (1%Pd/NH₂-MIL-101(Al)) и 0,95% (1%Pd/MIL-100(Fe)). Таким образом, нежелательного удаления («смывания») Pd в раствор не происходит в процессе гидрирования.

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). Локализация палладия в поверхностных и приповерхностных слоях матрицы MIL-100(Fe), по-видимому, объясняется специфической топологий каркаса (см. табл. 23 и раздел II.8). Доступность больших полостей (2,4 нм и 2,9 нм) для прекурсора Pd ограничена из-за наличия «окон» малого размера (0,55 и 0,85 нм) в этой структуре. В случае соединения NH₂-MIL-101(Al) мезополости (2,9 нм и 2,5 нм) в большей степени доступны через «окна» размером 1.4 и 1.6 нм, что наряду с 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами способствует локализации палладия в объеме матрицы носителя.

Электронное состояния палладия в образцах наногибридов 1%Pd/NH₂-MIL-101(Al) и 1%Pd/MIL-100(Fe) после проведения на них гидрирования фенилацетилена было исследовано методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО (рис. 117 и 118)



Рисунок 117. ИК-спектр диффузного отражения адсорбированного СО на образце 1%Pd/NH₂-MIL-101(Al) после проведения гидрирования фенилацетилена.



Рисунок 118. ИК-спектр диффузного рассеяния адсорбированного СО на образце 1%Pd/MIL-100(Fe) после проведения гидрирования фенилацетилена.

При адсорбции СО в спектре 1%Pd/NH₂-MIL-101(Al) образца наблюдаются две полосы при 2064 и 1902 см⁻¹, принадлежащие линейной и мостиковой формам адсорбированного СО на частицах металлического палладия (рис. 117). Эти полосы остаются в спектре и после десорбции в вакууме (25°C, 30 мин), что свидетельствует о сильном взаимодействии СО с металлическим палладием.

Из рис 118. видно, что после адсорбции СО в спектре образца 1%Pd/MIL-100(Fe) появляется полоса при 2170 см⁻¹. Согласно данным РФЭС, железо в этом наногибриде находится в состоянии Fe³⁺, при котором карбонилы Fe не образуются [361, 362]. Указанная полоса исчезает из спектра катализатора 1%Pd/MIL-100(Fe) после десорбции путем вакуумирования (25°C, 30 мин). Таким образом, эту полосу можно отнести к ионам Pd²⁺, что указывает на локализацию активных центров преимущественно в приповерностных слоях металл-органической матрицы.

Таким образом, результаты ИК-спектроскопии адсорбированного СО согласуются с данными изучения методом РФЭС локализации наночастиц палладия в матрицах мезопористых каркасов MIL-100(Fe) и NH₂-MIL-101(Al).

Влияние локализации наночастиц палладия, а также природы органического линкера прослеживается при изучении Pd-содержащих катализаторов на основе микропористых MOF и нового координационного полимера MOCP-Z (табл. 36, рис. 120). В последнем случае, в присутствии 1%Pd/MOCP-Z, наблюдается высокая скорость гидрирования фенилацетилена в стирол (табл. 36). Это может объясняться линейной структурой носителя, обеспечивающей доступность локализованных на нем активных

центров. Скорость гидрирования фенилацетилена в присутствии наночастиц Рd, закрепленных на новом носителе MOF-R-I с пиридин-2,5-дикарбоксилатными линкерами, несколько снижена по сравнению со скоростью этого процесса на катализаторе 1%Pd/MOCP-Z. активности образца Такое снижение 1%Pd/MOF-R-I, вероятно, обусловлена 3D-топологией каркаса MOF-R-I, способствующих локализации активных центров в объеме металл-органической матрицы. В свою очередь, наночастицы палладия, закрепленные на этом Zn-пирилин-2,5-дикарбоксилатном MOF, проявляют активность близкую к палладийсодержащему аминомодифицированному каркасу IRMOF-3. В этом случае функциональная аминогруппа (2-аминобензол-1,4-дикарбоксилат) и гетероатом азота (пирилин-2,5-дикарбоксилат) в составе органических линкерах металл-органических носителей оказывают подобное влияние на каталитические свойства формируемых на их основе гетерогенных системах.



Рисунок 119. Кинетические кривые, измеренные для катализаторов 1%Pd/IRMOF-3, 1%Pd/MOF-R-I, 1%Pd/MOCP-Z при проведении на них гидрирования фенилацетилена. Условия: m (катализатора) = 0,100 г, m (субстрата) = 0,455 г, P_{H2} =1 атм, T = 20°C.

Было установлено, что активность Pd, закрепленного на носителе IRMOF-3 (1%Pd/IRMOF-3) почти на 1,5 порядка превосходит активность палладийсодержащего мезопористого каркаса NH₂-MIL-101(Al) (1%Pd/NH₂-MIL-101(Al)), содержащего такие же органические строительные блоки – 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилаты, как и каркас IRMOF-3 (табл 36, рис. 119). Вероятно, наблюдаемое явление связано с различной топологией этих каркасов, что обуславливает особенности распределения активных центров в металл-органических матрицах. Различия в локализации наночастиц палладия,

могут наблюдаться уже на стадии приготовления катализаторов, и связаны с возможностью прекурсора проникать во внутрикристаллическое пространство носителя, а также способствовать его миграции внутри пористой структуры МОF. Таким образом, кубическая топология металл-органического носителя IRMOF-3 может способствовать свободной диффузии молекул прекурсора, а также реагентов в его пористой структуре.

Вероятно, доступностью активных центров в случае кубической топологии каркаса, объясняется подобие величин начальных удельных скоростей гидрирования фенилацетилена в присутствие наночастиц палладия, закрепленных на носителе MOF-5 (1%Pd/MOF-5^a) и его структурном аминомодифицированном аналоге IRMOF-3 (1%Pd/IRMOF-3).

Исследуемые Pd-содержащие наногибриды проявляют высокую селективность по стиролу в парциальном гидрировании фенилацетилена в этилбензол (84 – 94%). Следует отметить, что селективность в отношении стирола вышеперечисленных Pd-содержащих наногибридов превышает величину этого параметра у катализатора сравнения – 5% Pd/C.

Природа органического линкера металл-органического носителя оказывает существенное влияние на селективность по стиролу каталитической системы на его основе (при конверсии фенилацетилена ~ 95%) (табл. 36). Наиболее высокой селективностью (~ 94 -97%) по стиролу 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 (бензол-1,4-дикарбоксилат) и MIL-100(Fe) (1,3,5-бензол-трикарбоксилат).

Введение аминогруппы в органический линкер – 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилат - приводит к незначительному снижению селективности палладия, закрепленного на структурном аналоге каркаса МОF-5 - металл-органическом носителе IRMOF-3 (93%). Следует отметить, что селективность в отношении стирола наночастиц палладия, закрепленных на носителях, модифицированных азот-содержащими гетероциклическими группами, также несколько снижена по сравнению с каталитическими системами на основе носителей с фениленкарбоксилатными линкерами и составляет ~ 84 – 88%.

Образец 1% Pd/IRMOF-3 отличается повышенной селективностью по сравнению с катализаторами Pd/MOF-R-I и Pd/MOCP-Z. По-видимому, это связано с тем, что аминогруппа органического линкера (2-аминобензол-1,4-дикарбоксилат) матрицы IRMOF-3 содержит неподеленную пару электронов и за счет этого может участвовать в

координационном взаимодействии с наночастицами палладия. Напротив, в новых структурах MOF-R-I и MOCP-Z, полученных на основе пиразин-2,5-дикарбоксилатных и пиридин-2,5-дикарбоксилатных линкеров, гетероатом азота координирован с ионом Zn²⁺ - неорганическим строительным блоком этих соединений. Такое взаимодействие препятствует координации гетероароматичеких линкеров с наночастицами Pd.

Влияние способа приготовления палладийсодержащих наногибридов Pd/MOF на их каталитические свойства

Следующим важным фактором, контролирующим каталитические свойства палладийсодержащих наногибридов, является способ их приготовления (табл. 24). Активность палладийсодержащего мезопористого каркаса MIL-100(Fe), приготовленного пропиткой по влагоемкости, почти в ~ 2 раза превышает величину этой характеристики нанокомпозита 1%Pd/MIL-100(Fe)-(ФС), полученным флюидным синтезом (табл. 36). Эта же тенденция наблюдается и для Pd-содержащих образцов на основе металлкаркаса МОF-5: в присутствии наногибрида 1%Pd/MOF-5(ФС), органического приготовленного флюидным синтезом наблюдается снижение скорости гидрирования фенилацетилена. Этот эффект может быть связан с распределением наночастиц палладия в объеме матрицы носителя и снижением, вследствие этого, доступности активных активность Рd-содержащего каркаса NH₂-MIL-101(Al)(Φ C), центров. Напротив, полученного аналогичным способом, резко возрастает. Этот эффект может объясняться частичным разрушением носителя (см. предыдущий раздел) в условиях обработки сверхкритическим СО₂, что приводит к повышению доступности локализованных на нем активных центров.

На примере наногибридов 1%Pd/MOF-5 было проведено более детальное изучение влияния способа получения катализатора на его активность и селективеость. Синтезированные каталитические системы на основе металл-органического каркаса MOF-5 приведены в табл. 38 (см. также раздел IV.2, табл. 24).

Наиболее высокая скорость гидрирования фенилацетилена достигается в присутствие катализатора 1%Pd/MOF-5^a (пропитка по влагоемкости с использованием ацетилацетоната палладия). Применение палладийсодержащей системы, приготовленной пропиткой из ацетата палладия (образец 1%Pd/MOF-5), приводит к заметному снижению скорости гидрирования ацетиленового соединения. Дальнейшее снижение скорости реакции гидрирования фенилацетилена наблюдается в присутствие палладийсодержащих

материалов, приготовленных в СК СО₂ (образцы 1%Pd/MOF-5^a(ФС) и 3,5%Pd/MOF-5^a(ФС), табл. 38).

Катализатор	Способ	Прекурсор	W_1 ,	W ₂ ,	
1	приготовления	1 51 1 —	моль(суб.) /	(моль(Pd)·мин)	
1%Pd/MOF-5	Пропитка	Pd(OAc) ₂	13,4	110,0	
5%Pd/MOF-5	Пропитка	Pd(OAc) ₂	9,9	17,7	
1%Pd/MOF-5ª	Пропитка	$Pd(acac)_2$	45,6	96,3	
1%Pd/MOF-5 ^a (ΦC)	CK CO ₂	$Pd(acac)_2$	6,0	0,2	
3,5%Pd/MOF-5 ^a (ΦC)	CK CO ₂	$Pd(acac)_2$	13,7	0,5	

Таблица 38. Гидрирование фенилацетилена (W_1) и стирола (W_2). Условия реакции: 0,100 г катализатора, 0,455 г субстрата, 20 мл метанола, $P_{H2}=1$ атм, $T = 20^{\circ}$ С.

Известно, что отношение скоростей гидрирования диена/ацетилена и моноена имеет существенное значение для выделения целевого продукта при парциальном восстановлении полиненасыщенных соединений [179]. Явление адсорбционного вытеснения при гидрировании ацетиленовых И диеновых соединений термодинамический фактор селективности – определяет скорость гидрирования стирола на второй стадии [316]. В присутствии образцов Pd-MOF-5, приготовленных пропиткой по влагоемкости, скорость гидрирования на второй стадии существенно возрастает, повидимому, вследствие уменьшения силы адсорбции стирола на металл-органической каркасной структуре после полной конверсии фенилацетилена (табл. 38). Интересно отметить, что при увеличении содержания палладия, скорость превращения стирола в этилбензол резко снижается в присутствии образца Pd-MOF-5, приготовленного пропиткой из ацетата палладия (образец 5% Pd/MOF-5).

Оптимальное отношение скоростей гидрирования фенилацетилена в стирол и стирола в этилбензол достигается в присутствии катализаторов 1%Pd/MOF-5^a(ФС) и 3,5%Pd/MOF-5^a(ФС), приготовленных в сверхкритическом CO₂. В этом случае реакция гидрирования стирола в этилбензол почти полностью подавляется (табл. 38).

Наблюдаемые различия в активности полученных катализаторов в реакции парциального гидрирования фенилацетилена, вероятно, связаны с дисперсностью и локализацией наночастиц палладия в матрице МОГ-5. Ряд исследователей отмечает уменьшение скорости реакции (TOF) в присутствие с уменьшением размера наночастиц металла [328]. Эффект размера частиц металла в случае гидрирования алкинов на Pdсодержащих катализаторах, заключающийся в снижении селективности и активности с возрастанием дисперсности металла, отмечался в [363].

При сопоставлении результатов каталитических экспериментов и данных XAS и ПЭМ ВР наблюдается взаимозависимость между размером частиц палладия, локализованных на поверхности носителя, и активностью полученных катализаторов. Образец 1%Pd/MOF-5 с наименьшим средним размером частиц (0,5 нм) по данным XAS или менее 1 нм (согласно ПЭМ ВР) (табл. 29) проявляет наименьшую активность в парциальном гидрировании фенилацетилена в стирол (табл. 38).

Повышенная активность наногибрида 1%Pd/MOF-5^a связана с доступностью активных центров, т.е. их закреплением на внешней поверхности металл-органической каркаса, а также с формированием более крупных частиц палладия – 0,6 нм по данным XAS или 1,5-2 нм (ПЭМ ВР) по сравнению с образцом 1%Pd/MOF-5 (табл. 29). В случае композитных материалов 1%Pd/MOF-5^a(Φ C) и 3,5%Pd/MOF-5^a(Φ C), приготовленных в среде CK CO₂, активные центры, по-видимому, иммобилизованы преимущественно в порах металл-органического каркаса. Таким образом, принимая во внимание доступный для адсорбата размер пор в металл-органической каркасной структуре MOF-5 - 1,2 - 1,5 нм, образец 1%Pd/MOF-5^a относится к классу **A** (по терминологии Р. Фишера [101]), т.е. к наноматериалам на основе MOF, содержащим наночастицы металлов, локализованные, в основном, на внешней поверхности каркаса, а образцы 1%Pd/MOF-5^a(Φ C) и 3,5%Pd/MOF-5^a(Φ C) можно с большой вероятностью отнести к классу **B** (или **C**), т.е. к композитным материалам, содержащим наночастицы металлов, локализованным, в основном, внутри пор MOF (см. раздел IV.2).

Селективность полученных катализаторов в отношении стирола существенным образом зависит от нескольких факторов: природы прекурсора и способа его введения, а также от содержания палладия в матрице МОF-5. Палладийсодержащие образцы 1%Pd/MOF-5^a(Φ C) и 3,5%Pd/MOF-5^a(Φ C), приготовленные в сверхкритическом CO₂, демонстрируют селективность свыше 90% к концу первой стадии гидрирования (табл. 39). Наибольшая селективность (S₁ ~ 98%) при парциальном гидрировании фенилацетилена наблюдается в присутствии катализатора 1%Pd/MOF-5, приготовленного пропиткой по влагоемкости из ацетата палладия (табл. 3, конверсия фенилацетилена - 50%). Интересно отметить, что к концу поглощения первого моля водорода (конверсия фенилацетилена - 95%) селективность этой системы остается такой же высокой (S₂ ~ 97%, табл. 3). С увеличением содержания палладия в этой системе до 5 вес. % (катализатор 5%Pd/MOF-5),

селективность практически не изменяется (S₁ ~ 97%, конверсия фенилацетилена - 50%). В этом случае незначительное снижение селективности (S₂ ~ 95%) наблюдается к концу первой стадии гидрирования (табл. 39). Замена ацетата палладия на Pd(acac)₂ при получении катализатора пропиткой по влагоемкости (1%Pd/MOF-5^a) приводит к заметному снижению селективности по стиролу (S₂ ~ 86% при 95% конверсии).

Таблица 39. Селективность (S) по отношению к стиролу при 50 и 98 % конверсии фенилацетилена на катализаторах Pd/MOF-5. Условия реакции: 0,100 г катализатора, 0,455 г субстрата, 20 мл метанола, $P_{H2}=1$ атм, $T = 20^{\circ}$ C.

Катализатор	S ₁ , 50% конверсия, %	S ₂ , 98% конверсия, %
1%Pd/MOF-5	98	96
5%Pd/MOF-5	97	95
1%Pd/MOF-5ª	92	85
1% Pd/MOF- $5^{a}(\Phi C)$	95	90
3,5%Pd/MOF-5 ^a (ΦC)	94	91

Вероятно, формирование более крупных частиц палладия в этой системе Pd/MOF-5^а, а также возможное бимодальное распределение наночастиц по размерам (см. раздел IV.2) и связанная с этим неоднородность активных центров приводят к снижению селективности по отношению к мононенасыщенному соединению. Катализаторы 1%Pd/MOF- $5^{a}(\Phi C)$ и 3,5%Pd/MOF- $5^{a}(\Phi C)$, приготовленные в сверхкритическом CO₂, с использованием этого же прекурсора (ацетилацетоната палладия), характеризуются более высокой селективностью 90 - 92% (S₂, конверсия фенилацетилена - 95%) в отношении сравнению с образцом 1%Pd/MOF-5^a. По-видимому, повышение по стирола, селективности в случае 1%Pd/MOF-5^a, связано с локализацией активных центров в этих образцах Pd/MOF-5 В объеме металл-органической матрицы. «Улучшенная» селективность в этом случае, может быть также обусловлена мономодальным распределением наночастиц палладия по размерам, характерным для введения металла в условиях флюидного синтеза. Интересно отметить, что подобный т.н. «геометрический» эффект, имеющий место при локализации активной фазы внутри пор носителя, также приводит к повышению селективности палладия, закрепленного на мезопористых силикатах (Pd/SBA-15), в парциальном гидрировании фенилацетилена [364]. Таким образом, селективность синтезированных палладийсодержащих наногибридов Pd/MOF-5, вероятно, определяется различиями в дисперсности и локализации наночастиц палладия, на которую оказывает влияние способ приготовления каталитической системы.

Полученные палладийсодержащие наноматериалы Pd/MOF-5 отличаются удовлетворительной стабильностью в исследуемой реакции. Например, в присутствии образца 1%Pd/MOF-5^a не наблюдалось изменения начальной удельной скорости гидрирования фенилацетилена в стирол (W₀₁) в течение 3 циклов (рис. 121). Интересно отметить, что при многократном использовании этого катализатора происходит заметное падение скорости нежелательной реакции превращения стирола в этилбензол (W₀₂).



Рисунок 120. Каталитические циклы реакции гидрирования фенилацетилена на образце 1%Pd/MOF-5^a. Условия реакции: 0,100 г катализатора, 0,455 г субстрата, 20 мл метанола, $P_{H2}=1$ атм, $T = 20^{\circ}$ C.

Наше исследование демонстрирует, что активность и селективность катализаторов Рd/MOF в реакции парциального гидрирования фенилацетилена существенным образом зависят от набора факторов: природа способ приготовления носителя. палладийсодержащего нанокомпозита (флюидный синтез в сверхкритическом СО₂ и пропитка по влагоемкости), а также от прекурсора палладия. При сопоставлении данных каталитических экспериментов с результатами физико-химических исследований, можно иммобилизацию предположить малых наночастиц палладия (около 1-2 HM) преимущественно в порах металл-органического каркаса в случае наноматериала 1%Pd/MOF-5(ФС), синтезированного в сверхкритическом CO₂. Такая локализация активных центров способствует подавлению нежелательной реакции превращения стирола в этилбензол. Наибольшая селективность в отношении стирола (~ 95-97% при конверсии фенилацетилена 95 - 97%) наблюдается в присутствии палладийсодержащих наноматериалов 1%Pd/MOF-5 и 5%Pd/MOF-5, приготовленных пропиткой по влагоемкости из ацетата палладия. Следует отметить, что такая высокая селективность процесса (при практически полной конверсии фенилацетилена) сопоставима с уровнем селективности в отношении стирола, который демонстрируют лучшие образцы катализаторов на основе неорганических носителей, известные из мировой литературы.

V.2.2 Каталитическое гидрирование дифенилацетилена в присутствие наногибридов Pd/MIL

Результаты проведенного исследования указывают на комплексный характер влияния природы матрицы МОF на каталитические свойства закрепленных в ней наночастиц палладия в парциальном гидрировании фенилацетилена. С учетом этих данных, влияние органического линкера в составе каркаса на каталитические свойства наногибридов Pd/MOF было изучено в модельной реакции стереоселективного жидкофазного гидрирования дифенилацетилена (ДФА) в *цис*-дифенилэтен (ДФЭ, стильбен) (20°C, $P_{H2} = 5$ атм). Следует отметить, что эта реакция является необходимой стадией при получении продуктов тонкого органического синтеза [348, 365].

В качестве носителей для закрепления наночастиц палладия были использованы микропористые фениленкарбоксилатный каркас MIL-53 (Al(OH)bdc) [46] и его «аминомодифицированный» аналог NH₂-MIL-53(Al) (Al(OH)abdc) (табл. 2). Неорганическими строительными блоками в структурах MIL являются ионы AlO₄(OH)₂, а органическими строительными блоками – бензол-1,4-дикарбоксилат и 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилат, соответственно. Эти выбранные для исследования металл-органические носители отличаются высокой термической и химической стабильностью (см. главу II).

Как отмечалось выше (раздел IV.2), локализации активной фазы в объеме металлорганической матрицы может способствовать также эффективное освобождение пор MOF от молекул сольватов (активация). В этой связи, было исследовано влияние условий предварительной активации носителя MIL-53(Al) на каталитические свойства закрепленных наночастиц палладия при проведении парциального гидрирования дифенилацетилена. В главе II отмечалось, что, что описанная в литературе [202] методика активации каркаса MIL-53(Al), исследуемого в качестве носителя Pd, не приводит к полному освобождению его пор от разупорядоченных молекул реагента - бензол-1,4дикарбоновой кислоты, что препятствует транспорту прекурсора и закреплению наночастиц палладия в объеме металл-органической матрицы. С этой целью активацию образцов MIL-53(Al) для последующего использования в качестве носителей Pd проводили согласно двум альтернативным методикам: (1) стандартный способ [202] (72 ч, 150°C и (2) оригинальный метод, сочетающий вышеупомянутый способ и дополнительную обработку при повышенной температуре (3 ч, 450°C).

Из результатов РФА (см. раздел II.5) следует, что при дополнительной высокотемпературной обработке, кристаллическая фаза образца соответствует так называемой «низкотемпературной» форме («low-temperature form») каркаса MIL-53(Al), которая характеризуется отсутствием терефталевой кислоты в его каналах [202, 209].

Каталитические свойства палладийсодержащих наногибридов Pd/MIL

Проведение каталитических экспериментов

Каталитическую активность образцов Pd/MIL оценивали по числу оборотов катализатора (TOF, c⁻¹), то есть по количеству молей субстрата, превращающихся в расчете на 1 моль поверхностных атомов Pd за 1 секунду.

Селективность катализатора оценивали по двум критериям:

(1) Селективность как отношение скоростей реакций гидрирования ДФА и гидрирования стильбена (rTOF_{ДФА}/rTOF_{CT}), где ДФА = дифенилацетилен, а CT = стильбен (дифенилэтилен).

(2) Селективность по стильбену (S) определяли как отношение содержаний (в молях) продуктов гидрирования в реакционной смеси, S = Cm/Cm + Дифенилэтан, определенных по результатам ЯМР ¹Н анализа при поглощении H₂ ~ 0.95 экв.

Стереоселективность (S') образования *цис*-стильбена определяли как отношение содержания продуктов гидрирования (в моль) в реакционной смеси, S' = Цис-Ст/Цис-Ст+Транс-Ст+Дифенилэтан, по результатам ЯМР анализа при поглощении H₂ ~ 0.95 экв.

Учитывая, что в качестве субстрата использовали пространственно затрудненную молекулу дифенилацетилена, катализаторы готовили пропиткой по влагоемкости (см. раздел IV.2) в целях минимизации ограничений по внутренней диффузии [151]. Синтезированные палладийсодержащие образцы (табл. 40) восстанавливали в токе смеси водород - аргон (5%H₂/Ar, 2 ч) при температуре 150°C (образцы 1%Pd/MIL-53(Al)^{150°C}, 1%Pd/ NH₂-MIL-53(Al)^{150°C}) и 300°C (образцы 1%Pd/ NH₂-MIL-53(Al)^{150°C}, 1%Pd/ NH₂-MIL-53(Al)^{300°C}).

Катализатор	Носитель	Состав	Условия	Т восстановления
		носителя	активации	прекурсора, °С, 2
			носителя	ч, Н2 (5%Н2/Аг)
1%Pd/MIL-	MIL-53(Al)	Al(OH)bdc	72 ч, 330°С	150
53(Al) ^{150°C} (1*)				
1%Pd/MIL-	MIL-53(Al)	Al(OH)bdc	72 ч, 330°С и 3	150
53(Al) ^{150°C} (2*)			ч, 450°С	
1%Pd/MIL-	MIL-53(Al)	Al(OH)bdc	72 ч, 330°С	300
53(Al) ^{300°C} (1*)				
1%Pd/MIL-	MIL-53(Al)	Al(OH)bdc	72 ч, 330°С и 3	300
53(Al) ^{300°C*} (2*)			ч, 450°С	
1%Pd/NH ₂ -MIL-	NH ₂ -MIL-53(Al)	Al(OH)abdc	10 ⁻³ Торр, 7 ч,	150
53(Al) ^{150°C}			150°C	
1%Pd/NH ₂ -MIL-	NH ₂ -MIL-53(Al)	Al(OH)abdc	10 ⁻³ Торр, 7 ч,	300
53(Al) ^{300°C}			150°C	
1%Pd/C	С	С		300
(«Сибунит») ^{300℃}				

Палладийсодержащие наногибриды – катализаторы парциального Таблица 40. гидрирования дифенилацетилена в стильбен. Приготовление: пропитка по влагоемкости из раствора ацетилацетоната Pd в хлороформе.

* Цифра в скобках соответствует условиям активации матрицы MIL, верхний индекс соответствует температуре восстановления прекурсора палладия.

Изучение каталитических свойств наногибридов Pd/MIL в парциальном гидрировании дифенилацетилена

Гидрирование дифенилацетилена протекает в соответствие со следующей схемой (7):



Схема 7

Реакция протекает по последовательному двустадийному маршруту: гидрирование ДФА (1) и гидрирование стильбена (2). Основным продуктом реакции является цисстильбен. Согласно проведенным предварительным исследованиям, реакция имеет ~ 1^й порядок по H₂ и ~ 0 порядок по ДФА, как это было показано при исследовании парциального жидкофазного гидрирования дифенилацетилена на катализаторах Pd—Au/Al₂O₃ [366].

Синтезированные гибридные наноматериалы Pd/MIL проявляют высокую активность в парциальном гидрировании дифенилацетилена (табл. 41). В условиях восстановления при 150°С, наиболее высокую активность (TOF) демонстрируют наночастицы палладия, иммобилизованные на фениленкарбоксилатном носителе MIL-53 (табл. 41, 1%Pd/MIL-53(Al)^{150°C}). Скорость гидрирования на первой стадии более чем в 2 раза превосходит скорость, определенную для палладийсодержащего носителя NH₂-MIL-53(Al), модифированного аминогруппами (образец 1%Pd/NH₂-MIL-53(Al)^{150°C}). Можно предположить, что разница в активности этих палладийсодержащих нанокомпозитов Pd/MIL-53 и Pd/NH₂-MIL-53(Al) обусловлена тем, что в образце 1%Pd/ NH₂-MIL-53(Al)^{150°C} размер наночастиц палладия меньше (до ~ 1 нм), по сравнению с более крупными наночастицами Pd на поверхности немодифицированного носителя MIL-53 (2 - 3 нм) (образец 1%Pd/MIL-53(Al)^{150°C}).

С этим предположением согласуются данные каталитических экспериментов, полученные для палладийсодержащих наногибридов, восстановленных при 300°С. Действительно, активность каталитической системы Pd/NH₂-MIL-53(Al) (образец 1%Pd/NH₂-MIL-53(Al)^{300°C}) резко возрастает (более чем в 4 раза) и превосходит скорость, измеренную для наночастиц палладия, иммобилизованных на немодифицированном носителе MIL-53(Al) (образец 1%Pd/MIL-53(Al)^{300°C}). При температуре восстановления 300°С для нанокомпозита Pd/MIL-53(Al) не наблюдается аналогичного резкого роста активности. Это согласуется с данными исследований образца 1%Pd/MIL-53(Al)^{300°C} методом STEM: при повышении температуры активации существенного изменения размеров наночастиц палладия не происходит (см. раздел IV.2). Незначительный рост активности может быть связан с «довосстановлением» остаточного количества палладия (Pd²⁺) на этом носителе.

Катализатор,	D	TOF _{ΔΦA} ,	TOF _{дФ} э,	1	SдФЭ,	S'cis/(cis+trans)
1 мас.% Pd	Г-ЛЬ	c ⁻¹	c ⁻¹	г дфа/ г дфЭ	% ^{**}	%***
MIL-		1 20	0.25	4.0	01.2	07.8
$53(Al)^{150^{\circ}C}(1)$	СН₂ОН	1.39	0.55	4.0	91.2	97.0
NH ₂ -MIL-		0.27	0.10	27	01 4	08.2
53(Al) 150°C		0.27	0.10	2.1	91.4	70.3
MIL-		2.5	0.4	<i>с</i>)		
$53(Al)^{150^{\circ}C}(1)$		2.5	0.4	0.2	-	-
MIL-		• 1	0.2	7.0	010/	050/
53(Al) ^{150°C} (2)	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	2.1	0.5	7.0	91%	93%
MIL-		2 5	0.7	50		
53(Al) ^{300°C} (1)		3.3	0.7	5.0	-	-
MIL-		5 2	<u>Λ</u> 9	6 69	Q 5 0/	0.40/
53(Al) ^{300°C} (2)		5.5	0.8	0.02	83%	94%
NH ₂ -MIL-		1 10	0.01 5.0	5 0		
53(Al) ^{150°C}	4.5	1.10	0.21	5.2	-	-
NH ₂ -MIL-		1 52	1.00	Λ 55		
53(Al) 300°C		4.33	1.00	4.33	-	-
Pd/C		2.44	0.79	3.1	-	-

Таблица 41. Активность (TOF) и селективность синтезированных паллалийсодержащих катализаторов в реакции парциального жидкофазного гидрирования дифенилацетилена (ДФА). $P_{H2} = 5$ бар, $T_{p-ции} = 25^{\circ}$ С, [ДФА]/Pd ~ 4000.

* r_{ДФА}/r_{ДФЕ} = отношение скоростей (ТОF) первой и второй стадии гидрирования дифенилацетилена и дифенилэтена (ДФЭ), соответственно.

** S селективность по стильбену (дифенилэтилену).

*** стереоселективность S'по *цис*-стильбену (*цис*-дифенилэтилену) определена при конверсии ДФА ~ 95%.

Результаты каталитических исследований указывает на то, что условия активации металл-органического носителя MIL-53(Al) влияют на каталитические свойства наногибридов 1%Pd/MIL-53(Al) (восстановленных при 150°C и 300°C) формируемых на его основе. Сочетание температуры восстановления 150°C и дополнительной активации носителя MIL-53(Al) приводит к незначительному снижению скорости гидрирования дифенилацетилена на образце 1%Pd/MIL-53(Al)^{150°C}(2) по сравнению с Pd, закрепленном на носителе, активированном согласно традиционной процедуре (образец 1%Pd/MIL-53(Al)^{150°C}(1)). Одновременно наблюдается повышение селективности парциального

гидрирования в терминах отношения ($r_{D\Phi A}/r_{D\Phi E}$) скоростей поглощения первого и второго эквивалента водорода. По-видимому, более жесткие условия активации носителя способствуют повышению доступности пор каркаса для прекурсора палладия и, следовательно локализации в них наночастиц Pd, что приводит к «улучшению» кинетического фактора селективности ($r_{D\Phi A}/r_{D\Phi E}$) процесса.

Иная картина наблюдается при повышении температуры восстановления прекурсора до 300°C в сочетании с процедурой (2) активации каркаса MIL-53(Al) (образец 1%Pd/MIL-53(Al)^{300°C}(2)). Формируемый в таких условиях Pd-содержащий нанокомпозит отличается повышенной активностью по сравнению с образцом 1%Pd/MIL-53(Al)^{300°C}(1) на основе носителя, активированного в стандартных условиях. Одновременно, селективность образца 1%Pd/MIL-53(Al)^{300°C}(2), критерием которой является отношение скоростей первой и второй стадии, также превышает величину этого параметра для образца 1%Pd/MIL-53(Al)^{300°C}(1), хотя и незначительно снижена по сравнению с образцом 1%Pd/MIL-53(Al)^{150°C}(2), восстановленным в более мягких условиях (табл. 41). Селективность по дифенилэтилену и стереоселективность по *цис*-стильбену, выраженная в терминах состава реакционной смеси, несколько снижается при более жестких условиях восстановления (образец 1%Pd/MIL-53(Al)^{150°C}(2) *vs* 1%Pd/MIL-53(Al)^{150°C}(2)). Это можно объяснить повышением скорости реакции.

Эти результаты можно объяснить, принимая во внимание динамическую гибкость каркаса MIL-53(Al). Известно, что при температуре свыше 240°C кристаллическая структура каркаса с узкими порами форма MIL-53(Al)_{lt} переходит в структуру с широкими порами MIL-53(Al)_{ht} [46]. Эти изменения геометрии пор носителя MIL-53(Al) при повышении температуры восстановления до 300°C, с одной стороны, способствуют локализации наночастиц Pd в порах каркаса (образец %Pd/MIL-53(Al)^{300°C}(2)), и, соответственно, реализации молекулярно-ситовых эффектов. С другой стороны, в этом случае уменьшается вероятность ограничений по внутренней диффузии, что содействует транспорту реагентов в порах каркаса, повышая доступность активных центров. Действительно, в литературе имеются сведения о влиянии размера пор носителя на активность гетерогенной каталитической системы [367].

Каталитические свойства палладийсодержащих катализаторов существенным образом зависят от среды реакции. Было показано, что в присутствие синтезированных Pd/MIL парциальное гидрирование дифенилацетилена в н-гексане протекает быстрее, чем в метаноле. Одновременно, повышается селективность процесса, критерием которой является отношение скоростей поглощения первого и второго эквивалента водорода. По-

видимому, в этом случае, скорость гидрирования дифенилацетилена определяется не полярностью растворителя, а сильной адсорбцией растворителя, содержащего растворенный субстрат – дифенилацетилен с 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилатной составляющей металл-органического носителя.

Из приведенных выше результатов исследования методом STEM следует, что при температуре восстановления 300°С на поверхности металл-органических носителей MIL-53(Al) и NH₂-MIL-53(Al), а также углеродного носителя «Сибунит» формируются наночастицы палладия близкого размера (2 – 3 нм). Однако, синтезированные палладийсодержащие наногибриды Pd/MIL (образцы 1%Pd/MIL-53(Al)^{300°C} и NH₂-MIL-53(Al)^{300°C}) демонстрируют более высокую активность, чем катализатор сравнения Pd/C (табл. 41). Вероятно, повышенную каталитическую активность наногибриды можно объяснить регулярной структурой металл-органических носителей, что обеспечивает однородность активных центров и тем, что наночастицы палладия на их поверхности распределены в более узком диапазоне, чем на «Сибуните». Аналогичное явление отмечалось, при исследовании жидкофазного гидрирования фенилацетилена в присутствии палладийсодержащего фениленкарбоксилатного каркаса MOF-5 (см. раздел V.2).

Как указывалось в предыдущей главе разделе (раздел IV.1), температура восстановления прекурсора до наночастиц палладия (Т_{восст.}) - 300°С на поверхности носителей приводит формированию наночастиц Pd с подобным средним диаметром, что позволяет свести к минимуму влияние фактора размерности и более однозначно определить влияние других характеристик синтезированных катализаторов (локализация и однородность распределение наночастиц по размерам, а также характеристики носителя - кислотность, регулярность структуры и природа строительных блоков) на активность и селективность.

Известно, что каркас структур MIL-53 и NH₂-MIL-53(Al) формируют неорганические структурные единицы $AlO_4(\mu_2-OH)_2$ [368]. В связи с этим, более высокая каталитическая активность нанокомпозитов Pd/MIL (образцы 1%Pd/MIL-53(Al)^{300°C} и NH₂-MIL-53(Al)^{300°C}) по сравнению с образцом сравнения 1%Pd/C может быть результатом присутствия в металлоорганических каркасных структурах Бренстедовских кислотных центров – Al-OH.

Важное значение для выделения целевого продукта имеет отношение скоростей гидрирования алкина и алкена (rTOF_{ДФА}/rTOF_{ДФЭ}). В присутствии синтезированных образцов Pd/MIL (табл. 41) отношение скоростей первой и второй стадии почти в 2 раза

выше, чем у катализатора сравнения 1%Pd/C. Наибольшей селективностью по стильбену в терминах отношения скоростей отличается нанокомпозит Pd/MIL-53(Al) (образцы 1%Pd/MIL-53(Al)^{150°C}, 1%Pd/MIL-53(Al)^{300°C}). Повышенная скорость гидрирования алкина может быть связана с более прочной адсорбцией стильбена на поверхности металлоорганических каркасных структур MIL. Вероятно, в случае образца Pd/C скорость гидрирования $2^{oň}$ стадии выше, чем на Pd/MIL, поскольку (амино)фениленкарбоксилатные носители MIL лучше адсорбируют моноен, чем «Сибунит» (табл. 41). Действительно, авторы ряда работ считают, что между ароматическим субстратом и неполярным металлорганическим каркасом MIL-53(Al) имеется сильное адсорбционное взаимодействие. Причиной этого взаимодействия является *p*-перекрывание π -электронных облаков ароматических интермедиатов и аренового ядра бензол-1,4-дикарбоксилатного линкера MIL-53(Al) [368].

При использовании н-циклогексана в качестве среды реакции удается достичь более высокой величины отношения скоростей первой и второй стадии гидрирования, чем при проведении реакции в полярном растворителе – метаноле. Влияние среды реакции на величину этого параметра, по-видимому, объясняется большим сродством углеводородного растворителя с гидрофобной органической составляющей металлоорганических каркасов MIL-53(Al) и NH₂-MIL-53(Al).

Синтезированные Pd/MIL отличаются высокой селективностью (S) по стильбену, что объясняется последовательным маршрутом реакции, характерного лля палладийсодержащих катализаторов [328]. Из табл. 41 видно, что нанокомпозиты Pd/MIL характеризуются близкой селективностью в отношении образования стильбена, величина этого параметра (S) превышает 90% при конверсии дифенилацетилена около ~ 95%. Синтезированные катализаторы демонстрируют также высокую стереоселективность (S') в отношении *цис*-изомера (*цис*-стильбена) (>97%) при степени превращения ~ 95% (табл. 41). Стереоселективность, которую демонстрирует катализатор 1%Pd/NH₂-MIL-53(Al)^{150°C}, несколько выше, чем величина S', определенная для образца 1%Pd/MIL-53(Al)^{150°C}. Это может быть связано с изменением электронной плотности активных центров - наночастиц палладия за счет их координационного взаимодействия с аминогруппами органического линкеров структуры NH₂-MIL-53(Al).

Таким образом, в результате проведения иссследования, установлено, что синтезированные палладийсодержащие наноматериалы Pd/MIL являются эффективными катализаторами парциального гидрирования дифенилацетилена в *цис*-стильбен. Катализаторы Pd/MIL проявляют более высокую активность и селективность в реакции

парциального гидрирования дифенилацетилена в *цис*-стильбен, чем наночастицы Pd, иммобилизованные на углеродном носителе («Сибунит») с нерегулярной структурой. Повышение температуры восстановления до 300°С приводит к увеличению активности синтезированных палладийсодержащих наноматериалов, однако селективность процесса парциального гидрирования несколько снижается. При проведении реакции в присутствие синтезированных катализаторов стереоселективность в отношении *цис*-стильбена превышает 97 – 98 % при степени превращения дифенилацетилена ~ 95%. Присутствие функциональной аминогруппы в органическом линкере матрицы NH₂-MIL-53(Al) способствует повышению стереоселективности иммобилизованных наночастиц палладия в отношении *цис*-стильбена при проведении гидрирования в среде метанола.

V.2.3 Гидрирование 1,4-бутиндиола на катализаторах Pd/MOF

Влияние основных характеристик (топологии, текстуры, функциональности) носителей - МОГ на каталитические свойства Pd-содержащих нанокомпозитов на их основе было установлено на примере парциального гидрирования ацетиленового спирта с алифатическими заместителями при тройной связи - бутин-2-диола-1,4 в иис-бутендиол (метанол, 293 K, P_{H2} 1 атм). С этой целью были выбраны микропористые каркасы с ионами Zn²⁺ - MOF-5, IRMOF-3, новый цинк-пиридин-2,5-дикарбоксилатный каркас MOF-R-I, новые гибридные каркасы каликс[4]арен/MOF-5 (**К-I**/MOF-5 и **К-II**/MOF-5), представляющие собой металл-органический MOF-5. каркас содержащий инкапсулированные молекулы каликс[4]аренов К-І и К-ІІ с различными заместителями в «ареновой» корзине, а также новый координационный полимер (MOCP-Z) (см. главы II – IV, табл. 23). Металл-органические матрицы – носители палладия, исследованные в этом процессе, приведены в табл. 42.

			Удельная
MOF	Состав	Топология каркаса	поверхность,
			$S_{\text{БЭТ}}, \text{m}^2/\Gamma$
MOF-5'	$7n_4\Omega(hdc)_2$	Микропористая,	380
	21140(000)3	кубическая	500
MOF-5	7n(O(bdc))	Микропористая,	2860
WI01-5	Z114O(00C)3	кубическая	2800
Новый			
композитный каркас	K IMOE 5	Микропористая,	169
каликс[4]арен/МОГ-	K-I /WIO1'-3	кубическая	108
5			
Новый			
композитный каркас		Микропористая,	2020
каликс[4]арен/МОГ-	к-ш/мог-з	кубическая	2020
5			
IDMOE 2	$\frac{7}{2}$ O(abda)	Микропористая,	565
IKMOF-3	Zn4O(abdc)3	2п4O(абас) ₃ кубическая	
Новый MOF-R	Zn ₂ (p2,5dc) ₂ DMF	Микропористая	345
	Zn(pz2,5dc)(DMF)	1D линейный	7
повыи МОСР-2		полимер	1

Таблица 42. Металл-органические каркасы - носители палладия, исследованные в парциальном гидрировании бутин-2-диола-1,4.

Изучение парциальное гидрирование бутин-2-диола-1,4 представляет интерес в практическом отношении, т.к. продуктом реакции является *цис*-бутен-2-диол-1,4, который используется при производстве резины, в бумажной и текстильной промышленности, одновременно являясь важным интермедиатом при получении эндосульфана и витаминов А и В6 [369].

Одновременно, изучение парциальное гидрирование бутин-2-диола-1,4 важно с фундаментальной точки зрения, т.к. эта реакция может сопровождаться образованием ряда побочных продуктов, что позволяет выявить характеристики каталитической системы, контролирующих стереоселективность процесса (схема 6). В этом состоит отличие исследуемой реакции от процесса гидрирования ацетиленовых углеводородов с ароматическими заместителями – фенилацетилена и дифенилацетилена – который может приводить к образованию только моноенового (алкена) и насыщенного соединений.

В настоящее время, с целью повышением селективности гидрирования ацетиленовых спиртов предложены различные каталитические системы: наночастицы Pd, диспергированные В микроэмульсии вода/АОТ(ди-2-этилгексилсульфосукцинат натрия)/изооктан, наночастицы Pd, стабилизированных в мицеллах блок-сополимеров, Pd/CaCO₃ в полиэтиленгликоле, а также палладийсодержащие системы в среде ионных жидкостей [30 - 372]. Тем не менее, разработка эффективных катализаторов для этой реакции остается актуальной задачей.

Гидрирование бутин-2-диола-1,4 осуществляется в соответствие со следующей схемой (8):



Схема 8. Гидрирование бутин-2-диола-1,4.

Целевым продуктом реакции на первой стадии гидрирования, которая соответствует поглощению 1 моль H₂, является *цис*-изомер бутен-2-диола-1,4. В конце первой стадии, а также на второй стадии гидрирования, соответствующей поглощению второго моля H₂, могут одновременно происходить параллельные реакции - гидрирование *цис*-бутен-2диола-1,4 в предельный спирт, а также процессы изомеризации - *цис-транс*-превращение и перемещение двойной связи с образованием γ-оксимасляного альдегида из бутен-2диола-1,4.

Известно [179], что модифицирование носителя палладия азотсодержащими соединениями может существенным образом регулировать его свойства в реакциях селективного гидрирования полиненасыщенных соединений. В связи с этим, в ходе

проведения исследования значительное внимание уделялось изучению эффекта фениленкарбоксилатных линкеров (каркас MOF-5) и их N-содержащих аналогов (каркас IRMOF-3 новые структуры MOF-R-I и MOCP-Z) на активность и стереоселективность процесса в присутствии наночастиц палладия, закрепленных в матрицах указанных соединений.

Важным направлением ЭТОГО исследования являлось изучение влияния функциональных молекул каликс[4]аренов К-І и К-ІІ, внедренных в пористую структуру металл-органических каркасов, каталитические свойства Pd-содержащих на нанокомпозитов Pd/каликс[4]арен/MOF-5 на их основе. Как отмечалось в разделе IV.1, инкапсулирование «гостевых» молекул в матрицы МОГ является эффективным способом модифицирования их каталитических свойств.

Некоторые сведения о методиках проведения экспериментов

Детали синтеза и физико-химические характеристики нанокомпозитов палладия на основе исследуемых МОF приведены в разделе IV.2. Приготовление Pd-содержащих образцов каркасов (0,5-5%Pd/MOF) проводили пропиткой по влагоемкости из хлороформа, с использованием ацетата Pd (Pd(CH₃COO)₂) в качестве прекурсора (табл. 24).

Палладийсодержащие наногибриды Pd-/MOF были получены путем термического разложения прекурсора палладия (Pd(CH₃COO)₂) в вакууме. Восстановление ацетата палладия на новом координационном полимере MOCP-Z было выполнено в атмосфере водорода (P_{H2} 6 атм, 25°C), из-за частичного разложения кристаллической структуры MOCP-Z при 140°C при продолжительном нагреве (4 ч) (табл. 24).

Селективность процесса определяли как S (*цис*-бутен-1,4-диол) = *цис*-бутен-2-диол-1,4/(*цис*-бутен-2-диол-1,4 + *транс*-бутен-2-диол-1,4 + бутандиол-1,4 + бутанол + γоксимасляный альдегид), при конверсии бутин-2-диола-1,4 – 95%.

<u>Изучение каталитических свойств наногибридов Pd/MOF в парциальном гидрировании</u> бутин-2-диола-1,4

Известно, что селективность нанесенных Pd-содержащих катализаторов в реакциях парциального гидрирования кратных C-C связей в моноеновые соединения имеет место благодаря двум факторам: (1) механизмом присоединения водорода к полиненасыщенному соединению (фактор селективности по механизму [316]) и (2) более сильная адсорбция алкинов по сравнению с адсорбцией алкенов [328]. Вследствие первого

фактора наблюдается высокая селективность в отношении цис-алкенов. Как следствие второго фактора, алкены не вступают в реакцию на палладийсодержащих системах в присутствии алкинов, легко подвергаясь в тоже время гидрированию в их отсутствие. Таким образом, в соответствие со схемой, селективность парциального гидрирования в отношении *цис-2-бутен-1,4-диола* определяется механизмом присоединения водорода к 2бутин-1,4-диолу на первой стадии. Термодинамический фактор играет главную роль в конце первой стадии гидрирования: 2-бутин-1,4-диола: 2-бутен-1,4-диол не подвергается дальнейшему превращении в насыщенный спирт до тех пор, пока полностью не прореагирует ацетиленовый спирт.

Синтезированные образцы палладий-содержащих наногибридов на основе МОF и координационного полимера, включая низкопроцентные образцы 0.5-1%Pd/MOF, проявляют высокую активность в гидрировании бутин-2-диола-1,4 (табл. 43).

Кинетические кривые, измеренные при проведении этой реакции в присутствии исследуемых каталитических систем, приведены на рис 121. Из представленных данных (рис. 121), видно, что для некоторых образцов (1%Pd/MOF-5, 1% Pd/K-I/MOF-5, 1% Pd/MOCP-Z) измеренные кинетические кривые имеют S-образную форму, что может быть связано с «довосстановлением» палладия, закрепленного на этих образцах, в атмосфере водорода, в процессе каталитической реакции. В случае катализатора 1%Pd/MOCP-Z, такой ход кинетической кривой может объясняться некоторым укрупнением нанесенных наночастиц палладия в процессе гидрирования. Агрегация частиц Pd может происходить вследствие линейной структуры нового координационного полимера, и отсутствия вследствие этого ограничительного эффекта металл-органической матрицы.

Varauuparan	W_{01} ,	W_{02} ,
катализатор	моль/моль мин	моль/моль мин
1%Pd/MOF-5'	14	5
1%Pd//MOF-5	19	12
1%Pd/ K-I /MOF-5	23.9	11.6
1%Pd/ K-II /MOF-5	8.2	1.4
1%Pd/IRMOF-3	2.5	0.3
5%Pd/IRMOF-3	2	0.2
1%Pd/MOF-R-I	11,6	6,4
1%Pd/MOCP-Z	47.4	45.7
5%Pd/MOCP-Z	64.3	7.7
5%Pd/C	36	70

Таблица 43. Начальные удельные скорости реакции гидрирования: 2-бутин-1,4-диол (W_{01}) $\rightarrow cis$ - 2-бутен-1,4-диол (W_{02}) \rightarrow бутан-1,4-диол на Pd/MOF. Катализатор 0.15 г, 2-бутин-1,4-диол - 0.42 г, метанол 20 мл, 293 К, pH₂ = 1 атм.



Рисунок 121. Кинетические кривые гидрирования бутин-2-диол-1,4 на нанокомпозитах 1%Pd/MOF. Условия: 0,150 г катализатора, 0,420 г субстрата, $P_{H_2} = 1$ атм, $T = 20^{\circ}$ C. I – MOF-5', II – MOF-5, III – K-I/MOF-5, IV – K-II/MOF-5, V – IRMOF, VI – MOCP-Z.

Согласно данным рентгенофлюоресцентной спектроскопии, в процессе гидрирования не наблюдается нежелательное удаление палладия в раствор из матрицы-носителя (см. раздел IV.2). Стабильность катализатора (1%Pd/MOF-5') была изучена в течение трех последовательных циклов процесса гидрирования (рис. 122), при этом не наблюдалось заметной деактивации катализатора. Более того, в этом случае имеет место незначительное повышение активности нанокомпозита 1%Pd/MOF-5' на втором цикле

гидрирования. Наблюдаемое явление может объясняться «довосстановлением» образца в атмосфере водорода, и возможным укрупнением вследствие этого малых кластеров Pd (около 2 нм, раздел IV.2), локализованных в металл-органической матрице MOF-5. Подобное явление отмечалось в [144].



Рисунок 122. Кинетические кривые, соответствующие каталитическим циклам гидрирования 2-бутин-1,4-диол на образце 1%Pd/MOF-5'.

Следует отметить также сохранение кристаллической структуры металлорганических носителей в процессе парциального гидрирования бутин-2-диола-1,4. В качестве примера на рис. 123 приведены дифрактограммы каркаса MOF-5 до введения палладия и палладийсодержащего нанокомпозита 1%Pd//MOF-5 после завершения реакции гидрирования бутин-2-диола-1,4. При сопоставлении этих дифрактограмм видно совпадение на них основных рефлексов металл-органической матрицы и палладийсодержащего нанокомпозита на ее основе.

Эффект носителя

Активность исследуемых катализаторов существенным образом зависит от природы органического линкера носителя и топологии его металл-органической структуры (табл. 43). 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/MOCP-Z и 5% Pd/MOCP-Z). Активность этих катализаторов превышает величину данного параметра для катализаторов сравнения - 1%Pd/C и 5%Pd/C (промышленный катализатор Энгельгардт) (табл. 42).



123. Дифрактограммы Рисунок каркаса MOF-5 ДО введения палладия И палладийсодержащего наногибрида 1%Pd/MOF-5 завершения после реакции гидрирования бутин-2-диола-1,4.

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-1,4дикарбоксилатными линкерами. Снижение активности этого наногибрида может объясняться координационным взаимодействием аминогрупп органических линкеров каркаса IRMOF-3 с частицами палладия.

Интересно отметить, что активность Pd-содержащих гибридных каркасов типа «гость-хозяин» существенным образом зависит от структуры каликс[4]аренов (табл. 43). Внедрение каликс[4]арена **K-I** в поры соединения MOF-5 приводит к некоторому повышению активности формируемого палладий-содержащего наногибрида (1% Pd/**K**-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 **K-II** с нитрильными группами (1% Pd/**K-II**/MOF-5), демонстрирует более низкую активность, чем образцы Pd/MOF-5 (1% Pd/MOF-5' и 1% Pd/MOF-5).

Удельная поверхность исходного образца металл-органического каркаса не влияет на активность нанокомпозитов Pd/MOF. Активность образцов 1% Pd/MOF-5' (S_{yg} образца MOF-5' ~ 380 м²/г) и 1% Pd/MOF-5 (S_{yg} образца MOF-5' ~ 2860 м²/г) практически совпадает (табл. 42, 43). Это указывает на доступность для субстрата активных центров

Pd, локализованных в матрицах MOF-5' и MOF-5. Выше было отмечено, что катализаторы 1%Pd/MOCP-Z и 5%Pd/MOCP-Z на основе линейного координационного полимера MOCP-Z проявляют наиболее высокую активность в гидрировании ацетиленового спирта.

Таким образом, важным фактором, определяющим каталитическую активность палладийсодержащих катализаторов Pd/MOF, является доступность активных центров. Повышенная активность катализаторов на основе нового координационного полимера Pd/MOCP-Z объясняется его линейной топологией и регулярной кристаллической структурой, обеспечивающей равную доступность активных центров. Некоторое активности палладийсодержащего каркаса MOF-R-I с пиридин-2,5снижение дикарбоксилатными линкерами по сравнению с Pd-содержащем катализатором на основе линейного полимера МОСР-Z с пиразин-2,5-дикарбоксилатными линкерами (табл. 42), может объясняться тем, что трехмерная топология матрицы MOF-R снижает доступность активных центров. Аналогичный эффект каркасной структуры наблюдался также при исследовании парциального гидрирования фенилацетилена на наногибридах Pd/MOF.

При введении Pd в матрицу MOF-5, доступности активных центров способствует кубическая топология этого открытого (т.е. доступного для молекул субстрата) каркаса. В случае образца с низкой поверхностью - MOF-5', наночастицы палладия, вероятнее всего, локализуются в поверхностных и приповерхностных слоях носителя.

Роль молекул каликс[4]аренов, введенных в пористую структуру каркаса МОF-5, заключается в модифицировании его молекулярно-ситовых свойств. При формировании композитного носителя K-I/MOF-5, по крайней мере, 60% пор металл-органического каркаса МОF-5 оккупировано «гостевыми» молекулами каликс[4]арена (см. раздел IV.I), что способствует локализации наночастиц палладия преимущественно на поверхности и в приповерхностных слоях носителя. Сниженная каталитическая активность палладийсодержащего нанокомпозита 1% Pd/K-II/MOF-5 объясняется тем, что более пространственно затрудненный каликс[4]арен К-ІІ (содержание в пористой матрице MOF-5 ~ 15%), вероятнее всего локализуется на поверхности каркаса, снижая доступность нанесенных наночастиц, с другой стороны, серосодержащие и нитрильные заместители в молекуле K-II (рис. 73) способствуют «отравлению» активных центров за счет координационного взаимодействия с ними.

Отношение скоростей гидрирования ацетиленового vs. моноеноенового соединений является фактором, имеющим чрезвычайно важное значение для выделения целевого продукта парциального гидрирования [179]. При проведении исследования было найдено, что это отношение скоростей первой и второй стадий гидрирования бутин-2-диола-1,4

существенным образом зависит природы металл-органической матрицы. OT Действительно, электронная плотность нанесенной активной фазы в большой степени определяется типом носителя [345]. Эффект изменения электронной плотности на наночастицах палладия, в свою очередь, влияющей на силу их адсорбционного взаимодействия с реагентами, интермедиатами каталитической реакции и водорода был продемонстрирован в работе [373]. На промышленном катализаторе 5% Pd/C, скорость гидрирования моноенового соединения - 2-бутен-1,4-диола возрастает практически в два раза после исчерпания алкина - 2-бутин-1,4-диола (табл. 43) за счет снижения силы адсорбционного взаимодействия моноенового соединения с наночастицами Pd на активированном угле. Напротив, на наногибридах Pd/MOF первая стадия гидрирования ацетиленового спирта реализуется намного быстрее, чем вторая стадия гидрирования иис/транс-2-бутен-1,4-диола, из-за более сильной адсорбции на металл-органических каркасах продуктов гидрирования на первой стадии. Это приводит к снижению скорости их гидрирования. Такое свойство гетерогенных катализаторов на основе МОГ способствует выделению целевого продукта гидрирования *цис*-2-бутен-1,4-диола.

Оптимальное отношение скоростей первой и второй стадии достигается при закреплении наночастиц палладия в металл-органических матрицах с азотсодержащими линкерами (1%Pd/IRMOF-3, 5% Pd/IRMOF-3, 1%Pd/MOF-R, 5%Pd/MOF-R и 5%Pd/MOCP-Z) (табл. 42, 43). В случае Pd, нанесенного на металл-органический носитель IRMOF-3, содержащий аминогруппу в органическом линкере (1%Pd/IRMOF-3 и 5%Pd/IRMOF-3), скорость гидрирования 2-бутен-1,4-диола на порядок ниже, чем гидрирование ацетиленового спирта. Результаты физико-химического исследования методом XAS указывают на то, что палладий на этом носителе является лишь частично восстановленным (см. раздел IV.2). По-видимому, в этом случае имеет место изменение электронной плотности на частицах палладия за счет их координационного взаимодействия с аминогруппами носителя (см. выше). Заметное снижение скорости гидрирования алкенового соединения достигается также на палладии, закрепленном на композитном материале, содержащем молекулы каликс[4]арена К-ІІ с нитрильными группами. Эти функциональные заместители в ареновой «корзине» также могут участвовать в координационном взаимодействии с частицами палладия (1% Рd/K-II/MOF-5).

Размерный эффект частиц палладия, закрепленных в матрицах МОF
Большинство исследований, связанных с изучением размерного эффекта нанесенных частиц палладия в процессах парциального гидрирования, указывают на то, что уменьшение среднего диаметра частиц снижает скорость реакции, выраженную в TOF [363. Из результатов изучения синтезированных палладийсодержащих нанокомпозитов Pd/MOF методом EXAFS следует, что на размер и локализацию закрепленных наночастиц Рd существенным образом влияет природа носителя (см. раздел IV.2). В свою очередь, при проведении настоящего исследования была установлена прямая зависимость между скоростью гидрирования и размером частиц Pd, закрепленных на металл-органических носителях (рис. 125). Наименьший диаметр ~ 5.2 Å был найден для Pd, закрепленного на 1%Pd/MOF-5). Увеличение размера частиц Pd, носителе MOF-5 (катализатор закрепленных на 3D композитном металл-органическом каркасе K-I/MOF-5, содержащем молекулы каликс[4]арена K-I (1%Pd/K-I/MOF-5), до ~ 6.9 Å приводит к увеличению Наиболее высокую активность демонстрирует палладийсодержащий активности. линейный координационный полимер МОСР-Z (1%Pd/MOCP-Z), содержащий самые крупные частицы Pd (~ 12 Å).



Рисунок 124. Влияние размеров кластеров Pd, рассчитанных путем сферической аппроксимации по данным XAS, на каталитическую активность наногибридов 1%Pd/MOF; **II** – MOF-5, **III** – **K-I**/MOF-5, **VI** – MOCP-Z.

С результатами XAS согласуются данные изучения этих образцов методами ПЭМ ВР и СЭМ (см. раздел IV.2, табл. 29). Действительно, изучение электронной микроскопией указывает на то, что самые крупные частицы палладия формируются на

линейном полимере МОСР-Z, при этом наблюдается неоднородное распределение их по размерам. Это обусловлено отсутствием ограничительного эффекта каркаса, препятствующено росту и агрегации наночастиц металла. Этот эффект имеет место в случае наночастиц палладия, закрепленных в матрицах МОГ (см. также раздел IV.2). Согласно данным ПЭМ ВР, наиболее мелкие наночастицы Pd локализованы в матрице фениленкарбоксилатного каркаса МОГ-5 (1.5 – 2 нм).

На примере Pd-содержащего гибридного каркаса каликс[4]арен **K-I**/MOF-5 было продемонстрировано отсутствие агрегации наночастиц палладия после проведения парциального гидрирования (образец 1%Pd/**K-I**/MOF-5). В этом случае средний размер частиц Pd в катализаторе 1%Pd/**K-I**/MOF-5 не превышает ~ 3 нм (рис. 125). Таким образом наблюдается ограничительный эффект каркасной структуры **K-I**/MOF-5, препятствующий миграции и укрупнению частиц активной фазы.



Рисунок 125. Микрофотография ПЭМ ВР наногибрида 1% Pd/K-I/MOF-5.

Следует отметить, однако, что размер частиц Pd в пористых матрицах MOF (за исключением линейного полимера MOCP-Z), найденный из исследований XAS и ПЭМ BP, слишком мал, чтобы делать однозначные выводы о размерном эффекте. Обычно этот эффект реализуется в случае наночастиц со средним диаметром свыше 6 – 8 нм, при изменении их размеров в диапазоне, по крайней мере, несколько нанометров. В связи с этим, решающую роль играет доступность активных центров, определяемая топологией каркаса, а также электронная плотность на частицах палладия, участвующих в координационном взаимодействии с органическим линкером каркаса.

Тенденции стереоселективности

Синтезированные нанокомпозиты Pd/MOF отличаются высокой селективностью в отношении *цис*-2-бутен-1,4-диола (табл. 44). Стереоселективность в случае исследуемых MOF является функцией природы органического линкера и топологии каркаса. Наиболее высокая стерелоселективность (~100%) достигается на Pd, закрепленном на 3D металлорганическом каркасе (MOF-5) с 1,4-бензолдикарбоксилатными линкерами (1% Pd/MOF-5) (табл. 44). Этот образец отличается высокой фазовой чистотой и высокой степенью кристалличности. На этом катализаторе даже в конце первой стадии гидрирования не происходит образования насыщенного спирта и побочных продуктов изомеризации. В случае Pd на образце MOF-5 с низкой удельной поверхностью (БЭТ) (1% Pd MOF-5'), снижение селективности (~ 92%) может объясняться дефектами кристаллической структуры каркаса, например, частиц Zn(OH)₂, которые наблюдаются при формировании каркаса MOF-5 путем «быстрых» методов синтеза [168]. Эти дефекты могут являться катализаторами конкурирующей изомеризации в *транс*-2-бутен-1,4-диол и образования γ -оксимасляного альдегида. Накоплению этого соединения способствуют мягкие условия реакции, которые предотвращают его дальнейшее гидрирование в 1,4-бутандиол.

Катализатор на основе композитного каркаса, содержащего каликс[4]арен с нитрильными функциями **K-II** (1% Pd/**K-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 (~ 1%). С применением кластеров Pd, закрепленном на носителе IRMOF-3 с 2-амино-1,4-бензолдикарбоксилатными линкерами (1%Pd/IRMOF-3, табл. 43), практически полностью подавляется нежелательная изомеризация *цис*-2-бутен-1,4-диола в *транс*-2-бутен-1,4-диол и γ-оксимасляный альдегид. Следует отметить, что увеличение содержания Pd в этом образце приводит к снижению селективности (~ 84% для 5%Pd/IRMOF-3).

Интересно отметить, что наночастицы палладия, закрепленные на носителях с гетероароматическими линкерами - MOF-R-I (пиридин-2,5-дикарбоксилат) и MOCP-Z (пиразин-2,5-дикарбоксилат), отличаются практически одинаковой селективностью в отношении *цис*-бутен-диола-1,4 (92 – 93%). Подобная селективность катализаторов 1%Pd/ MOF-R-I и 1%Pd/MOCP-Z указывает на влияние азотсодержащих линкеров. Эффект N-

гетероциклического линкера в отношении этого параметра, по-видимому, связан с изменением электронной плотности на закрепленных частицах палладия.

Катализатор	Содержание в реакционной смеси, %				S, %
	<i>цис-</i> ен	транс-ен	ан	γ-ΟΒΑ	
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

Таблица 44. Селективность гидрирования 2-бутин-1,4-диола (95% конверсия) в *цис* -2бутен-1,4-диол на наногибридах Pd/MOF. Катализатор 0.15 г, 2-бутин-1,4-диол – 0.42 г, метанол 20 мл, 20° C, pH₂ = 1 атм.

Таким образом, использование металл-органических каркасов с ионами Zn²⁺ в качестве носителей палладия позволяет регулировать активность и стереоселективность формируемых таким образом каталитических систем в парциальном гидрировании 2бутин-1,4-диола. Каталитические свойства полученных наногибридах Pd/MOF зависят существенным образом от топологии и природы органического линкера МОГ, а также присутствия «гостевых» молекул каликс[4]аренов в матрицах носителей. Катализатор на цинк-пиразин-2,5-дикарбоксилатного координационного основе нового полимера демонстрирует более высокую активность по сравнению с коммерчески доступным катализатором 5%Pd/C («Энгельгардт»). Оптимальное отношение скоростей гидрирования алкин/алкен достигается при использовании в качестве носителей палладия аминосодержащего каркаса IRMOF-3 и нового гибридного каркаса, содержащего каликс[4]арен с нитрильными группами. Катализатор на основе металл-органического каркаса с бензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами проявляет наиболее высокую стереоселективность в отношении *цис*-бутен-2-диола-1,4.

V.3 Каталитические свойства наногибридов Co/MIL-53(Al) в реакциях синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу.

В ходе выполнения исследования были впервые изучены реакции синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу (ФТС) с применением гетерогенных каталитических систем на основе МОF – наногибридов Co/MIL-53(Al), представлящих собой микропористый фениленкарбоксилатый каркас MIL-53(Al), с различным содержанием наночастиц кобальта.

Реакции ФТС привлекают внимание исследователей благодаря их значению для промышленного производства синтетического топлива и химическиъ реагентов из биомассы, угля и природного газа [367, 374]. Как и в случае других каталитических процессов, при проведении реакций ФТС, активность, селективность и стабильность катализатора определятся природой и структурой носителя, а также природой частиц металла и их дисперсностью [367, 375, 376]

Нанесенные наночастицы Со являются перспективными катализаторами для реакций ФТС благодаря их активности и высокой селективности в отношении линейных углеводородов [377]. В свою очередь, селективность кобальтсодержащих катализаторов зависит от различных параметров каталитической системы: содержание кобальта на носителе и дисперсность активной фазы, степень восстановления кобальта и взаимодействие кобальт – носитель [377, 378]. Таким образом, для получения активных и селективных катализаторов реакций ФТС, чрезвычайное значение имеет выбор носителя для частиц Co⁰. Наиболее распространенными носителями для кобальтсодержащих катализаторов ФТС являются пористые неорганические материлы, такие, как оксид кремния, оксид алюминия и оксид титана [377 - 379]. В частности, Al₂O₃ отличается термической стабильность, повышенной прочностью, высокой механической относительно высокой удельной поверхностью и большим размером пор [378].

Однако, недостатком каталитических систем, нанесенных на оксид алюминия, является сильное взаимодействие металл – носитель. Это приводит к формированию кобальт-алюминатных шпинелей, отличаюшихся сниженной способность к восстановлению, и, вследствие этого, неактивных в реакциях синтеза по Фишеру-Тропшу

[374, 378]. Перспективными носителями кобальтсодержащих катализаторов являются углеродные нанотрубки. Эти высокоупорядоченные мезо- /макропористые структуры отличаются однородным распределением пор по размеру и форме, что способствует образованию целевых продуктов ФТС [379 - 382].

Тем не менее, катализаторы, нанесенные на углеродные материалы, как правило, характеризуются быстрым снижением активности за счет миграции наночастиц кобальта на гидрофобной и инертной поверхности этих носителей [374]. Для предотвращения деактивации кобальтсодержащих катализаторов были предложены различные способы, включая использование носителей, формируемых путем введения наночастиц SiO₂ в углеродную матрицу. Этот подход позволяет свести к минимуму миграцию наночастиц кобальта на поверхности этих гибридных носителей, что приводит к увеличению активности каталитических систем в реакциях ФТС.

Альтернативным подходом, исследованным в настоящей работе, является изучение нового типа носителей наночастиц кобальта (катализаторов реакций ФТС) – металлорганических каркасов. В качестве носителя наночастиц Со была выбрана микропористая фениленкарбоксилатная структура MIL-53(Al), отличающийся повышенной термостабильностью (до ~ 550°C) (см. также раздел II.4). В частности, «дышащие» свойства каркаса MIL-53(Al), т. е. способность изменять диаметр пор в зависимости от температуры и размера молекул [202], могут способствовать реализации потенциала этого соединения в качестве носителя наночастиц Со в каталитических процессах ФТС, реализующихся, как правило, при повышенной температуре.

Помимо этого, каркас MIL-53(Al) может рассматриваться как гибридный неорганически-органический аналог оксида алюминия - распространенного носителя Сосодержащих гетерогенных катализаторов ФТС (см. выше). Действительно, такой аналогии способствует присутствие неорганических строительных блоков - AlO₄(OH)₂ в структуре MIL-53(Al). Более, того, предполагалось, что использование структуры MIL-53(Al) для приготовления кобальтсодержащих катализаторов позволит устранить некоторые недостатки оксида алюминия в качестве носителя активной фазы: агрегация наночастиц Со и образования неактивных алюминатов кобальта из-за сильного взаимодействия металл – носитель [383]. В задачу следования входило также сравнение каталитических свойств наногибридов Со/MIL-53(Al) и наночастиц кобальта, нанесенных на неорганический - Al₂O₃ - и гибридный - SiO₂-C [374] носители в реакциях ФТС.

Следует отметить, что в литературе не имеется сведений о использовании гетерогенных катализаторов на основе МОГ для проведения реакций ФТС.

V.3.1 Каталитические системы Co/MIL-53(Al)

Приготовление наногибридов Co/MIL-53(Al рассматривается в разделе IV.2.1.

Предварительные исследования выявили эффект активации образцов матрицы MIL-53(Al) на каталитические свойства Co-содержащих наногибридов, созданных на их основе. Как отмечалось выше (V.2.2), литературная методика прокаливания (330°C, 72 ч) образцов MIL-53(Al) не приводит к полному удалению из пор разупорядоченных молекул бензол-1,4-дикарбоксилатной кислоты (реагента) из пор. Для достижения этой цели должны применяться или более продолжительное время или более высокая температура обработки [384]. Действительно, как и в при получении палладийсодержащих систем, наиболее эффективные катализаторы Co/MIL-53(Al) были приготовлены путем оригинальной методики, предусматривающей активацию по стандартной методике (330°C, 72 ч) и прокаливания при высокой температуре (440°C, 3 ч) в сочетании с термовакуумной обработкой (10^{-3} Torr, 150° C, 2 ч) (см. также раздел V.2.2).

V.3.2 Исследование каталитических свойств наногибридов Co/MIL-53(Al)

Конверсия СО в реакциях ФТС, в основном, определяется содержание кобальта в катализаторе (табл. 44). Наиболее высокая конверсия (около 60%) достигается на образце 15%Co/MIL-53(Al). Удельная активность (определяемая как количество СО в молях, реагирующего на 1 г кобальта в секунду) почти одинакова у наногибридов с различным содержанием кобальта - 5%Co/MIL-53(Al), 10%Co/MIL-53(Al) и 15%Co/MIL-53(Al) (табл. 44). Этот факт может объясняться практически одинаковым размером нанесенных частиц кобальта на этих катализаторах. Катализатор с наибольшим содержанием кобальта (15 масс. %) проявляет почти одинаковую активность, что и образец сравнения 15%Co/Al₂O₃ (табл. 44).

Как отмечалось выше, близкие значения активности в исследуемом процессе, наблюдаемые для образцов Co/MIL-53(Al) и катализатора сравнения 15%Co/Al₂O₃ вероятно связаны с размером нанесенных наночастиц кобальта. В предыдущем разделе (IV.2) отмечается, что по данным исследования методом STEM, на носителе MIL-53(Al) формируются две фракции наночастиц кобальта: большая фракция состоит из частиц размером 2 – 4 нм, локализованных в порах матрицы MIL-53(Al), в то время как малая фракция состоит из более крупных частиц Со гексагональной формы, локализованных на

поверхности каркаса. При сравнении фракции крупных наночастиц Со для образцов следует, что наногибриды 5%Co/MIL-53(Al) и 10%Co/MIL-53(Al) отличаются практически одинаковым размером крупных частиц - 20 - 30 нм. В нанокомпозите 15%Co/MIL-53(Al) содержится большее количество частиц со средним диаметром 30-60 нм, который почти совпадает с размером кластеров Со (30-40 нм, основная фракция) катализатора сравнения 15%Co/Al₂O₃. Известно, что кластеры кобальта с размером менее ~ 6 - 8 нм менее активны, чем более крупные частицы в реакциях ФТС [382]. В связи с этим, можно предположить, активность кобальтсодержащих наногибридов в значительной сткепаени определяется активностью крупных частиц Со, на поверхности носителя MIL-53(Al).

Таблица 44. Каталитические свойства наногибридов Co/MIL-53(Al) в реакциях ФТС. Р = 20 бар, T = 240°C, H₂/CO = 2, объемная скорость = $0.67 \text{ л/}(\Gamma_{\text{кат}} \times \mathbf{y})$.

Катализатор	Конверсия (%)	Активность × 10^6 (мол $^{1}\times g_{Co}^{-1}$)	ь CO×с ⁻
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	

Селективность наногибридов Co/MIL-53(Al) в отношении целевых C₅₊ углеводородов немного возрастает с повышением содержания Co в каталитической системе (табл. 45), при этом уровень этой характеристики несколько првышает селективность образца сравнения 15%Co/Al₂O₃.

Стоит отметить, что количество образующегося CO_2 уменьшается с повышением содержания кобальта в синтезированных катализаторах. Наблюдается также резкое повышение способности к гидрированию образцов Co/MIL-53(Al) с увеличением содержания Со в катализаторе от 5 до 10 вес.% (табл. 45).

Катализаторы 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).

Катализатор	C	елективность			Доля олефинов
	CH ₄	C2-C4	C ₅₊	CO ₂	в фракции С5-
					C ₁₉
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

Таблица 45. Селективность наногибридов в Co/MIL-53(Al) в реакции ФТС (P = 20 бар, T = 240°C, H₂/CO = 2, объемная скорость = $0.67 \text{ л/}(\Gamma_{\text{кат}} \times \mathbf{q})$.

Результаты исследования методом РФА подтверждают сохранение высокой степени кристалличности образцов Co/MIL-53(Al) после проведения на них реакции ФТС, однако в образцах наблюдается формирование кристаллической фазы, топология которой отличается от исходной структуры MIL-53(Al) (рис. 127).



Рисунок 126. Дифрактограмма наногибрида 10%Co/MIL-53(Al) после проведения реакций ФТС.

Характеристичные рефлексы металлического Со и Со₃O₄ в регионе 20 - 18 – 60° не наблюдаются на дифрактограмме образца 10% Co/MIL-53(Al) после проведения реакций ФТС (рис. 126). Таким образом, согласно данным РФА, агломерация и

спекание активной фазы не имеют места в ходе каталитического процесса благодаря ограничительному эффекту металл-органического каркаса MIL-53(Al).

Данные исследования методом STEM наногибрида 10%Co/MIL-53(Al) после проведения на нем реакций ФТС (рис. 127) хорошо согласуются с результатами исследования этого образца методом РФА. На микрофотографии STEM видно присутствие малых наночастиц Со с размером, не превышающим ~ 5 – 7 нм. Помимо этого, на поверхности носителя локализованы более крупные частицы диаметром 20 – 40 нм. Таким образом, агломерации и спекания активной фазы после проведения каталитического процесса ФТС не происходит благодаря ограничительному эффекту гибридной матрицы MIL-53(Al).



Рисунок 127. Микрофотография STEM наногибрида 10%Co/MIL-53(Al) после проведения реакций ФТС.

Принимая во внимания тот факт, что фениленкарбоксилатный каркас MIL-53(Al) «настоящий» (т.е., на молекулярном собой представляет уровне) гибридный неорганически-органический материал, каталитические свойства свойства наногибрида 15%Co/MIL-53(Al) в реакции ФТС были сопоставлены с активностью и селективностью наночастиц Со, нанесенных на гибридный носитель – углерод – оксид кремния (15%Со-С-Si) и углеродного мезопористого носителя (15%Co-C) литературные данные [374]. Согласно этому сравнению, катализатор 15%Co/MIL-53(Al) отличается несколько сниженным уровнем конверсии, чем уровень конверсии, который достигается на гибридах 15%Co-C-Si (28) (число в скобках соответствует содержанию нанодобавки) и 15%Co-C-Si (34): 60.2% vs 71.5% и 66,7%, соответственно. Однако уровень конверсии, измеренный для 15%Co/MIL-53(Al) намного выше конверсии, найденный для кобальтсодержащего углеродного носителя 15%Со-С (40,7%). Селективность в отношении целевой фракции C^{5+} . которой отличается нанокомпозит 15%Co/MIL-53(Al) немного выше, чем

селективность гибридных образцов 15%Со-С-Si (34) и 15%Со-C: 73,6 vs 70, 5 and 71,5, соответственно. Сниженный уровень конверсии, который достигается в присутствие нанокомпозита 15%Со/MIL-53(Al) может объясняться формированием малых наночастиц кобальта (2 – 4 нм) в качестве основной фракции внутри пор каркаса. Напротив, размеры наночастиц Со, закрепленных на гибридном носителе -C-Si, изменяются в интервале 12 - 15 нм.

Таким образом, впервые реакции синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу были проведены на новых катализаторах, полученных закреплением наночастиц Со в матрице микропористого фениленкарбоксилатного каркаса MIL-53(Al). Было установлено, что способ активации металл-органического носителя оказывет существенное влияние на каталитические свойства формируемых кобальтсодержащих наногибридоов. Результаты каталитических экспериментов указывают на некоторое повышение селективности, достигаемое на кобальтсодержащих наногибридах Co/MIL-53(Al), по сравнению с селективностью катализатора сравнения Co/Al₂O₃, а также кобальтсодержащей гибридной матрицей C-Si. Полученные данные демонстрируют потенциал метал-органического каркаса MIL-53(Al) в качестве носителя катализаторов для проведения реакций ФТС. Вместе с тем, перспективы использования металл-органических каркасов для закрепления активной фазы, прежде всего, связаны с улучшением селективности этого процесса.

V.4 Исследование каталитических свойств золотосодержащих наногибридов M/MIL в реакции селективного гидроаминирования фенилацетилена

В ходе выполнения настоящей работы были изучены каталитические свойства наногибридов, представляющие собой наночастицы золота, введенные в металлорганические матрицы типа MIL (Au/MIL), в реакции жидкофазного гидроаминирования фенилацетилена анилином (110°C, толуол). Следует отметить, что сведения о проведении гидроаминирования в присутствии катализаторов на основе MOF отсутствуют в литературе.

Каталитическое гидроаминирование представляет значительный интерес для органического синтеза как способ получения азотсодержащих соединений, которые являются полупродуктами при производстве полимеров, растворителей, фармацевтических препаратов и поверхностно-активных веществ [385, 386]. Несмотря на интенсивные исследования в этой области, к настоящему времени эффективная методика гидроаминирования не разработана. Высокий энергетический барьер реакции препятствует прямому нуклеофильному присоединению аминов по С-С кратной связи [387 - 391]. Термодинамически более предпочтительным процессом является гидроаминирование алкинов и активированных алкенов [392, 393]. В настоящее время для проведения гидроаминирования разработаны различные каталитические системы, как на основе металлов, так и "metal-free" (гидроаминирование в присутствии ионных жидкостей кислот) [392 -394]. Например, внутримолекулярное и межмолекулярное И гидроаминирование алкинов проводили в присутствии гетерогенных каталитических систем, содержащих катионы металлов (например, Ag⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pd²⁺), нанесенных на носители, содержащие кислотные центры, такие как монтмориллонит K-10. фосфорвольфрамовая гетерополикислота и цеолит Н-БЕТА [395 - 399]. Предполагается, высокая активность катализатора на основе Н-БЕТА может объясняться что специфическим микроокружением катионов металла в пористой структуре цеолита [400].

Следует отметить, что в литературе имеются лишь единичные примеры применения наночастиц металлов в качестве катализаторов гидроаминирования. В работе А. Корма было показано, что наночастицы золота, нанесенные на биополимер хитозан, проявляют высокую активность в межмолекулярном гидроаминировании ряда алкинов с использованием анилина [401].

Анализ литературы по этой тематике указывает на то, что разработка эффективных, рециклизуемых и стабильных катализаторов для процесса гидроаминирования является актуальной задачей. Настоящее исследование было направлено на разработку новых каталитических систем на основе наночастиц золота, внедренных в пористые металлорганические матрицы типа MIL, для реакции 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. 46). Особое внимание уделялось выяснению эффекта пористой структуры носителя и функциональных групп в составе органического линкера на каталитические свойства золотосодержащих нанокомпозитов.

Согласно литературным данным, гидроаминирование фенилацетилена анилином осуществляется согласно схеме 8 [401]. На первой стадии реакции происходит региоселективное образование енамина (продукт присоединения по Марковникову), затем происходит таутомеризация с образованием более стабильного имина ((N-2-бензилиден)анилин), который, в присутствии следов воды гидролизуется в ацетофенон. Действительно, предварительные исследования указывают на образование ацетофенона

при гидролизе имина в водно-кислой среде (20 вес. % уксусной кислоты - 80 вес. % воды) [401].



Схема 8. Гидроаминирование фенилацетилена анилином.

Синтезированные золотосодержащие катализаторы проявляют активность в реакции гидроаминирования при температурах свыше 100°С. При проведении каталитической реакции при температурах ниже 100°С, активность исследуемых систем невелика. Это может быть связано не только с кинетическими эффектами, но и с затрудненным массопереносом между фазами (раствор реагентов, наночастицы металла, реагенты).

Предварительные эксперименты показали, что существенный вклад в распределение по продуктам в реакционной смеси вносит адсорбция продуктов реакции на поверхности катализатора. Этим явлением может объясняться колебание состава продуктов реакции при длительных экспериментах (более 6 ч).

При малых содержаниях золота на носителе гидроаминирование на синтезированных катализаторах протекает с низкой скоростью. Конверсия в этих условиях не превышает ~ 10% за 48 часов. В некоторых случаях наблюдается образования незначительного побочной количества продуктов реакции олигомеризации фенилацетилена, катализируемое ионной жидкостью. Резкое возрастание скорости реакции и выхода продуктов наблюдается при использовании катализаторов с содержанием активного металла более 1 вес. %. Оптимальные условия для достижения высоких степеней превращения и, соответственно, высоких выходов продуктов реакции, достигаются при использовании катализаторов с относительно высоким содержанием золота на носителе (3-5%). В зависимости от природы носителя и содержания металла в системе почти количественная конверсия наблюдается за 19-30 ч.

Нанокомпозит	$TOFx10^3$, c^{-1}	Время	Конверсия,	Выход	Выход	Селектив
		реакции	%	имина,	кетона,	ность по
		Ч		%	%	имину, %
5%Au/MIL-	4.6	3,5	7,3	7,3	0	100,0
53(Al)*						
4%Au/MIL-	1,1	14,0	51,4	48,0	3,4	93,3
53(Al)						
$5\% Au/NH_2$ -	0,3	81,0	52,4	41,3	11,1	78,8
MIL-101(Al) *						
5% Au/NH ₂ -	2.9	7,0	80,4	80,4	0,0	100,0
MIL-101(Al)						
3,7% Au/MIL-	10.6	20,0	99,0	30,0	69,0	30,4
100(Fe)						

Таблица 46. Гидроаминирование фенилацетилена на наногибридах M/MIL. Катализатор – 0.1 г (0.05–2.5% ммоль металла), фенилацетилен (1 ммоль), анилин (1 ммоль), Т_{реакц.} = 110°C.

* Катализатор синтезирован пропиткой в избытке растворителя.

В ходе проведения каталитических экспериментов было установлено, что активность каталитических систем и выход целевого продукта (имина) существенным образом зависят от способа приготовления композитных материалов Au/MIL и природы носителя - пористой структуры, а также неорганических и органических строительных блоков.

Влияние способа приготовления гибридных материалов Au/MIL

Известно, что метод введения прекурсора определяет локализацию активной фазы в пористых матрицах МОF [93, 143]. Например, наночастицы металла может быть распределен в порах металл-органического носителя или на поверхности его кристаллитов (см раздел IV.2). В ходе выполнения исследования были изучены каталитические свойства золотосодержащих наногибридов, приготовленных двумя различными способами: пропиткой по влагоемкости и пропиткой в избытке растворителя.

Из результатов проведенных исследований, следует, что каталитические системы, приготовленные пропиткой по влагоемкости, проявляют более высокую активность по

сравнению с золотосодержащими наногибридами, синтезированными пропиткой в избытке растворителя (табл. 46).

При нанесении частиц золота на MIL-53 методом пропитки в избытке растворителя (образец 5%Au/MIL-53(Al)*) наблюдается снижение конверсии фенилацетилена практически на порядок, по сравнению с образцом 4%Au/MIL-53(Al), приготовленным способом пропитки по влагоемкости (табл. 46).

Аналогичную тенденцию можно проследить для гибридных наноматериалов, синтезированных на основе NH₂-MIL-101(Al). В этом случае, при проведении гидроаминирования на образце 5% Au/NH₂-MIL-101(Al)*, приготовленного пропиткой в избытке растворителя, выход целевого продукта и конверсия реагентов снижены по сравнению с величинами этих параметров, измеренными в присутствии образца5% Au/NH₂-MIL-101(Al), полученного пропиткой по влагоемкости.

На основании результатов каталитических экспериментов, можно предположить, что высокая активность образцов 4%Au/MIL-53(Al), 5%Au/NH₂-MIL-101(Al) и Au/MIL-100(Fe), приготовленных способом пропитки по влагоемкости, связана с локализацией наночастиц золота на поверхности кристаллитов металл-органических каркасов. В то же время, снижение активности образцов 5%Au/MIL-53(Al)* и 5%Au/NH₂-MIL-101(Al)*, полученных пропиткой в избытке растворителя, обусловлено формированием наночастиц золота внутри пор. Такой тип локализации активной фазы значительно затрудняет внутреннюю диффузию реагентов к активным центрам.

Влияние природы носителя

Проведенные исследования указывает на то, что при закреплении наночастиц золота на мезопористых каркасах NH₂-MIL-101(Al) и MIL-100(Fe) достигаются более высокая скорость реакции и конверсия анилина, чем при использовании микропористого каркаса MIL-53(Al) (табл. 46). Такое явление, по-видимому, связано с большей доступностью активных центров, локализованных в матрицах мезопористых материалов. По-видимому, использование микропористого носителя MIL-53(Al) для закрепления наночастиц золота может приводить к ограничениям по внутренней диффузии.

Было установлено, что скорость реакции при использовании нанокомпозита 3,7% Au/MIL-100(Fe) почти в 5 раз превышает скорость гидроаминирования на катализаторе 5% Au/NH₂-MIL-101(Al) (табл. 46, рис. 128, 129). Следует отметить, что конверсия анилина при использовании носителя MIL-100(Fe) для закрепления наночастиц золота достигает почти ~ 100% (20 ч, рис. 129). Повышенная активность этой

каталитической системы, по-видимому, обусловлена пористой структурой MIL-100(Fe), в которой большие мезополости (2.4 нм и 2.9 нм) ограничены малыми «окнами». Такая топология каркаса способствует локализации наночастиц золота на поверхности и в приповерхностных слоях матрицы MIL-100(Fe), что делает их доступными для объемных молекул субстратов. Аналогичный эффект отмечался при закреплении наночастиц палладия в матрице MIL-100(Fe) и исследовании на них парциального гидрирования фенилацетилена.

Таким образом, наблюдаемые различия в каталитической активности исследованных катализаторов, по-видимому, связаны со специфической локализацией частиц золота и степенью их восстановления. Как следует из результатов исследования ИКС адсорбированного СО в качестве молекулы-зонда, золото в образце, приготовленном пропиткой в избытке растворителя, присутствует в виде заряженных частиц Auⁿ⁺ (см. раздел IV.2.3, рис. 114). Этот эффект обусловлен локализацией частиц в объеме каркаса за счет способа приготовления золотосодержащего наногибрида. Помимо этого, присутствие аминогруппы в органическом 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилатном линкере способствует распределению частиц золота в объеме носителя.

Было найдено, что присутствие аминогруппы в органическом линкере каркаса приводит к заметному повышению селективности гидроаминирования по имину. Так, Селективность реакции по имину ~ 100% достигается при использовании каталитической системы 5% Au/NH₂-MIL-101(Al) на основе каркаса NH₂-MIL-101(Al) с 2-аминобензол-1,4дикарбоксилатными линкерами. Напротив, в присутствии наногибрида 3,7% Au/MIL-100(Fe) на основе каркаса MIL-100(Fe) с бензол-1,3,5-трикарбоксилатными линкерами заметно снижается селективность гидроаминирования по имину (30,4%).



Рисунок 128. Кривая конверсии анилина в присутствии наногибрида 5% Au/NH₂-MIL-101(Al) (образец **6**).



Рисунок 129. Кривая конверсии анилина на наногибриде 3,7% Au/MIL-100(Fe) (образец 8).

Таким образом, впервые региоселективное гидроаминирование фенилацетилена анилином было проведено в присутствие золотосодержащих наногибридов Au/MIL. При изучении этой реакции были выявлены эффекты способа приготовления золотосодержащей каталитической системы, а также природы металл-органического носителя. Высокая конверсия фенилацетилена (~ 100%) достигается в присутствии наночастиц золота, закрепленных в металл-органической матрице MIL-100(Fe) с ионами Fe³⁺. Золотосодержащий каркас с 2-амино-бензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами (5% Au/NH₂-MIL-101(Al)), приготовленный пропиткой по влагоемкости демонстрирует наиболее высокую селективность в отношении имина (~ 100%). Полученные результаты указывают на то, что в присутствие синтезированных золотосодержащих наногибридов Au/MIL достигаются более высокие конверсия фенилацетилена и селективность по имину, чем в присутствии известных из литературы катализаторов, Au/MCM-41 [399], Au/Chit [401] и Аи-С (где С – различные углеродные носители, включая одно- и многостеночные нанотрубки) [403].

V.5 Заключение к главе V

В ходе проведенного исследования было показано, что полученные наногибриды, представляющие собой наночастицы палладия, золота и кобальта, в матрицы известных и новых металл-органических каркасов и нового координационного полимера (M/MOF) являются эффективными катализаторами реакций гидрирования, гидроаминирования и синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу. Реакции гидрирования замещенных алкинов

(фенилацетилена, дифенилацетилена и 2-бутин-1,4-диола), гидроаминирования и реакции ФТС впервые проведены на новых гетерогенных каталитических системах на основе МОF.

Результаты проведенного исследования демонстрируют, что основными факторами, определяющими каталитические свойства гибридных наноматериалов М/МОF в парциальном гидрировании замещенных алкинов и гидроаминировании фенилацетилена анилином, являются способ их приготовления и природа носителя (топология пористой структуры, а также неорганические и органические строительные блоки).

В ходе выполнения настоящей работы выявлена роль т.н. «геометрического» фактора, оказывающего существенное влияние на каталитические свойства наногибридов Pd/MOF при проведении парциального гидрирования ацетиленовых углеводородов с ароматическим заместителем при тройной связи - фенилацетилена и дифенилацетилена. Показано, что преимущественная локализации наночастиц палладия в порах фениленкарбоксилатного каркаса MOF-5 за счет приготовления каталитической системы флюидным синтезом в СК CO₂ приводит к подавлению нежелательной реакции исчерпывающего гидрирования стирола в этилбензол. Метод активации образцов металлорганических каркасов влияет существенным образом на каталитические свойства нанокомпозитов, способствуя локализацию наночастиц Pd и Co внутри пор носителя.

Присутствие функциональной аминогруппы в органическом линкере каркаса NH₂-MIL-53(Al) существенно влияет на каталитические свойства закрепленных на нем наночастиц палладия в парциальном гидрировании дифенилацетилена за счет локализации их в объеме металл-органической матрицы, а также однородного распределения по размерам.

Активность и стереоселективность гидрирования 2-бутин-1,4-диола в цис-2-бутен-1,4диол на синтезированных катализаторах Pd/MOF в значительной степени определяется топологией каркаса, природой органического линкера и наличием «гостевых» молекул в пористой матрице МОГ. Оптимальное отношение скоростей гидрирования алкин/алкен лостигается при использовании В качестве носителей активной фазы пиридин-2,5аминомодифицированного носителя IRMOF-3, MOF-R нового С дикарбоксилатными линкерами и нового композитного каркаса, содержащего каликс[4]арены с нитрильными группами. Катализатор на основе 3D металлорганического каркаса с 1,4-бензолдикарбоксилатными линкерами (MOF-5) отличается наиболее высокой (~100%) стереоселективностью в отношении *цис*-2-бутен-1,4-диола.

Синтезированные наногибриды Co/MIL-53(Al) проявляют повышенную селективность в отношении углеводородов C₅₊ по сравнению с катализатором сравнения Co/Al₂O₃. Результаты исследования демонстрируют потенциал металл-органического каркаса MIL-53(Al) в качестве носителя катализаторов для реакций ФТС благодаря термостабильности, динамической гибкости каркаса и регулярной кристаллической структуре, обеспечивающей однородность активных центров.

Были выявлены различия между каталитическими свойствами наночастиц палладия, локализованных внутри пор металл-органического каркаса и на внешней поверхности наногибридов М/МОF. Формирование малых, со средним диаметром наночастиц металлов (2 – 4 нм), делает возможным их закрепление локализацию в порах металл-органических каркасов. В свою очередь, такая специфическая локализация с одной стороны, снижает доступность активных центров по отношению к молекулам реагентов, но, с другой стороны, позволяет регулировать селективность каталитической системы за счет геометрических факторов.

Результаты проведенного исследования указывают на то, что при изучении металлорганических каркасов в качестве носителей активной фазы, следует учитывать не только топологию, текстурные свойства и функциональность MOF, но также и динамическую гибкость («дышащие» свойства) этих гибридных структур.

Таким образом, на примере исследованных реакций можно заключить, что перспективность МОF 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 строительных блоков каркаса.

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

Настоящая работа была направлена также на создание гибридных материалов на на макроскопическом уровне. Это исследование включало создание упорядоченных ансамблей кристаллов в виде тонких слоев МОF на поверхности носителей различной природы или нанесенных мембран с селективным слоем. Полученные таким образом интегрированные мембраны с селективным слоем могут применяться для разделения газовых потоков. С этой целью были разработаны новые подходы для контролируемой кристаллизации бездефектных слоев МOF на поверхности пористых субстратов.

В последние годы быстрыми темпами развиваются технологии, связанные с разделением газовых смесей при помощи мембран. Эти процессы характеризуются низкой стоимостью и энергозатратами, несложным аппаратурным оформлением, а также «экологичностью» [67]. В настоящее время разделение газов с применением мембран замещают традиционные способы, такие, как криогенная дистилляция и абсорбция [404 - 407]. Например, мембраны используют при отделении водорода, регенерации азота, обогащении воздуха кислородом и азотом, а также для очистки природного газа [405, 408, 409]. Характеристиками мембран, определяющими область их применения, являются проницаемость и селективность газоразделения, а также устойчивость и механическая прочность в рабочих условиях [410, 411].

Применение мембран основано на различиях по размеру и форме молекул, которые подвергаются разделению, а также их специфическим взаимодействием с материалом мембраны [407]. Такую молекулярно-ситовую селективность по размеру при разделении газов обеспечивают мембраны с нанопористой структурой [412]. Цеолиты, микропористые полимеры (PIM), оксиды металлов и активированные угли являются типичными материалами, используемые для создания мембран с наноразмерными порами [413]. Большинство полимерных мембран довольно недороги, однако отличаются недостаточно высокой эффективностью при разделении газов [414].

Как правило, керамические материалы более стабильны, чем полимерные, поэтому создание пористых мембран на их основе представляет существенный интерес в практическом отношении для задач разделения газов и жидкостей. Нанопористые неорганические (в том числе, цеолитные) мембраны отличаются повышенной термической и химической стабильностью, высокой проницаемостью и селективностью при разделении газовых потоков, однако препятствием к их внедрению является

сложность получения и высокая стоимость [415]. Мембраны на основе цеолитов используются преимущественно для разделения жидкостей, например, удаления воды из органических растворов и разделения азеотропных смесей [416].

органически-неорганические Гибридные мембраны могут сочетать производительность полимерных мембран и высокую селективность неорганических материалов при разделении газов [409, 413, 417]. Превосходные сорбционные характеристики (сверхвысокая удельная поверхность (~до 5900 м²/г) и пористость, четкоопределенный размер и форма пор) в сочетании с регулярной кристаллической структурой и функциональностью пор (см. предыдущие разделы) делают МОF перспективными кандидатами для селективного «нанофильтрования» различных молекул [409, 111, 114]. Наличие твердого пористого носителя, к которому может быть слой МОГ, обеспечивает новые возможности «прикреплен» эксплуатации ИХ адсорбционных свойств основе, недостижимые для металл-органических каркасов в виде порошков. В результате такого сочетания пористого носителя и его покрытия слоем MOF в качестве непрерывной фазы формируются интегрированные мембранные материалы, представляющие собой в виде нанесенных слои MOF [407].

Действительно, характерные черты МОГ способствуют созданию нанесенных мембран. Открытая система пор металл-органических каркасов способствует достижению высоких скоростей газовых потоков. С другой стороны, варьируемый в широком диапазоне размер пор МОГ, позволяет успешно решать задачи по селективному газоразделению, в том числе, отделение водорода от других газов, удаление СО₂, разделение линейных и разветвленных алканов и алкенов, а также смесей ароматических изомеров. Относительно недавно были разработаны мембраны на основе нанесенных слоев МОГ, которые характеризуются более высокой, чем молекулярная, селективностью газоразделения [127].

Наличие внеструктурных пор (трещины, дыры) снижают селективность мембранных материалов на основе селективных слоев МОГ [117]. Решение этой проблемы достигается путем создания плотного равномерного покрытия, которое необходимо для достижения молекулярно-ситовой селективности рабочей поверхности мембраны [418, 419]. Непрерывное покрытие поверхности мембраны обеспечивает проницаемость для молекул газов, которая реализуется только через поры и каналы, присутствующие в кристаллической каркасной структуре МОГ [420]. Только в этом случае не осуществляется транспорт молекул газов через дыры или трещины в нанесенном слое МОГ.

Тем не менее, одна из главных проблем применения кристаллических МОF (как и цеолитов) для селективного разделения газов – это приготовления однородного бездефектного селективного слоя на большой площади мембраны. Вследствие этого, металл-органические каркасы в основном используются в качестве наполнителей для полимерных матриц и адсорбентов в колонках для разделения [421 - 426]. В отличие от достижений исследователей, относящихся к объемным материалам МОF, разработка нанесенных мембран на основе металл-органических каркасов не отличается таким быстрым прогрессом.

VI.1 Известные подходы к созданию мембранных материалов виде тонких слоев MOF на поверхности пористых носителей.

Существует несколько основных подходов к созданию покрытия поверхности мембраны, состоящего из тонкого слоя МОF: механическое нанесение и синтез поликристаллического слоя металл-органического каркаса на носителе. К механическому нанесению относятся погружение подложки мембраны в раствор реагентов [427] и пропитка раствором реагентов подложки [428].

Следующая стратегия, используемая для изготовления мембран на основе МОГ, непосредственную представляет собой кристаллизацию наноразмерных металлорганических каркасов на поверхности носителей. Формирование плотного поликристаллического слоя на пористых керамических или металлических носителях представляет собой сложную задачу из-за слабого межповерхностного связывания между поликристаллическими металл-органическими каркасами и химически инертным субстратом [417, 427, 428].

Основная проблема, сопровождающая этот подход, заключается в нежелательном образовании центров кристаллизации в растворе или на поверхности предварительно сформированных кристаллов, вместо формирования их на носителе. Это приводит к нежелательному неравномерному покрытию поверхности и неоднородной толщине селективного слоя мембраны [420]. Следовательно, в большинстве случаях, плотность формируемых центров кристаллизации МОГ крайне низка. В связи с этим, приготовление распространенным сольвотермальным способом *in situ* нанесенных мембран на основе МОГ связано со значительными трудностями [114].

К настоящему времени был разработан метод предварительного создания центров кристаллизации в сочетании с методом вторичного роста, который является доступным и

эффективным методом формирования селективных слоев МОF, хорошо интегрированных с носителем [111, 428, 429]. Центры кристаллизации обеспечивают оптимальные условия синтеза поликристаллического слоя металл-органического каркаса на предварительно подготовленном носителе [118, 428 - 430]. Для предварительного формирования гомогенного слоя центров кристаллизации, обеспечивающего создание путем вторичного гидротермального синтеза «хорошо-срощенных» поликристаллических селективных слоев, разработаны следующие методы: создание центров кристаллизации с помощью полимерного связующего [413, 431], термическое получение центров кристаллизации [431], реакционное формирование центров кристаллизации (RS) [432], создание центров кристаллизации *in situ* [433, 434]. Например, «реакционное» создание центров кристаллизации на поверхности включает использование подложки мембраны, которая взаимодействует с органическим реагентом.

Ключевыми стадиями синтеза бездефектных мембран на основе МОF на керамических носителях являются синтез центров кристаллизации и их однородный рост на поверхности подложки с последующим формированием МОF [419].

Гибридная природа МОF, делает возможным осуществление стадийного формирования слоев этих соединений на поверхности подложки, включающее последовательное нанесение органических и неорганических строительных блоков металл-органических каркасов на поверхности носителей, в том числе, непористых (золота, керамических подложек, кварца) [435]. Привитый органический линкер является при этом темплатом формирования МОГ. Перспективный комбинированный подход включает использование центров кристаллизации МОГ в комбинации с другими методами, например, способом, предусматривающим повышением сродства поверхности носителя с одним из реагентов прекурсоров МОГ. Таким образом, с использованием физического взаимодействия, мембраны на основе цеолитоподобной каркасной структуры ZIF-8 были синтезированы кристаллизации субстрат, путем нанесения центров на предварительно модифицированный слоями гидроксидов с двойными стенками (LDHs). За этой стадией следует вторичный рост слоя металл-органическго каркаса [436].

В соответствие с новым противо-диффузионным подходом, были синтезированы эффективные интегрированные мембраны, представляющие собой нанесенные слои HKUST-1 [420] и ZIF-8 [437]. Н.Т. Kwon и сотр. разработали метод синтеза, предусматривающий одностадийный способ *in situ*, в основе которого лежит концепция противо-ионного взаимодействия для приготовления «хорошо-срощенных» поликристаллических слоев ZIF-8 (мембран) на носителе из α-оксида алюминия с

улучшенной микроструктурой [438]. Модифицирование поверхности носителя функциональными группами представляет эффективный метод улучшения плотности формирования центров кристаллизации в случае непосредственной кристаллизации МОГ 442]. на поверхности носителей [439 -Например, с использованием 3аминопропилтриэтоксисилана (APTES) в качестве ковалентного линкера для построения "мостика" между неорганическим носителем и пористыми кристаллами ZIF-8, был проведен синтез плотного покрытия ZIF-8 без предварительного создания центров кристаллизации благодаря ускоренному формированию центров кристаллизации и роста непрерывного слоя металлоорганического каркаса на носителе, модифицированном этим способом [439, 444, 445].

Доступная, воспроизводимого и эффективная стратегия синтеза была разработана для приготовления мембран, отличающихся высокой проницаемостью в сочетании с молекулярно-ситовой селективностью. Этот метод основан на использовании функциональной молекулы - полидопамина - в качестве нового ковалентного линкера. Благодаря образованию сильных ковалентных и нековалентных связей, реагенты – прекурсоры цеолитоподобного цинк-имидазолятного каркаса ZIF-8 – «прикрепляются» к поверхности различных носителей. Таким образом инициируется рост «хорошосрощенного» селективного слоя цинк-имидазолятного каркаса [445]. Для улучшения однородности покрытия на основе слоя ZIF-8, этот подход был успешно объединен с методом послойного нанесения (слой - за – слоем, layer-by-layer, LBL) оксида графена [446]. Разработанные с применением этих подходов мембраны проявляют высокую селективность по отношению к водороду, а также повышенную термическую стабильность.

В соответствие с подходом LBL, путем контролиремой самосборки неорганических и органических строительных блоков на поверхности подложки, были приготовлены композитные мембраны путем стадийного нанесения реагентов из жидкой фазы. Этот способ приводит к заполнению кристаллитами МОF макропор керамического носителя. Полученные в результате мембранные материалы отличаются высокой эффективностью [447, 448].

Многочисленные примеры демонстрируют эффективность многостадийного подхода успешного приготовления непрерывного селективного слоя МОF на поверхности субстратов различной природы. Тем не менее, для того, чтобы отвечать требованиям практики, предпочтительны несложные и доступные методы синтеза.

С учетом литературных данных, в настоящей работе формирование непрерывных поликристаллических слоев МОF 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 достижения сплошного покрытия поверхности интегрированных мембран, была проведена сравнительная оценка способов формирования кристаллов металлорганических каркасов (сольвотермальный, «RT» синтез) на поверхности подложки.

Для формирования селективных слоев были выбраны цеолитоподобный цинкимидазолятный каркас ZIF-8 и фениленкарбоксилатный каркас MOF-199 (см. Глава II, табл. 2,). Каркас MOF-199 содержит доступные для молекул адсорбатов координационноненасыщенные центры (ионы Cu²⁺). Эта структура отличается молекулярно-ситовой селективностью при разделении газовых смесей и углеводородов. Содалитоподобный каркас ZIF-8. Цинк-имидазолятный каркас ZIF-8 представляет особый интерес для создания мембран, благодаря мономодальному распределению по размерам пор, а также специфическим маршрутам диффузии «гостевых» молекул [449 - 451]. Эта структура отличается повышенной адсорбционной селективностью по отношению к CO₂. В настоящее время, в литературе имеются примеры успешного приготовления мембран на основе ZIF-8 и их тестирования в процессах газоразделения [448].

Характеристики исследованных металл-органических каркасов приведены в табл. 47 (см. также Главу II, табл. 2).

MOF	Состав	Sбэт, M^2/Γ	Объем пор, см ³ /г /диаметр пор, Å
ZIF-8	Zn(meIm) ₂ ,	1630	0.75/7.9
MOF-199	Cu ₃ (BTC) ₂	1400	0.64/11

Таблица 47. Состав и текстурные характеристики МОF-199 и ZIF-8.

В целях выявления эффекта металл-органического каркаса как основы для создания поликристаллического слоя на поверхности (степень покрытия, селективность), в качестве подложек были выбраны материалы, характеризующиеся высокой проницаемостью по отношению к представительному набору газов.

Для приготовления композитных мембран на основе каркаса MOF-199 была использована трубчатая керамическая подложка. Были опробованы также плоские носители различной природы для создания селективного слоя на основе структуры ZIF-8.

VI.2 Одностадийный синтез *in situ* гибридных мембран на основе цеолитоподобного цинк-имидазолятного каркаса ZIF-8 на полимерном и неорганическом носителях

В задачу этого направления исследования входило изучение возможности формирования компактного «хорошо-срощенного» поликристаллического слоя на основе содалитоподобного каркаса ZIF-8 путем одностадийного синтеза *in situ* на поверхности ультрапористых мембранных материалов без предварительного модифицирования [452].

Принимая во внимание гибридную органо-неорганическую природу структуры ZIF-8, в настоящей работе было проведено сравнительное исследование двух типов носителей, которое могут обеспечить оптимальное сродство (адгезию) поверхности с этим каркасом. Для приготовления композитных мембран с цинк-имидазолятным слоем (ZIF-8) были использованы полимерный материал на основе полиакрилонитрила (ПАН) и специальный композиционный неорганический носитель на основе цирконата алюминия. Снижение толщины мембраны может быть достигнуто путем изготовления нанесенных мембран на основе МОF на пористых субстратах, отличающихся высокой стабильностью [428]. Два носителя, исследуемых в настоящей работе, отличаются высокой механической прочностью. Это условие является необходимым для синтеза композитных мембран, отличающихся хорошей адгезией компактного селективного слоя на основе металлорганических каркасов с поверхностью носителя.

Стоит отметить, что полимерные материалы в качестве мембранных материалов, в основном, используются в качестве матриц для внедрения наночастиц металоорганических каркасов при получении таким образом мембран со смешанными матрицами на основе МОГ (МММ). Несмотря на то, что для приготовления тонких пленок и субстратов на основе МОГ были использованы различные неорганические (керамические) носители, имеется ограниченное число сведений по использованию для этой цели полимерных пористых субстратов, таких, как пористый найлоновый материал [437]. Другой тип мембран на полимерной подложке, представляют непрерывные селективные слои ZIF-90, нанесенные на полые волокна (Torlon hollow fibers) путем низко-температурного синтеза [453].

В настоящей работе, предполагалось, что гибкость и органическая природа материала ПАН на основе полиакрилонитрила может обеспечить предпочтительное взаимодействие между имидазолятными линкерами цеолитоподобного каркаса ZIF-8. Такое взаимодействие может улучшать совместимость поликристаллического селективного слоя с полимерным носителем.

Что касается пористого композиционного неорганического носителя, отмечается, что макропористая стальная сетка (SSN) отличается прочностью, что позволяет использовать этот материал в качестве основы для создания композитных мембран. Например, материал SSN имеет высокий объем пустот, заметно превышающий объем традиционного носителя α-Al₂O₃. Таким образом, обеспечивается высокая проницаемость селективного слоя, нанесенного на поверхность SSN [446 Для соответствия задачам газоразделения, этот материал нуждается в модифицировании, поскольку поры SSN являются слишком большими для обеспечения необходимой селективности мембран на его основе. J. Саго с группой исследователей предложили модифицирование материала SSN полидопамином. Это способствует созданию центров кристаллизации и формированию компактного поликристаллического покрытия на основе структуры ZIF-8 поверхности мембраны [446].

В настоящей работе, для кристаллизации селективного слоя ZIF-8 на поверхности *in situ* был использован композиционный неорганический носитель, представляющий собой плотное покрытие из цирконата алюминия, нанесенного на подложку SSN.

VI.2.1. Сведения о проведенных экспериментах

Материалы подложек

В настоящей работе, для приготовления композитных мембран на основе каркаса ZIF-8 были использованы 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 "ACПEKT", Russia). Эксперименты по измерению газопроницаемости

Оценка газоразделительных свойств синтезированных в настоящей работе композитных мембран была проведена по сопоставлению проницаемости отдельных газов.

Проницаемость отдельных газов - He, N₂, CO₂ была измерена волюмометрическим методом (высокие скорости потоков) и дифференциальным методом с применением газохроматографического анализа (средний уровень потоков):

Проницаемость единичных газов рассчитывалась по уравнению:

$$Q = \frac{J}{A \cdot \Delta p} \quad , \tag{1}$$

где J представляет собой поток газа через мембрану, моль/с; A площадь мембраны, M^2 , Δp падение давления, Ра.

Идеальную селективность по отдельному газу определяли как:

$$\alpha_{ij} = \frac{Q_i}{Q_j},\tag{2}$$

где Q_i и Q_j представляют собой проницаемости i-го и j-го газов, соответственно.

VI.2.2 Приготовление интегрированных мембран на основе ZIF-8

В литературе сведения исследованиях предварительному имеются об ПО модифицированию поверхности мембран для индуцирования предпочтительного формирования на ней кристаллов МОГ [420, 429]. Однако, в настоящей работе, модифицирование поверхности не проводилось, специальное за исключением предварительной обработки композиционного неорганического носителя раствором $Zn(OAc)_2 \times 2H_2O$ MeOH. Предполагалось, терминальные нитрильные в что функциональные группы, гомогенно распределенные в объеме материала ПАН, могут обеспечить оптимальное сродство имидазолятного линкера ZIF-8 с поверхностью полимерного носителя. В свою очередь, это сродство способствует формированию непрерывного селективного слоя цинк-имидазолятного каркаса на поверхности композитной мембраны в одну стадию, без предварительного создания центров кристаллизации.

Поскольку полимерный материал PAN разлагается при температуре, превышающей 150-200°С, был разработан новый способ синтеза, который осуществляется при атмосферном давлении и умеренной температуре (около 60°С). Этот метод предусматривает частичное удаление растворителя для повышения концентрации реагентов в реакционной смеси и сдвиг равновесия процесса в отношении формирования поликристаллического слоя ZIF-8 на поверхности носителя.

Из анализа литературных данных следует, что, метод приготовления селективного слоя является ключевым фактором, определяющим эффективность интегрированных мембран на основе МОГ. Отмечается, что распространенный способ синтеза поликристаллического покрытия в сольвотермальных условиях с трудом поддается масштабированию, а также не отличается экономичностью [447]. Более того, одна из серьезных проблем, сопровождающих сольвотермальный синтез нанесенных мембран, заключается в том, что существует различие между коэффициентами термического расширения слоя металлорганического каркаса и носителя. Это является причиной образования трещин в селективном слое из неорганических материалов (цеолитов), при охлаждении интегрированной мембраны до комнатной температуры [447]. Эти дефекты являются причиной низкой воспроизводимости синтеза плотного покрытия в сольвотермальных условиях. В настоящей работе указанная проблема проявилась также при попытке синтеза ZIF-8 селективного слоя на композиционном неорганическом носителе В сольвотермальных условиях. Действительно, при проведении предварительных экспериментов, было обнаружено, что сольвотермальный синтез не приводит к воспроизводимому синтезу плотного и компактного покрытия в виде слоя ZIF-8 на неорганическом носителе. Принимая во внимание эти результаты, для синтеза мембраны ZIF-8 на поверхности носителя на основе цирконата алюминия был применен новый "несольвотермальный" способ. Этот способ синтеза приведен выше для приготовления мембраны на полимерном носителе. В случае неорганического носителя, его поверхность предварительно обрабатывали раствором соли Zn²⁺ (см. выше).

VI.2.3 Исследование физико-химических свойств интегрированных мембран на основе ZIF-8

Формирование кристаллической фазы ZIF-8 на поверхности полимерного и неорганического носителей было подтверждено методом РФА при анализе кристаллов, извлеченных из реакционной смеси после завершения синтеза селективного слоя (рис. 130). Результаты РФА указывают на соответствие кристаллической структуры нанесенных поликристаллических слоев структуре цинк-имидазолятного каркаса ZIF-8. Дифрактограммы (рис. 130b, 130c, образцы ZIF-8/ПАН (12), ZIF-8/цирконат алюминия) материалов в виде порошков, полученных при приготовлении мембраны на основе ZIF-8, согласуются с расчетной дифрактограммой этого соединения (рис. 130а).

Стоит отметить, что результаты предварительных исследований указывают на то, что использование соли $Zn(OAc)_2 \times H_2O$ в качестве источника ионов Zn^{2+} в процессе синтеза интегрированной мембраны приводят к значительному улучшению чистоты кристалл ической фазы ZIF-8 по сравнению с приготовлением селективного слоя при использовании соли $ZnCl_2 \times 6H_2O$. Действительно, в литературе отмечается влияние неорганического прекурсора на качество кристаллической фазы формируемых материалов МОF [56]. Следует отметить, что наиболее чистая фаза ZIF-8 формируется на носителе ПАН благодаря улучшенной адгезии селективного слоя с поверхностью полимерного носителя по сравнению с неорганическим композиционным субстратом.



Рисунок 130. (а) Дифрактограмма РФА, рассчитанная из структурных данных для каркаса ZIF-8; экспериментальная дифрактограмма кристаллов ZIF-8, формируемого в процессе приготовления (b) мембраны ZIF-8 на ПАН (образец ZIF-8/ПАН (12)), (c) мембраны ZIF-8 на композиционном неорганическом материале (образец ZIF-8/цирконат алюминия).

По результатам адсорбционных измерений по N_2 (БЭТ), удельная поверхность для кристаллов ZIF-8, образованных в маточном растворе после завершения синтеза мембраны, изменяется в интервале 1100–1300 м²/г. Эти значения удельной поверхности хорошо согласуются с литературными данными, что подтверждает формирование этого каркаса на обоих носителях.

Микрофотографии СЭМ указывают на значительное различие между структурой поверхностей двух носителей. Такое различие оказывает существенное влияние на формирование селективного слоя ZIF-8. Поверхность носителя ПАН является гладкой

(рис. 131а), в то время, как композиционный носитель состоит из частиц цирконата алюминия со средним размером 150 – 200 нм, нанесенных на стальную сетку (рис. 1316).

Для высокой проницаемости и селективности необходим тонкий и хорошо интегрированный с поверхностью слой МОГ. Помимо этого, для эффективного газоразделения существенное значение имеют размер и форма кристаллов селективного слоя нанесенной мембраны [429, 454]. Малый размер кристаллитов МОГ в этом слое является более предпочтительным, поскольку он может способствовать снизить общую толщину мембраны и, следовательно, увеличить поток газа – пермеата [428]. На микрофотографиях СЭМ представлены поликристаллические, компактные слои структуры ZIF-8 на поверхности неорганического и полимерного носителей (рис. 132а, б).



Рисунок 131. Микрофотографии СЭМ (а) поверхности носителя ПАН; (б) поверхности композиционного неорганического носителя.

В непрерывном покрытии мембраны не наблюдается разрывов, дыр или трещин. Из результатов СЭМ видно, что наиболее гомогенное плотное покрытие достигается на полимерном носителе, по сравнению со слоем ZIF-8 композиционном неорганическом субстрате. Можно видеть, что интегрированная мембрана на носителе ПАН является гладкой (рис. 132а), 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. 1326). Гладкая поверхность интегрированной мембраны ZIF-8/ПАН указывает на хорошую совместимость гибридного слоя ZIF-8 с гибким субстратом из полиакрилонитрила.

Интересно отметить, что увеличение времени синтеза свыше 9 ч не приводит к дальнейшему увеличению количества нанесенного поликристаллисческого слоя ZIF-8. Более того, взвешивание синтезированных композитных мембран указывает на то, что одностадийный синтез *in situ* кристаллов ZIF-8 на носителе ПАН, проведенный несколько раз в одних и тех же условия, приводит к формированию селективного слоя одинаковой толщины. Вероятно, функциональные нитрильные группы могут являться центрами непосредственной кристаллизации ZIF-8 на поверхности носителя ПАН. Таким образом, специфическое взаимодействие между поверхностью полимера на основе полиакрилонитрила и имидазолятным линкером может играть решающую роль в формировании плотного непрерывного покрытия поверхности носителя.



a)

Рисунок 132. Микрофотографии СЭМ поверхности (а) мембраны ZIF-8 на поверхности ПАН (образец ZIF-8/ПАН (12)), (б) мембраны ZIF-8 на поверхности композиционного неорганического носителя (образец ZIF-8/цирконат алюминия). Число в скобках соответствует продолжительности синтеза мембраны в ч.

Изучение нанесенных мембран методом ИКС диффузного отражения подтверждают формирование нанесенного слоя каркаса ZIF-8 (рис. 133). Положение основных полос в спектре композитной мембраны ZIF-8/ПАН согласуются с литературными данными для кристаллитов ZIF-8, синтезированных в растворе [455]. Пик при 1568 см⁻¹ в спектре интегрированной мембраны на основе ПАН может быть отнесен к колебанию связи C=N, в то время как полоса, соответствующая связи Zn–N наблюдается при 433 см⁻¹ (рис. 133).



Рисунок 133. Спектры ИК диффузного отражения (С) полимерной подложки ПАН, (В) гибридной мембраны ZIF-8/ПАН (12).

Полосы при 1300–1500 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям гетероароматического ядра, которые перекрываются полосами носителя на основе полиакрилонитрила. Вследствие этого, полосы в этой области не могут быть точно идентифицированы.

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 PAN обеспечивает более воспроизводимые данные, благодаря его гибкости, полимерной природе и функциональности.

VI.2.4 Изучение газопроницаемости интегрированных мембран на основе каркаса ZIF-8

Адгезия селективных слоев ZIF-8 на исследованных носителях была достаточно сильной для тестирования их газопроницаемости. Было установлено, что проницаемость нанесенных слоев ZIF-8 уменьшается по сравнению с исходными подложками (табл. 48). Например, проницаемость композитных мембран на основе ПАН уменьшается на четыре порядка для наиболее селективных образцов по сравнению с полимерным носителем, а

для мембран, нанесенных на носитель на основе цирконата алюминия, проницаемость уменьшается в два раза вследствие сопротивления селективного слоя.

Тем не менее, интегрированные мембраны на основе ZIF-8, синтезированные в соответствие с оригинальной "несольвотермальной" методикой, отличаются высокой газопроницаемостью. Например, проницаемость Не через композитные мембраны с селективным слоем на неорганическом носителе составляет ~ 6.8 10^{-5} моль/(м²·с·Па), а проницаемость N₂ составляет ~ to 3.5 10^{-5} моль/(м²·s·Па) (табл. 48). Этот уровень проницаемости выше уровня газопроницаемости большинства газоразделительных мембран, включая керамические и цеолитные мембраны. Например, по литературным данным, уровень проницаемости композитных мембран с селективным слоем на основе ZIF-8 для H₂ составляет около ~ $2.7 \cdot 10^{-5}$ моль/(м²·с·Па), а для N₂ – ~ $1.8 \, 10^{-6}$ [446]. Следует отметить, что метод синтеза влияет в большей степени на уровень газопроницаемости в случае материала ПАН (табл. 48) по сравнению с неорганическим носителем. Например, увеличение продолжительности синтеза от 6 ч (образец ZIF-8/ПАН (6)) до 12 ч (образец ZIF-8/ПАН (12)) приводит к уменьшению проницаемости для Не и CO₂. Вероятно, это наблюдение может объясняться формированием более толстого слоя ZIF-8 на поверхности интегрированной мембраны (образец ZIF-8/ПАН (12)).

Official	Q, M	иоль/(м ² ·с·Па)			
Образец	He	N_2	CO_2		
Носитель ПАН					
Образец 01	3.3.10-5	1.6·10 ⁻⁵	$1.4 \cdot 10^{-5}$		
Носитель ПАН + ZIF-8					
ZIF-8/PAN (12)	1.6.10-9	$6.0 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^{-10}$		
ZIF-8/PAN (6)	6.0.10-9	6.9 10 ⁻¹⁰	6.5·10 ⁻¹⁰		
ZIF-8/PAN (6)*	$2.4 \cdot 10^{-5}$	9.1.10-6	7.0.10-6		
Носитель на основе цирконата алюминия					
Образец 02	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$7.1 \cdot 10^{-5}$	6.5·10 ⁻⁵		
цирконат алюминия + ZIF-8					
ZIF-8/цирконат алюминия	6.8.10-5	3.5.10-5	2.4.10-5		
1. G					

Таблица 48. Газопроницаемость интегрированных мембран на основе ZIF-8.

* Синтез селективного слоя ZIF-8 на поверхности мембраны был проведен с использованием $Zn(OAc)_2$ вместо $ZnCl_2$ в качестве источника Zn^{2+} . Число в скобках соответствует продолжительности синтеза мембраны в ч.

С применением синтезированных мембран с селективным слоем ZIF-8, (образец ZIF-8/цирконат алюминия) была изучена зависимость потока газа (рис. 134) и проницаемости (рис. 135) от давления. Важно отметить, что поток газа линейно возрастает с повышением давления для всех исследуемых газов. Газопроницаемость не зависит существенно от падения давления, которое согласуется с уравнениями 3-4 для Кнудсеновского молекулярного потока J_{Kn} и газопроницаемости Q_{Kn} [456]:

$$J_{Kn} = Q_{Kn} \cdot \Delta p \tag{3}$$

где Q_{Kn}

$$Q_{Kn} = \frac{4\varepsilon d_p}{3\tau l} \sqrt{\frac{1}{2\tau MRT}}$$
(4)

где d_p – диаметр пор, ε – фактор пористости, R – универсальная газовая постоянная, М – молекулярная масса, Δp – частичное падение давления, τ - фактор кривизны, l – толщина мембраны.

Эти результаты указывают на преобладание молекулярного потока в общем потоке газа через мембрану.



Рисунок 134. Зависимость потока газа от падения давления для интегрированной мембраны с селективным слоем ZIF-8 на неорганическом носителе (образец ZIF-8/цирконат алюминия).

Во время проведения экспериментов, было обнаружены особые свойства CO_2 в качестве адсорбата. В частности, при его исследовании требовалось значительно более продолжительное время для достижения стационарного состояния потока по сравнению с другими газами. Этот факт можно объяснить специфическим взаимодействием молекул CO_2 с каркасом ZIF-8 [241]. Таким образом, можно предположить, что сорбция CO_2 в процессах газоразделения может существенно влиять на проницаемость других газов в газовых смесях.



Рисунок 135. Зависимость газопроницаемости от падения давления для интегрированной мембраны с селективным слоем ZIF-8 на неорганическом носителе (образец ZIF-8/цирконат алюминия).

Для всех синтезированных образцов композитных мембран (табл. 49) была рассчитана идеальная селективность газоразделения. Найденные величины селективности для интегрированных мембран превышают величину селективности носителей. Из результатов измерений следует, что найденный уровень селективности мембран равен или выше, чем Кнудсеновская селективность. Было показано, что уровень селективности зависит от условий синтеза и природы носителя. Следует отметить, что селективность разделения газовых смесей для пористых мембран может отличаться от идеальной величины. Этот вопрос нуждается в дополнительном исследовании.

Мембраны на основе ZIF-8, синтезированные "несольвотермальным" способом, не отличаются высокой селективностью при разделении пары He/N₂ (табл. 49). Вероятно, уменьшение селективности при разделении пары He/N₂ не связано с качеством
селективного слоя и может объясняться диаметром пор каркаса ZIF-8 (~ 3.4 Å), который превосходит малый кинетический диаметр исследуемых газов (~2.89 Å для He, ~3.64 Å для N₂ и ~3.30 Å для CO₂). Очевидно, что в этом случае не наблюдается молекулярноситового разделения.

С другой стороны, вследствие инертности обоих газов не наблюдается специфического взаимодействия между их молекулами и нанесенной мембраной. Это взаимодействие играет важную роль в разделении газовых смесей, содержащих молекулы СО2. 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. Формированию такого селективного слоя способствует оптимальное сочетания времени синтеза и количества растворителя в реакционной смеси. Исследования газопроницаемости указывают на то, что небольшие вариации в условиях синтеза существенным образом влияют на проницаемость и селективность слоя ZIF-8.

	Селективность					
Образец	ł		He/N ₂			
	α_{Kn}	$\alpha_{exp.}$	α_{Kn}	α _{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		

Таблица 49. Идеальная селективность интегрированных мембран на основе ZIF-8.

Можно предположить, что более регулярная структура ультра(микро) пористого полимерного носителя в сравнении со слоем цирконата алюминия на стальной сетке обеспечивает более плотное и однородное покрытие на основе ZIF-8. Помимо этого, гибкость полимерного материала ПАН и наличие нитрильных функциональных групп обеспечивает его хорошую совместимость с имидазолятными линкерами микрокристаллитов ZIF-8.

Вероятно, структура неорганического носителя может обеспечить кристаллизацию ZIF-8 как в порах, так и на его поверхности. В случае получения интегрированных мембран на неорганическом носителе, методика синтеза, предусматривающая удаление растворителя, приводит к падению потока пермеата (образец ZIF-8/цирконат алюминия, табл. 48). Это явление, возможно, обусловлено частичным блокированием пор неорганического носителя кристаллитами ZIF-8. Одновременно, наблюдается небольшое повышение селективности. Блокирование пор неорганической матрицы путем интрузии кристаллов ZIF-8 подтверждает хорошую совместимость селективного слоя с неорганическим носителем.

Повторный рост селективного слоя является одни из наиболее эффективных способов получения нанесенных мембран с непрерывным плотным покрытием. Согласно разработанному методу, включающему частичное удаление растворителя, может быть получено полислойное однородное покрытие на основе ZIF-8 на поверхности цирконата алюминия, путем повторения синтеза *in situ*. Композитная мембрана с покрытием из двух слоев ZIF-8, синтезированная этим способом, демонстрирует значительное повышение селективности. Это влияние на эффективность мембраны может, вероятно, объясняться «сглаживанием» поверхности путем формирования первого слоя цинк-имидазолятной структуры ZIF-8 в порах носителя. Действительно, в случае покрытия, представляющего собой три или более слоя ZIF-8, наблюдалось резкое падение потока вследствие блокирования пор носителя. Таким образом, композитные мембраны на основе ZIF-8 на неорганическом носителе могут рассматриваться в качестве иерархических упорядоченных макро-/микропористых гибридных материалов [457].

VI.3 Формирование тонких слоев металл-органического каркаса MOF-199 на тубулярных керамических мембранах методом вторичного роста

Второй подход, разработанный для создания селективного слоя на основе МОF на поверхности пористых носителей, представляет собой метод вторичного роста или стадийный темплатный синтез, т.е. сочетание предварительного создания центров кристаллизации и вторичного роста на них кристаллов МОF [190]. Этот способ был использован для формирования поликристаллического покрытия тубулярных керамических подложек (γ-Al₂O₃). Для приготовления интегрированной мембраны стадийным темплатным синтезом был выбран каркас МOF-199 (см. выше).

Тубулярные пористые подложки в качестве моделей промышленных мембран представляют интерес для отработки подходов создания равномерного непрерывного покрытия селективным слоем большой поверхности [418]. Для нанесения металлорганического каркаса MOF-199 были использованы инертные керамические асимметрические пористые мембраны. Эти подложки представляют собой трубки из α -Al₂O₃ с внешним диаметром 10 мм, толщиной стенки 1 мм и длиной 125 мм, со средним диаметром пор 4÷6 мкм. На поверхности мембраны нанесены слои γ -Al₂O₃ с использованием шликерной технологии, при этом селективный слой асимметрической мембраны имеет средний диаметр пор 0,4 мкм.

Для достижения сплошного покрытия поверхности тубулярной мембраны, исследовались пути формирования металл-органического каркаса на созданных центрах кристаллизации, в том числе с использованием стадийного темплатного синтеза. В соответствии с его условиями, 1^{ая} стадия – это создание центров кристаллизации, а 2^{ая} стадия заключается во вторичном «росте» кристаллов МОF на этих предварительно созданных центрах кристаллизации.

VI.3.1 Синтез селективного поликристаллического слоя каркаса MOF-199 на поверхности керамической подложки

Распространенный способ приготовления нанесенных мембран на основе МОF, включающих сольвотермальную стадию, заключаюется в нагревание раствора реагентов органического линкера и соли металла - при повышенном давлении [419]. В отличие от этого, в настоящей работе синтез поликристаллического слоя каркаса МОF-199 на

поверхности керамической мембране проводили в мягких условиях при комнатной температуре и атмосферном давлении [64].

При проведении исследования были опробованы различные способы создания центров кристаллизации МОF-199 на поверхности пористого керамического носителя: 1) механическое нанесение на подложку тонкой суспензии предварительно приготовленной металл-органической каркасной структуры и 2) сольвотермальный синтез металл-органического каркаса на поверхности керамической мембраны.

Формирование металл-органического каркаса на поверхности пористого носителя было проведено в соответствие с двумя подходами. Приготовление мембраны **A** осуществлялось путем одностадийного синтеза поликристаллического слоя MOF-199 на поверхности подложки. Способ приготовления мембраны **B** включал двухстадийный темплатный синтез слоя MOF-199 на поверхности керамической мембраны.

<u>Мембраны А.</u> Для создания центров кристаллизации на мембране **А**, на поверхность керамической подложки предварительно наносили тонкую суспензию (~ 10 мг) предварительно синтезированного MOF-199. Затем был проведен синтез металлорганического каркаса путем контакта поверхности подложки и раствора реагентов (бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты и ацетата меди). В результате применения одностадийного способа синтеза наблюдалось формирование кристаллического слоя MOF-199 на поверхности керамической мембраны в количестве ~ 60 мг.

<u>Мембрана В.</u> Предварительное создание центров кристаллизации на мембране **В** осуществляли путем контакта поверхности подложки с раствором реагентов (бензол-1,3,5трикарбоновой кислоты и ацетата меди (II). При этом наблюдалось формирование тонкого слоя (~ 6 мг) металл-органического каркаса (1^{ая} стадия темплатного синтеза). Вторая стадия формирования кристаллов металл-органического каркаса включает ковалентную прививку органического линкера - бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты - к свободным гидроксильным группам оксида алюминия, не задействованным на первой стадии темплатного синтеза (стадия вторичного роста). Иммобилизованная таким образом на поверхности подложки органическая кислота взаимодействует с ионами меди (II) с образованием на поверхности мембраны МОF-199.

В случае применения двухстадийного темплатного синтеза на керамическую подложку наносится почти в два раза больше металл-органической каркасной структуры MOF-199 (~ 100 мг), чем при приготовлении композитной мембраны А. При этом наблюдается равномерное покрытие поверхности композитной мембраны.

VI.3.2 Физико-химические исследования интегрированных мембран с селективным слоем на основе каркаса MOF-199 на поверхности тубулярной керамической мембраны

Данные рентгенофазового анализа кристаллов, извлеченных из реакционной смеси после завершения синтеза композитной мембраны, указывает на формирование чистой фазы MOF-199, отличающейся кубической сингонией (рис. 137) [66].



Рисунок 136. Дифрактограмма кристаллов МОГ-199, образованных при получении композитной мембраны В, и результаты ее индицирования (над линиями указаны соответствующие им индексы hkl).

Расчетные значения параметра элементарной ячейки составляют 2.657±0.006 нм. Полуширина линий для данного образца соответствует размеру частиц (величине области когерентного рассеяния) \approx 37 нм. Рассчитанная, с учетом данных рентгенофазового анализа, величина площади удельной поверхности материала должна составлять около 69 м²/г. В то же время найденное по сорбции азота значение этого параметра составляет 1400 м²/г, что намного больше расчетной величины. Это определяется развитой нанопористой структурой каркаса MOF-199 (см. также раздел II).

Рис. 137 и 138 изображают микроструктуру мембраны **B**, до и после измерения газопроницаемости. Наружняя и внутренняя поверхности этой интегрированной мембраны, характеризуются сплошным заполнением кристаллитами металлорганического каркаса структуры (рис. 137).



 SU8000 2.0kV ×5.00k SE(U)

б)

Рисунок 137. Кристаллиты каркаса MOF-199, нанесенные стадийным темплатным синтезом на тубулярную керамическую мембрану из γ-Al₂O₃ (интегрированная мембрана В) до измерения газопроницаемости. а) наружняя поверхность, б) внутренняя поверхность интегрированной мембраны.

Важно отметить, что такое сплошное покрытие сохраняется после измерения газопроницаемости мембраны (рис. 138).





Рисунок 138. Кристаллиты МОF-199 на тубулярной керамической мембране (интегрированная мембрана **B**) после измерения газопроницаемости: а) наружняя поверхность и б) внутренняя поверхность интегрированной мембраны.

Транспортные свойства исходной мембраны – носителя, были определены по диффузии гелия и аргона при комнатной температуре и варьировании перепада давления по мембране. Производительность исходной мембраны по гелию составила 2100 моль/м²час при перепаде давления 0.03 атм (см. рис. 139), а по аргону – 890 моль/м²час. Фактор разделения этой пары газов составил 2.4 при факторе разделения, соответствующем режиму Кнудсена – 3.2.



Рисунок 139. Зависимость газопроницаемости пористой мембраны Al₂O₃ с нанесенным слоем MOF-199 (мембрана **A**) от давления.

После нанесения MOF-199 на поверхность и в поры керамического пористого носителя, согласно первому способу (мембрана **A**), производительность мембраны по гелию и аргону при комнатной температуре снизилась практически на порядок. Одновременно, фактор разделения пары аргон-гелий понизился. Как для исходной керамической мембраны, так и для мембраны **A**, зависимость потоков индивидуальных газов от их молекулярной массы не линейна, т.е. транспортные свойства этих мембран не соответствуют закону Кнудсена (рис. 140).



Рисунок 140. Зависимость потоков водорода, гелия и аргона через исходную керамическую мембрану и мембрану **A** в координатах уравнения Кнудсена.

Для мембраны **В** потоки гелия и аргона уменьшились более, чем на два порядка (рис. 141).



295

Рисунок 141. Зависимость газопроницаемости пористой мембраны Al₂O₃ с нанесенным слоем каркаса MOF-199 (мембрана **B**) от давления.

Соотношения потоков водорода, гелия, метана и аргона через эту мембрану приближаются к значениям, соответствующим закону капиллярного течения Кнудсена, что подтверждается и видом зависимости потоков газов от их молекулярной массы (рис. 142).



Рисунок 142. Зависимость потоков водорода, гелия, метана и аргона через мембрану **В** в координатах уравнения Кнудсена.

Как видно из рис. 143, мольное отношение метана к этану в продиффундировавшем потоке при низких перепадах давления оказывается несколько ниже, чем в исходной смеси. Однако оно растет с увеличением давления подаваемой смеси, что становится наиболее ярко выраженным при перепаде давления выше 0.04 атм. При этом точка на рис. 143, соответствующая этану, лежит значительно ниже прямой, соответствующей проницаемости H₂, He, Ar, CH₄, что предполагает влияние на поток этана не только размера пор, но и других специфических факторов.

В работе [409] на примере мембран, содержащих слой ZIF-8, показано, что коэффициент разделения этана и этилена довольно сложно зависит от давления на входной стороне мембраны. Авторы указывают, что процесс разделения управляется двумя противоположно направленными факторами: адсорбцией и диффузионной способностью компонентов смеси. Поскольку, как указано выше, полученные результаты

не могут объясняться молекулярно-ситовым эффектом, вероятно, они связаны с различиями адсорбции метана и этана на МОГ-199.



Рисунок 143. Зависимость мольного отношения CH_4/C_2H_6 от давления через мембрану **В** при подаче смеси CH_4/C_2H_6 в соотношении компонентов 4:1.

Из полученных результатов следует, что синтез селективного слоя на основе металлорганического каркаса MOF-199 на поверхности керамической мембраны позволяет модифицировать ее транспортные свойства. При нанесении достаточного количества поликристаллического покрытия потоки газов и факторы разделения начинают определяться структурой МОГ-199. Выполнение закона молекулярного течения Кнудсена указывает на то, что средний диаметр селективных каналов композитной мембраны не превышает 2-3 нм. Однако для достижения молекулярно-ситовых эффектов диаметр пор композитной мембраны должен быть еще меньше, поскольку максимальный кинетический диаметр исследованных газов составляет 0.38 нм. Интересно отметить, что подобные результаты по измерению газопроницаемости были получены с применением композитных мембран на основе МОГ-199 (HCUST-1), приготовленных методом вторичного гидротермального роста [419].

VI.4 Заключение к главе VI

С применением оригинальных подходов были приготовлены новые интегрированные мембранные материалы, представляющие собой селективные слои металл-органических каркасов ZIF-8 и MOF-199 на поверхности пористых носителей различной природы. Разработанные в ходе выполнения исследования подходы представляют собой: 1) т.н. одностадийный синтез *in situ* путем непосредственной кристаллизации на немодифицированном носителе и 2) стадийный синтез с использованием заранее созданных на носителе центров кристаллизации или метод вторичного роста.

Впервые были изготовлены интегрированные мембраны на основе цеолитоподобного имидазолятного каркаса ZIF-8 путем кристаллизации in situ на пористом материале из акрилонитрила и композиционном неорганическом носителе на основе цирконата алюминия. Была разработана новая процедура синтеза, не предусматривающая повышенной температуры и атмосферного давления. Несмотря на различную структуру полимерного и неорганического субстратов, оригинальный способ синтеза, предусматривающий мягкие условия, приводит к воспроизводимому получению бездефектного, компактного, поликристаллического покрытия (включая полислойное покрытие) на основе цинк-имидазолятного каркаса на поверхности носителей. Результаты проведенного исследования указывают на то, что природа носителя (органическая/неорганическая) и текстура (микропористая и макропористая) определяют различия в морфологии селективных слоев на основе ZIF-8 на поверхности мембран: наиболее гомогенное и плотное покрытие было синтезировано на полимерном носителе.

Было показано, что природа носителя существенным образом влияет на газоразделительные свойства (характеристики) приготовленных мембран на основе ZIF-8. Полученные композитные мембраны с селективным слоем на основе ZIF-8 проявляют значительный уровень селективности и одновременно высокую проницаемость. Новые интегрированные мембраны могут найти применение в технологии разделения газовых смесей, включая отделение газов Не и CO₂ из газовых потоков.

Разработан метод приготовления композитных мембран на основе MOF-199 с ионами меди и трикарбоксилатными лигандами путем создания центров кристаллизации на поверхности керамической подложки с последующей прививкой трикарбоновой кислоты к поверхности керамической пористой подложки (γ-Al₂O₃). Измерена газопроницаемость полученных мембран и проведено разделение смеси этана и метана. Установлено влияние способа формирования металл-органической каркасной структуры на сорбционные свойства композитных мембран.

Полученные результаты указывают на то, что способ формирования селективного слоя на основе металл-органического каркаса на поверхности пористого носителя, сочетающий создание на поверхности подложки мембраны центров кристаллизации и

темплатного синтеза (вторичного роста) в «несольвотермальных» условиях, позволяет достичь равномерного бездефектного покрытия. Полученные композитные керамические мембраны, содержащие МОF-199, представляются перспективными для эффективного разделения смесей газов, содержащих CH₄.

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

В предыдущих главах были рассмотрены несколько принципиально различных типов гибридных материалов на основе металл-органических каркасов: системы, формируемые путем введения наночастиц металлов и функциональных молекул каликс[4]аренов в пористую матрицу МОF (создание носителей гетерогенных катализаторов и гетерогенных катализаторов) - использования внутрикристаллического пространства этих структур, а также создание нанесенных интегрированных мембранных материалов путем модифицирования слоями нанокристаллов МОF поверхности пористых носителей. В последнем случае упорядоченные ансамбли МOF являются непрерывной фазой.

В этой главе обсуждается иной тип наноструктурированных гибридных материалов на основе металл-органических каркасов. Эти мембранные материалы (mixed matrix membranes) представляют собой наночастицы MOF, распределенные в объеме матрицы полимеров (mixed matrix membranes). Основной задачей исследования этого направления было выявление закономерностей создания MMM мембран, при формировании которых металл-органические каркасы являются дискретной фазой.

Мембраны со смешанной матрицей (Mixed-matrix membranes, (MMM)) или гибридные мембраны состоят из неорганического или неорганически-органического материала в форме микро- или наночастиц (дискретная или дисперсная фаза), инкорпорированных в полимерную матрицу (непрерывная фаза) [458-460]. Использование двух материалов, с различной проницаемостью и селективностью позволяет улучшить газоразделительные свойства гибридной мембраны за счет синергетической комбинации несложной обрабатываемости полимеров и превосходных газоразделительных свойств неорганических материалов, при этом разделительные свойства МММ мембран могут превышать верхнюю границу диаграммы Робсона (диаграмма проницаемость – селективность) [461, 462]. Пористые неорганические наполнители могут сочетать селективность и проницаемость, что невозможно в случае чистых полимерных мембран. В качестве неорганических наполнителей могут быть использованы различные типы материалов, проницаемых и непроницаемых [245, 421].

Количество и распределение свободного объема в полимерных мембранах в значительной степени определяет ее транспортные и разделительные свойства. Улучшить свойства мембраны можно путем добавления пористых частиц, поскольку в этом случае создается дополнительный свободный объем. При приготовлении МММ мембран необходимо обеспечить прочное взаимодействие между двумя компонентами в целях получения материала с оптимальными разделительными свойствами. МОГ представляют собой перспективные добавки для МММ мембран, поскольку они имеют ряд преимуществ перед цеолитами в этом отношении [245]. Например, линкеры с различными функциями в структуре металл-органических каркасов, могут способствовать сильному взаимодействию MOF с полимерным материалом, что препятствует возникновению микрозазоров между нанодобавкой и органической фазой, которые приводят к снижению селективности [462]. Для достижения необходимых транспортных параметров таких материалов крайне важен правильный выбор полимерной матрицы и вводимой нанодобавки (наполнителя).

При проведении настоящего исследования, в качестве нанодобавки при выполнении были использованы три типа MOF - цеолитоподобный имидазолятный каркас ZIF-8 (см. Глава II, табл. 2) и фениленкарбоксилатные металл-органические каркасы типа MIL (NH₂-MIL-53(Al) и NH₂-MIL-101(Al) (Глава II, табл. 2). На адсорбционные свойства изучаемых структур оказывает влияние как топологией каркасов, так и присутствие азотсодержащих функций в органическом линкере (имидазолят, 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилат).

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.

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

В качестве полимерных матриц были выбраны два аморфных полимера: 1) высокопроницаемый и относительно низкоселективный материал PIM-1 (рис. 144а) и 2) низкопроницаемый и высокоселективный полиимид 6FDA-ODA (рис. 144б)



Рисунок 144. Структура полимеров а) PIM-1, б) полиимида 6FDA-ODA.

Полимеры PIM-1 и полиимид 6FDA-ODA отличаются хорошими пленкообразующими свойствами и высокой термостабильностью (табл. 50). Эти свойства полимерных матриц обеспечивают возможность проведения эффективной активации MOF, т. е. удаления из пор наполнителя молекул растворителя, захваченных при синтезе.

Полимер	Tc, ⁰C	Тразл, ⁰С	Р(О ₂), Баррер	(O ₂ /N ₂)	Лит.
PIM-1	-	350	580	3.2	[117]
6FDA-ODA	310	500	3.9	5.3	[118]

Таблица 50. Характеристики полимерных матриц.

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

В ходе выполнения исследования был разработан почти не исследованный тип гибридных МММ мембран, представляющие собой полимерные матрицы, содержащих предварительно приготовленные наночастицы двух видов МОF с различной пористой структурой [463]. В соответствии с этим подходом амино-модифицированные каркасы - микропористый NH₂-MIL-53(Al) и мезопористый NH₂-MIL-101(Al) (табл. 2) – были введены одновременно в полимерную матрицу PIM-1 (рис. 145а). Предполагалось, что такая комбинация металл-органических каркасов позволяет одновременно повысить селективность МММ мембран за счет наличия аминогруппы в органическом линкере и улучшить их газотранспортные свойства.

Наличие амино-группы В органическом линкере (2-аминобензол-1,4дикарбоксилате), одинаковом для обоих каркасов - NH₂-MIL-53(Al) и NH₂-MIL-101(Al) может повышать совместимость нанодобавки с полимерной матрицей при создании мембранных материалов типа МММ на их основе, что способствует улучшению их газоразделительных свойств. Ранее, положительный эффект аминогрупп в составе органического линкера наблюдался при внедрении нанокристаллов микропористого каркаса NH₂-MIL-53(Al) в полисульфоновую матрицу [164], а также при введении наночастиц NH₂-MIL-53(Al) и мезопористой структуры NH₂-MIL-101(Al) в матрицу серосодержащих полиимидов (6FDA:DSDA/4MPD:4,40-SDA) и 6FDA/4MPD:4,40-SDA) [165]. Отмечалось, что селективность разделения смеси СО₂/СН₄ с применением полученных таким образом МММ возрастала симбатно повышению давления, благодаря «эластичности» нанодобавки в виде металл-органического каркаса [164].

Поскольку наполнителями МММ могут служить материалы с размером кристаллитов в нанодиапазоне, 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 CBЧ-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) (см. главу II).

Образцы микропористого каркаса NH₂-MIL-53(Al) для последующего инкорпорирования в матрицу полимера PIM-1 были синтезированы в сольвотермальных условиях (см. см. главу II).

VII.1.1 Измерение газопроницаемости с применением MMM мембранного материала, содержащего кристаллы NH₂-MIL-101(Al) и NH₂-MIL-53(Al)

Образцы каркасов, микропористого NH₂-MIL-53(Al) и мезопористого NH₂-MIL-101(Al), были использованы в качестве наполнителя для полимерной матрицы PIM-1. 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.

С использованием наночастиц двух металл-органических каркасов - NH₂-MIL-53(Al) и NH₂-MIL-101(Al), введенных одновременно в матрицу PIM-1, было изучено влияние бинарной добавки на транспортные параметры. Полученные значения коэффициентов проницаемости и селективности сравнивались с параметрами, характерными для системы с одной добавкой (PIM-1 + NH₂-MIL-101(Al)), а также с данными для чистого полимера PIM-1.

Газопроницаемость синтезированных МММ с бинарной добавкой мембран была измерена для набора газов (H₂, He, O₂, N₂, CO₂, CH₄) (табл. 51). Было установлено, что проницаемость Р полученных МММ мембран увеличивается при введении наполнителя в виде наночастиц мезопористого амино-модифицированного каркаса NH₂-MIL-101(Al). Можно предположить, что рост значений Р сопровождается увеличением свободного объема, а также коэффициентов диффузии и растворимости газов в этой системе. 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. К снижению доли свободного объема в композите приводит замена определенного весового содержания мезопористого каркаса NH₂-MIL-101(Al) на равноценное в весовом отношении количество микропористого каркаса NH₂-MIL-53(Al). Тем не менее, при использовании комбинированной нанодобавки, уровень проницаемости гибридной мембраны по ряду газов (за исключением азота), превышает величину этого параметра, измеренного для матрицы PIM-1, не содержащей нанодобавки.

При рассмотрении результатов измерения проницаемости, отмечается известное ранее явление увеличения проницаемости в результате обработки образца, содержащего комбинированную нанодобавку, спиртом. В этом случае уровень проницаемости композитной мембраны PIM/MIL (1+2) почти в ~ 2 раза превышает проницаемость MMM мембраны с наполнителем одного вида (NH₂-MIL-53(Al)).

Образец	He	H_2	O_2	N_2	CO_2	CH ₄
PIM-1	840	1870	820	270	6020	540
PIM-1 (EtOH)*	2040	4850	2570	840	14960	1270
PIM-1/	1180	2470	1010	350	6720	690
NH ₂ -MIL-101(Al) (100\30)						
PIM-1/	1740	3660	1780	660	11210	1140
NH ₂ -MIL-101(Al) (EtOH) (100\30)						
PIM-1/NH2-MIL-53(Al)+NH2-MIL-	1240	2700	1330	510	8640	980
101(Al) (100\30)						
PIM-1/NH ₂ -MIL-53(Al)+NH ₂ -MIL-	3070	7340	3800	1445	24350	2520
101(Al) (EtOH) (100\30)***						

Таблица 51. Коэффициенты проницаемости газов для гибридных МММ-мембран PIM-1/NH₂-MIL-101(Al) и PIM-1/NH₂-MIL-53(Al)+NH₂-MIL-101(Al).

* материал PIM-1, обработанный этиловым спиртом;

** - в скобках приведено весовое соотношение полимерной матрицы и нанодобавки;

*** - гибридная МММ мембрана, обработанная этиловым спиртом.

Из табл. 52 следует, что селективность газоразделения 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. 52) Это представляет собой проявление обычного «компенсационного» соотношения между этими параметрами в полимерах.

Образец	O_2/N_2	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄	H_2/N_2	H_2/CH_4	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/NH2-MIL-53(Al)+NH2-MIL-	2.6	6.5	8.8	5.3	2.8	2.4
101(Al) (100\30)						
PIM-1/NH2-MIL-53(Al)+NH2-MIL-	2.6	6.4	9.7	5.1	2.9	2.1
101(Al) (EtOH) (100\30)						

Таблица 52. Селективность газопроницаемости для гибридных МММ-мембран PIM-1/ NH₂-MIL-101(Al) и PIM-1/NH₂-MIL-53(Al)+NH₂-MIL-101(Al)

Для системы с единственной добавкой МОF был также приготовлен и исследован образец PIM-1/NH₂-MIL-101(Al) состава (100\50). Для него отмечена более высокая газопроницаемость, эффект отмеченный ранее для системы PIM-1/ZIF-8 [8].

Таким образом, впервые показана целесообразность введения в полимерную матрицу двух добавок МОF с разной пористостью (микро- и мезопористая структура каркасов). Впервые было показано, что введение двух МОF, отличающихся микропористой и мезопористой структурой, приводит к повышению коэффициентов проницаемости при сохранении селективности газоразделения.

VII.2. Синтез наночастиц каркаса ZIF-8 *in situ* в матрице полимеров различной природы

Второй принципиально новый подход к созданию гибридных МММ мембран, разработанный в настоящем исследовании, заключается в непосредственном формировании наночастиц металл-органического каркаса в растворе полимеров (PIM-1, Полиимид) или синтез *in situ* [464]. Предполагалось, что одностадийный способ *in situ* позволит существенным образом повысить совместимость нанодобавки и полимерной матрицы. Именно пониженная совместимость двух компонентов МММ мембран является основной причиной недостаточной селективности этих материалов при применении наполнителей из неорганических материалов, например, цеолитов [465].

Для приготовления новых гибридных МММ материалов с применением этого подхода был выбран цеолитоподобный имидазолятный каркас ZIF-8 (см. главу II). 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 (60°C). Смесь тетрагидрофурана и метанола была использована для растворения органического строительного блока (2-метилимидазола) и неорганической соли (Zn(OAc)₂×2H₂O). Новый метод предусматривает постепенное удаление растворителя в процессе синтеза MMM гибрида.

С применением оригинальных методик были получены образцы ZIF-8/полимер в виде порошков с различными весовыми соотношениями ZIF-8/Полимер. Гибридные MMM материалы были перерастворены в хлороформе под воздействием ультразвука.

Затем, на основе стабильных дисперсий были отлиты пленки и измерена их газопроницаемость.

VII.2.1 Физико-химические свойства гибридных МММ материалов на основе каркаса ZIF-8, приготовленных согласно подходу *in situ*

Приготовленные наноструктурированные гибридные материалы ZIF-8/Полимер, синтезированные *in situ*, были исследованы методами РФА, СЭМ, ИКС и ТГА.

Из микрофотографий СЭМ следует, что новые гибридные МММ материалы представляют собой наночастицы ZIF-8 размером менее ~ 100 нм, формирующиеся в полимерной матрице. Такой малый размер нанодобавки способствует формированию гомогенных МММ мембран и, следовательно, улучшению их транспортных свойств.

В качестве примера приведены микрофотографии гибридных МММ материалов на основе полимера PIM-1 (ZIF-8/PIM-1) с различным весовым отношением ZIF-8/Полимер (рис. 145, 146).



a)



Рисунок 145. Микрофотографии СЭМ композитного материала ZIF-8/PIM-1(80/20 вес. %).



a)



б)

Рисунок 146. Микрофотографии СЭМ гибридного материала ZIF-8/PIM-1 (50/50 вес. %).

Структура приготовленных МММ композитных материалов ZIF-8/Полимер была исследована методом РФА. На дифрактограмме композиции ZIF-8/PIM-1 (50/50 вес. %) присутствуют рефлексы, соответствующие кристаллической фазе ZIF-8, в то время как сигнал рентгеноаморфного полимера PIM-1 на их фоне не просматривается (рис. 148).



Рисунок 147. Дифрактограммы а) образца ZIF-8 с размером частиц более 1 мкм, b) образца ZIF-8 с размером частиц менее 100 нм и с) композиции ZIF-8/PIM-1 (50/50 вес. %).

На дифрактограмме образца ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %) хорошо идентифицируется фаза ZIF-8, наложенная на аморфное гало полимера (рис. 148).



Рисунок 148. Дифрактограмма образцов а) гибридного MMM материала ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %) и б) полиимида 6FDA-ODA.

Состав и удельная поверхность полученных гибридных МММ материалов приведены в табл. 53. Величина удельной поверхности образца ZIF-8/PIM-1 (80 / 20 вес. %), измеренная по азоту (БЭТ), приближается к значению удельной поверхности ZIF-8. Величина удельной поверхности (БЭТ) образца ZIF-8/PIM-1 (50 / 50 вес. %) практически не отличается от значения этого параметра, измеренного для PIM-1 - 750 м²/г [14]. В то же время, высокая удельная поверхность образца ZIF-8/6FDA-ODA (50 / 50 вес. %) свидетельствует о значительном вкладе цеолитоподобной структуры ZIF-8 в адсорбционные свойства гибридного материала. Эти результаты подтверждают соответствие полученных гибридов требованиям, предъявляемы к материалам для газоразделительных мембран.

синтезированные іп зіти.		
Композиция образцов	Соотношение ZIF-8/полимер,	Sуд., м ² /г
	Bec. %	
ZIF-8/PIM-1	80 / 20	1400
ZIF-8/PIM-1	50 / 50	840
ZIF-8/6FDA-ODA	50 / 50	720
ZIF-8	100 / 0	1200

Таблица 53. Новые гибридные материалы ZIF-8/PIM-1 и ZIF-8/6FDA-ODA, синтезированные *in situ*.

Исследования МММ гибридых материалов ZIF-8/Полимер методом ИК-спектроскопии

Формирование новых гибридных МММ материалов, полученных способом *in situ*, было изучено методом ИК спектроскопии.

На рис. 149 представлены ИК-спектры ZIF-8, PIM-1 и композиции ZIF-8/PIM-1 (50/50 вес. %). ИК-спектр образца ZIF-8/PIM-1 (50/50 вес. %) представляет собой наложение ИК-спектров каркаса ZIF-8 и полимерной матрицы PIM-1. Видно, что полосы поглощения компонентов практически не сдвинуты, т.е. взаимодействия между ними, повидимому, не происходит или оно настолько слабое, что не проявляется в ИК-спектрах.



Рисунок 149. ИК-спектры каркаса ZIF-8, полимерной матрицы PIM-1 и композиции ZIF-8/PIM-1 (50/50 вес. %).

При увеличении содержания нанодобавки в композиции ZIF-8/PIM-1 (80/20 вес. %) в ее ИК-спектре происходят некоторые изменения (рис. 150). В этом случае полосы полимерной матрицы PIM-1 проявляются очень слабо, а полосы от ZIF-8, но существенно возрастают по интенсивности, при этом их максимумы сдвигаются. В частности, этот эффект проявляется в области полос 1583, 1146, 1012-996 см⁻¹. Этот интервал волновых чисел соответствует положению полос поглощения связей С-С и С-N, находящихся в имидазольных кольцах. Перераспределение интенсивностей полос в области 1012-996 см⁻¹, а также резкое возрастание интенсивности полос 1583 и 3134 см⁻¹ может указывать на выраженное изменение в сопряженных связях имидазольных колец. В ИК-спектре образца ZIF-8/PIM-1 (80/20 вес. %) наблюдается существенный сдвиг наиболее интенсивных полос PIM-1 в области 1100см⁻¹ в длинноволновую область. По-видимому, взаимодействие между полимером PIM-1 и цеолитоподобным цинк-имидазолятным каркасом ZIF-8 происходит за счет электронной пары кислорода в диоксольных кольцах PIM-1 и катионом ZIF-8, при этом существенно меняется система сопряжения в этом фрагменте.



Рисунок 150. ИК-спектры каркаса ZIF-8, полимерной матрицы PIM-1 и композиции ZIF-8/PIM-1 (80/20 вес. %).

На рис. 151 и 152 представлены обзорные и детализированные ИК-спектры полиимида 6FDA-ODA, а также каркаса ZIF-8 и композиции ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %). ИК-спектр образца ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %) в виде пленки из раствора хлороформа зарегистрирован в режиме пропускания, а ИК-спектр чистого полиимида 6FDA-ODA - в режиме отражения с поверхности.

В ИК-спектре композиции ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %) видны изменения спектральных характеристик как ZIF-8, так и полиимида 6FDA-ODA (рис. 151, 152). В ИК-спектре каркаса ZIF-8 полоса поглощения 1587 см⁻¹, ответственная за имидазолятную форму, смещается до 1608 см⁻¹, при этом ее интенсивность существенным образом возрастает. В то же время, полоса 1147 см⁻¹ (самая интенсивная в ИК-спектре ZIF-8) смещается в спектре смеси до 1142 см⁻¹, при этом ее интенсивность значительно снижается. Также резко снижена интенсивность полос 694 и 685 см⁻¹ деформационных колебаний имидазольных циклов, одновременно наблюдается их смещение в длинноволновую область. Полосы валентных (3134 см⁻¹) и деформационных колебаний СН (759 см⁻¹) в имидазольном кольце заметно уширяются и смещаются до 3125 и 753 см⁻¹, соответственно (рис. 152). Изменения в ИК-спектре нанодобавки ZIF-8, наблюдающиеся

для композиции ZIF-8/полиимид 6FDA-ODA, могут быть связаны с взаимодействием катиона Zn²⁺ структуры ZIF-8 с электронно-донорными атомами в составе полиимида 6FDA-ODA. При этом, по всей видимости, происходит перераспределение *p*-электронной плотности в имидазольных кольцах.



Рисунок 151. Обзорный ИК-спектры каркаса ZIF-8, полимерной матрицы 6FDA-ODA и композиции ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %).

Под влиянием нанодобавки в виде каркаса ZIF-8 в спектре полиимида 6FDA-ODA изменяется соотношение интенсивностей полос поглощения $v_{as}(1784 \text{ cm}^{-1})/v_s(1720 \text{ cm}^{-1})$ имидазольного цикла, при этом последняя смещается до 1725 см⁻¹ (рис. 152). При соотношении нанодобавки и полимера (50/50 вес. %), полоса деформационных колебаний имидазольного цикла 1386 см⁻¹ проявляется при 1374 см⁻¹. 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 1260-1180 см⁻¹, т.е. в той области, где лежат полосы поглощения колебаний связей С-F и C-O (фрагменты Ar-O-Ar). Эти полосы в ИК-спектрах полиимида 6FDA-ODA обычно связывают с конформацией полимерной цепи. Вместо полос 1253, 1208, 1190см⁻¹, в ИК-спектре композиции ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %) наблюдаются полосы 1256, 1207, 1195 см⁻¹, соответственно, причем некоторые из этих полос расщеплены и имеют другое соотношение интенсивностей.



Рисунок 152. Детализированные ИК-спектры каркаса ZIF-8, полимерной матрицы 6FDA-ODA и композиции ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %).

Наблюдаемые изменения в ИК-спектре полимерной матрицы 6FDA-ODA под влиянием нанодобавки ZIF-8 можно объяснить изменением конформации основной цепи полимера за счет координации электронно-донорных участков цепи полиимида с катионами Zn²⁺ структуры ZIF-8.

Таким образом, проведенные исследования полученных *in situ* композиций на основе каркаса ZIF-8 методом ИК спектроскопии указывают на формирование новых гибридных материалов.

VII.2.2 Газопроницаемость и селективность мембран ZIF-8/PIM-1 и ZIF-8/6FDA-ODA

Полученные способом *in situ* гибридные MMM 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 для изучения транспортных свойств.

Данные исследования проницаемости МММ мембран по отношению к набору газов (H₂, He, O₂, N₂, CO₂, CH₄) указывают на то, что наилучшие результаты наблюдаются для новых гибридных материалов, содержащих наночастицы ZIF-8, инкорпорированные в матрицу PIM-1 (табл. 54). Из результатов измерения газопроницаемости (табл. 54), следует, что проницаемость гибридного материала ZIF-8/PIM-1 по отношению к набору газов значительно увеличивается по сравнению с исходной полимерной матрицей PIM-1.

Повышение значений проницаемости является результатом увеличением свободного объема в полученном гибридном материале. Следует отметить одновременное увеличение проницаемости (P) и селективности (α) при введении нанодобавки ZIF-8 в полимерную матрицу PIM-1. В этом случае наблюдается также небольшое повышение идеальной селективности для пар газов H₂/N₂, O₂/N₂.

Образец	Параметр	H_2	He	O ₂	N_2	CO ₂	CH ₄
PIM-1	Р	1630	760	580	180	4390	310
	α	9.1	4.2	3.2		 24.4	1.7
PIM-1 (EtOH)	Ρ α	3300 6.6	1320 2.6	1610 3.2	500	 12600 25.2	740 1.5
PIM- 1/ZIF-8	Ρ α	4620 9.3	2080 4.2	1620 3.3	495	 6260 12.6	680 1.4
PIM- 1/ZIF-8 (EtOH)	Ρ α	13450 6.6	5190 2.5	5250 2.6	2050	 18900 9.2	3500 1.7

Таблица 54. Коэффициенты проницаемости полимерной матрицы PIM-1 и гибридного MMM материала PIM-1/ZIF-8 (50/50% вес.) и селективность $\alpha(P_i/PN_2)$.

1 Баррер=10⁻¹⁰см³(н.у.) см (см² см.рт.ст. с)⁻¹=3,65 · 10⁻⁴ м³ (н.у.) мкм (м² · бар ч)⁻¹

Обработка гибридных МММ мембран на основе высокопроницаемого полимера PIM-1 (PIM-1/ZIF-8 (50/50% вес.)) спиртами, в частности метанолом и этанолом, приводит к росту проницаемости (табл. 24). В частности, при обработке этанолом проницаемость МММ мембран увеличивается в 2-3 раза, при этом селективность остается на прежнем уровне. Вероятно, спирты, являясь нерасторителями, приводят к набуханию полимера и увеличению его свободного объема.

Газ	<i>P</i> , Баррер ³	$D imes 10^8$, cm ² /c	Газы	α	
O ₂	1.41	1.84	N ₂ /O ₂	6.0	
N_2	0.24	0.5	CO_2/N_2	36.9	
CO_2	8.7	0.58	CO ₂ /CH ₄	45.8	
CH ₄	0.19	0.11	CO_2/O_2	6.2	

Таблица 55. Коэффициенты диффузии и проницаемости, а также селективности газоразделения для полимерной матрицы 6FDA-ODA.

Таблица 56. Коэффициенты диффузии и проницаемости, а также селективности газоразделения для гибридной МММ мембраны 6FDA-ODA/ZIF-8 (50/50% вес.).

Газ	Р, Баррер*	$D \times 10^8$, cm ² /c	Газы	α
O_2	1.13	1.16	N_2/O_2	6.8
N_2	0.17	0.24	CO_2/N_2	32.4
CO_2	5.5	0.32	CO ₂ /CH ₄	57.0
CH ₄	0.096	0.042	CO ₂ /O ₂	4.9

Из сопоставления данных по измерению газопроницаемости, представленных в табл. 55 и 56 видно, что инкорпорирование наночастиц цеолитоподобной цинкимидазолятной структуры ZIF-8 приводит к повышению селективности гибридной МММ мембраны 6FDA-ODA/ZIF-8 я для пар газов N₂/O₂ и, CO₂/CH₄, по сравнению с исходной полимерной матрицей 6FDA-ODA.

VII.3 Заключение к главе VII

Таким образом, результаты проведенного исследования указывают на то, что гибридная природа (наличие органического линкера) и гибкость каркасов МОF способствуют повышению их совместимости с материалом носителя (интегрированные мембраны с селективным слоем) или с полимерной матрицей (гибридные МММ

³ 1 Баррер=10⁻¹⁰см³(н.у.)⁻см⁻(см² см.рт.ст. с)⁻¹=3,65^{-10⁻⁴} м³ (н.у.)⁻мкм (м²·бар ч)⁻¹

мембраны). Это, в свою очередь, приводит к улучшению проницаемости и селективности мембранных материалов на основе металл-органических каркасов.

Из полученных данных следует, что использование металл-органических каркасов в виде тонких селективных слоев (интегрированные мембраны) или в качестве нанодобавок, внедренных в полимерные матрицы (гибридные MMM материалы), позволяет существенным образом модифицировать газоразделительные свойства готовых мембран, а также создавать новые мембранные материалы с улучшенными характеристиками.

С использованием металл-органических каркасов - микропористого NH₂-MIL-53(Al) и мезопористого NH₂-MIL-101(Al) и полимера PIM-1 (полимер с внутренней микропористостью) были получены новые гибридные MMM мембранные материалы. Впервые было показано, что введение двух MOF, отличающихся микропористой и мезопористой структурой, приводит к дополнительному росту коэффициентов проницаемости при сохранении селективности газоразделения.

Разработанный способ синтеза цеолитоподобного цинк-имидазолятного каркаса ZIF-8 in situ непосредственно в матрице полимеров (PIM-1 и полиимид 6FDA-ODA), позволяет получать гибридные МММ мембранные материалы. Синтезированные с применением этого подхода образцы композиций ZIF-8/6FDA-ODA и ZIF-8/PIM-1, характеризуются равномерным распределением в полимерной матрице наночастиц ZIF-8 с размером менее 100 нм. Транспортные параметры образцов МММ гибридных мембран, полученных согласно подходу in situ, подобны газопроницаемости и селективности, которые проявляют МММ мембраны, приготовленные «традиционным» способом. Показано, что введение в полимер с внутренней микропористостью PIM-1 цеолитоподобного имидазолятного каркаса ZIF-8 приводит к существенному улучшению проницаемости и селективности газоразделения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе выполнения настоящего исследования установлены закономерности формирования гибридных материалов на основе известных и впервые синтезированных металл-органических каркасов (МОF); в том числе, супрамолекулярных систем «гость-хозяин» (каликс[4]арен/МОF), гетерогенных катализаторов, содержащих наночастицы металлов (Pd, Au, Co) в матрицах МОF, интегрированных мембран в виде тонких селективных слоев МОF на поверхности пористых неорганических и органических носителей, а также гибридных МММ-мембран в виде наночастиц МОF, распределенных в матрицах полимеров различной природы. Найденные закономерности способствуют предсказанию каталитических и газоразделительных свойств гетерогенных катализаторов и мембранных материалов на основе МОF исходя из природы металл-органического каркаса. Получены новые данные в отношении каталитических и физико-химических свойств - структурных, адсорбционных и спектральных – исследуемых гибридных материалов.

Разработаны новые методы синтеза, включая экспресс-методы, гибридных материалов на основе МОF, которые предусматривают умеренную температуру (~ 20 - 80°C) и атмосферном давлении, в отличие от распространенного в настоящее время сольвотермального метода. Предложены способы получения металл-органических каркасов с контролируемыми морфологией и размером кристаллитов в условиях CB4-активации реакционной массы.

С применением оригинальных и оптимизированных литературных методик синтезированы известные металл-органические каркасы различных типов: IRMOF (MOF-5, IRMOF-3), MOF-199, MIL (MIL-53(Al), NH₂-MIL-53(Al), NH₂-MIL-101(Al), MIL-100(Fe)), ZIF (ZIF-8). Полученные MOF характеризуются высокой степенью кристалличности и удельной поверхностью до ~ 2900 м²/г.

Использование новой методики получения микропористого металл-органического каркаса MIL-53(Al) под воздействием CBЧ-излучения позволяет сократить время реакции до 20 мин (вместо 4 ч), и провести ее при атмосферном давления, а также снизить температуру синтеза до 130°C вместо 220°C. Разработана методика синтеза мезопористого металл-органического каркаса NH₂-MIL-101(Al) в условиях CBЧ-активации реакционной массы, что позволило сократить время реакции до 20 мин (вместо 6 ч) и избежать применения автогенного давления. С применением этого способа синтеза были приготовлены образцы NH₂-MIL-101(Al) с размером кристаллитов в нанодиапазоне (до

100 нм), которые в дальнейшем служили наполнителем для полимерных матриц различных видов (PIM-1) и полиимид при создании мембран типа МММ.

Оригинальным способами получены новые координационные структуры различной топологии на основе ионов Zn²⁺ с карбоксилатными N-содержащими гетероциклическими лигандами. Впервые синтезированы пористые металл-органические каркасы с пиридин-2,5-дикарбоксилатными линкерами различного состава $([L_2Zn_2DMF]_n \times nDMF,$ $\{[L_2Zn_2DMF]_n, [L_2Zn_2H_2O]_n \times nDMF\}, \{[L_2Zn_2DMF]_n \times nDMF, [L_2Zn_2H_2O]_n \times nDMF\}, L$ пиридин-2,5-дикарбоксилат (p2,5dc), DMF = N,N-диметилформамид). различного состава $\{[L_2Zn_2DMF]_n,$ $[L_2Zn_2H_2O]_n \times nDMF\},$ $([L_2Zn_2DMF]_n \times nDMF,$ $\{[L_2Zn_2DMF]_n \times nDMF,$ $[L_2 Zn_2 H_2 O]_n \times nDMF$, L – пиридин-2,5-дикарбоксилат (p2,5dc), DMF N.N-= диметилформамид), а также новый (II)-пиразин-2,5-дикарбоксилатный линейный полимер. Найдено, что за счет варьирования параметров синтеза, а также природы гетероароматического линкера можно регулировать топологию и состав формируемых металл-органических координационных полимеров.

Разработан одностадийный способ *in situ* для внедрения «гостевых» функциональных молекул в пористую структуру МОF в процессе синтеза металлорганического каркаса. Эффективность данного подхода для создания новых гибридных каркасов продемонстрирована на примере введения молекул каликс[4]аренов с различными заместителями в ареновой «корзине» в матрицу MOF-5.

Полученные MOF, включая синтезированные способом *in situ* супрамолекулярные гибридные каркасы каликс[4]арен/MOF-5, использованы в качестве матриц для закрепления в них наночастиц металлов - Pd, Au, Co согласно способу постсинтетического модифицирования каркаса. Показана принципиальная возможность сохранения кристалличности металл-органического носителя в жестких условиях формирования активной фазы (наночастиц Co).

Найдено, что применение MOF, в качестве носителей палладия и золота позволяет регулировать каталитические свойства наногибридов М/МОF на их основе в реакциях парциального гидрирования замещенных алкинов – фенилацетилена, дифенилацетилена и бутин-2-диола-1,4, а также гидроаминирования фенилацетилена анилином путем подбора топологии и состава металл-органических каркасов.

Выявлен положительный эффект «гостевых» молекул каликс[4]аренов, внедренных в пористую матрицу MOF-5, на каталитические свойства палладийсодержащих супрамолекулярных систем 1%Pd/каликс[4]арен/MOF-5 в парциальном гидрировании бутин-2-диола-1,4. Введение каликс[4]арена **K-I**, не содержащего гетероатомов, приводит к повышению активности соответствующего катализатора 1%Pd/каликс[4]арен**K-I**/MOF-5. В свою очередь, использование «гостевых» молекул каликс[4]арена **K-II**, содержащего нитрильную группу (1%Pd/каликс[4]арен**K-II**/MOF-5), приводит к подавлению нежелательной реакции исчерпывающего гидрирования бутен-2-диола-1,4 в бутандиол-1,4.

Разработаны новые кобальт-содержащие катализаторы на основе микропористого фениленкарбоксилатного каркаса MIL-53(Al) для реакций синтеза углеводородов из CO и H₂ по Фишеру-Тропшу, отличающиеся повышенной селективностью в отношении углеводородов C₅₊.

Предложены способы формирования новых интегрированных мембран в виде тонких слоев МОF (непрерывная фаза) - цеолитоподобного Zn(II)-имидазолятного каркаса ZIF-8 и фениленкарбоксилатного каркаса MOF-199 на пористых подложках из различных материалов – керамического (оксид алюминия), металлокерамического (на основе цирконата алюминия) и полимерного (полиакрилонитрил).

В ходе исследования по приготовлению новых интегрированные мембран с селективным поликристаллическим слоем на основе каркаса ZIF-8 на носителях различной природы установлено влияние материала подложки на условия формирования непрерывного равномерного покрытия на основе каркаса ZIF-8. Найдено, что макропористая структура носителя способствует созданию высокоупорядоченных иерархических макро/микропористых материалов путем нанесения поликристаллических слоев ZIF-8. В свою очередь, регулярная структура ультрамикропористого гибкого полимерного носителя (полиакрилонитрала) и наличие нитрильных функциональных групп обеспечивают хорошую совместимость с органическими линкерами структуры ZIF-8, что способствует созданию более компактного и однородного слоя металлорганического каркаса на его поверхности по сравнению с подложкой на основе цирконата алюминия.

Полученные с применением оригинальных способов интегрированные мембраны обеспечивают селективность разделения H₂/CO₂ более, чем в 3 раза превышающую расчетную селективность, которая соответствует газоселективному молекулярному режиму диффузии (уровень селективности Кнудсена).

Новые гибридные МММ мембранные материалы с использованием наночастиц МОГ в виде дискретной фазы (нанодобавки), распределенных в матрицах полимеров высокопроницаемого и низкоселективного РІМ-1 и низкопроницаемого и

высокоселективного полиимида 6FDA-ODA - были приготовлены согласно двум принципиально различным способам:

 ультразвуковым диспергированием предварительно синтезированных наночастиц двух видов наполнителя – микропористого каркаса NH₂-MIL-53(Al) и каркаса мезопористого NH₂-MIL-101(Al) - в растворителе, общем с полимерной матрицей и последующей отливкой мембран из смесевого раствора;

2) синтезом наночастиц цеолитоподобного каркаса ZIF-8 в полимерной матрице *in* situ.

Применение полученных гибридных МММ мембранных материалов позволяет повысить коэффициенты проницаемости при сохранении селективности газоразделения.

Из полученных данных можно констатировать положительный эффект гибридной природы каркаса, в том числе органического линкера, на процесс формирования гибридных мембранных материалов в виде тонких слоев МОF, интегрированных с подложкой, а также для достижения совместимости нанодобавки и полимерной матрицы при создании МММ мембранных материалов. Такая улучшенная совместимость способствует повышению эффективности газоразделительных свойств полученных мембранных материалов.

Новые гибридные мембраны могут найти применение в технологии разделения газовых смесей, включая отделение газов Не и CO₂ из газовых потоков.

выводы

1. На основе известных и впервые полученных МОГ созданы новые гибридные материалы, в том числе, супрамолекулярные гибридные каркасы, содержащие внедренные функциональные молекулы каликс[4]аренов (каликс[4]арен/МОГ) и наночастицы металлов Pd, Au, Co (M/MOF); интегрированные мембраны в виде тонких поликристаллических слоев МОГ на поверхности пористых подложек различной природы; МММ гибридные мембраны (mixed matrix membranes), представляющие собой наночастицы МОГ, 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 амино-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-2,5дикарбоксилатных 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 Zn^{2+} и пиразин-2,5дикарбоксилатными линкерами. Кристаллическая структура и локальное окружение координационных центров – ионов Zn^{2+} - 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 Со 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 металлорганических каркасов - микропористого (MOF-5) и мезопористого (MIL-100(Fe)).

9. Найдено, что при проведении парциального гидрирования замещенных алкинов на палладий-содержащих катализаторов 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 углеводородов по Фишеру-Тропшу. Полученные наногибриды Co/MIL-53(Al) демонстрируют повышенную селективность в отношении целевых углеводородов 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-имидазолятного 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 МММ мембран: 1) метод синтеза *in situ* наночастиц цеолитоподобного имидазолятного 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.

Список цитируемой литературы

- F. Schuth, W. Schmidt, Microporous and Mesoporous Materials // Adv. Mater. 2002, 14 (9), 629-638.
- M. Eddaoudi, D. F. Sava, J. F. Eubank, K. Adila, V. Guillerma, Zeolite-like metal– organic frameworks (ZMOFs): design, synthesis, and properties// Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 228–249.
- M. A. F. Masters, T. Maschmeyer. Zeolites From curiosity to cornerstone // Micropor. Mesopor. Mater. 2011, 142, 423–438.
- 4. X. S. Zhao, F. Su, Q. Yan, W. Guo, X. Y. Bao, L. Lv, Z. Zhou. Templating methods for preparation of porous structures // J. Mater. Chem., 2006, **16**, 637–648.
- P. Kumar, V. V. Guliants. Periodic mesoporous organic-inorganic hybrid materials: Applications in membrane separations and adsorption // Micropor. Mesopor. Mater., 2010, 132, 1–14.
- M. Wei, K. Okabe, H. Arakawa, Y. Teraoka, Fischer–Tropsch Synthesis over Cobalt Catalysts Supported on Mesoporous Metallo-silicates // New J. Chem., 2002, 26, 20–23.
- A. Corma, State of the art and future challenges of zeolites as catalysts // J.Catal. 2003, 216, 298 - 312.
- J. L. C. Rowsell, O. M Yaghi, Metal-organic frameworks : a new class of porous materials // Micropor. Mesopor. Mater., 2004, 73, 3-14.
- M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage // Science, 2002, 295, 469–472.
- G. Férey, Hybrid porous solids: past, present, future // Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 191– 214.
- J. R. Long, O. M. Yaghi., The pervasive chemistry of metal–organic frameworks // Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 1213–1214.

- 12. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suhh, J. Reedijk, Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines // CrystEngComm, 2012, 14, 3001–3004
- H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, Introduction to Metal-Organic Frameworks // Chem. Rev., 2012, 112, 673-674.
- M. Tafipolsky, S. Amirjalayer, R. Schmid, Atomistic theoretical models for nanoporous hybrid materials // Micropor. Mesopor. Mater., 2010, 129, 304–318.
- 15. G. S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray, Inverted metal–organic frameworks: solid-state hosts with modular functionality // Coord. Chem. Rev., 2003, **246**, 169–184.
- R. Batten, R. Robson, Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement // Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37, 1460 - 1494.
- M. J. Zaworotko, Nanoporous Structures by Design // Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 3052 3054.
- O.R. Evans, W. Lin, Crystal Engineering of NLO Materials Based on Metal–Organic Coordination Networks // Acc. Chem. Res., 2002, 35, 511 - 522.
- B. Moulton, J. Lu, A. Mondal, M.J. Zaworotko, Polygons and Polyhedra and Nanoporous Networks. // Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 2113 - 2316.
- 20. M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks // Acc. Chem. Res. 2001, 34, 319 - 330.
- 21. K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, Open Square-Grid Coordination Polymers of the Dimensions 20×20Å: Remarkably Stable and Crystalline Solids Even after Guest Removal // Angew. Chem. Int. Ed. 2000, **39**, 3843 - 3845.
- 22. C. Janiak, J. K. Vieth, MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs) // New J. Chem., 2010, **34**, 2366-2388.
- S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, Functional Porous Coordination Polymers // Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 2334 – 2375.
- 24. S. Natarajan, P. Mahata, Metal–organic framework structures how closely are they related to classical inorganic structures? // Chem. Soc. Rev., 2009, **38**, 2304–2318.
- 25. J. L. Sun, C. Bonneau, A. Cantin, A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, M. Moliner, D. L. Zhang, M. R. Li, X. D. Zou, The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite // Nature 2009, 458, 1154 1157.

- 26. A. Corma, M. E. Davis, Issues in the synthesis of crystalline molecular sieves: towards the crystallization of low framework-density structures // ChemPhysChem, 2004, **5**, 304.
- 27. W. Xuan, C. Zhu, Y. Liu, Y. Cui. Mesoporous metal–organic framework materials // Chem. Soc. Rev., 2012, **41**, 1677–1695.
- J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.-Y. Su, Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis // Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 6011-6061.
- 29. J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal– organic frameworks // Chem. Soc. Rev., 2009, **38**, 1477–1504.
- 30. S-i. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura, Coordination polymers constructed from transition metal ions and organic N-containing heterocyclic ligands Crystal structures and microporous properties. // Progr. Polym. Sci., 2009, 34, 240-279.
- 31. B. Lukose, B. Supronowicz, P. St. Petkov, J. Frenzel, A. B. Kuc, G. Seifert, G. N. Vayssilov, T. Heine, Structural properties of metal-organic frameworks within the density-functional based tight-binding method. // Phys. Status Solidi B, 2012, 249 (2), 3335 342.
- 32. B. Yilmaz, N. Trukhan, U. Müller, Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks // Chin. J. Catal., 2012, 33, 3–10.
- 33. M. Alvaro, E. Carbonell, M. Espla´, H. Garcia, Iron phthalocyanine supported on silica or encapsulated inside zeolite Y as solid photocatalysts for the degradation of phenols and sulfur heterocycles // Appl. Catal. B, 2005, 57, 37-42.
- 34. J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabres i Xamena, Metal Organic Framework Catalysis: *Quo vadis*? // ACS Catal., 2014, 4, 361–378.
- S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, Soft porous crystals //Nat. Chem., 2009, 1, 695 -704.
- 36. X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky. Hysteretic adsorption and desorption of hydrogen by nanoporous metal-organic frameworks // Science, 2004, 306, 1012 - 1015.
- 37. J. Rabone, Y. F. Yue, S. Chong, K. C. Stylianou, J. Bacsa, D. Bradshaw, G. R. Darling, N. G. Berry, Y. Z. Khimyak, A. Y. Ganin, P. Wiper, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, Science, 2010, 329, 1053 – 1057.
- 38. C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Férey. The role of Solvent-Host Interactions that lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks // Science, 2007, 315, 1828 – 1831.

- 39. J. Weitkamp. Zeolites and catalysis // Solid State Ionics, 2000, 131, 175 188.
- 40. O. M Yaghi, M. O'Keefi, N. W. Ockwig, M. Eddaoudi, J. Kim. Reticular synthesis and the design of new materials // Nature, 2003, **423**, 705 714.
- 41. D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Corters, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks // Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 1257–1283.
- 42. S. Kitagawa, R. Matsuda. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. // Coord. Chem. Rev., 2007, **251**, 2490–2509.
- 43. N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keefi, O.M. Yaghi, Advances in the chemistry of metal–organic frameworks // CrystEngComm, 2002, **68**, 401-404.
- 44. M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Cu₂[*o*-Br-C₆H₃(CO₂)₂]₂(H₂O)₂•(DMF)₈(H₂O)₂: A Framework Deliberately Designed to have the NbO Structure Type // J. Am. Chem. Soc., 2002, **124** (1), 376 377
- 45. S. Shimomura, S. Kitagawa, Soft porous crystal meets TCNQ: charge transfer-type porous coordination polymers // J. Mater. Chem., 2011, **21**, 5537 5546.
- 46. P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, Organic-Inorganic Hybrid Materials: From "Simple" Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides // Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 2638-2684.
- 47. В. Б. Фенелонов, 1995, Пористый углерод, Новосибирск, с. 513.
- 48. K. S. Walton, R. Q. Snurr, Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks. // J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 8552– 8556.
- 49. A. J. Fletcher, K. M. Thomas, M. J. Rosseinsky, Flexibility in metal-organic framework materials: impact on sorption properties // J. Solid State Chem., 2005, **178**, 2491-2510.
- 50. S.-I. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki. A New Methane Adsorbent, Porous Coordination Polymer // Angew. Chem. Int. Ed., 2000, **39**, 2081-2084.
- 51. F. A Paz., J. Klinowski, Two-and three-dimensional cadmium-organic frameworks with trimesic acid and 4, 4'-trimethylenedipyridine // Inorg. Chem. 2004, 43, 3882-3893.
- 52. Farha O.K., Spokoyny A.M., Mulfort K.L., Hawthorne M.F., Mirkin C.A, Hupp J.T. Synthesis and Hydrogen Sorption Properties of Carborane Based Metal–Organic Framework Materials // J. Am. Chem. Soc., 2007, 129 12680-12681.
- M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, Highly Porous and Stable Metal–Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties // J. Am. Chem. Soc, 2000, 122, 1391-1397.

- 54. C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogués, G. Marsolier, D. Louér, G. Férey. Very High Breathing effect in the First Nanoporous Chromium(III)-based Solids : MIL-53 or CrIII(OH).{O2C-C6H4-CO2}.{HO2C-C6H4-CO2H}x.H2Oy // J. Am. Chem. Soc, 2002, 124, 13519-13525.
- 55. T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials // Chem. Rev. 2013, 113, 734–737.
- 56. A. Corma, H. Garcia, F. X. Llabrés i Xamena, Engineering Metal Organic Frameworks (MOFs) for Heterogeneous Catalysis // Chem. Rev., 2010, **110**, 4606-4655.
- 57. L. Pan, X. Huang, J. Li, Y. Wu, N. Zheng, Novel Single- and Double-Layer and Three-Dimensional Structures of Rare-Earth Metal Coordination Polymers: The Effect of Lanthanide Contraction and Acidity Control in Crystal Structure Formation // Angew. Chem. Int. Ed. 2000, **39**, 527-530.
- Yaghi O. M., Davis C.E., Li G., Li H, Selective Guest Binding by Tailored Channels in a 3-D Porous Zinc(II)–Benzenetricarboxylate Network // J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 2861-2868.
- 59. H. Li, C.E. Davis T. L., Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, Coordinatively Unsaturated Metal Centers in the Extended Porous Framework of Zn₃(BDC)₃ 6CH₃OH (BDC =1,4-Benzenedicarboxylate) // J. Am. Chem. Soc., 1998, **120**, 2186-2187.
- 60. H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, Establishing Microporosity in Open Metal
 Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate) // J. Am. Chem. Soc., 1998, **120**, 8571-8572.
- 61. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keefi, O.M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework // Nature, 1999, **402**, 276-279.
- 62. D. T. Lii, D. J. Bozzuutto, C. L. Cahii. Templated metal–organic frameworks: synthesis, structures, thermal properties and solid state transformation of two novel calcium–adipate frameworks // Dalton Trans., 2005, 2111–2115.
- 63. J. Y. Lee, D. H. Olson, L. Pan, T. L. Emge, J. Li, Microporous metal–organic frameworks with high gas sorption and separation capacity. // Adv Funct Mater 2007, 17, 1255–1262.
- 64. D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, Room temperature synthesis of metalorganic frameworks : MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0 // Tetrahedron, 2008, 64, 8553-8557.

- 65. D. Tanaka, A. Henke, K. Albrecht, M. Moeller, K. Nakagawa, S. Kitagawa, J. Groll, Rapid preparation of flexible porous coordination polymer nanocrystals with accelerated guest adsorption kinetics // Nat. Chem. 2010, 2, 410–416.
- 66. L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao, Y. Yan, Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers, // Micropor. Mesopor. Mater. 2003, 58, 105-114.
- 67. M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of Cu₂(BTC)₃(H₂O)₃ and Cu₂(BTC)(OH)(H₂O) // Microporous Mesoporous Mater., 2010, 132, 121-127.
- 68. L. G. Qiu, Z. Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, X. Jiang, Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal–organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines // Chem. Commun. 2008, 3642–3644.
- 69. H. Yang, S. Orefuwa, A. Goudy, Study of mechanochemical synthesis in the formation of the metal–organic framework Cu₃(BTC)₂ for hydrogen storage // Microporous and Mesoporous Materials 2011, **143**, 37–45.
- 70. M. Pilloni, F. Padella, G. Ennas, S. Lai, M. Bellusci, E. Rombi, F. Sini, M. Pentimalli, C. Delitala, A. Scano, V. Cabras, I. Ferin, Liquid-assisted mechanochemical synthesis of an iron carboxylate Metal Organic Framework and its evaluation in diesel fuel desulfurization// Micropor. Mesopor. Mater., 2015, 231, 14 21.
- 71. A. C. Tella, S. O. Owalude, "A green route approach to the synthesis of Ni(II) and Zn(II) templated metal–organic frameworks", J Mater Sci., 2014, 49, 5635–5639.
- 72. G. A. Tompsett, W. C. Conner, K. S. Yngvesson, Microwave Synthesis of Nanoporous Materials // ChemPhysChem, 2006, 7, 296-319.
- 73. P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre. Metal-Organic Frameworks in Biomedicine // Chem. Rev., 2012, 112, 1232-1268
- 74. E. A. Flügel, A. Ranft, F. Haase, B. V. Lotsch, Synthetic routes toward MOF nanomorphologies // J. Mater. Chem., 2012, 22, 10119-10133.
- 75. A. Carner, C. Carbonell, I. Imaz, D. Maspoch, Nanoscale metal–organic materials // Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 291-305.
- 76. E. Haque, N. A Khan, J. H. Park, S. H. Jhung, Synthesis of a metal–organic framework material, iron terephthalate, by ultrasound, microwave, and conventional electric heating: a kinetic study // Chem Eur J., 2010, 16, 1046–1052.

- 77. N. A Khan, E. Haque, S. H. Jhung., Rapid syntheses of a metal–organic framework material Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃ under microwave: a quantitative analysis of accelerated syntheses // Phys Chem Chem Phys., 2010, **12**, 2625–2631.
- M.-H. Pham, G.-T. Vuong, A.-T. Vu, T.-O. Do., Novel route to size-controlled Fe-MIL-88B-NH₂ metal-organic framework // Langmuir, 2011, 27, 15261–15267.
- 79. J. Klinowski, F. A. A. Paz, P. Silva, J. Rocha. Microwave-Assisted Synthesis of Metal– Organic Frameworks // Dalton Trans., 2011, 40, 321– 330.
- 80. Q. Liu, N. Wang, J Caro, A. Huang. Bio-inspired polydopamine: a versatile and powerful platform for covalent synthesis of molecular sieve membranes // J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 17679-1682.
- 81. J. L. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks // J. Am. Chem. Soc., 2004, **126**, 5666-5667.
- 82. H.-L. Jiang, Q. Xu, Porous metal–organic frameworks as platforms for functional applications // Chem. Commun., 2011, 47, 3351–3370.
- 83. Q. Wei, D. Yang, T. E. Larson, T.L. Kinnibrugh, R. Zou, N. J. Henson, T. Timofeeva, H. Xu, Y. Zhao, B. R. Mattes, Kinetic hysteresis in gas adsorption behavior for a rigid MOF arising from zig-zag channel structures // J. Mater. Chem., 22, 10166–10171.
- B. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis // Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 7502–7513.
- M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, Luminescent metal–organic frameworks // Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 1330–1352.
- 86. A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal– organic frameworks // Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 5262–5284.
- 87. Y.-H. Kiang, G.B. Gardner, S. Lee, Z. Xu, E.B. Lobkovsky, Variable Pore Size, Variable Chemical Functionality, and an Example of Reactivity within Porous Phenylacetylene Silver Salts // J. Am. Chem. Soc., 1999, **121**, 8204-8215.
- 88. Z. Xu, Y.-H. Kiang, S. Lee, E.B. Lobkovsky, N. Emmot, Hydrophilic-to-Hydrophobic Volume Ratios as Structural Determination in Small Length Scale Amphiphilic Crystalline Systems: Silver Salts of Phenylacetylene Nitriles with Pendant Oligo(ethylene Oxide) Chains // J. Am. Chem. Soc., 2000, **122**, 8376-8391.
- K. Ma, C. Abney, W. Lin, Enantioselective catalysis with homochiral metal–organic frameworks // Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 1248-1256.

- 90. X. Zhang, F. X. Llabres i Xamena, A. Corma, Gold(III) metal organic framework bridges the gap between homogeneous and heterogeneous gold catalysts // J. Catal., 2009, 265, 155–160.
- Z. Wang, S.M. Cohen, Postsynthetic modification of metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1315–1329.
- 92. C. J. Doonan, W. Morris, H. Furukawa, O. M. Yaghi, Isoreticular metalation of metal– organic frameworks // J. Am. Chem. Soc., 2009, **131**, 9492–9493.
- M. Kurmoo, Magnetic metal–organic frameworks // Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 1353– 1379.
- 94. J. R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material // Nature, 2015, 436, 237 241.
- 95. C. M. Doherty, D. Buso, A. J. Hill, S. Furukawa, S. Kitagawa, P. Falcaroa, Using Functional Nano- and Microparticles for the Preparation of Metal–Organic Framework Composites with Novel Properties // Acc. Chem. Res, 47, 2014, 396–405.
- 96. L. Alaerts, E. Seguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, D. E. De Vos. Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework [Cu₃(btc)₂] (BTC=Benzene-1,3,5-tricarboxylate) // Chem.–Eur. J., 2006, **12**, 7353–7363.
- 97. D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Ferey, J.-S. Chang, Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis // Adv. Funct. Mater., 2009, 19, 1537–1552.
- 98. M. Ma, A. Gross, D. Zacher, A. Pinto, H. Noei, Y. Wang, R. A. Fischer, N. Metzler-Nolte, Use of Confocal Fluorescence Microscopy to Compare Different Methods of Modifying Metal_Organic Framework (MOF) Crystals with Dyes. // CrystEngComm 2011, 13, 2828–2832.
- 99. L. Zhang, Y. Jian, J. Wang, C. He, X. Li, T. Liu, C. Duan, Post-Modification of a MOF. Through a Fluorescent-Labeling Technology for the Selective Sensing and Adsorption of Ag in Aqueous Solution // Dalton Trans., 2012, 41, 10153–10155.
- M. Müller, A. Devaux, C.-H. Yang, L. De Cola, R. A. Fischer, Highly emissive metal–organic framework composites by host–guest chemistry // Photochem. Photobiol. Sci., 2010, 9, 846–853.

- M. Meilikhov, K. Yusenko, D. Esken, S. Turner, G. Van Tendeloo, R. A. Fischer, Metals@MOFs – Loading MOFs with Metal Nanoparticles for Hybrid Functions // Eur. J. Inorg. Chem., 2010, 3701-3714.
- 102. J. Juan-Alcaniz, J. Gascon, F. Kapteijn, Metal–organic frameworks as scaffolds for the encapsulation of active species: state of the art and future perspectives // J. Mater. Chem. 2012, 22, 10102-10118.
- A. Corma, H. Garcia, Zeolite-based photocatalysts // Chem. Commun., 2004, 1443-1459.
- 104. S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, Metal@MOF: loading of highly porous coordination polymers host lattices by metal organic chemical vapor deposition // Angew. Chem., Int. Ed. Eng, 2005, 44, 6237-41.
- N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites // Chem. Rev. 2012, 112, 933– 969.
- N. Liédana, A. Galve, C. Rubio, C. Téllez, J. Coronas, CAF@ZIF-8: One-Step Encapsulation of Caffeine in MOF // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 4 (9), 5016– 5021.
- 107. J. Juan-Alcaniz, E. V. Ramos-Fernandez, U. Lafont, J. Gascon, F. Kapteijn, Building MOF bottles around phosphotungstic acid ships: One-pot synthesis of bifunctional polyoxometalate-MIL-101 catalysts // J. Catal. 2010, 269, 229–241.
- 108. R. Canioni, C. Roch-Marchal, F. Sécheresse, P. Horcajada, C. Serre, M. Hardi-Dan, G. Férey, J.-M. Grenèche, L. F. Febvre, J.-S. Chang, Y.-K. Hwang, O. Lebedev, S. Turner, G. Van Tendeloo. Stable polyoxometalate insertion within the mesoporous metal organic framework MIL-100 (Fe) // J. Mater. Chem., 2011, 21, 1226.
- 109. C. Y. Sun, S. X. Liu, D. D. Liang, K. Z. Shao, Y. H. Ren, Z. M. Su, Highly Stable Crystalline Catalysts Based on a Microporous Metal–Organic Framework and Polyoxometalates // J. Am. Chem. Soc. 2009, **131**, 1883–1888.
- S. R. Bajpe, E. Breynaert, D. Mustafa, M. Jobbagy, A. Maes, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock, Effect of Keggin polyoxometalate on Cu(II) speciation and its role in the assembly of Cu₃(BTC)₂ metal–organic framework // J. Mater. Chem., 2011, 21, 9768–9771.
- J. Juan-Alcaniz, M. Goesten, A. Martinez-Joaristi, E. Stavitski, A. V. Petukhov, J. Gascon, F. Kapteijn, Live encapsulation of a Keggin polyanion in NH₂-MIL-101(Al)

observed by in situ time resolved X-ray scattering // Chem. Commun. 2011, 47, 8578-8580.

- 112. F. D. Renzo, Zeolites as tailor-made catalysts: Control of the crystal size// Catal. Today 1998, 41, 37-40.
- J. Della Rocca, W. Lin, Nanoscale Metal–Organic Frameworks: Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents and Beyond // Eur. J. Inorg. Chem., 2010, 3725-3734.
- D. Bazer-Bachi, L. Assié, V. Lecocq, B. Harbuzaru, V. Falk, Towards industrial use of metal-organic frameworks // Powder Technol., 2014, 255, 52-59.
- 115. E. E. Stavitski, E. A. Pidko, S. Couck, T. Remy, E. J. M. Hensen, B. M. Weckhuysen, J. Denayer, J. Gascon, F. Kapteijn, Complexity behind CO₂ Capture on NH₂-MIL-53(Al) // Langmuir, 2011, 27, 3970–3976.
- E. V. Ramos-Fernandez, M. Garcia-Domingos, Juan-Alcañiz, J. Gascon, F. Kapteijn. Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts // Appl. Catal., A, 2011, 391, 261-267.
- 117. V. Finsy, L. Ma, L. Alaerts, D. E. De Vos, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, Separation of CO2/CH4 mixtures with the MIL-53(Al) metal–organic framework // Micropor. Mesopor. Mater., 2009, **120**, 221-227.
- 118. P. Küsgens, A. Zgaverdea, H.-G. Fritz, S. Siegle, S. Kaskel, Metal-organic frameworks in monolithic structures // J. Am. Cheram. Soc., 2010, **93**, 2476-2479.
- 119. O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, MOF thin films: existing and future applications // Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 1081-1106.
- D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, R. A. Fischer, Thin films of metal–organic frameworks // Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1418-1429.
- D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, R. A. Fischer, Surface Chemistry of Metal– Organic Frameworks at the Liquid–Solid Interface // Angew. Chem., Int. Ed. 2011, 50, 176-199.
- 122. C. Scherb, R. Koehn, T. Bein, Sorption behavior of an oriented surface-grown MOF-film studied by *in situ* X-ray diffraction // J. Mater. Chem., 2010, **20**, 3046–3051.
- 123. D. Bradshaw, A. Garai, J. Huo, Metal–organic framework growth at functional interfaces: thin films and composites for diverse applications // Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 2344–2381.

- 124. M. Shah, M. C. McCarthy, S. Sachdeva, A. K. Lee, H.-K. Jeong. // Current status of metal-organic framework membranes for gas separations: Promises and challenges. Ind. Eng. Chem. Res. 2012, **51**, 2179–2199.
- 125. L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, Metal_Organic Framework Materials as Chemical Sensors // Chem. Rev. 2012, 112, 1105–1125.
- 126. L. Diestel, X. L. Liu, Y.S. Li, W. S. Yang, J. Caro. Comparative permeation studies on three supported membranes: Pure ZIF-8, pure polymethylphenylsiloxane, and mixed matrix membranes // Micropor. Mesopor. Mater., 2014, 189, 210-215.
- H. Bux, C. Chmelik, R. Krishna, J. Caro, Metal-Organic-Framework Membranes // J. Membr. Sci., 2011, 369, 284-289.
- A. I. Skoulidas. Molecular Dynamics Simulations of Gas Diffusion in Metal–Organic Frameworks: Argon in CuBTC // J. Am. Chem Soc., 2004, 126, 1356-1357.
- 129. D. Dubtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, K. Kim, Microporous Manganese Formate: A Simple Metal–Organic Porous Material with High Framework Stability and Highly Selective Gas Sorption Properties // J. Am. Chem. Soc., 2004, **126**, 32-33.
- S. Han, Y. Wei, C. Valente, I. Lagzi, J. J. Gassensmith, A. Coskun, J. F. Stoddart,
 B.A. Grzybowski, Chromatography in a Single Metal–Organic Framework (MOF)
 Crystal // J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 16358-16361.
- 131. N. Nijem, H. Wu, P. Canepa, A. Marti, K. J. Balkus, T. Thonhauser, J. Li, Y. J. Chabal, Tuning the Gate Opening Pressure of Metal–Organic Frameworks (MOFs) for the Selective Separation of Hydrocarbons // J. Am. Chem. Soc., 2012, **134**, 15201-15204.
- 132. В. И. Исаева, Л. М. Кустов, Металлорганические каркасы новые материалы для хранения водорода (Обзор) //Росс. хим. Журн., 2006, 6, 56-72.
- В. И. Исаева, Л.М Кустов, Применение MOFs в катализе (Обзор) // Нефтехимия, 2010, 50(3), 179-193.
- 134. P. Valvekens, F. Vermoortele, D. De Vos, Metal–organic frameworks as catalysts: the role of metal active sites // Catal. Sci. Technol., 2013, **3**, 1435–1445.
- P. Garcia-Garcia, M. Müller, A. Corma, MOF catalysis in relation to their homogeneous counterparts and conventional solid catalysts // Chem. Sci., 2014, 5, 2979– 3007.

- 136. K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks Chem. Rev. // 2012, 112, 724–781.
- 137. P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis, R. Blom, Application of metal–organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide // J. Mater. Chem., 2009, 19, 7362–7370.
- В.И. Исаева, Л.М. Кустов, И.П. Белецкая. Металлорганические каркасные структуры (МОF) как адсорбенты CO₂ (Обзор) // Журн. Орг. Хим., 2014, 50, 1567 – 1571.
- 139. A. P. Mendes, A. E. Rodrigues, P. Horcajada, C. Serre, J. A. C. Silva, Single and multicomponent adsorption of hexane isomers in the microporous ZIF-8 Microporous and Mesoporous Materials // 2014, **194**, 146–156.
- 140. A. L. Nuzhdin, K. A. Kovalenko, D. N. Dybtsev, G. A. Bukhtiyarova, Two-folded interpenetrated metal-organic framework constructed by zinc(II) and mixed ligands // Mendeleev Commun., 2010, 20, 57-58.
- M. Maes, S. Schouteden, L. Alaerts, D. Depla, S. E. De Vos, Extracting organic contaminants from water using the metal–organic framework Cr^{III}(OH)·{O₂C–C₆H₄–CO₂} // Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 5587-5589.
- 142. C.-X. Yang, Y.-J. Chen, H.-F. Wang, X.-P. Yan, High-Performance Separation of Fullerenes on Metal–Organic Framework MIL-101(Cr) // Chem. Eur. J., 2011, 17, 11734-11737.
- 143. Z.-Y. Gu, C.-X. Yang, N. Chang, X.-P. Yan, Metal–Organic Frameworks for Analytical Chemistry: From Sample Collection to Chromatographic Separation // Acc. Chem. Res., 2012, 45, 734-745.
- R. E. Osta, A. Carlin-Sinclair, N. Guillou, R. I. Walton, F. Vermoortele, M. Maes,
 D. de Vos, F. Millange, Liquid-Phase Adsorption and Separation of Xylene Isomers by
 the Flexible Porous Metal–Organic Framework MIL-53(Fe) // Chem. Mater., 2012, 24, 2781-2791.
- 145. C. S. Hawes, Y. Nolvachai, C. Kulsing, G. P. Knowles, A. L. Chaffee, P. J. Marriott, S. R. Batten, D. R. Turner, Metal–organic frameworks as stationary phases for mixed-mode separation applications // Chem. Commun., 2014, 50, 3735-3737.
- R. Ameloot, A Liekens, L. Alaerts, M. Maes, A.Galarneau, B. Coq, G. Desmet, B.F. Sels, J. F. M. Denayer, D. E. De Vos, Silica–MOF Composites as a Stationary Phase in Liquid Chromatography // Eur. J. Inorg. Chem., 2010, 24, 3735 3738.

- M. E. Davis, New vistas in zeolite and molecular sieve catalysis // Acc. Chem.Res. 1993, 26, 111-115.
- 148. J.Y. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K. A. Schedt, S. B. T. Nguen, J.T. Hupp. Metal– organic framework materials as catalysts // Chem. Soc. Rev., 2009, **38**, 1450-1459.
- F. Gandara, B. Gormez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, D. M. Proserpio, N. Snejko, An Indium Layered MOF as Recyclable Lewis Acid Catalyst // Chem. Mater., 2008, 20, 72-76.
- 150. Kaye S.S., Dailly A., Yaghi O.M., Long J.R Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of Zn₄O(1,4-benzenedicarboxylate)₃ (MOF-5) // J. Am. Chem. Soc. 2007. 129. 14176 - 14177.
- M. Sabo, A. Henschel, H. Frode, E. Klemm, S. Kaskel, Solution infiltration of palladium into MOF-5: synthesis, physisorption and catalytic properties // J. Mater. Chem., 2007, 17, 3827-3832.
- S. Opelt, S. Turk, E. Dietzsch, A. Henschel, S. Kaskel, E. Klemm, Preparation of palladium supported on MOF-5 and its use as hydrogenation catalys // Catal. Commun., 2008, 9, 1286-1290.
- S. Qiu, G. Zhu, Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal– organic frameworks with multifunctional properties // Coord. Chem. Revi., 2009, 253, 2891–2911.
- 154. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks // Science, 2013, **341**, 1230444 12304412.
- 155. J. Juan-Alcañiz, J. Ferrando-Soria, I. Luz, P. Serra-Crespo, E. Skuipen, V. P. Santos, E. Pardo, F. X. Llabrés i Xamena, F. Kapteijn, J. Gascon, The oxamate route, a versatile post-functionalization for metal incorporation in MIL-101(Cr): Catalytic applications of Cu, Pd and Au // J. Catal., 2013, **307**, 295-304.
- K. Hwang, D.-Y. Hong, J. S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, Amine Grafting on Coordinatively Unsaturated Metal Centers of MOFs: Consequences for Catalysis and Metal Encapsulation // Angew. Chem. Int. Ed, 47, 2008, 4144 4148.
- 157. D. Esken, X. Zhang, O. I. Lebedev, F. Schroder, R. A. Fischer, Pd@MOF-5 : limitations of gas-phase infiltration and solution impregnation of [Zn4O[bdc]3] (MOF-5) with metal-organic palladium precursors for loading with Pd nanoparticles // J. Mater. Chem., 2009, 19, 1314-1319.

- 158. G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, Crystallized frameworks with giant pores: are there limits to the possible? // Acc. Chem. Res., 2005, **38**, 217 225.
- A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, Industrial applications of metal–organic frameworks // Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1284 - 1293.
- S. Kaskel, R. Fischer, Integrating functionality into metal–organic frameworks // J. Mater. Chem., 2012, 22, 10093.
- 161. 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, Композитные материалы на основе фениленкарбоксилатного каркаса МОF-5 и каликс [4]аренов различной структуры // Журн. Физ. Хим., 2011, 85 (2),. 347-351.
- 162. 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, 52(1), 95-98.
- U. Müller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, Metalorganic frameworks—prospective industrial applications // J. Mater. Chem., 2006. 16, 626-636.
- 164. B. Zornoza, A. Martinez-Joaristi, P. Serra-Crespo, C. Tellez, J. Coronas, J. Gascon, F. Kapteijn, Functionalized flexible MOFs as fillers in mixed matrix membranes for highly selective separation of CO₂ from CH₄ at elevated pressures // Chem. Commun., 2011, 47, 9522 9524.
- 165. B. Seoane, C. Téllez, J. Coronas, C. Staudt, H₂-MIL-53(Al) and NH₂-MIL-101(Al) in sulfur-containing copolyimide mixed matrix membranes for gas separation // Separ. Purific. Technol. 2013, **111**, 72-81.
- 166. T. Loiseau, H. Muguerra, G. Ferey, M. Haouas, F. Taulelle. Synthesis and structural characterization of a new open-framework zinc terephthalate Zn₃(OH)₂(bdc)₂·2DEF, with infinite Zn–(μ₃-OH)–Zn chains // J. Solid State Chem., 2005, **178**, 621-628.
- 167. J. Ren, D. E. C. Rogers, T. Segakweng, H. W. Langmi, B. C. North, M. Mathe, D. Bessarabov, Thermal treatment induced transition from Zn₃(OH)₂(BDC)₂(MOF-69c) to Zn₄O(BDC)₃(MOF-5) // International Journal of Materials Research 2014, **105**, 89-93.
- 168. J. Hafizovic, M. Bjørgen, U. Olsbye, P.D.C. Dietzel, S. Bordiga, C. Prestipino, C. Lamberti, K. P. Lillerud. The inconsistency in adsorption properties and powder XRD

data of MOF-5 is rationalized by framework interpenetration and the presence of organic and inorganic species in the nanocavities // J. Am. Chem. Soc., 2007, **129**, 3612-20.

- 169. H. F. Clausen, R. D. Poulsen, A. D. Bond, M.-A. S. Chevallier, B. Br. Iversen, Solvothermal synthesis of new metal organic framework structures in the zinc– terephthalic acid–dimethyl formamide system // J. Solid State Chem., 2005, 178, 3342 – 3351.
- 170. 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 // Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Heron Press, Sofia. 2008., P. 155-162.
- N. L. Rosi, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Eckert, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks // Science, 2003, 300, 1127-1129.
- 172. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keefi, O. M. Yaghi, Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage // Science, 2002, 295, 469 - 472.
- B. Panella, M. Hirsher, Nanostructures with high surface area for hydrogen storage // J. Alloys Compd., 2005, 404-406, 399-401.
- 174. L. Pan, M. B. Sander, X. Huang, J. Li, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, J.K. Johnson, Microporous Metal Organic Materials: Promising Candidates as Sorbents for Hydrogen Storage // J. Am. Chem. Soc., 2004, **126**, 1308-1309.
- 175. R.-Q. Zou, R.-Q. Zhong, M. Du, T. Kiyobayashi, Q. Xu, Highly-thermostable metal–organic frameworks (MOFs) of zinc and cadmium 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalates with a unique fluorite topology // Chem. Commun. 2007, 2467 – 2469.
- 176. J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks. J. Am. Chem. Soc., 2006, **128**, 1304– 1315.
- E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher. Structure determination of Organic compounds. Table of Spectral Data // 2009. Publisher: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, P. 305
- 178. V. V. Vu, H. Kosslick, A. Schulz, J. Harloff, E. Paetzold, J. Radnik, U. Kragl, G. Fulda, C. Janiak, N. D. Tuyen, Hydroformylation of olefins over rhodium supported

metal-organic framework catalysts of different structure // Micropor. Mesopor. Mater., 2013, **177**, 135–142.

- H. Lindlar, Ein neuer Katalysator fur selektive Hydrierungen // Helvetica Chimica Acta, 1952, 57, 446-450.
- 180. O. M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Rosi, Isoreticular metal-organic frameworks, process for forming the same, and systematic design of pore size and functionality therein, with application for gas storage // U.S. Patent 2003, 57, US2003004364.
- 181. S. S. Y. Chui, S.M.F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams. A chemically functionalizable nanoporous material // Science 1999, **283**, 1148-1155.
- J. Gascon, S. Aguado, F. Kapteijn, Manufacture of dense coatings of Cu₃(BTC)₂ (HKUST-1) on a-alumina. Microporous and Mesoporous Materials., 2008, **113**, 132–138.
- 183. D. Zacher, A. Baunemann, S. Hermes, R. A. Fischer, Deposition of microcrystalline [Cu₃(btc)₂] and [Zn₂(bdc)₂(dabco)] at alumina and silica surfaces modified with patterned self assembled organic monolayers: evidence of surface selective and oriented growth // J. Mater. Chem. 2007, **17**, 2785-2792.
- L. Yang, H. Naruke, T. Yamase, A novel organic/inorganic hybrid nanoporous material incorporating Keggin-type polyoxometalate // Inorg. Chem. Commun., 2003, 6, 1020-1024.
- 185. Q. M. Wang, D. Schen, M. Bullow, M. L. Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. Q. Lemcoff, J. J. Semanscin, Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification // Micropor. Mesopor. Mater. 2002, 55, 217-230.
- 186. S. Ma, D. Sun, M. W. Ambrogio, J. A. Fillinger S. Parkin, H.-C. Zhou, Framework-Catenation Isomerism in Metal–Organic Frameworks and Its Impact on Hydrogen Uptake // J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 1858-1859.
- 187. P. Chowdhury, C. Bikkina, D. Meister, F. Dreisbach, S. Gumma, Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes. // Microporous and Mesoporous Materials. 2009, **117**, 406-413.
- 188. A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal–Organic Frameworks // J. Am. Chem. Soc. 2006, **128**, 3494-3495.
- 189. 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 МОF-

199 при высоких давлениях в области сверхкритических температур // Физикохимия поверхности и защита материалов, **2016**, **52** (1), 19–25.

- 190. 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 МОF-199 и изучение их адсорбционных свойств // Российские нанотехнологии. 2014, 9 (5-6), 52 58.
- 191. М. М. Дубинин, Адсорбция и пористость // М.: Изд-во ВАХЗ, 1972, С. 126.
- Prestipino, L. Regli, J. G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina,
 P. L. Solari, K. O. Kongshaug, S. Bordiga, Local Structure of Framework Cu(II) in HKUST-1 Metallorganic Framework: Spectroscopic Characterization upon Activation and Interaction with Adsorbates // Chem. Mater., 2006, 18, 1337-1346.
- 193. Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл, Спектрометрическая идентификация органических соединений // пер. с англ., Москва, Бином, Лаборатория знаний, 2012, С. 557
- 194. Y. Li, R.T. Yang, Hydrogen storage in metal-organic and covalent-organic frameworks by spillover // AIChE Journal, 2008, **54**, 269-279.
- 195. C. Petit, J. Burress, T. J. Bandosz, The synthesis and characterization of copperbased metal–organic framework/graphite oxide composites // Carbon, 2011, **49**, 563-572.
- M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raayamakers, A. J. Dillen, P. Jong, Hydrogen storage using physisorption – materials demands // Appl. Phys. A, 2001, 72, 619-623.
- 197. L. Sarkisov, R. L. Martin, M. Haranczyk, B. Smit, On the Flexibility of Metal– Organic Frameworks // J. Am. Chem. Soc., 2014, **136**, 2228-2231.
- 198. P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk, G. Férey, How hydration drastically improves the carbon dioxide to methane adsorption selectivity in the flexible chromium terephthalate MIL-53 // Angew. Chem., 2006, 45 (46), 7751-.
- 199. G. Férey, C. Serre, Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid materials: facts, analyses, rules and consequences // Chem. Soc. Rev., 2009, 38 (5), 1380 1399.
- B. Mu, F. Li, Y. G. Huang, K. S. Walton, Breathing effects of CO₂ adsorption on a flexible 3D lanthanide metal–organic framework // J. Mater. Chem., 2012, 22, 10172-10178.

- C. Serre, F. Millange, S. Surblé, G. Férey, A new route to the synthesis of trivalent transition metals porous carboxylates with trimeric SBU // Angew. Chem., 2004, 43 (46), 6286.
- 202. T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration // Chem.-Eur. J., 2004, 10 (6), 1373 1382.
- 203. C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N. A. Ramsahye, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, G. Férey. An explanation for the very large breathing effect of a metal-organic framework during CO2 adsorption // Adv. Mater., 2007, 19, 2246.
- A. V. Neimark, F.-X. Coudert, C. Triguero, A. Boutin, A. H. Fuchs, I. Beurroies,
 R. Denoyel, Structural Transitions in MIL-53 (Cr): View from Outside and Inside // Langmuir, 2011, 27, 4734-4741.
- 205. A. U. Ortiz, M. A. Springuel-Huet, F. X. Coudert, A. H. Fuchs, A. Boutin, Predicting Mixture Coadsorption in Soft Porous Crystals: Experimental and Theoretical Study of CO₂/CH₄ in MIL-53(Al) // Langmuir, 2012, 28, 494 - 498.
- X. Qian, Z. Zhong, B. Yadian, J. Wub, K. Zhou, J. S.-k. Teo, L. Chen, Y. Long, Y. Huang, Loading MIL-53(Al) with Ag nanoparticles: Synthesis, structural stability and catalytic properties // Int. J. Hydrogen Energy, 2014, **39**, 14496 14502.
- 207. X. Qian, B. Yadian, R. Wu, Y. Long, K. Zhou, B. Zhu, Y. Huang, Structure stability of metal-organic framework MIL-53 (Al) in aqueous solutions // Int. J. Hydrogen Energy, 2013, 38, 16710 16715.
- 208. C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Ferey, E. Elkaim, A. Vimont, XRD and IR structural investigations of a particular breathing effect in the MOF-type gallium terephthalate MIL-53(Ga) // Dalton Trans, 2009, 2241 - 2249.
- 209. Б. Р. Сайфутдинов, В. И. Исаева, Е. В. Александров, Л М. Кустов. Жидкофазная адсорбция ароматических соединений на «дышащей» металлоорганической каркасной структуре MIL-53(Al) // Изв. РАН, Сер. Хим., 2015, 5, 1039 – 1048.
- 210. 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≡C связи на основе наночастиц Pd, иммобилизованных в фениленкарбоксилатных каркасах (NH₂-)MIL-53(Al) // Изв. PAH, Cep. Хим., 2015, , 284 – 290.

- 211. Cambridge Structural Database, Version 5.35, 2013.
- 212. S.-S. Liu, C.-X. Yang, S.-W. Wang, X.-P. Yan, Metal–organic frameworks for reverse-phase high-performance liquid chromatography // Analyst, 2012, **137**, 816-818.
- 213. P. G. Yot, Z. Boudene, J. Macia, D. Granier, L. Vanduyfhuys, T. Verstraelen, V. Van Speybroeck, T. Devic, C. Serre, G. Ferey, N. Stock, G. Maurin, Metal–organic frameworks as potential shock absorbers: the case of the highly flexible MIL-53(Al) // Chem. Commun., 2014, 50, 9462-9464.
- M. Vougo-Zanda, J. Huang, E. Anokhina, X. Wang, A. L. Jacobson, Tossing and Turning: Guests in the Flexible Frameworks of Metal(III) Dicarboxylates // Inorg. Chem., 2008, 47, 11535-11542.
- 215. J. S. Choi, W. J. Son, J. Kim, W. S. Ah, Metal-organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: factors to be considered // Micropor. Mesopor. Mater., 2008, 116, 727-731.
- 216. N. A. Khan, J. W. Jun, J. H. Jeong, S. H. Jhung. Remarkable adsorptive performance of a metal–organic framework, vanadium-benzenedicarboxylate (MIL-47), for benzothiophene // Chem. Commun., 2011, 47(4), 1306-1308.
- 217. M. Ma, A. Bétard, I. Weber, N. S. Al-Hokbany, R. A. Fischer, N. Metzler-Nolte. Iron-Based Metal–Organic Frameworks MIL-88B and NH₂-MIL-88B: High Quality Microwave Synthesis and Solvent-Induced Lattice "Breathing" // Cryst. Growth Des. 2013, 13, 2286–2291.
- C. Scherb, J. Williams, F. Hinterholzinger, S. Bauer, N. Stock, T. Bein mplementing chemical functionality into oriented films of metal–organic frameworks on self-assembled monolayers // J. Mater. Chem., 2011, 21, 14849-14856
- 219. N. Heymans, S. Vaesen, G. De Weireld. A complete procedure for acidic gas separation by adsorption on MIL-53(Al) // Micropor. Mesopor. Mater., 2012, **154**, 93-99.
- 220. W. P. Mounfield III, K. S. Walton. Effect of synthesis solvent on the breathing behavior of MIL-53(Al) // J. Colloid and Interface Sci. 2015, 447, 33 - 39.
- 221. S. Couck, J. F. Denayer, G.V. Baron, T. Rémy, J. Gascon, F. Kapteijn, An Amine-Functionalized MIL-53 Metal–Organic Framework with Large Separation Power for CO₂ and CH₄ // J. Am. Chem. Soc., 2009, **131**, 6326–6327.
- 222. P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn, Synthesis and Characterization of an Amino Functionalized MIL-101(Al): Separation and Catalytic Properties // Chem. Mater. 2011, 23, 2565–2572.

- 223. I. Bezverkhyy, G. Ortiz, G. Chaplais, C. Marichal, G. Weber, J.-P. Bellat, MIL-53(Al) under reflux in water: Formation of γ-AlO(OH) shell and H₂BDC molecules intercalated into the pores // Micropor. Mesopor. Mater., 2014, **183**, 156–161.
- 224. J. Mollmer, M. Lange, A. Moller, C. Patzschke, K. Stein, D. Lassig, J. Lincke, R. Glaser, H. Krautschheid, R. Staudt, Pure and mixed gas adsorption of CH₄ and N₂ on the metal–organic framework Basolite[®] A100 and a novel copper-based 1,2,4-triazolyl isophthalate MOF // J. Mater. Chem., 2012, 22, 10274-10286.
- P. Mishra, H. P. Uppara, B. Mandal, S. Gumma. Adsorption and Separation of Carbon Dioxide Using MIL-53(Al) Metal-Organic Framework // Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53, 19747-19753.
- 226. R. Dombrowski, C. M. Lastoskie Novel Single- and Double-Layer and Three-Dimensional Structures of Rare-Earth Metal Coordination Polymers: The Effect of Lanthanide Contraction and Acidity Control in Crystal Structure Formation // in Studies in Surface Science and Catalysis, Eds F. Rodriguez-Reinoso, B. McEnaney, J. Rouquerol, K. Unger, Elsevier, Amsterdam, 2002, 144, 99-106.
- 227. J. Gascon, U. Aktay, M. D. Hernandez-Alonso, G. P. M. van Klink, F. Kapteijn, Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts // J. Catal. 2009, 261, 75-87.
- 228. P. E. Serra-Crespo, E. V. Gobechiya, G. Ramos-Fernandez, J. Juan-Alcañiz, A. Martinez-Joaristi, E. Stavitsky, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, F. Kapteijn, J. Gascon, Interplay of Metal Node and Amine Functionality in NH2-MIL-53: Modulating Breathing Behaviour through Intra-Framework Interactions. // Langmuir, 2012, 28 (35), 12916-12922.
- 229. S. Couck, T. Remy, G. V. Baron, J. Gascon, F. Kapteijn, J. F. M. Denayer. A pulse chromatographic study of the adsorption properties of the amino-MIL-53 (Al) metal–organic framework // Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, **12**, 9413–9418.
- A. Boutin, S. Couck, F.-X. Coudert, P. Serra-Crespo, J. Gascon, F. Kapteijn, A. H. Fuchs, J. F. M. Denayer, Thermodynamic Analysis of the Breathing of Amino-Functionalized MIL-53(Al) Upon CO₂ Adsorption //Microporous Mesoporous Mater., 2011, 140, 108–113.
- A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, Catalytic properties of MIL-101 // Chem.Commun. 2008, 4192-4194.
- 232. L. Bromberg, Y Diao, H. Wu, S.tt A. Speakman, T. A. Hatton, Chromium(III) Terephthalate Metal Organic Framework (MIL-101): HF-Free Synthesis, Structure,

Polyoxometalate Composites, and Catalytic Properties // Chem. Mater., 2012, 24 (9), 1664–1675.

- M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J.-B. Guilbaud, Y. Z. Khimyak, M. J. Rosseinsky, Framework functionalisation triggers metal complex binding // Chem. Commun., 2008, 42, 2680-2682.
- 234. K. M. L. Taylor-Pashow, J. Della Rocca, Z. Xie, S. Tran, W. Lin, Postsynthetic Modifications of Iron-Carboxylate Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Imaging and Drug Delivery // J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 14261-14263.
- 235. V. B. Zlokazov, V. V. Chernyshev, *MRIA* a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // J. Appl. Crystallogr., 1992, 25, 447-451.
- G. S. Pawley, Unit-cell refinement from powder diffraction scans // J. Appl. Crystallogr. 1981, 14, 357-361.
- 237. Horcajada P., Surblé S., Serre C., Hong D.-Y., Seo Y.-K., Chang J.-S., Grenèche J.-M., Margiolaki I., Férey G. Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores // Chem. Commun, 2007, **100**, 2820-2822.
- P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, Metalorganic frameworks as efficient materials for drug delivery // Angew. Chem. Int. Eng., 2006, 45, 5974-5978.
- 239. N. V. Maksimchuk, O. V. Zalomaeva, I. Y. Skobelev, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva, Metal-organic frameworks of the MIL-101 family as heterogeneous single-site catalysts // Mathematical, Physical and Engineering Sciences Proc. A., 2012, 468, 2017-2034.
- 240. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Co^te, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2006, **103**, 10186-10191.
- 241. A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks // Acc. Chem. Res. 2010, 43, 58-67.
- 242. P.Y. Moh, P. Cubillas, M.W. Anderson, M.P. Attfield, Revelation of molecular assembly of the nanoporous metal organic framework ZIF-8 // J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 13304-13308.

- 243. X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen. Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: zinc (II) imidazolates with unusual zeolitic topologies // Angew. Chem., Int. Ed., 2006, 45, 1557-1559.
- 244. R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, Highthroughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO2 capture // Science 2008, **319**, 939–943.
- 245. A. F. Bushell, M. P. Attfield, C. R. Mason, P. M. Budd, Y. Yampolskii, L. Starannikova, A. Rebrov, F. Bazzarelli, P. Bernardo, J. C.s Jansen, M. Lanč, K.l 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 // J. Membr. Sci., 2013, 427, 48–62.
- J. Tao. Positron annihilation in molecular substances // J. Chem. Phys. 1972, 56, 5499–5510.
- 247. F.A. Cotton, Z. Li, C. Y. Liu, C. A. Murillo, Molecular Pairs and A Propeller Containing Quadruply Bonded Dimolybdenum Units Linked by Polyamidate Ligands // Inorg. Chem., 2006, 45, 9765-9770.
- 248. A. T. Colak, G. Pamuk, O. Z. Yeşilel, F. Yuksel. Hydrothermal synthesis and structural characterization of Zn(II)- and Cd(II)-pyridine-2,3-dicarboxylate 2D coordination polymers, {(NH₄)₂[M(μ-pydc)₂]·2H₂O}_n // Solid State Sci., 2011, **13**, 2100-2104.
- 249. J.-J. Hou, Y.-L. Qin, X.-M. Zhang, From (3,6)-Connected kgd, chiral anh to (3,8)connected tfz-d Nets in Low Nuclear Metal Cluster-Based Networks with Triangular Pyridinedicarboxylate Ligand // Cryst. Growth & Design, 2013, 13, 1618-1625.
- 250. Y.-L. Lu, J.-Y. Wu, M.-C. Chan, S.-M. Huang, C.-S. Lin, T.-W. Chiu, Y.-H. Liu, Y.-S. Wen, C.-H. Ueng, T.-M. Chin, C.-H. Hung, K.-L. Lu. From (3,6)-Connected *kgd*, chiral *anh* to (3,8)-connected *tfz-d* Nets in Low Nuclear Metal Cluster-Based Networks with Triangular Pyridinedicarboxylate Ligand // Inorg. Chem., 2006, 45, 2430-2437.
- 251. D. F. Sun, D. J. Collins, Y. X Ke, J. L. Zuo, H. C. Zhou. Construction of Open Metal–Organic Frameworks Based on Predesigned Carboxylate Isomers: From Achiral to Chiral Nets // Chem. Eur. J., 2006, **12**, 3768-3776.
- 252. X.-X. Zhou, M.-S. Liu, X.-M. Lin, H.-C. Fang, J.-Q. Yang, Y.-P. Cai. Construction of three low dimensional Zn(II) complexes based on different organiccarboxylic acids // Inorg. Chim. Acta, 2009, 362, 1441-1447.

- 253. J. F. Eubank, V. Ch. Kravtsov, M. Eddaoudi, Synthesis of Organic Photodimeric Cage Molecules Based on Cycloaddition via Metal–Ligand Directed Assembly // J. Am. Chem. Soc. 2007, **129**, 5820-5821.
- 254. M.B. Zaman, K. Udachin, J.A. Ripmeester, M.D. Smith, H.C. zur Loye, Synthesis and Characterization of Diverse Coordination Polymers. Linear and Zigzag Chains Involving Their Structural Transformation via Intermolecular Hydrogen-Bonded, Interpenetrating Ladders Polycatenane, and Noninterpenetrating Square Grid from Long, Rigid *N*,*N*^{\circ}-Bidentate Ligands: 1,4-Bis[(*x*-pyridyl)ethynyl]benzene (*x* = 3 and 4) // Inorg. Chem. 2005, **44**, 5047-5059.
- 255. G. Ferey, Metal-organic frameworks : the young child of the porous solids family // Stud. Surf. Catal. 2007, 170, 66-84.
- C.-M. Liu, D.-Q Zhang, D.-B. Zhu. *In situ* hydrothermal decarboxylation for unprecedented three-dimensional lanthanide–organic frameworks // Inorg. Chem. Commun., 2008, **11**, 903–906.
- 257. A. L. Ramirez, K. E. Knope, T. T. Kelley, N. E. Greig, J. D. Einkauf, D. T. de Lill, Structure and luminescence of 2-dimensional coordination polymers of lanthanide(III) ions with 2,3-pyridinedicarboxylic acid // Inorg. Chim. Acta, 2012, **392**, 46-51.
- D. T. Tran, D. Chu, A. G. Oliver, S. R. J. Oliver, A 3-D bismuth–organic framework containing 1-D cationic inorganic [Bi₂O₂]²⁺ chains // Inorg. Chem. Commun. 2009, **12**, 1081–1084.
- 259. D. Banerjee, S. J. Kim, W. Li, H. Wu, J. Li, L. A. Borkowski, B. L. Philips, J. B. Parise. Synthesis and Structural Characterization of a 3-D Lithium Based Metal–Organic Framework Showing Dynamic Structural Behavior // Cryst. Growth Design, 2010, 10, 2801-2805.
- 260. E. E. Sileo, O. E. Piro, G. Rigotti, M. Blesa, A. S. Araujo, E. E. Castellano, Structure and thermal reactivity of Zn(II) salts of isocinchomeronic acid (2,5pyridinedicarboxylic acid) // Structur. Chem., 2008, **19**. 651-657.
- S.-Q. Zang, R.-J. Tao, Q.-L. Wang, N.-H. Hu, Y.-X. Cheng, J.-Y. Niu, D.-Z. Liao, Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of {[Cu(oxbe)]Mn(H₂O)[Cu(oxbe)(DMF)]}_n·nDMF·nH₂O: From Dissymmetrical Mononuclear Entities to a 3D Heterometallic Supramolecular Coordination Polymer // Inorg. Chem., 2003, 42 (3), 761–766.

- V. I. Isaeva, E. V. Belyaeva, A.w 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 // Cryst. Growth Des., 2013, 13 (12), 5305–5315.
- 263. D. Banerjee, J. Finkelstein, A. Smirnov, P. M. Forster, L. A. Borkowski, Synthesis and Structural Characterization of Magnesium Based Coordination Networks in Different Solvents // Cryst. Growth Des. 2011, 11, 2572–2579.
- 264. P. J. Calderone, D. Banerjee, A. M. Plonka, S. Kim, J. B. J. Parise. Temperature dependent structure formation and photoluminescence studies of a series of magnesiumbased coordination networks // Inorg. Chim. Acta, 2013, **394**, 452–458.
- X. Wei, Di Di, W. Chu, Q. Zhu, R. Huang, Controllable synthesis of 1D, 2D and 3D networks: Three novel metal–organic coordination compounds from 1,3-thiazolidine-2-thione ligand and silver // Inorg. Chim.a Acta, 2008, 361, 1819 1826.
- 266. Y.-G. Liang, M.-C. Hong, R. Cao, J.-B. Weng, Hydrothermal synthesis and structure characterization of compound Zn(Hpydc)(2)(H2O) (pydc=pyridine-2,5dicarboxylate) // Chin. J. Struct. Chem., 2001, 20, 455-458.
- J. Muzart, N,N-Dimethylformamide: much more than a solvent // Tetrahedron 2009, 65, 8313-8323.
- K. D. M. Harris, M. Tremayne, P. Lightfoot, P. G. Bruce, Crystal Structure Determination from Powder Diffraction Data by Monte Carlo Methods // J. Am. Chem. Soc. 1994, 116 (8), 3543–3547.
- K. D. M. Harris, M. Tremayne, B. M. Kariuki, Contemporary Advances in the Use of Powder X-Ray Diffraction for Structure Determination // Angew. Chem., Int. Ed. 2001, 40, 1626–1651.
- 270. V. V. Chernyshev, Structure determination from powder diffraction // Russ. Chem. Bull., 2001, 50, 2273–2291.
- 271. W. I. F. David, K. Shankland, L. B.McCusker, C. Baerlocher, Eds. Structure Determination from Powder Diffraction Data, OUP/IUCr, 2002.
- 272. E. Y. Cheung, S. J. Kitchin, K. D. M. Harris, Y. Imai, N. Tajima, R. Kuroda, Direct structure determination of a multicomponent molecular crystal prepared by a solid-state grinding procedure // J. Am. Chem. Soc. 2003, **125**, 14658–14659.
- M. Tremayne, The impact of powder diffraction on the structural characterization of organic crystalline materials // Phil. Trans. Roy. Soc. 2004, 362, 2691–2707.

- V. Favre-Nicolin, R. Z. Cerny, Exploiting powder X-ray diffraction for direct structure determination in structural biology: The P2X4 receptor trafficking motif YEQGL // Z. Kristallogr. 2004, 219, 847–856.
- H. Tsue, M. Horiguchi, R. Tamura, K. Fujii, H. Uekusa, Crystal structure solution of organic compounds from X-ray powder diffraction data // J. Synth. Org. Chem. Japan 2007, 65, 1203–1212.
- W. I. F. David, K. Shankland, Structure determination from powder diffraction data // Acta Crystallogr., Sect. A, 2008, 64, 52–64.
- 277. P. M. J. De Wolff A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing. // J. Appl. Crystallogr., 968, **1**, 108-113.
- G. S. Smith, R. L. Snyder A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing // J. Appl. Crystallogr., 1978, 12, 60-65.
- 279. R. A. Young, D. B. J. Wiles Profile shape functions in Rietveld refinements // J.
 Appl. Crystallogr. 1982, 15, 430-428.
- 280. C. F. Macrae, I. J. Bruno, Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, Mercury CSD 2.0 New features for the visualisation and investigation of crystal structures // J. Appl. Crystallogr. 2008, 41, 466-470.
- A. L. Spek, Structure validation in chemical crystallography // Acta Crystallogr., Sect. D, 2009, D65, 148-155.
- E. V. Alexandrov, V. A. Blatov, A. V. Kochetkov, D. M. Proserpio, Underlying nets in three-periodic coordination polymers: topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database // CrystEngComm, 2011, 13, 3947-3958.
- 283. V. A. Blatov. Nanocluster analysis of intermetallic structures with the program package TOPOS // Struct. Chem. 2012, 23, 955-963.
- 284. Y. Wei, H. Hou, L. Li, Y. Fan, Y. Zhu, From Dicarboxylic Acid to Tetranuclear Metallamacrocyclic Complex and 1D and 2D Polymers // Cryst. Growth Des., 2005, 5, 1405-1413.
- 285. A. M. de Lange, J. H. Potgieter, Acid and Base Dissociation Constants of Water and Its Associated Ions // J. Chem. Ed., 1991, 68, 304-305.
- J. J. Juillard, Dimethylformamide: purification, tests for purity and physical properties // Pure&Appl. Chem, 1977, 885-892.

- 287. База данных http://webbook.nist.gov/chemistry/vib-ser.html.
- 288. База данных NIST [Электронный ресурс]. URL: www//webbook.nist.gov/chemistry/vib-ser.html (дата обращения 06.06.12).
- 289. G. Beobide, O. Castillo, A. Luque, U. Garcia-Couceiro, J.P. Garcia-Teran, P. Roman, Supramolecular architectures and magnetic properties of coordination polymers based on pyrazinedicarboxylato ligands showing embedded water clusters // Inorg. Chem. 2006, 45, 5367-5382.
- 290. Vera Isaeva, Vladimir Chernyshev, Elena Afonina, Olga Tkachenko, Konstantin Klementiev, Vera Nissenbaum, Wolfgang Grünert, and Leonid Kustov. Novel metalorganic 1-D coordination polymer based on pyrazine-2,5-dicarboxylate ligands: synthesis and structure investigation // Inorg. Chimica Acta, 2011, **376**, 367 – 372.
- K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy practical // Holder-Day, Inc., San Francisco and Nankodo Company Ltd., Tokio, 1962. C. 336.
- K. F. Purcell, R. S. Drago, Studies of the Bonding in Acetonitrile Adducts // J. Am. Chem. Soc., 1964, 5, 919-924.
- 293. L. M. Kustov, New trends in IR-spectroscopic characterization of acid and basic sites in zeolites and oxide catalysts // Topics in Catalysis, 1997, **4**, 131-144.
- 294. D.-My. Shin, T. H. Kim, G. Chung, K. Kim, Surface orientation and complex formation of new calixarene derivatives containing sulfur ligands // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2005, 257–258, 461–465.
- A. I. Konovalov, I. S. Antipin, Supramolecular systems based on calixarenes // Mendeleev Commun. 2008, 18, 229.
- 296. M. N. Kozlova, S. Ferlay, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, Molecular tectonics: 3-D organisation of decanuclear silver nanoclusters // Chem. Commun. 2009, 2514-2529.
- 297. A. Wei, Calixarene-encapsulated nanoparticles: self-assembly into functional nanomaterials // Chem. Commun., 2006, 1581–1591.
- 298. G. S. Ananchenko, I. L. Moudrakovski, A. W. Coleman, J. A. Ripmeester, A channel-free soft-walled capsular calixarene solid for gas adsorption // Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 5616–5618.
- 299. E. Karakhanov, T. Buchneva, A. Maximov, M. Zavertyaeva // Substrate selectivity in byphasic Wacker-oxidation of alkenes in the presence of water-soluble calixarenes // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2002, 184, 11–17.

- 300. E.-Y. Choi, K. Park, C.-M. Yang, H. Kim, J.-H. Son, S. W. Lee, Y. H. Lee, D. Min, Y.-U. Kwon. Benzene-Templated Hydrothermal Synthesis of Metal–Organic Frameworks with Selective Sorption Properties // Chem. Eur. J. 2004, 10, 5535 5540.
- 301. V. I. Pa^{*}rvulescu, C. Hardacre, Catalysis in Ionic Liquids // Chem. Rev., 2007, 107, 2615-2665.
- J. Silvestre-Albero, F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepulveda-Escribano, Improved Metal-Support Interaction in Pt/CeO₂/SiO₂ Catalysts after Zinc Addition // J. Catal. 2002, 210, 127-136.
- S. R. de Miguel, M. C. Roman-Martinez, D. Cazorla-Amoros, E. L. Jablonski, O. A. Scelza, Effect of the support in Pt and PtSn catalysts used for selective hydrogenation of carvone // Catal. Today, 2001, 66, 289-295.
- 304. A.-L. Pelegatta, C. Blandy, V. Colliere, R. Choukroun, B. Chaudret, P. Cheng, K. Philipot, Catalytic investigation of rhodium nanoparticles in hydrogenation of benzene and phenylacetylene // J. Mol. Catal. A: Chem., 2002, **178**, 55-61.
- 305. N. R. Shiju, V. V. Guliants, Recent developments in catalysis using nanostructured materials // Applied Catalysis A: General, 2009, 356, 1–17.
- 306. Y.-Z. Chen, Q. Xu, S.-H. Yu, H.-L. Jiang, Tiny Pd@Co Core–Shell Nanoparticles Confined inside a Metal–Organic Framework for Highly Efficient Catalysis // Small 2015, 11, 71–76.
- 307. A.T. Bell, The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis // Science, 2003, 299, 1688–1691.
- 308. H.-L. Jiang, B. Liu, T. Akita, M. Haruta, H. Sakurai, Q. Xu, Au@ZIF-8: CO Oxidation over Gold Nanoparticles Deposited to Metal–Organic Framework // J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 11302–11303.
- 309. H.-L. Jiang, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta, Q. Xu, Synergistic Catalysis of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles Stabilized on Metal-Organic Framework // J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 1304–1306.
- 310. S. Hermes, F. Schröder, S. Amirjalayer, R. Schmid, R. A. Fischer, Loading of porous metal–organic open frameworks with organometallic CVD precursors: inclusion compounds of the type [L_nM]_a@MOF-5 // J. Mater. Chem., 2006, **16**, 2464–2472.
- 311. F. Schröder, D. Esken, M. Cokoja, M. W. E. van den Berg, O I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Walaszek, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Chaudret, R. A. Fischer, Ruthenium nanoparticles inside porous [Zn4O(bdc)3] by hydrogenolysis of adsorbed

[Ru(cod)(cot)]: a solid-state reference system for surfactant-stabilized ruthenium colloids // J. Am. Chem. Soc, 2008, **130**, 6119–6130.

- 312. K. Park, S. B. Choi, H. J. Nam, D.-Y. Jung, H. C Ahn, K. Choi, H. Furukawa, J. Kim, Catalytic nickel nanoparticles embedded in a mesoporous metal–organic framework // Chem. Commun., 2010, 46, 3086–3088.
- H.-L. Jiang, Q. Xu, Recent progress in synergistic catalysis over heterometallic nanoparticles // J. Mater. Chem, 2011, 21, 13705-13725.
- 314. X. Gu, H.-L. Jiang, T. Akita, Q. Xu, Synergistic Catalysis of Metal–Organic Framework-Immobilized Au–Pd Nanoparticles in Dehydrogenation of Formic Acid for Chemical Hydrogen Storage // J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 11822–11825.
- 315. M. A. Gotthardt, A. Beilmann, R. Schoch, J. Engelke, W. Kleist. Post-synthetic immobilization of palladium complexes on metal–organic frameworks a new concept for the design of heterogeneous catalysts for Heck reactions // RSC Adv., 2013, **3**, 10676–10679.
- G. C. Bond, G. Webb, P. B. Wells, J. M. Winterbottom, Patterns of Behavior in *Catalysis* by Metals // J. Catal., 1962, 1, 74-84.
- 317. M. Haouas, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, F. Taulelle, Monitoring the Activation Process of the Giant Pore MIL-100(Al) by Solid State NMR // J. Phys. Chem. C 2011, 115, 17934–17944.
- 318. J. Kim, D.O. Kim, D. W. Kim, K. Sagong, Synthesis of MOF having hydroxyl functional side groups and optimization of activation process for the maximization of its BET surface area // J. Solid State Chem. 2013, **197**, 261–265.
- 319. F. Schröder, R. A. Fischer. Doping of metal-organic frameworks with functional guest molecules and nanoparticles. // Top. Curr. Chem, 2010, **293**, 77.
- 320. И. Р. Ильясов, М. В. Назаров, А. И. Ласкин, А. А. Ламберов, А. Ш. Бикмурзин, В. М. Шатиллов, И. Ф. Нажмиев, Изучение влияние структурных и электронных характеристик непромотированных и промотированных кобальтом Pd-катализаторов на их адсорбционные и каталитические свойства // Катализ в промышленности, 2010, 6, 71-77.
- A. Bayrakçeken, A. Smirnova, U. Kitkamthorn, M. Aindow, L. Turker, I. Eroglu,
 C. Erkey, Vulcan-supported Pt electrocatalysts prepared using supercritical carbon dioxide deposition // Chem. Eng. Comm., 2009, 196, 194-203.

- A. Vasil'kov, A. Olenin, E. Titova, V. Sergeev, Peculiarities of Cobalt Nanometer Scale Particle Nucleation on an Alumina Surface // J. Colloid Interface Sci., 1995, 169, 356-360.
- 323. Y. Zhao, J. Zhang, J. Song, J. Li, J. Liu, T. Wu, P. Zhang, B.Han, Ru nanoparticles immobilized on metal–organic framework nanorods by supercritical CO₂-methanol solution: highly efficient catalyst // Green Chem., 2011, **13**, 2078-2082.
- 324. T. Wu, P. Zhang, J. Ma, H. Fan, W. Wang, T. Jiang, B. Han, Catalytic activity of immobilized Ru nanoparticles in a porous metal-organic framework using supercritical fluid // Chin. J. Catal., 2013, 34, 167-175.
- 325. E. J. Beckman, Homogeneous catalysis in *supercritical fluids*: Hydrogenation of supercritical carbon dioxide to formic acid, alkyl formates, and formamides // J. Supercrit. Fluids., 2004, 28, 121-191.
- 326. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов: Сибирское отделение РАН. Новосибирск, 2004. С. 440.
- 327. V. Pascanu, Q. Yao, A. Bermejo Gómez, M. Gustafsson, Y. Yun, W. Wan, L. Samain, X. Zou, B. Martín-Matute. Sustainable catalysis: rational Pd loading on MIL-101Cr-NH₂ for more efficient and recyclable Suzuki-Miyaura reactions // Chemistry, 2013, **19(51)**, 17483-17493.
- 328. A. Molnar, A. Sarkany, M. Varga, Hydrogenation of carbon carbon multiple bonds // J. Mol. Catal. A : Chem., 2010, **173**, 185-221.
- 329. E. V. Ramos-Fernandez, C. Pieters, B. van der Linden, J. Juan-Alcaciz, P. Serra-Crespo, M.W.G.M. Verhoeven, H. Niemantsverdriet, J. Gascona, F. Kapteijn. Highly dispersed platinum in metal organic framework NH₂-MIL-101(Al) containing phosphotungstic acid – Characterization and catalytic performance // Journal of Catalysis 2012, 289, 42–52.
- F. Zaera. Shape-Controlled Nanostructures in Heterogeneous Catalysis // ChemSusChem, 2013, 6, 1797 – 1820.
- 331. А. А. Давыдов, ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск : Наука, 1984, С. 647.
- 332. G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction // Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43, 6296 6301.

- 333. G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area // Science, 2005, 309, 2040 2042.
- M. Latroche, S. Surble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J. H. Lee,
 J. S. Chang, S. H. Jhung, G. Férey, Hydrogen storage in the giant-pore metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101 // Angew. Chem. Int. Edit., 2006, 45, 8227–8231.
- M. Tu, C. Wiktor, C. Rösler, R. A. Fischer, Rapid room temperature syntheses of zeolitic-imidazolate framework (ZIF) nanocrystals // Chem. Commun., 2014, 50, 13258-13260.
- 336. M. Jian, B. Liu, G. Zhang, R. Liu, X. Zhang. Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeoliticimidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2015, 465, 67–76.
- 337. T. K. Trung, P. Trens, N. Tanchoux, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, S. Loera-Serna, C. Serre, T. Loiseau, F. Fajula, G. Férey, Hydrocarbon Adsorption in the Flexible Metal Organic Frameworks MIL-53(Al, Cr) // J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 16926 – 16932.
- 338. Y. Liu, J.-H. Her, A. Dailly, A. J. Ramirez-Cuesta, D. A. Neumann, C. M. Brown, Reversible Structural Transition in MIL-53 with Large Temperature Hysteresis // J. Am. Chem. Soc., 2008, 130. 11813–11818.
- 339. Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette, Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts // J. Catal. 1997, 168, 16 25.
- 340. R. Bechara, D. Balloy, D. Vanhove, Catalytic properties of Co/Al₂O₃ system for hydrocarbon synthesis // Appl. Catal. A: General, 2001, 207, 343 - 353.
- 341. G. Jacobs, T. K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B. H. Davis, Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts // Appl. Catal. A: General 2002, 233, 263 - 281.
- 342. Ø. Borg, S. Eri, E.A. Blekkan, S. Storsæter, H. Wigum, E. Rytter, Anders Holmen, Fischer–Tropsch synthesis over γ-alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables // J. Catal. 2007, 248, 89 - 100.
- 343. H. R. Moon, D. W. Lim, M. P. Suh, Fabrication of metal nanoparticles in metalorganic frameworks // Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 1807–1824.
- Z.-J. Jiang, C.-Y. Liu, L.-W. Sun. Catalytic Properties of Silver Nanoparticles Supported on Silica Spheres // J. Phys. Chem. B., 2005, 109, 1730-1735.

- 345. Villa, M. Schiavoni, L. Prati, Material science for the support design: a powerful challenge for catalysis // Catal. Sci. Technol., 2012, **2**, 673–682.
- 346. О. А. Реутов. Теоретические проблемы органической химии. // Издательство Московского государственного университета, 1956 г., С. 459.
- B. B. Corson, V. N. Ipatieff, Simultaneous Dehydrogenation-Hydrogenation of Cyclohexene in the Presence of Nickel // J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 1056.
- 348. H. Sajiki, S. Mori, T. Ohkubo, T. Ikawa, A. Kume, T. Maegawa, Y. Monguchi, Partial Hydrogenation of Alkynes to *cis*-Olefins by Using a Novel Pd⁰– Polyethyleneimine Catalyst // Chem. Eur. J., 2008, **14**, 5109-5111.
- 349. M. L. Derrien, Selective hydrogenation applied to the refinging of petrochemical raw materials produced by steam cracking // Stud. Surf. Sci. Catal., 1986, **27**, 613-666.
- 350. H. Arnold, F. Dö⁻bert, J. Gaube, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH, Weinheim, 1997, p. 2165.
- 351. H. D. Neubauer, A. Heilmann, J. Ko⁻tter, R. Schubert, Scientific and Technical Aspects of the Selective Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons within the Scope of the Production of Low Molecular Alkenes // Tagungsbericht, 1993, **9305**, 67.
- 352. Л.Х. Фрейдлин, Е.Ф. Литвин, В Научные основы подбора катализаторов."Наука", Москва 1966. С. 162-169
- 353. S. Dominguez-Dominguez, A. Berenguer-Murcia, A. Linares-Solano, D. Cazorla-Amoros, Inorganic materials as supports for palladium nanoparticles: Application in the semi-hydrogenation of phenylacetylene // J. Catal., 2008, 257 (1), 87-95.
- 354. T. Vergunst, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Optimization of Geometric Properties of a Monolithic Catalyst for the Selective Hydrogenation of Phenylacetylene // Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 2801-2809.
- 355. X. Huang, B. Wilhite, M.J. McCready, A. Varma, Phenylacetylene hydrogenation in a three-phase catalytic packed-bed reactor: experiments and mode // Chem. Eng. Sci. 2003, 58, 3465-3471.
- 356. J. Panpranot, K. Phandinthong, T. Sirikajorn, M. Arai, P. Praserthdam, Impact of palladium silicide formation on the catalytic properties of Pd/SiO₂ catalysts in liquid phase semyhydriogenation of phenylacetylene // J. Mol. Catal. A: Chem., 2007, 261, 29– 35.
- 357. R. Tschan, R. Wandeler, M. S. Schneider, M. M. Schubert, A. Baiker. Continuous semihydrogenation of phenylacetylene over amorphous Pd₈₁Si₁₉ alloy in supercritical

carbon dioxide: relation between catalytic performance and phase behavior // J. Catal., 2001, **204**, 219–229.

- 358. B. Chena, U. Dingerdissenb, J.G.E. Krauterc, H.G.J. Lansink Rotgerinkc, K. Mo⁻⁻busa, D.J. Ostgardc, P. Pansterc, T.H. Riermeierd, S. Seebaldc, T. Tackec, H. Trauthweine New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals // Applied Catalysis A: General 280 (2005) 17 46.
- 359. А. С. Беренблюм, Х. А. Аль-Вадхав, Е. А. Кацман. Нанесенные палладиевые наноматериалы как катализаторы для нефтехимии сообщение 2. Кинетика и особенности механизма селективного гидрирования фенилацетилена в присутствии палладиевого нанокатализатора на угле // Нефтехимия, 2015, том 55, № 2, с. 125– 133.
- 360. N. Semagina, A. Renken, L. Kiwi-Minsker. Monodispersed Pd-nanoparticles on carbon fiber fabrics as structured catalyst for selective hydrogenation // Chem. Engineering Science. 2007, 62, 5344-5348.
- 361. A. Davydov, Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces; Sheppard, N., Ed., Wiley :USA, 2003. P. 668.
- 362. Hadjiivanov K. I., Vayssilov G. N. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule. Advances in Catalysis. - 2002. - Vol. 47. -P. 307-511.
- 363. J. P. Boitiaux, J. Cosyns, S. Vasudevan, Hydrogenation of highly unsaturated hydrocarbons over highly dispersed palladium catalyst: Part I: behaviour of small metal particles // Appl. Catal., 1983, 6, 41-51.
- 364. N. Tiengchad, O. Mekasuwandumrong, C. Na-Chiangmai, P. Weerachawanasak, J. Panpranot, Geometrical confinement effect in the liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene over mesostructured silica supported Pd catalysts // Catalysis Communications, 2011, 12, 910–916.
- 365. T. Komatsu, K. Takagi, K.-i. Ozawa, Synthesis of *trans*-stilbene through the hydrogenation of diphenylacetylene // Catalysis Today, 2011, **164**, 143-147.
- 366. А. Ю. Стахеев, Б. Л. Мороз, И. С. Машковский, П. В. Марков, О. В. Турова, О. П. Ткаченко, П. А. Пыряев, В. И. Бухтияров, Жидкофазное гидрирование дифенилацетилена на катализаторах Pd-Au /Al₂O₃ // Изв АН. Сер. хим., 2015, № 1, 53-61.
- 367. I. T. Ghampson, C. Newman, L. Kong, E. Pier, K. D. Hurley, R. A. Pollock, B. R. Walsh, B. Goundie, J. Wright, M. C. Wheeler, R. W. Meulenberg, W. J. DeSisto, B. G.

Frederick, R.N. Austind. Effects of pore diameter on particle size, phase, and turnover frequency in mesoporous silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts // Applied Catalysis A: General 2010, **388**, 57–67.

- 368. U. Ravon, G. Chaplais, C. Chizallet, B. Seyyedi, F. Bonino, S. Bordiga, N. Bats, D. Farrusseng, Investigation of Acid Centers in MIL-53(Al, Ga) for Brønsted-Type Catalysis: In Situ FTIR and Ab Initio Molecular Modeling // ChemCatChem, 2010, 2 (10), 1235-1238.
- 369. M. Zhang, Y. Yang, C. Li, Q. Liu, C. T. Williams, C. Liang // PVP–Pd@ZIF-8 as highly efficient and stable catalysts for selective hydrogenation of 1,4-butynediol // Catal. Sci. Technol., 2014, 4, 329.
- 370. N. Semagina, E. Joannet, S. Parra, E. Sulman, A. Renken, L. Kiwi-Minsker. Palladium nanoparticles stabilized in block-copolymer micelles for highly selective 2butyne-1,4-diol partial hydrogenation // Applied Catal. A General, 2005, 280, 141-147.
- 371. N. Semagina, A. Renken, D. Laub, L. Kiwi-Minsker. Synthesis of monodispersed palladium nanoparticles to study structure sensitivity of solvent-free selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol // J. Catal. A General, 2007, 246, 308-314.
- 372. Е. А. Тарасенко, В. И. Исаева, И. П. Белецкая, Л. М. Кустов. [BMIM]PF[6] как среда для селективного гидрирования 1,4-диацетоксибут-2-ина на Pdсодержащих катализаторах // Изв. Рос. АН. сер. хим. Сер. хим., 2011, № 1, с. 171-173.
- A. Tungler, G. Fogassy, Catalysis with supported palladium metal, selectivity in the hydrogenation of C□C, C□O and C□N bonds, from chemo- to enantioselectivity. // J. Mol. Catal. A: Chemical 2001, 173 (1-2), 231–247.
- 374. P. R. Karandikar, J.-Y. Park, Y.-J. Lee, K.-W. Jun, K.-S. Ha, G. J. Kwak, H.-G. Park, J. Y. Cheon. Fischer–Tropsch Synthesis Over Cobalt Supported On Silica-Incorporated Mesoporous Carbon // *ChemCatChem* 2013, 5, 1461 – 1471.
- 375. Y. Liu, T. Dintzer, O. Ersen, L. Jia, Z. Ma, Y. Xiao, C. Chen, M. Xia, B. Hou, D. Li, Carbon nanotubes decorated α-Al2O3 containing cobalt nanoparticles for Fischer-Tropsch reaction // J. Energy Chem., 2013, 22 (2), 279-289.
- 376. K. Pansanga, J. Panpranot, O. Mekasuwandumrong, C. Satayaprasert, J.G. Goodwin, P. Praserthdam, Effect of mixed γ- and χ-crystalline phases in nanocrystalline Al₂O₃ on the dispersion of cobalt on Al₂O₃ // Catal. Commun. 2008, **9** (2), 207-212.

- 377. S. Storsæter, Ø. Borg, E.A. Blekkan, B. Tøtdal, A. Holmen, Fischer–Tropsch synthesis over Re-promoted Co supported on Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂: Effect of water // Catal. Today, 2005, **100** (3-4), 343-347.
- 378. G. Jacobs, T. K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B. H. Davis, Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts // Appl. Catal. A., 2002, 233 (1), 263 – 281.
- 379. A. Tavasoli, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, K. Sadagiani, Effects of different loadings of Ru and Re on physico-chemical properties and performance of 15% Co/Al₂O₃ FTS catalysts // Iranian J. Chem. Chem. Eng. 2005, **35**, 9–15.
- 380. N.Y. Cheng, C. Ma, Q. Han, X.N. Li, Fischer–Tropsch synthesis over cobalt dispersed on carbon nanotubes-based supports and activated carbon // Chem. Eng. J., 2012, 191, 534 - 540.
- 381. M. Zaman, A. Khodadi, Y. Mortazavi, Fischer–Tropsch synthesis over cobalt dispersed on carbon nanotubes-based supports and activated carbon // Fuel Process. Technol. 2009, 90 (10), 1214 – 1219.
- 382. R. C. Reuel, C. H. Bartholomew, Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt // J. Catal., 1984, 85 (1), 78 – 88.
- 383. G. L. Bezemer, J.H. Bitter, H. Kuipers, H. Oosterbeek, J. E. Holewijn, X. D. Xu, F. Kapteijn, A. J. van Dillen, K. P. de Jong. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts // Journal of the American Chemical Society, 2006, **128**, 3956–3964.
- 384. M. H. Woo, J. M. Cho, K.-W. Jun, Y. J. Lee, J. W. Bae, Thermally Stabilized Cobalt-Based Fischer–Tropsch Catalysts by Phosphorous Modification of Al₂O₃: Effect of Calcination Temperatures on Catalyst Stability // ChemCatChem 2015, 7 (9), 1460 – 1469.
- 385. Y. Liu, J.-H. Her, A. Dailly, A. J. Ramirez-Cuesta, D. A. Neumann, C. M. Brown, Reversible Structural Transition in MIL-53 with Large Temperature Hysteresis // J. Am. Chem. Soc. 2008, **130** (35), 11813–11818.
- T. G. Müller, M. Beller, Metal-Initiated Amination of Alkenes and Alkynes // Chem. Rev., 1998, 98 (2), 675-704.
- M. Beller, A. Tillack, J. Seayad, Transition Metals for Organic Synthesis, vol. 2, 2nd ed., Wiley–VCH, Weinheim, 2004, p. 403.
- F. Pohlki, S. Doye, The catalytic hydroamination of alkynes // Chem. Soc. Rev., 2003, 32, 104-114.

- 389. Y. Shi, T. Ciszewski, A. L. Odom, Ti(NMe₂)₄ as a Precatalyst for Hydroamination of Alkynes with Primary Amines // Organometallics, 2001, 20 (19), 3967-3969.
- 390. Y. Li, T. J. Marks, Diverse Mechanistic Pathways and Selectivities in Organo-f-Element-Catalyzed Hydroamination. Intermolecular Organolanthanide-Catalyzed Alkyne and Alkene Hydroamination // Organometallics, 1996, 15, 3770-3772.
- 391. P.J. Walsh, A.M. Baranger, R.G. Bergman., Stoichiometric and catalytic hydroamination of alkynes and allene by zirconium bisamides Cp₂Zr(NHR)₂ // J. Am. Chem. Soc., 1992, **114(5)**, 1708-1719.
- 392. D. Steinborn, R. Taube, Zur Komplexkatalyse der Aminomethylierung und Aminierung von Olefinen // Z. Chem., 1986, 26, 349.
- 393. J. Zhang, C.-G. Yang, C. He, Intramolecular Addition of Toluenesulfonamide to Unactivated Alkenes Catalyzed by Gold Nanoclusters under Aerobic Conditions // J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 1798-1799.
- 394. H. Kitahara, I. Kamiya, H. Sakurai, Intramolecular Addition of Toluenesulfonamide to Unactivated Alkenes Catalyzed by Gold Nanoclusters under Aerobic Conditions // Chem. Lett. 2009, 38(9), 908-909.
- 395. K. Marcsekova, S. Doye, Hi-Catalyzed Hydroamination and Hydroarylation of Alkenes // Synthesis, 2007, 1, 145-154.
- 396. N. Lingaiah, N. Seshu Babu, K. Mohan Reddy, P. S. Sai Prasad, I. Suryanarayana, An efficient reusable silver-exchanged tungstophosphoric acid heterogeneous catalyst for solvent-free intermolecular hydroamination of alkynes // Chem. Commun., 2007, 3, 278-279.
- 397. J. Penzien, C. Haeßner, A. Jentys, K. Köhler, T. E. Müller, C. Sievers, J.A. Lercher, Heterogeneous catalysts for hydroamination reactions: structure–activity relationship // J. Catal., 2004, 221, 302-312.
- J. Penzien, T.E. Müller, J.A. Lercher, Zinc-ion exchanged zeolites for the intramolecular hydroamination of 6-aminohex-1-yne // Chem. Commun., 2000, 1753-1754.
- 399. V. Ganapati, G. V. Shanbhag, S. M. Kumbar, T. Joseph, S. B. Halligudi, Heterogeneous intermolecular hydroamination of terminal alkynes with aromatic amines // Tetrahedron Lett., 2006, 46, 141-143.
- 400. M.K. Richmond, S.L. Scout, H.J. Alper, Preparation of New Catalysts by the Immobilization of Palladium(II) Species onto Silica: An Investigation of Their Catalytic

Activity for the Cyclization of Aminoalkynes // J. Am. Chem. Soc., 2001, **123**, 10521-10525.

- 401. M.-Y. Yin, G.-L. Yuan, Y.-Q. Wu, M.Y. Huang, Y.-Y. Jiang, Asymmetric hydrogenation of ketones catalyzed by a silica-supported chitosan–palladium complex // J. Mol. Catal., A: Chem., 1999, 147, 93-98.
- 402. A. Corma, P. Concepción, I. Domínguez, V. Fornés, M. J. Sabater. Gold supported on a biopolymer (chitosan) catalyzes the regioselective hydroamination of alkynes. // J. Catal., 2007, 251, 39.
- 403. В. И. Исаева, Н. И. Прокудина, Л. М. Козлова, Л. М. Кустов, Л. М. Глухов, А. Л. Тарасов, И. П. Белецкая. Гидроаминирование фенилацетилена в присутствии золотосодержащих каталитических систем, нанесенных на подложки, модифицированные ионными жидкостями // Известия Академии наук. Серия химическая, 2015, № 12, с. 2811 – 2815.
- 404. A. Seral-Ascaso, A. Luquin, M. J. Lázaro, G. F. de la Fuente, M. Laguna, E. Muñoz, Synthesis and application of gold-carbon hybrids as catalysts for the hydroamination of alkynes // Appl. Catal. A: Gen., 2013, 456, 88-95.
- 405. A. Mersmann, B. Fill, R. Hartmann, S. Maurer, The Potential of Energy Saving by Gas-Phase Adsorption Processes // Chem. Eng. Technol. 2000, **23**, 937–944.
- 406. D. Aaron, C. Tsouris, Separation of CO₂ from Flue Gas: A Review // Sep. Sci. Technol. 2005, 40, 321–348.
- 407. J. Gascon, F. Kapteijn, Metal-organic framework membranes-high potential, bright future? // Angew. Chem., Int. Ed., 2010, **49**, 1530 1532.
- 408. J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, Metal–Organic Frameworks for Separations // Chem. Rev. 2012, **12**, 869–932.
- 409. H. Bux, C. Chmelik, J. M. van Baten, R. Krishna, J. Caro, Novel MOF-Membrane for Molecular Sieving Predicted by IR-Diffusion Studies and Molecular Modeling // Adv. Mater., 2010, 22, 4741–4743.
- 410. W. J. Koros, Gas separation membranes: needs for combined materials science and processing approaches // Macromol. Symp., 2002, **188**, 13–22
- 411. W.J. Koros, R. Mahajan, Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? // J. Membr. Sci. 2000, **175**, 181–196.
- 412. T.-S. Chung, L.Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation // Progr. Polym. Sci. 2007, 32, 483–507.
- 413. Y.-S. Li, F.-Y. Liang, H. Bux, A. Feldhoff, W.-S. Yang, J. Caro, Molecular sieve membrane: supported metal-organic framework with high hydrogen selectivity // Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 548 – 551.
- L. M. Robeson, Polymer membranes for gas separation // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 1999, 4, 549–552.
- 415. A.F. Ismail, L.I.B. David, A review on the latest development of carbon membranes for gas separation // J. Membr. Sci. 2001, **193**, 1–18.
- 416. J. Caro, M. Noack, P. Kalsch, R. Schafer, Zeolite membranes-state of their development and perspective // Micropor. Mesopor. Mater. 2000, **38**, 3-24.
- 417. H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro, Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis // J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 16000–16001.
- S. Aguado, Ch.-H. Nicolas, V. Moizan-Basler, C. Nieto, H. Amrouche, N. Bats, N. Audebrand, D. Farrusseng, Facile synthesis of an ultramicroporous MOF tubular membrane with selectivity towards CO₂ // New J. Chem. 2011, 35 (1), 41-44.
- J. Nan, X. Dong, W. Wang, W. Jing, N. Xu, Step-by-Step Seeding Procedure for Preparing HKUST-1 Membrane on Porous α-Alumina Support // Langmuir, 2011, 27 (8), 4309-4312.
- 420. R. Ameloot, F. Vermoortele, W. Vanhove, M. B. J. Roeffaers, B. F. Sels, D. E. De Vos, Interfacial synthesis of hollow metal–organic framework capsules demonstrating selective permeability // Nature Chem., 2011, 3, 382-387.
- 421. M. J. C. Ordoñez, K. J. Balkus Jr., J. P. Ferraris, I. H. Musselman, Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid[®] mixed-matrix membranes // J. Membr. Sci., 2010, 361, 28-37.
- 422. S. Basu, A. Cano-Odena, I. F. J. Vankelecom, Quantification of solute–solute interactions in steroidal hormone removal by ultrafiltration membranes // Separ. Purific. Technol., 2011, 81, 31-38.
- C. Zhang, Y. Dai, J. R. Johnson, O. Karvan, W. J. Koros, High performance ZIF-8/6FDA-DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations // J. Membr. Sci., 2012, 389, 34-42.
- 424. Z.-L. Fang, S.-R. Zheng, J.-B. Tan, S.-L. Cai, J. Fan, X. Yan, W.-G. Zhang, Tubular metal-organic framework-based capillary gas chromatography column for separation of alkanes and aromatic positional isomers // J. Chromatogr. A, 2013, 1285, 132-138.

- 425. H.-Y. Huang, C.-L. Lin, C.-Y. Wu, Y.-J. Cheng, C.-H. Lin, Metal organic framework–organic polymer monolith stationary phases for capillary electrochromatography and nano-liquid chromatography // Analyt. Chim. Acta, 2013, 779, 96-103.
- 426. T. Böhle, F. Mertens, A [Cu₂(bdc)₂(dabco)] coated GC capillary column for the separation of light hydrocarbons and the determination thermodynamic and kinetic data thereof // Micropor. Mesopor. Mater., 2014, **183**, 162-167.
- 427. S. R. Venna, M. A. Carreon, Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation // J. Am. Chem. Soc. 2010, **132** (1), 76-78.
- 428. J. Nan, X. Dong, W. Wang, W. Jing, Formation mechanism of metal–organic framework membranes derived from reactive seeding approach // Micropor. Mesopor. Mater., 2012, 155, 90-98.
- Y. Liu, Z. Ng, E. A. Khan, H.-K. Jeong, C.-B. Ching, Z. Lai, Fabrication of MOF5 Membranes using Microwave-Induced Rapid Seeding and Solvothermal Secondary Growth // Micropor. Mesopor. Mater., 2009, 118, 296–301.
- 430. V. V. Guerrero, Y. Yoo, M. C. McCarthy, H.-K. Jeong, HKUST-1 membranes on porous supports using secondary growth // J. Mater. Chem., 2010, **20**, 3938-3943.
- R. Ranjan, M. Tsapatsis, Microporous Metal Organic Framework Membrane on Porous Support Using the Seeded Growth Method // Chem. Mater., 2009, 21 (20), 4920-4924.
- 432. X. L. Dong, Y. S. Lin, Synthesis of an organophilic ZIF-71 membrane for pervaporation solvent separation // Chem. Commun. 2013, **49**, 1196-1198.
- X. F. Zhang, Y. Q. Liu, L. Y. Kong, H.O. Liu, J. S. Qiu, W. Han, L. T. Weng, K. L. Yeung, W. D. Zhu, A simple and scalable method for preparing low-defect ZIF-8 tubular membranes // J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 10635-10638.
- 434. Y. Yoo, Z. P. Lai, H. K. Jeong, Fabrication of Continuous b-Oriented MFI Silicalite-1 Thin Films // Micropor. Mesopor. Mater., 2009, **123**, 100-106.
- 435. O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, Schuepbach, A. Terfort, D. Zacher,
 R. A. Fisher, C. Wöll, Controlling interpenetration in metal–organic frameworks by liquid-phase epitaxy // Nat. Mater., 8, 481-484.
- 436. Y. Liu, N. Wang, L. Diestel, F. Steinbach, J. Caro, MOF membrane synthesis in the confined space of a vertically aligned LDH network // Chem. Comm., 2014, 50, 4225-4227.

- 437. J. Yao, D. Dong, D. Li, L. He, G. Xu, H. Wang, Contra-diffusion synthesis of ZIF-8 films on a polymer substrate // Chem. Commun., 2011, **47**, 2559-2561.
- 438. H. T. Kwon, H.-K. Jeong, *In Situ* Synthesis of Thin Zeolitic–Imidazolate Framework ZIF-8 Membranes Exhibiting Exceptionally High Propylene/Propane Separation // J. Am. Chem. Soc., 2013, **135** (29), 10763-10768.
- 439. A. Huang, H. Bux, F. Steinbach, J. Caro, Molecular Sieve Membrane with Hydrogen Permselectivity : ZIF-22 in LTA Topology // Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 4958-4961.
- 440. M. C. McCarthy, V. V. Guerrero, G. Barnett, H. K. Jeong, Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework Films and Membranes with Controlled Microstructures // Langmuir, 2010, 26 (18), 14636-14641.
- 441. Y. Yoo, H. K. Jeong, Rapid fabrications of metal organic framework thin films using microwave-induced thermal deposition // Chem. Commun., 2008, **21**, 2441-2443.
- 442. I. Stassen, N. Campagnol, J. Fransaer, P. Vereecken, D. De Vos, R. Ameloot, Solvent -free synthesis of supported ZIF-8 films and patterns through deposition of zinc oxide precursors // CrystEngComm., 2013, 15, 9308-9311.
- 443. N. Wang, A. Huang, J. Caro, Improved MOF and Zeolite Membranes by Support Modification //Procedia Engineering, 2012, 44, 1622-1623.
- A. Huang, W. Dou, J. Caro, Steam-Stable Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-90
 Membrane with Hydrogen Selectivity through Covalent Functionalization // J. Am.
 Chem. Soc. 2010, 132 (44), 15562-15564.
- 445. Q. Liu, N. Wang, J Caro, A. Huang, Bio-Inspired Polydopamine: A Versatile and Powerful Platform for Covalent Synthesis of Molecular Sieve Membranes // J. Am. Chem. Soc., 2013, 135 (47), 17679-17682.
- 446. A. Huang, Q. Liu, N. Wang, Y. Zhu, J. Caro, Bicontinuous Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8@GO Membrane with Enhanced Hydrogen Selectivity // J. Am. Chem. Soc., 2014, **136** (**43**), 14686-14689.
- 447. A. Bétard, H. Bux, S. Henke, D. Zacher, J. Caro, R. A. Fischer, Fabrication of a CO2-selective membrane by stepwise liquid-phase deposition of an alkylether functionalized pillared-layered metal-organic framework [Cu2L2P]n on a macroporous support // Micropor. Mesopor. Mater., 2012, **150**, 76-82.
- 448. M. Drobek, M. Bechelany, C. Vallicari, A. A. Chaaya, C. Charmette, C. Salvador-Levehang, P. Miele and A. Julbe, An innovative approach for the preparation of confined ZIF-8 membranes by conversion of ZnO ALD layers // J. Membr. Sci., 2015, 475, 39-46.

- T. Chokbunpiam, R. Chanajaree, T. Remsungnen, O. Saengsawang, S. Fritzsche,
 C. Chmelik, J. Caro, W. Janke, S. Hannongbu, N₂ in ZIF-8: Sorbate induced structural changes and self-diffusion // Micropor. Mesopor. Mater., 2014, 187, 1-6.
- 450. O. Saengsawang, S. Reimann, C. Chmelik, S. Fritzsche, J. Caro, T. Remsungnen,
 S. Hannongbu, The importance of lattice flexibility for the migration of ethane in ZIF-8:
 Molecular dynamics simulations // Micropor. Mesopor. Mater., 2013, 174, 126-134.
- 451. X. Liu, Y. Li, Y. Ban, Y. Peng, H. Jin, H. Bux, L. Xu, J. Caro, W. Yang, Improvement of hydrothermal stability of zeolitic imidazolate frameworks // Chem. Commun., 2013, 49, 9140-9142.
- 452. 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 // J. Mater. Chem. A., 2015, **3**, 7469 7476.
- 453. A. J. Brown, J. R. Johnson, M. E. Lydon, W. J. Koros, C. W. Jones, S. Nair, Continuous Polycrystalline Zeolitic Imidazolate Framework-90 Membranes on Polymeric Hollow Fibers // Angew. Chem., 2012, **124** (**42**), 10767-10770.
- 454. G. T. P. Mabande, S. Ghosh, Z.P. Lai, W. Schwieger, M. Tsapatsis, Preparation of *b*-Oriented MFI Films on Porous Stainless Steel Substrates // Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44 (24), 9086-9095.
- 455. Y. Hu, H. Kazemian, S. Rohani, Y. Huang, Y. Song, *In situ* high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy // Chem. Commun., 2011, **47**, 12694-12696.
- 456. J.-G. Choi, D. D. Do, H. D. Do, Surface Diffusion of Adsorbed Molecules in Porous Media: Monolayer, Multilayer, and Capillary Condensation Regimes // Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40, 4005-4031.
- V. P. Ananikov, E. A. Khokhlova, M. P. Egorov, S. G. Zlotin, A. V. Kucherov, L. M. Kustov, M. L. Gening, N. E. Nifantiev, A. M. Sakharov, Organic and hybrid molecular systems // Mend. Commun., 2015, 25 (3), 75-82.
- 458. M. A. Aroon, A. F. Ismail, T. Matsuura, M. M. Montazer-Rahmati. Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review // Sep. Purif. Technol. 2010, 75, 229.
- 459. T. T. Moore, W. J. Koros, Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes., // J. Molec. Struc., 2005, **739**, 87.
- 460. H. Cong, M. Radosz, B.F. Towler, Y. Shen. Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation // Sep. Purif. Technol. 2007, 55, 281.

- 461. R. H. B. Bouma, A. Checchetti, G. Chidichimo, E. Drioli. Permeation through a heterogeneous membrane: the effect of the dispersed phase // J. Membr Sci, 1997, 128, 141-149.
- 462. B. Zornoza, C. Tellez, J. Coronas, J. Gascon, F. Kapteijn. Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential // Micropor. Mesopor. Mater., 2013, 166, 67-78.
- 463. 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 // Изв. РАН, Сер. Хим., 2015, № 12, 2791 – 2795.
- 464. Алентьев А. Ю., Исаева В. И., Баркова М. И., Кустов Л. М., Белов Н. А., Ямпольский Ю. П. Синтез новых перспективных полимерных нанокомпозитных материалов для газоразделительных мембран на основе металлорганических каркасных соединений // Бутлеровские сообщения, 2013, **35** (7), 45-49.
- 465. Y. Dai, J. R. Johnson, Ö. Karvan, D. S. Sholl, W. J. Koros, Ultem®/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO2/N2 separations //J. Membr. Sci., 2012, 401–402, 76–82.
- 466. W. Yong, F. Li, Y. Xiao, P. Li, K. Pramoda, Y. Tong, T. Chung, Molecular engineering of PIM-1/matrimid blend membranes for gas separation // J. Membr. Sci., 2012, 407–408, 47 – 57.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. Vera I. Isaeva, Leonid 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. Рt – 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 МОF-5 и каликс [4]аренов различной структуры // *Журнал Физической химии.* – 2011. - т. 85 (2). - с. 347-351.

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 Zn²⁺ // Журнал Физической химии. – 2011. - т. 85(3). - с. 532-535.

12. Vera Isaeva, Vladimir Chernyshev, Elena Afonina, Olga Tkachenko, Konstantin Klementiev, Vera Nissenbaum, Wolfgang Grünert, and Leonid 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.

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-l,4-diol hydrogenation over palladium supported on Zn²⁺-based MOF and host-guest MOF/calix[4]arene materials // Microporous Mesoporous Materials. –
2013. – Vol. 166. – P. 167–175.

15. Alexandra F. Bushell, Martin P. Attfield, Christopher R. Mason, Peter M. Budd, Yuri Yampolskii, Ludmila Starannikova, Alexander Rebrov, Fabio Bazzarelli, Paola Bernardo, Johannes Carolus Jansen, Marek Lanč, Karel Friess, Victor Shantarovich, Vadim Gustov, Vera 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 МОF-199 и изучение их адсорбционных свойств // *Российские нанотехнологии.* – **2014**. - т. 9 (5-6). - с. 52 - 58.

17. Алентьев А. Ю., Исаева В. И., Баркова М. И., Кустов Л. М., Белов Н. А., Ямпольский Ю. П. Синтез новых перспективных полимерных нанокомпозитных материалов для газоразделительных мембран на основе металлорганических каркасных соединений // *Бутлеровские сообщения.* – **2013**. - т.35 (7). - с. 45-49.

18. Vera I. Isaeva, Elena V. Belyaeva, Andrew N. Fitch, Vladimir V. Chernyshev, Semen N. Klyamkin, and Leonid 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 МОF-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 С≡С связи на основе наночастиц Рd, 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. Кустов Л.М., Капустин Г.И., Исаева В.И., Богдан В.И. Адсорбент для удаления углеводородов из выхлопных газов автомобилей // Патент РФ №2009139934/05(056658), 08.07.2010. 27. Исаева В.И., Богдан В.И., Кустова Н. Н., Кустов Л.М. Адсорбент для улавливания, концентрирования и хранения CO₂. // Патент РФ № 2420352, зарегистрирован 10.06.2011.

28. Исаева В.И., Богдан В.И., Кустова Н. Н., Кустов Л.М. Адсорбент для разделения смесей о-, м- и п- изомеров ароматических соединений // Патент РФ № 2426581. Приоритет изобретения 29.10.2009, зарегистрирован 20.08.2011.

29. Тарасов А.Л., Исаева В.И., Кустов Л.М. Способ получения пористого координационного полимера NH2-MIL-101(Al) и пористый координационный полимер NH2-MIL-101(Al), 04.2016 г., зарегистрирован 20.01.2016.

30. Тарасов А.Л., Исаева В.И., Кустов Л.М. Способ получения пористого координационного полимера NH2-MIL-101(Al) и пористый координационный полимер NH2-MIL-101(Al), полученный этим способом // Патент РФ №. № 2015112652

Приоритет изобретения 08.04.2015 г., зарегистрирован 22.01.2016.

Тезисы докладов на конференциях

 V. I. Isaeva, O. P. Tkachenko, A. A. Kostin, L. M. Kustov "Preparation and characterization of MOF-5 modifications derived from Zn ions and carboxylate ligands " // Материалы 2^{oro} Международного Симпозиума «Advanced Micro- and Mesoporous Materials», 64, Варна, 6-9 Сентября 2007 г. Тезисы устного доклада.

2. 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" Материалы 4^{ого} Международного Симпозиума Федерации Европейских Цеолитных Ассоциаций (FEZA2008), PL-B05, Париж, Франция, 2-6 Сентября 2008 г. Тезисы стендового доклада.

3. Кустов Л.М., Исаева В.И. «Металлоорганические каркасные структуры – новый тип цеолитоподобных катализаторов» Материалы 5-ой Всероссийской конференции с международным участием, Звенигород, 2008 г, с. 48. Тезисы ключевой лекции.

4. Исаева В.И., Костин А.А., Бруева Т.Р., Капустин Г.И., Ткаченко О.П., Мишин И.В., Кустов Л.М. «Применение карбоксилатных металлоорганических каркасов (MOFs) для реакций жидкофазного гидрирования» Материалы 5-ой Всероссийской конференции с международным участием, Звенигород, 2008 г, с. 195. Тезисы стендового доклада.

5. V. I. Isaeva, O. P. Tkachenko, I. V. Mishin, E. V. Afonina, T.R. Brueva, I. S. Antipin, S. E. Solov'eva, L. M. Kustov F-5) and calixarenes" Vth Int. Symposium, Design and Synthesis of Supramolecular Architectures, 2009, Kazan, Russia, Book of Abstracts, p. 39. Тезисы устного

доклада

6. Л.М. Кустов, О.П. Ткаченко, В.И. Исаева «Изучение металл-органических решеток методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии», 7^{ая} Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов» (РСНЭ-НБИК), Москва, 2009. Тезисы стендового доклада.

7. V. I. Isaeva, O. P. Tkachenko, I. V. Mishin, E. V. Afonina, G. I. Kapustin, T. R. Brueva, K. V. Klementiev, and L. M. Kustov "Novel dicarboxylate heteroaromatic metal organic frameworks as the catalyst supports for the hydrogenation reaction" Proceedings of 10th International Symposium Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts – PREPA10-Louvain-La- Neuve, Belgium 2010. Тезисы стендового доклада.

8. V. I. Isaeva, O. P. Tkachenko, I. V. Mishin, E. V. Afonina, G. I. Kapustin, I. S. Antipin, S. E. Solov'eva, L. M. Kustov «Investigation of the calixarene effect on the adsorption and catalytic properties of the metal organic framework MOF-5» Материалы IZC-IMMC 16 ($16^{a_{\pi}}$ Международная конференция по цеолитам совместно с 7^м Международным симпозиумом по мезоструктурированным материалам), 2010 Sorrento, Italy, P. 1590-1591.

9. Е.В. Афонина, В.И. Исаева, О.П. Ткаченко, Г.И. Капустин, И.В. Мишин, Л.М. Кустов «Синтез и исследование структурных и адсорбционных свойств композитных материалов на основе металлоорганической каркасной структуры МОF-5», Материалы XI Молодежной конференции, 9-10 декабря 2010 гг., Санкт-Петербург. С. 14-16. Тезисы устного доклада.

10. Исаева В.И., Афонина Е.В., Ткаченко О.П., Козлова Л.М., Кустов Л.М. «Пористые металлоорганические каркасные структуры (MOFs) – компоненты гетерогенных каталитических систем» Материалы 6-ой Всероссийской конференции, Звенигород, 14-16 июня 2011 г, с. 94. Тезисы устного доклада.

11. V. Isaeva, O. Tkachenko, E. Afonina, L. Kozlova, G. I. Kapustin, W. Gruenert, L. Kustov, "2-Butyne-l,4-diol hydrogenation over palladium supported on Zn²⁺-based MOF and host-guest MOF/calix[4]arene materials" Материалы 5^{ого} Международного Симпозиума Федерации Европейских Цеолитных Ассоциаций (5th FEZA2011), FC-O-06, Валенсия, Испания, 3-7 Июля 2011г., Тезисы устного доклада. С. 88.

12. V. Isaeva, O. Tkachenko, E. Afonina, L. M. Kozlova, G. I. Kapustin, W. Gruenert, L. Kustov, "Polyunsaturated Compounds hydrogenation over palladium supported on Zn²⁺-based MOF" Материалы 5^{ого} Международного Симпозиума по Катализу (EVROPACAT2011), Глазго, Великобритания, 1-6 Сентября 2011г., Тезисы стендового доклада.

13. V. I. Isaeva, E. V. Afonina, O. P. Tkachenko, L. M. Kozlova, G. Kapustin, W. Grünert, L. M. Kustov "Polyunsaturated Compounds hydrogenation over palladium supported on Zn²⁺-based MOF" Материалы 5^{oro} Международного Симпозиума по Катализу (EVROPACAT2011), Глазго, Великобритания, 1-6 Сентября 2011г., Тезисы стендового доклада.

14. Афонина Е.В., Исаева В.И., Ткаченко О.П., Капустин Г.И., Кустов Л.М. «Пористые металлоорганические каркасные структуры (MOFs)» Материалы Конференции Молодых ученых по нефтехимии, Звенигород, 13-16 сентября 2011 г, с. 51-52, Тезисы стендового доклада.

15. Е.В. Афонина, В.И. Исаева, Г.И. Капустин, Л.М. Кустов «Изучение адсорбции азота на композитных системах МОF-5/каликс [4]арен». Материалы Международной Конференции «Современные проблемы адсорбции», посвященной 110-летию со дня рождения акад. М.М. Дубинина, Москва-Клязьма, 24-28 Октября 2011 г., с. 308, Тезисы стендового доклада.

16. Е.В. Афонина, В.И. Исаева, Ткаченко О.П., В. Грюнерт, Л.М. Кустов «Изучение Pd/MOFs катализаторов гидрирования методом XAS», Материалы РСНЭ-НБИК, Москва, Ноябрь 2011, Тезисы стендового доклада.

17. E. Afonina, V. Isaeva, V. Chernyshev, O. Tkachenko, W. Grünert, L. Kustov "Synthesis and characterization of a series of novel heteroaromatic MOFs with pyridine-2,5-dicarboxylate ligands" MOF2012, 16 – 19 September, 2012, Edinburgh, 3rd International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds 16 - 19 Сентября, Эдинбург, Великобритания. Тезисы стендового доклада.

18. Афонина Е.В., Исаева В.И., Саид-Галиев Э.Е., Козлова Л.М., Кустов Л.М., «Сравнительное исследование систем Pd/MOF-5 в жидкофазном гидрировании фенилацетилена», II Всероссийская научной школа-конференция молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности», 28 октября - 2 ноября 2012, Томск. Тезисы стендового доклада

19. D. Syrtsova, V. Teplyakov, V.I. Isaeva, M.I. Barkova, L.M. Kustov (Д. Сырцова, В.В. Тепляков, В.И. Исаева, М.И. Баркова, Л.М. Кустов), «New composite membranes based on ZIF-8 for gas separation» («Новые композитные мембраны на основе ZIF-8 для разделения газов»). Международная конференция EUROMEMBRANE-2012, 23 – 27 Сентября 2012 г., Лондон, Великобритания. Тезисы стендового доклада

20. 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» («Газоразделительные свойства композитных мембран с селективным слоем на основе ZIFs»). 12th International

Conference on Inorganic Membranes, 9-13 July 2012, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 12^{ая} Международная конференция по неорганическим мембранам, ICIM2012, 9-13 июля 2012 г., Университет Твента, Энтшеде, Нидерланды. Тезисы стендового доклада.

21. D.A. Syrtsova, V.I. Isaeva, M.I. Barkova, V.V. Teplyakov, L.M. Kustov "Gas permeability of composite membranes based on ZIF-8". Permea 2013. The 6th Membrane conference of Vysegrad Countries Warsaw, Poland 2013, 15-19 September 2013. Материалы 6^{ой} Международной Конференции по мембранам стран Вышеграда. 15 – 19 Сентября 2013 г., Варшава, Польша. Тезисы стендового доклада.

22. Сырцова Д.А., Исаева В.И., Баркова М.И., Тепляков В.В., Кустов Л.М., Ефимова Е.А. «Новые композиционные мембраны на основе ZIF-8 для разделения газов» Всероссийская научная конференция с международным участием "МЕМБРАНЫ-2013" Владимир, 01 – 04 Октября 2013. Тезисы стендового доклада.

23. Л. Старанникова, Ю. Ямпольский, В. Исаева «Гибридные композиционные мембраны на основе PIM-1» Всероссийская научная конференция с международным участием "МЕМБРАНЫ-2013" Владимир, 01.10-04.10 2013. Владимир, 01 – 04 Октября, 2013., Владимир, 01 – 04 Октября 2013. Тезисы стендового доклада.

24. Алентьев А. Ю., Исаева В. И., Баркова М. И., Белов Н. А., Ямпольский Ю. П. «Нанокомпозитные материалы для газоразделительных мембран с проницаемыми и непроницаемыми наполнителями». ХХ Всероссийская Конференция СТРУКТУРА И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ «ЯЛЬЧИК -2013» 24–29 Июня 2013. Тезисы ключевой лекции. Совместно с ИНХС РАН

25. V.I. Isaeva, M.I. Barkova, M.M. Ermilova, E.A. Mironova, A.V. Kucherov, L.M. Kustov "The preparation of the integrated metal-organic framework on ceramic support under mild conditions" Материалы 17^{ой} Международной Цеолитной Конференции (IZC2013), FC-O-06, Москва, 7-12 Июля, 2013. С. 211. Тезисы стендового доклада.

26. E.V. Afonina, V.I. Isaeva, E.E. Said-Galiev, V.V. Chernyshev, L.M. Kozlova, O.P. Tkachenko, L.M. Kustov "Microporous and mesoporous phenylenecarboxylate metal-organic frameworks as host matrices for Pd nanoparticles stabilization" Материалы 17^{ой} Международной Цеолитной Конференции (IZC2013), FC-O-06, Москва, 7-12 Июля 2013, C. 87. Тезисы устного доклада.

27. В.И Исаева, Д.А. Сырцова, М.М. Ермилова, М.И. Баркова, В.В. Тепляков, Л.М. Кустов «Создание тонких слоев нанопористых металл-органических каркасных структур на носителях различной природы». Материалы Всероссийской конференции с

международным участием АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ, ПОРИСТОСТИ И АДСОРБЦИОННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ, Москва-Клязьма, 14-18 Апреля 2014. Тезисы устного доклада

28. Ludmila Starannikova, Alexander Alentiev, Vera Isaeva, Peter Budd, Victor Shantarovich, Yuri Yampolskii "Mixed Matrix Membranes based on PIM-1 and different MOFs" nternational Congress on Membranes, ICOM2014, Suzhou, China, July 20-25, 2014. Poster PO-5-00159, Scientific Program, p.161. Тезисы стендового доклада.

29. V. Isaeva, E. Belyaeva, O. Tkachenko, S. Alimov, L. M. Kustov "Preparation of goldcontaining catalysts based on mesoporous metal-organic frameworks (MILs) for regioselective phenylacetylene hydroamination". Proceedings of 11th International Symposium Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts – PREPA11- Louvain-La- Neuve, Belgium, July 6-10, 2014, Тезисы стендового доклада. Р. 173 - 174.

30. V.I. Isaeva, P.V. Markov, O.V. Turova, I.S. Mashkovsky, A.Yu. Stakheev, G.I. Kapustin, L.M. Kustov "Novel catalyst for selective C≡C bond hydrogenation based on Pd nanoparticles encapsulated in metal-organic framework (NH₂)-MIL" Международная конференция "Molecular Complexity in Modern Chemistry" (MCMC-2014). Тезисы стендового доклада.

31. В.И. Исаева, Л.М. Кустов «Новые функциональные мезопористые материалы на основе металлоорганических каркасных структур (MOF)» Тр. 7-ой Всероссийской цеолитной конференции с международным участием «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» 16-19 июня, 2015, С. 107 - 108. Тезисы устного доклада.

32. В.И. Исаева, А.Л. Тарасов, Ю.П. Ямпольский, О.Л. Елисеев, Р.В. Казанцев, Л.М. Кустов «Синтез в СВЧ-поле нанокристаллов металл-органических каркасов MIL» Тр. IV Всероссийской конференции по органической химии, 22 – 27 ноября 2015. Тезисы устного доклада.

33. V.I. Isaeva, P.V. Markov, O.V. Turova, I.S. Mashkovsky, A.Yu. Stakheev, L.M. Kustov «Novel catalysts for selective C≡C bond hydrogenation based on metal-organic framework MIL-53(Al) as a host matrix for Pd nanoparticles» Proceedings of 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, Kazan, Russia, 30 August – 4 September, 2015, 638-639. Тезисы стендового доклада.

34. V. Isaeva, Metal organic frameworks – green synthesis, green structures and green applications, Proceedings of the 2nd International symposium "Nanomaterials and environment" 22-24 June, 2015, p. 23. Тезисы устного доклада.