

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

на правах рукописи

Деико

ДЕЙКО ГРИГОРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

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

1.4.4. – физическая химия

диссертация на соискание степени

кандидата химических наук

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

Москва 2023

Список используемых сокращений

ИЖ – ионные жидкости

H₂bdc – 1,4-бензолдикарбоновая кислота, терефталевая кислота

H₂abdc – 2-амино-1,4-бензолдикарбоновая кислота, 2-аминотерефталевая кислота

H₃btc – 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота, тримезиновая кислота

H₃btb – 1,3,5-трис(4-карбоксифенил)бензол

H₂bpdc – 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота

H₄ttfb – 4,4',5,5'-тетракис(4-карбоксифенил)тетрафлуорэтилен

H₄ptpc – *n*-терфенил-3,3',5,5'-тетракарбоновая кислота

H₂sdb – 4,4'-сульфонилдипропионовая кислота

H₄tcpb – 1,2,4,5-тетракис(*n*-карбоксифенил)бензол

H₄tcn – тетракис(*n*-карбоксифеноксиметил)метан

H₃cbzac – 9-(карбоксиметил)карбазол-3,6-дикарбоновая кислота

H₃btt – 1,3,5-три(1*H*-тетразол-5-ил)бензол

EMIM – 1-этил-3-метилимидазолий

BMIM – 1-бутил-3-метилимидазолий

OMIM – 1-октил-3-метилимидазолий

Bp, BuPy – 1-бутилпиридиний

Tf₂N – бис(трифторметилсульфонил)имид

OTf – трифторметансульфонат

DCA – дицианамид

DMFA/DMF – *N,N*-диметилформамид

DEF/DEF – *N,N*-диэтилформамид

TEG – триэтиленгликоль

NMP – *N*-метил-2-пирролидон

Оглавление

Список используемых сокращений	2
Введение	5
Глава 1. Обзор Литературы.....	9
1.1 Природный газ	9
1.2 Переработка природного газа	11
1.3 Методы разделения метана и этана	14
1.3.1 Низкотемпературная перегонка метана и этана	14
1.3.2 Абсорбция метана и этана	15
1.3.3 Адсорбция метана и этана с использованием пористых материалов.....	16
1.4 Металл-органические каркасы (МОК).....	18
1.5 Структуры и методы синтеза металл-органических каркасов	25
1.5.1 Сольвотермальный метод	27
1.5.2 Синтез в условиях СВЧ-активации реакционной массы	33
1.5.3 RT-синтез МОК	38
1.5.4 Ионотермальный синтез и пост-синтетическая модификация МОК ионными жидкостями	41
1.6 Композиты на основе металл-органических каркасов	52
1.7 Материалы МОК для разделения газов.....	60
1.8 Заключение	74
Глава 2. Экспериментальная часть	78
2.1 Методики физико-химических исследований материалов	78
2.2 Методики синтеза	80
2.2.1 Синтез ИЖ.....	80
2.2.2 Синтез органических линкеров для новых структур МОК	82
2.2.3 Синтез образцов МОК.....	86
2.2.4 Синтез материалов МОК и композитных систем на их основе.....	89
2.3 Измерение адсорбции метана и этана на полученных материалах.....	94
2.3.1 Определение теплот адсорбции метана и этана.....	98
2.3.2 Определение идеальной селективности и селективности по теории идеального адсорбированного раствора (IAST).....	98
2.3.3 Измерение времени проскока газа.....	101
Глава 3. Выбор целевых структур МОК в качестве перспективных адсорбентов компонентов природного газа.....	102
Глава 4. Влияние метода синтеза на текстурные и адсорбционные характеристики материалов МОК на примере структуры HKUST-1	106

4.1 Синтез и физико-химическая характеристика образцов HKUST-1, полученных в условиях СВЧ-активации с использованием ИЖ.....	106
4.2 Адсорбция метана и этана на полученных материалах HKUST-1.....	120
Глава 5. Изучение влияния структурных блоков в составе материалов МОК на их адсорбционные свойства.....	130
5.1 Влияние неорганического структурного блока в составе МОК на адсорбцию метана и этана на примере каркасов ZIF-8 и ZIF-67.....	130
5.2 Влияние содержания бензол-1,4-дикарбоксилатных и 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилатных линкеров в составе материалов вида MIL-53(Al) на адсорбцию метана и этана.....	140
5.3. Получение новых структур МОК на основе потенциально гибких линкеров и ионов Ca ²⁺	146
5.3.1. Новая структура МОК на основе ионов Ca ²⁺ и линкера tem.....	150
5.3.2. Новая структура МОК на основе ионов Ca ²⁺ и линкера sbzac.....	156
Глава 6. Композиты на основе МОК.....	169
6.1. Супрамолекулярные материалы в виде матриц МОК, содержащих функциональные «гостевые» молекулы.....	169
6.2. Композиты на основе микропористого каркаса HKUST-1 и мезопористых кремнеземов.....	174
Глава 7. Закономерности «структура-свойства» полученных гибридных материалов на основе МОК в отношении адсорбции метана и этана.....	183
7.1 Влияние текстурных свойств МОК на их адсорбционные характеристики (емкость, селективность) в отношении метана и этана.....	183
7.2. Сравнение разделительных свойств новых адсорбентами МОК, полученных в диссертационной работе, с материалами известной структуры.....	197
ВЫВОДЫ.....	201
БЛАГОДАРНОСТИ.....	203
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ.....	204
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	206

Введение

Актуальность темы.

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

Согласно докладу Министерства Энергетики РФ от 2012 года (Основные положения плана развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 г), в России перерабатывается всего 7.5 % добываемого природного газа. При этом доля перерабатываемого природного газа мало изменяется с течением времени. Так, в 2018 году доля переработанного природного газа составила около 10% (80 млрд. м³ природного газа) при добыче, 740 млрд. м³) [1,2]. Вследствие этого, ежегодно безвозвратно теряется около 19–20 млн. тонн широкой фракции легких углеводородов. Перспективы развития переработки природного газа базируются на повышении степени извлечения из него ценных компонентов, что, в свою очередь, способствует развитию действующих и созданию новых газохимических процессов.

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

благодаря широкому разнообразию доступных органических линкеров и катионов металлов, число возможных структур МОК является практически неограниченным, поэтому их адсорбционные характеристики (емкость и селективность) могут быть оптимизированы под специфическую задачу, в том числе и для разделения компонентов природного газа.

Цели и задачи диссертационной работы

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

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

Научная новизна и практическая значимость работы.

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

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

Синтезированы и охарактеризованы 2 новых металл-органических каркаса - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ на основе впервые полученной 9-

(карбоксиметил)карбазол-3,6-дикарбоновой кислоты ($H_3(cbzac)$), а также новый каркас $Ca_2(tcm)(DMF)_2$ на основе 4,4'-((2,2-бис((4-карбоксофенокси)метил)пропан-1,3-диил)бис(окси))добензойной кислоты (H_4tcm). Их структура определена методами ПРСА и РСА, соответственно. Впервые исследована адсорбция метана и этана на новых материалах $Ca(H_2cbzac)_2$ и $Ca_2(tcm)(DMF)_2$.

Впервые в процессах адсорбции метана и этана исследованы композиты на основе нанопористой матрицы $NH_2-MIL-101(Al)$, содержащей «гостевые» молекулы каликс[4]аренов с различными заместителями в ареновой «корзине» в пара-положении ($R = H, t-Bu, -SO_3H$). Впервые изучена адсорбция метана и этана на композитах на основе частиц HKUST-1 и мезопористых силикатов MCM-41 и бипористого силиката (BPS). Впервые проведено сравнение изотерм адсорбции механических смесей HKUST-1 и исследуемых кремнеземов с теоретическими изотермами, полученными методом аддитивности.

Впервые для материалов HKUST-1, ZIF-8, ZIF-67, $NH_2-MIL-101(Al)$ ($Al_3O(OH)(abdc)_3$, $abdc$ – 2-амино-1,4-бензолдикарбоксилат), $NH_2-MIL-53(Al)$ ($Al(OH)abdc$), MIL-53(Al) измерены изотермы адсорбции этана в широком интервале давлений (1-30 атм). Впервые для адсорбентов HKUST-1, ZIF-8, ZIF-67, $NH_2-MIL-101(Al)$, $NH_2-MIL-53(Al)$, MIL-53(Al), Ni-DABCO ($Ni_2(bdc)_2dabco$, DABCO – 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан) определены значения идеальной селективности и селективности, рассчитанной в рамках теории IAST (IAST селективность, IAST – теория идеального адсорбированного раствора), в широком интервале давлений для пары C_2H_6/CH_4 . Впервые исследовано влияние физико-химических свойств металл-органических каркасов на адсорбцию метана и этана.

Личный вклад автора.

Автором проведена работа по синтезу и создана установка для измерения изотерм адсорбции метана и этана. Разработаны новые методы синтеза HKUST-1 с использованием ионных жидкостей и СВЧ-активации, а также впервые получен ряд композитов на основе металл-органических каркасов. Автором измерены изотермы адсорбции метана и этана для полученных материалов и рассчитаны величины идеальной селективности для эквимольной смеси C_2H_6/CH_4 и IAST селективности ($y_{C_2H_6} = 0.1$ и $y_{CH_4} = 0.9$). Совместно с научным руководителем д.х.н. Исаевой В. И. проводилось обсуждение полученных результатов и публикации статей в научных журналах.

Структура и объем работы.

Материал диссертации изложен на 225 страницах, включает 3 схемы, 50 таблиц, 118 рисунков и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов

и списка литературы. Литературный обзор посвящен методам синтеза МОК и композитам на их основе, а также использованию этих материалов в качестве адсорбентов для компонентов природного газа. В последующих главах обсуждаются результаты исследования, приводится описание экспериментов и установок и физико-химические характеристики полученных соединений. Библиография включает 259 ссылок.

Публикации и апробация работы.

По материалам диссертации опубликовано 7 статей и два тезиса докладов, которые были представлены на следующих конференциях:

1. 8th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds 4 - 7 сентября 2022, Германия, Дрезден
2. Всероссийский симпозиум с международным участием «Актуальные физикохимические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов» 17-21 октября 2022 ИФХЭ РАН, Москва, Россия

Глава 1. Обзор Литературы

1.1 Природный газ

Природный газ является ископаемым топливом и представляет собой сложную смесь летучих углеводородов. Он присутствует на нефтяных и газовых месторождениях, а также в угольных пластах. Считается, что добыча природного газа была известна уже в древнем Китае. Первую современную зарегистрированную газовую скважину пробурил Уильям Харт, который в США считается «отцом природного газа», в 1821 г. (Фредония, США). В дальнейшем был открыт природный газ в процессе добычи сырой нефти, который чаще всего называют попутным газом. Попутный газ представляет собой также смесь углеводородов (C₁-C₁₀), растворенных в жидкой сырой нефти. В чистом виде природный газ бесцветен, не имеет вкуса и запаха. Он считается более экологически чистым топливом по сравнению с другими видами ископаемого топлива (уголь и нефть), поскольку в процессе их сгорания образуются ряд канцерогенных веществ (в частности, полициклических ароматических углеводородов) и мелких частиц пыли. При сжигании природного газа выбросы двуокиси серы практически незначительны, а образующиеся в ходе горения выбросы окислов азота и углекислого газа оказываются значительно меньшими, чем при использовании нефти или угля, что, в свою очередь уменьшает риски образования кислотных дождей и разрушения озонового слоя. В отличие от нефти, природный газ, как правило, требует значительно меньших энергозатрат при подготовке его к дальнейшему использованию. Высокая сжимаемость и низкая вязкость природного газа обеспечивают эффективную добычу из обычных пластов, а также делает экономически целесообразной добычу природного газа из сланцевых пластов. В настоящее время, природный газ является безопасным источником энергии при транспортировке, хранении и использовании. Он используется для отопления жилых, коммерческих и промышленных помещений. В нефтехимической промышленности этот газ используется в качестве сырья, например, в производстве этилена. В производстве удобрений природный газ используется для получения водорода, который является сырьем для синтеза аммиака. Сера и технический углерод также производятся с использованием природного газа. В мире природный газ составляет 23.7% первичной энергии потребления [3], ожидаемый рост мирового спроса на него составляет 1.9% ежегодно.

Глобальный переход от ископаемого топлива к природному газу в качестве основного источника энергии позволит значительно повысить энергоэффективность, а также существенно улучшить экологию нашей планеты благодаря снижению выбросов

кислых газов [4]. Согласно статистическому обзору мировой энергетики [5], общие мировые доказанные запасы природного газа составили 187.1 трлн м³ на конец 2014 года (рис. 1.1). Ежегодно добыча природного газа в мире в среднем увеличивается примерно на 1.6%. Наиболее высокие темпы роста наблюдаются (до 3% в год) в развивающихся странах Азии.

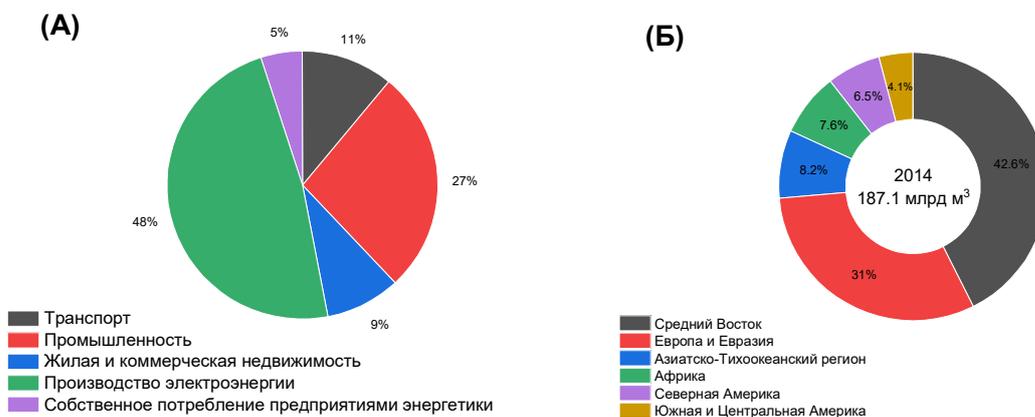


Рисунок 1.1. (а) Мировые запасы природного газа (трлн м³). (б) Потребление природного газа различными секторами экономики [6].

В геологии рассматриваются три вида процессов образования природного газа – термогенный, биогенный и абиогенный [7]. Все эти три процесса по-разному влияют на качественный состав природного газа, поэтому состав газа (в особенности доля этана и других более тяжелых алканов) на месте добычи будет зависеть от географии конкретного месторождения. Примерный состав природного газа приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Состав природного и сухого газа [6].

Компонент	Доля (Объем.%)	
	Природный газ	Сухой газ
Метан	84.6	96
Этан	6.4	2
Пропан	5.3	0.6
Изобутан	1.2	0.18
<i>n</i> -Бутан	1.4	0.12
Изопентан	0.4	0.14
<i>n</i> -Пентан	0.2	0.06
Гексан	0.4	0.10
Гептан	0.1	0.80
Углекислый газ	<5	-
Гелий	<0.5	-
Сероводород	<5	-
Азот	<10	-
Аргон	<0.05	-
Радон, криптон, неон	Следы	-

В состав природного газа (табл. 1.1) кроме углеводородов также входят углекислый газ, благородные газы и азот, разделение которых также представляет собой важную задачу.

1.2 Переработка природного газа

Под переработкой природного и попутного нефтяного газа понимается совокупность технологических процессов физического, физико-химического и химического преобразования природного газа и всех компонентов попутного нефтяного газа в продукты переработки (целевые продукты) (согласно ГОСТ Р 53521 и ГОСТ Р 54973). На рисунке 1.2 приведены темпы добычи природного газа в России в период с 1990 по 2022 годы, а также структура реализации широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) в России, включая прогноз до 2030 года. Причем за этот период было добыто более 20 трлн м³ природного газа. Кроме того, большая часть легких углеводородов идет на переработку (>80%), главным образом, для разделения метана и этана (рис. 1.2 б).

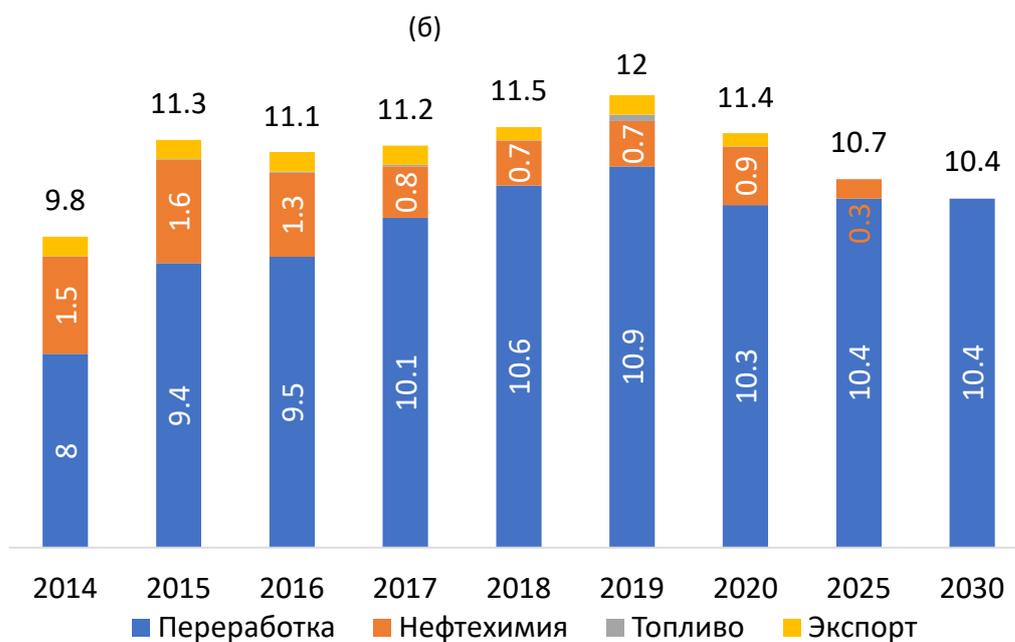
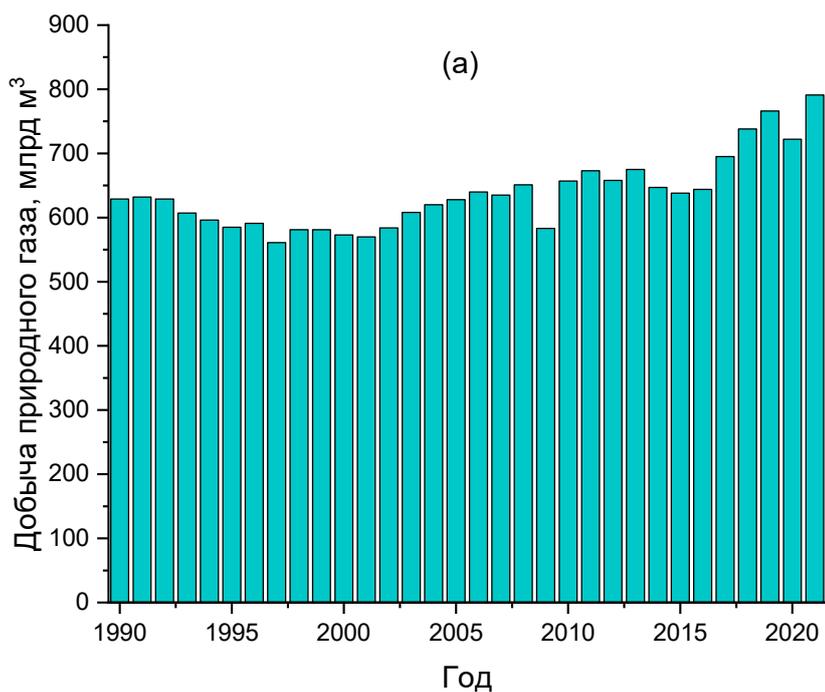


Рисунок 1.2. Динамика изменения: а) объемов добычи природного газа в России б) структуры реализации ШФЛУ (в млн тонн) [2].

С этой точки зрения необходимо создавать новые технологии направленные на повышении степени извлечения ценных компонентов из природного газа путем разработки новых процессов и материалов.

Перспективное развитие газоперерабатывающих производств [8] связано с:

1) увеличением доли добычи этансодержащего газа и жидких углеводородов в традиционных регионах газодобычи;

2) эффективным и рациональным использованием ресурсов этана природного газа и других легких углеводородных фракций с целью производства газохимической продукции с высокой добавленной стоимостью;

3) развитием новых центров газопереработки и газохимии, в том числе на базе месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока, включая извлечение, хранение и транспорт гелия;

4) разработкой и внедрением эффективных технологий производства высоколиквидной продукции, востребованной как на внутреннем, так и внешних рынках;

5) разработкой и внедрением эффективных технологий производства синтетических жидких углеводородов (СЖУ), направленных на решение проблем освоения малых, выработанных и удаленных от газотранспортной системы труднодоступных месторождений, и оптимизации логистических схем доставки энергоносителей потребителям;

6) повышением эффективности переработки серосодержащих газов;

Переработка природного и попутного газа, реализуемая на газоперерабатывающих производствах, включает в себя комплекс процессов первичной и химической переработки.

Первичная переработка природного и попутного газов состоит из нескольких стадий: подготовки газов к переработке, разделения углеводородных газов, стабилизации и переработки газового конденсата для получения различных видов топлив, выделения ряда индивидуальных углеводородов, гелия, а также смеси природных меркаптанов. Химическая переработка заключается в производстве технического углерода и элементарной серы.

Примерная схема переработки как природного, так и попутного газа приведена на рисунке 1.3. Извлекаемый природный или отделяемый от нефти попутный газ содержит пары воды, а также мелкие частички горной породы, песка и другие твердые примеси, которые необходимо предварительно механически отделить. Подготовка газов к переработке заключается в осушке и очистке газов от этих примесей и отделения различных «кислых» газов (главным образом, CO_2 и H_2S).

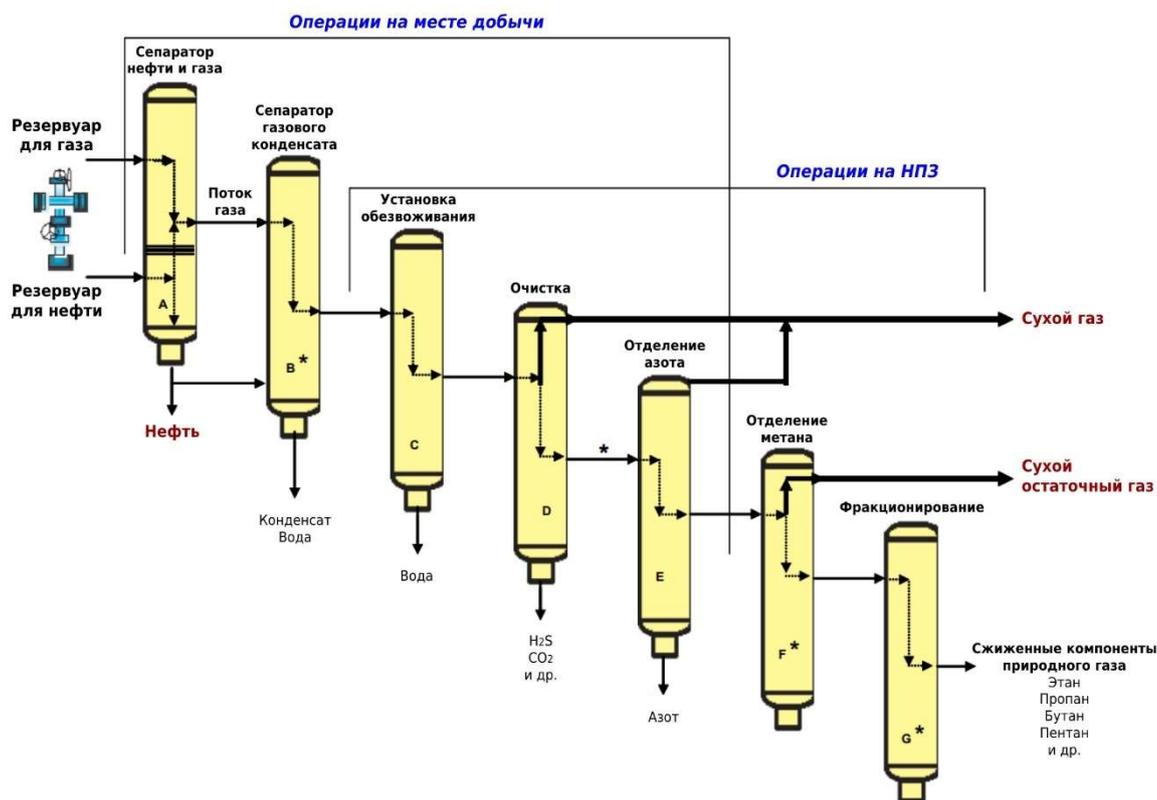


Рисунок 1.3. Схема переработки природного газа.

В результате полного цикла переработки природного газа производится следующая продукция: сухой газ (метан или метан + этан), топливный газ (метан + этан + пропан) и чистый этан (>95%).

1.3 Методы разделения метана и этана

Как уже было отмечено, в составе природного и попутного газа, помимо метана, содержится целый спектр углеводородных соединений (от 1 до 10% объемных долей): этан, пропан, бутан и другие углеводороды. Тем не менее, наиболее важной и масштабной задачей является разделение двух основных компонентов природного газа – метана и этана.

Для разделения этих газов в настоящее время используются следующие способы:

- криогенная перегонка
- абсорбционное разделение
- адсорбционное разделение

1.3.1 Низкотемпературная перегонка метана и этана

В промышленности чаще всего используют именно этот метод разделения, основанный на различии в температурах кипения метана и этана (-162°C и -89°C, соответственно). Очевидно, что технически такое разделение представляет собой

достаточно тривиальную задачу, ввиду огромной разницы температур кипения данных газов. Тем не менее, чаще всего на производствах к этому методу прибегают не для разделения непосредственно метана и этана, а для отделения этих двух компонентов от остальных газов (пропана, бутана и др.) при температуре около -25°C , в результате чего более тяжелые углеводороды преимущественно сжижаются, а газовая фаза обогащается метаном и этаном. В дальнейшем, полученную смесь метана и этана повторно подвергают разделению с помощью турбодетандерных установок, где удается достичь степени извлечения этана около 87% (50 атм, -120°C) [8].

Проблемой данного метода является невысокая энергоэффективность, поскольку для охлаждения газов требуется большое количество энергии. Для решения этой задачи была предложена особая схема холодильной установки, в которой удастся значительно сократить тепловые потери в системе за счет дополнительного охлаждения турбины потоком выходящего из установки холодного метана [9]. При этом степени разделения этана составляет около 90% (50 атм, -83°C) [9].

1.3.2 Абсорбция метана и этана

Абсорбция для разделения метана и этана является малоэффективной, из-за чрезвычайно малой растворимости данных газов в каких-либо растворителях. На производстве это свойство является положительным, поскольку абсорбция кислых газов (CO_2 , H_2S) является первой стадией переработки природного газа, и поэтому используются абсорбенты с минимальной растворимостью метана и этана (как правило, аминоспирты различного строения). Известно большое количество публикаций, посвященных изучению растворимости алканов в различных аминоспиртах и водных системах на их основе [10–12]. В этих работах указывается, что сколь либо значимая растворимость в подобных системах метана и этана (>2 моль. %) достигается лишь при очень высоких давлениях (>50 атм), причем растворимость этана примерно на порядок выше, чем у метана во всех случаях. В случае использования ионных жидкостей, растворимость оказывается несколько выше – для ИЖ состава $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ растворимость этана составляет 0.015 ммоль/г (1 атм, 25°C), а для метана – $5.25 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г (1 атм, 25°C) [13]. Было обнаружено, что при использовании в качестве абсорбента осадочного асфальт-битум-парафина емкость по метану составляет около 2 ммоль/г (100 атм, 30°C), а по этану при 40 атм – 1.2 ммоль/г (100 атм, 30°C), при этом при равном давлении селективность разделения этих газов близка к единице [14]. Тем не менее, в настоящее время абсорбция для разделения метана и этана на промышленных установках не применяется.

1.3.3 Адсорбция метана и этана с использованием пористых материалов

Наиболее часто используемыми в промышленных процессах адсорбентами для метана и этана являются углеродные материалы, включая активированные угли (АУ) и нанотрубки, мезопористые кремнеземы, цеолиты и другие носители. Сравнение образцов вышеперечисленных материалов возможно только в рамках одной партии, поскольку непосредственно величины адсорбции зависят от их удельной поверхности и объема пор, которые не всегда могут быть точно воспроизведены. Кроме того, очень часто адсорбционные эксперименты проводятся в разных условиях (например, температура и диапазон давлений), что дополнительно затрудняет сравнение образцов различной природы между собой. Некоторые данные по известным классам адсорбентов для сравнения приведены в таблице 1.2. Коммерческий цеолит G5 (13X) относится к материалам типа фожазита [15].

Таблица 1.2. Различные классы адсорбентов и данные по адсорбции метана и этана на них.

Адсорбент	Адсорбция C ₂ H ₆ (ммоль/г)	Адсорбция CH ₄ (ммоль/г)	Ссылка	Идеальная селективность* C ₂ H ₆ :CH ₄
АУ «Calgon»	2.258 (1 атм, 25°C)	1.003 (1 атм, 25°C)	[16]	2.25
АУ «BPL»	2.577 (1 атм, 28°C)	0.765 (1 атм, 28°C)	[17]	3.36
Кокосовый АУ	3.0 (1 атм, 25°C)	0.7 (1 атм, 25°C)	[18]	4.28
Силикалит-I	2.2 (1 атм, 31°C)	0.7 (1 атм, 31°C)	[19]	3.14
MCM-41	6 (25 атм, 30°C)	2 (25 атм, 30°C)	[20]	3
SBA-15	0.6 (1.3 атм, 27°C)	0.1 (1.3 атм, 27°C)	[21]	6
Цеолит 5A	2.03 (5 атм, 30°C)	1.5 (5 атм, 30°C)	[22,23]	1.35
Цеолит G5	2.58 (1 атм, 30°C)	0.85 (1 атм, 30°C)	[15]	3.03
Цеолиты NaX	2.44 (1 атм, 25°C)	0.79 (1 атм, 25°C)	[24,25]	3.08

*В настоящей работе идеальную селективность рассчитывали, как отношение емкостей адсорбента по этану и метану при одинаковом равновесном давлении и температуре.

Как видно из таблицы 1.2 и изотерм адсорбции (рисунок 1.4), наибольшие величины адсорбции обоих газов и идеальная селективность достигаются на активированных углях.

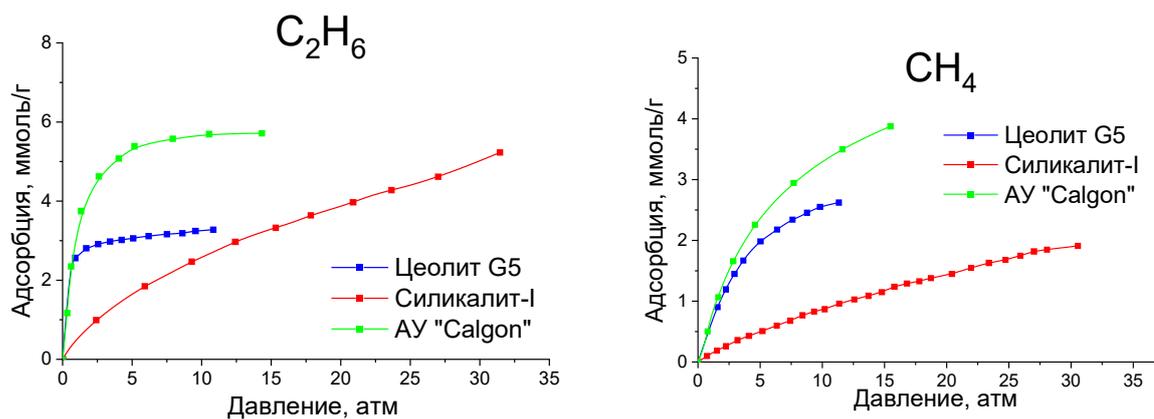


Рисунок 1.4. Сравнение изотерм адсорбции метана и этана для различных типов адсорбентов [16,19,23].

Для представленных материалов величина адсорбции этана достигает равновесного значения давлениях около 2-4 атм. Адсорбция метана на них растет линейно вплоть до очень высоких давлений (до 100 атм). Несмотря на то, что эти адсорбенты широко используются в промышленности для разделения и очистки различных смесей газов, при разделении метана и этана емкость и селективность известных материалов остается недостаточно высокой. Кроме того, для них имеются ограниченные возможности оптимизации этих функциональных свойств из-за того, что их структура и состав с трудом поддаются модифицированию. С другой стороны, материалы на основе МОК не имеют данного ограничения, благодаря возможности практически неограниченного варьирования их состава. Более того, для этих матриц возможна тонкая «настройка» физико-химических параметров (емкость, селективность и кинетика адсорбции), что позволяет создать оптимальный и эффективный адсорбент для решения конкретной задачи. Структуры МОК и их физико-химические характеристики будут подробно рассмотрены в следующей главе.

1.4 Металл-органические каркасы (МОК)

В конце 20 века впервые были получены металл-органические координационные полимеры или материалы МОК [26].

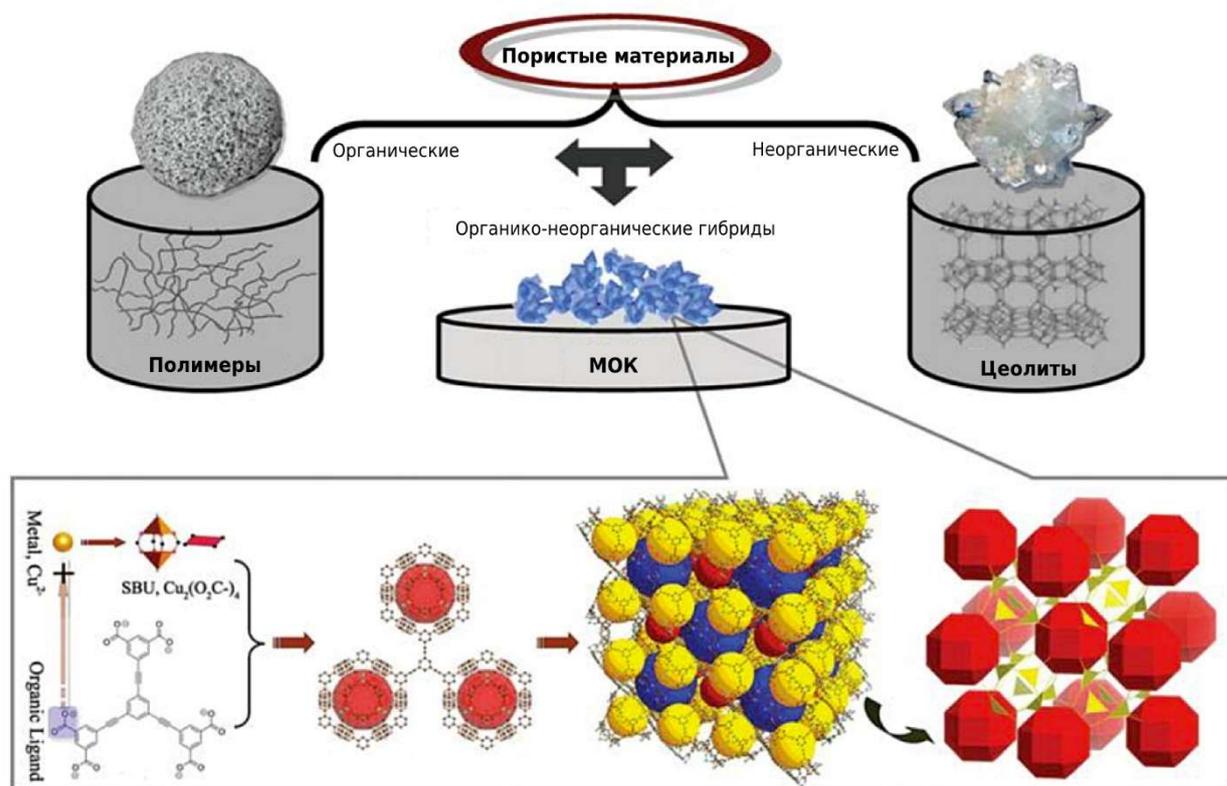


Рисунок 1.5. Положение материалов МОК среди других пористых материалов (верхняя схема). Пример самосборки структуры МОК исходя из неорганических и органических строительных блоков (нижний рисунок) [27].

Они представляют собой новый класс гибридных пористых материалов, которые сочетают в себе преимущества органических и неорганических носителей (рис. 1.5) [28]. Трехмерная каркасная структура МОК образована катионами или малыми кластерами металлов (цинк, медь и др.), соединенных между собой полидентатными органическими линкерами (мостиковыми лигандами). Сравнение областей использования МОК и других известных адсорбентов приведено в таблице 1.3.

Таблица 1.3. Области использования и размер пор различных классов пористых материалов.

Адсорбент	Структурные особенности	Размер пор, Å	Области использования
Силикагели	Аморфные, каркасы, содержащие микро- и мезопоры различной формы и размера с разной степенью гидроксилации поверхности	~20-30	Осушка газов; Производство водорода из отходящих газов нефтеперерабатывающих заводов
Al ₂ O ₃	Аморфные, каркасы, содержащие микро- и мезопоры различной формы и размеров, содержащие как основные, так и кислотные центры	~20-50	Производство O ₂ и N ₂ из воздуха; Удаление паров летучих органических веществ и воды
Активированные угли	Аморфные, каркасы, содержащие микро- и мезопоры различной формы и размера, которые соединены между собой;	~3-100	Производство H ₂ , CO, и CO ₂ из остаточных газов при паровой конверсии метана; Рекуперация паров растворителей; Десульфуризация газов
Углеродные молекулярные сита	Аморфные микропористые каркасы с крупными полостями, соединенные окнами строго заданного размера	~3-5	Производство O ₂ и N ₂ из воздуха; Производство метана и углекислого газа из биогаза
Цеолиты	Кристаллические, микропористые каркасы с четкой и равномерной структурой пор, в которой существует один или несколько типов гидратированных или негидратированных катионов различной природы	~3-10	Разделение O ₂ и N ₂ из воздуха; Осушка и десульфуризация газов; Разделение <i>n</i> -парафинов и <i>изо</i> -парафинов и циклических углеводородов
Металл-органические каркасы	Кристаллические микро- или мезопористые каркасы, содержащие поры различных размеров и форм	~3-100	Хранение различных газов (CH ₄ , H ₂); Носители для различных гетерогенных катализаторов; Разделение CO ₂ и CH ₄

Число известных структур МОК растет с каждым годом. На сегодняшний день в базу данных The Cambridge Structural Database (CSD) внесено более 99000 различных структур, включая каркасы с различными «гостевыми» молекулами и каркасы со смешанными

линкерами (рисунок 1.6). База данных CORE-MOF (Computation-Ready, Experimental Metal–Organic Framework Database) содержит более 12000 уникальных структур МОК [29].

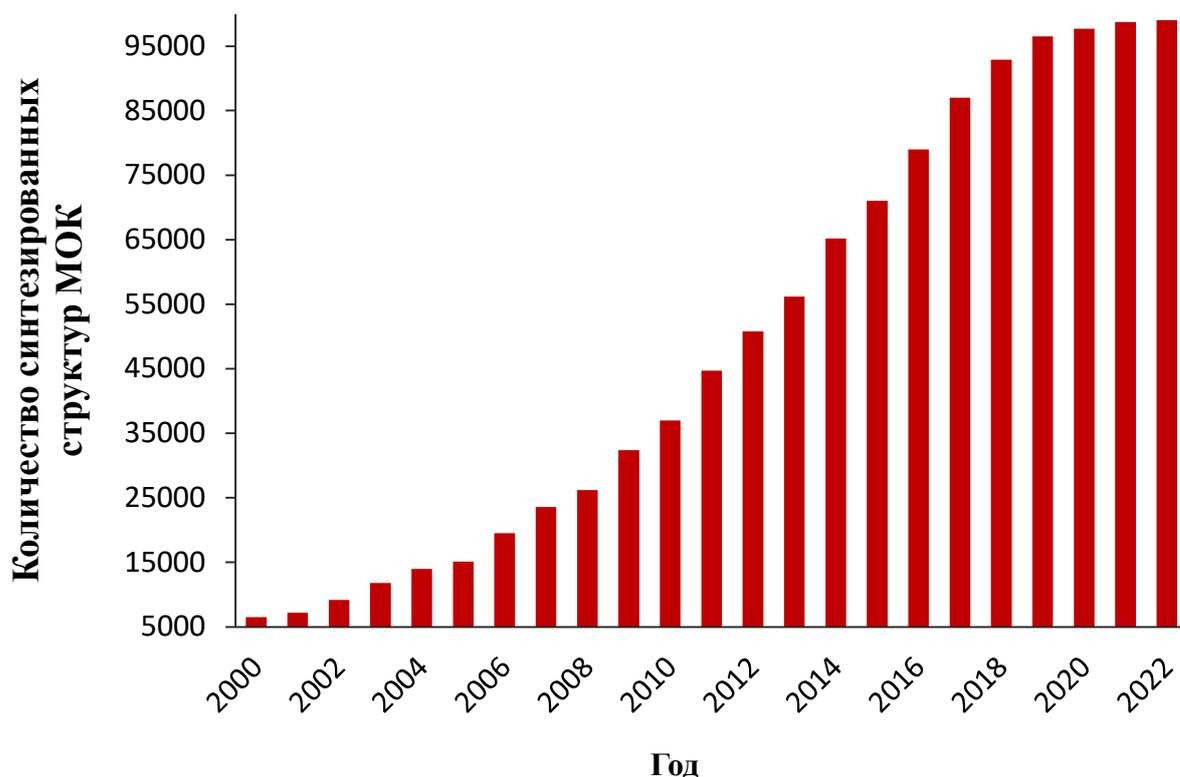


Рисунок 1.6. Число структур МОК, депонированных в базе данных CSD [30].

Пористость МОК была впервые исследована в 1990-х годах методом низкотемпературной адсорбции азота [31]. Первое доказательство постоянной пористости МОК (под постоянной пористостью понимается сохранение пористости каркаса после удаления молекул сольвата) было получено путем измерения изотерм адсорбции азота и углекислого газа на образце MOF-2 [32]. Следующим важным этапом было получение монокристаллов этих материалов и определение их структуры методом РСА. Впервые такие данные были опубликованы для высокопористого MOF-5 (доля пустот 61%, $S_{\text{ВЕТ}} = 2320 \text{ м}^2/\text{г}$) в 1999 году [33]. Было обнаружено, что кристалл МОК построен из октаэдрических вторичных структурных единиц (secondary building units, SBU) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$, связанных между собой линкерами bdc. Для синтеза МОК с максимально возможной удельной поверхностью или сверхвысокой пористостью требуется увеличение свободного пространства в кристалле. Линкеры с большими расстояниями между координационными центрами (ионами металла) способны обеспечить увеличение объема пор. Вместе с тем, увеличение свободного пространства внутри каркаса делает его склонным к образованию взаимопроникающих структур (рис. 1.7), а также приводит к значительному снижению механической прочности получаемых материалов МОК [34].

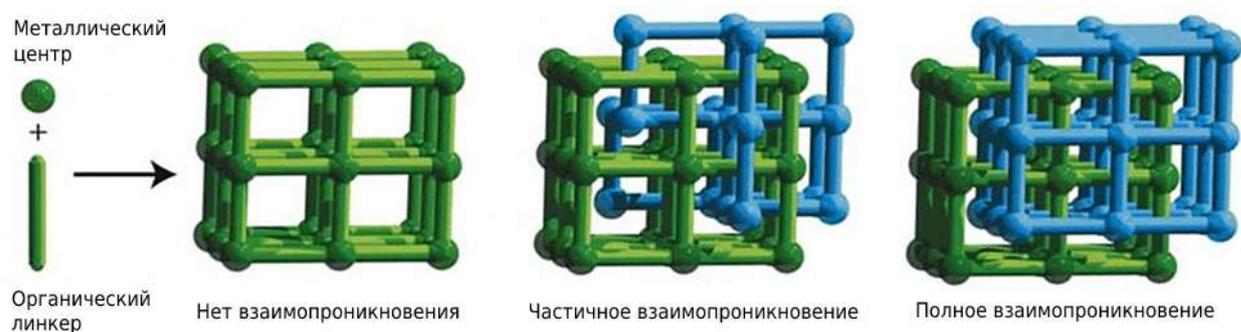


Рисунок 1.7. Образование взаимопроникающих структур МОК [35].

В 2004 году был осуществлен синтез MOF-177 [$Zn_4O(btb)_2$]; btb (рисунок 1.8) = 4,4',4''-бензол-1,3,5-триилтрибензоат] с высокой удельной поверхностью ($S_{\text{вент}} = 3780 \text{ м}^2/\text{г}$, пористость = 83%) [34]. В 2010 году максимальная удельная поверхность была достигнута для структур MOF-200 и MOF-210 на основе протяженных линкеров [$Zn_4O(bbc)_2$ и $(Zn_4O)_3(bte)_4(bpdc)_3$, соответственно; bbc (рисунок 1.8) = 4,4',4''-(бензол-1,3,5-триил-трис(бензол-4,1-диил))трибензоат; bte (рисунок 1.8) = 4,4',4''-(бензол-1,3,5-триил-трис(этин-2,1-диил))трибензоат; $bpdc$ (рисунок 8) = бифенил-4,4'-дикарбоксилат] - 4530 $\text{м}^2/\text{г}$ у MOF-200 и 6240 $\text{м}^2/\text{г}$ у MOF-210, соответственно [36]. В дальнейшем также был получен каркас NU-110 ($Cu_3(bhehpi)$); $bhehpi$ (рисунок 1.8) = 5,5',5''-((((бензол-1,3,5-триилтрис(бензол-4,1-диил))трис(этин-2,1-диил))-трис(бензол-4,1-диил))трис(этин-2,1-диил))тризофталат] - 7140 $\text{м}^2/\text{г}$ (БЭТ) [37]. Было выдвинуто предположение, что наиболее перспективным способом дальнейшего увеличения удельной поверхности МОК является использование линкеров, содержащих фрагменты ацетилена, а не бензольных ядер [37]. Такой подход, согласно данным квантово-химических расчетов, позволит синтезировать новые каркасы с удельной поверхностью (БЭТ) до 14600 $\text{м}^2/\text{г}$.

Методом РСА были изучены монокристаллы MOF-5 с «гостевыми» молекулами N_2 или Ag при -243°C [38]. Согласно полученным данным, центрами адсорбции молекул газа служат грани кристалла в виде октаэдров $Zn_4O(CO_2)_6$ (Ag и N_2 координируются по атомам кислорода) и фрагменты бензольного ядра линкера bdc (координация происходит по направлению связи $C-H \sim X$). Это исследование указало на причины высокой емкости каркасов и позволило в дальнейшем разработать МОК с еще более высокой пористостью и удельной поверхностью путем увеличения расстояния между карбоксильными группами за счет введения дополнительных бензольных ядер (до 14), которые служат также центрами адсорбции (см. примеры используемых линкеров на рисунке 1.8).

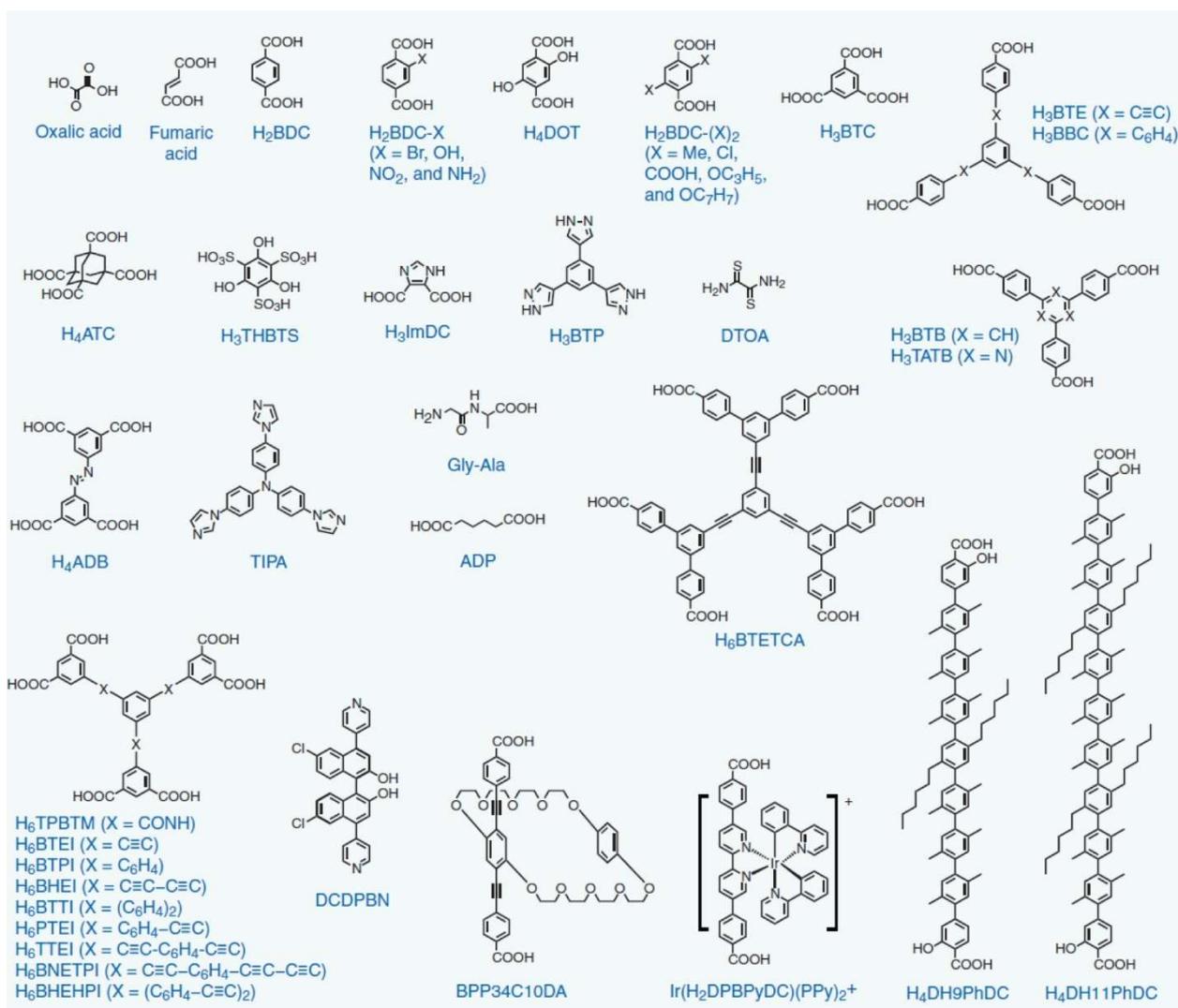


Рисунок 1.8. Примеры органических линкеров, используемых для получения МОК [30].

Свойства МОК и возможные области их практического применения широко изучаются в настоящее время благодаря их выдающимся физическим свойствам, таким как большой объем пор (до 5 см³/г), большой диапазон размеров пор (от микро до мезо), низкая кристаллическая плотность (0.1-1.5 г/см³), высокая удельная поверхность (до 10000 м²/г) и удовлетворительная термическая и механическая стабильность. Кроме того, структура пор МОК является открытой (поскольку поры не имеют стенок), что обеспечивает незатрудненную диффузию газов. Физико-химические характеристики некоторых МОК приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4. Физико-химические свойства МОК.

Свойство	МОК	Значение	Ссылка
Наименьшая плотность, г/см ³	MOF-399	0.126	[39]
<i>Наибольшее известное значение</i>			
Размер пор, Å	IRMOF-74-XI	98	[40]
S _{ВЕТ} , м ² /г	NU-110	7140	[37]
Объем пор, мл/г	NU-110	4.40	[37]
Адсорбция Н ₂ (77 К, 56 бар), мг/г	NU-100	9.0 масс. %	[41]
Адсорбция СН ₄ (298 К, 140 бар), мг/г	DUT-76	613	[42]
Адсорбция СО ₂ (298 К, 50 бар), мг/г	MOF-200	2347	[36]
Протонная проводимость (98% относительная влажность, 298 К), См/см	(NH ₄) ₂ (adp)[Zn ₂ (C ₂ O ₄) ₃]	8 x 10 ⁻³	[43]
Подвижность заряда, см ² /В*с	Zn ₂ (tftb)	0.2	[44]
Емкость хранения лития (60 циклов), мАч/г	Zn ₃ (HCOO) ₆	560	[45]

adp – адипинат; tftb – тетратиофульвален-тетрабензоат

Материалы МОК были исследованы в целях их потенциального применения для хранения/разделения газов [38,41], в катализе [46], направленной доставке лекарственных средств [47], в качестве материалов для топливных элементов [45] и протонных мембран [44]. Наиболее привлекательной их характеристикой по сравнению с традиционными пористыми материалами (цеолитами, углями и др.) является практически неограниченная возможность варьирования структуры и состава, благодаря комбинированию различных ионов металлов и линкеров. Подобная «настройка» и модифицирование свойств материалов МОК делает их конкурентоспособными по сравнению с традиционными пористыми носителями, например, цеолитами. Поры цеолитов в основном образованы исключительно атомами Si, Al и O, тогда как размер пор и химический состав материалов МОК могут быть оптимизированы под необходимую задачу [48].

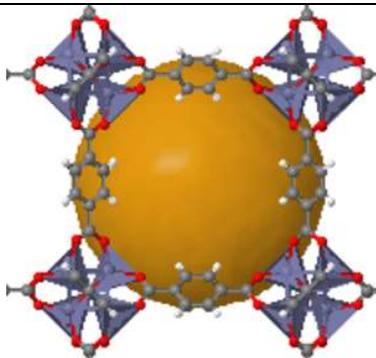
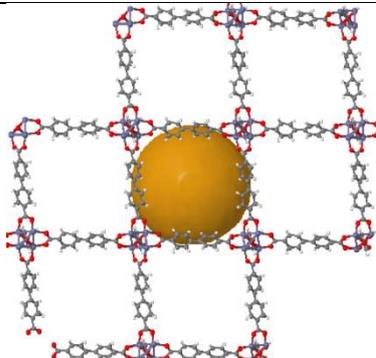
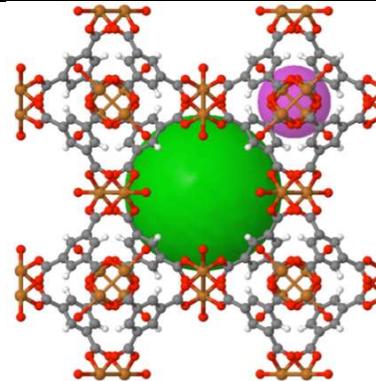
Известны также ковалентные органические каркасы (COF, covalent organic frameworks). В отличие от материалов МОК, в них отсутствуют ионы металлов, а каркасная структура образуется за счет ковалентных связей между различными атомами (например,

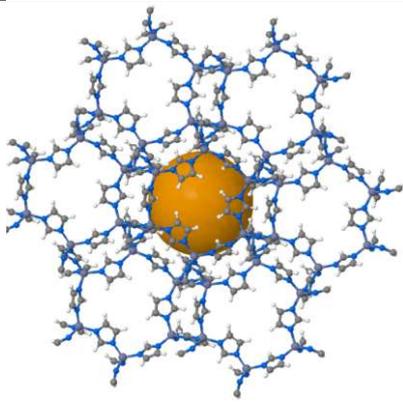
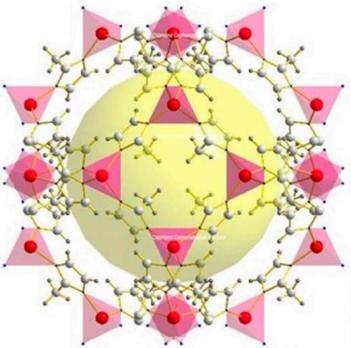
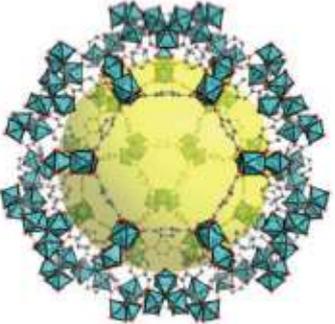
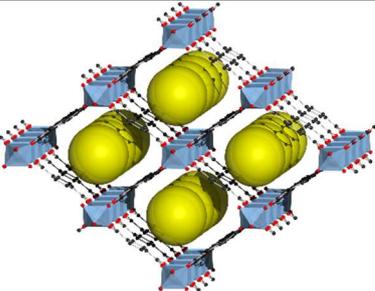
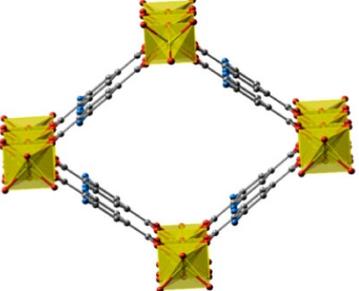
В, С, N и O) [49]. По некоторым свойствам каркасы COF достаточно схожи со структурами МОК, однако имеют значительно меньшую плотность благодаря отсутствию металла. Структуры COF также рассматриваются как перспективные материалы в ряде областей применения (хранение газов, катализ и др.) [50].

1.5 Структуры и методы синтеза металл-органических каркасов

Практически неограниченные возможности органической химии по созданию новых линкеров делают число новых структур МОК бесконечным, что открывает возможность тонко «настраивать» требуемые физико-химические характеристики этих материалов под широкий спектр прикладных задач. Кристаллические структуры и текстурные свойства некоторых материалов МОК представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5. Примеры известных кристаллических структур МОК и их текстурные свойства.

МОК	Химическая формула	Структура	Физические характеристики	Номер CSD
MOF-5 IRMOF-1	$Zn_4O(bdc)_3$		Размер пор: 7.8 и 15 Å Объем пор: 1.22 см ³ /г [51] Удельная поверхность: 2297 м ² /г [51]	938392
IRMOF-10	$Zn_4O(bpdc)_3$		Размер пор: 16.7 и 20.2 Å Объем пор: 2.62 см ³ /г [36] Удельная поверхность: 1904 м ² /г [36]	752231
HKUST-1 MOF-199	$Cu_3(btc)_2$		Размер пор: 5 и 9 Å Объем пор: 0.9 см ³ /г [52] Удельная поверхность: 1800 м ² /г [52]	987873

ZIF-8	$Zn(MIM)_2$		Размер пор: 3.4 и 11.6 Å Объем пор: 0.66 см ³ /г [53] Удельная поверхность: 1550 м ² /г [53]	864309
ZIF-67	$Co(MIM)_2$		Размер пор: 3.5 и 11.6 Å Объем пор: 0.66 см ³ /г [54] Удельная поверхность: 1550 м ² /г [54]	671073
NH ₂ -MIL-101(Al)	$[Al_3O(X)(H_2O)_2(abdc)_3] \times nH_2O$ X = Cl/OH, n ~ 25		Размер пор: 16 и 34 Å Объем пор: 2.26 см ³ /г [55] Удельная поверхность: 2000 м ² /г [55]	605510
MIL-53(Al)	$Al(OH)bdc$		Размер пор: 6 Å (<i>lp</i>) Объем пор: 0.6 см ³ /г (<i>lp</i>) [56] Удельная поверхность: 1200 м ² /г (<i>lp</i>) [56]	1051975
NH ₂ -MIL-53(Al)	$Al(OH)abdc$		Размер пор: 8 Å (<i>lp</i>) Объем пор: 0.54 см ³ /г (<i>lp</i>) [56] Удельная поверхность: 1100 м ² /г (<i>lp</i>) [56]	1051975

Эффективным способом регулирования физико-химических свойств МОК является выбор подходящего способа синтеза, который оказывает определяющее влияние на все характеристики получаемого материала. Существует четыре основных метода получения МОК – сольвотермальный, СВЧ-активация реакционной массы, RT- и ионотермальный [57].

1.5.1 Сольвотермальный метод

Наиболее распространенным способом синтеза является сольвотермальный метод, заключающийся в длительном нагревании раствора соли металла и органического линкера (например, многоосновной карбоновой кислоты). В качестве растворителей используются полярные протонные и апротонные органические растворители, вода, а также их смеси. Чаще всего, синтез проводят в автоклавах при повышенном давлении, создаваемым парами растворителя. Преимуществами метода являются широкий температурный диапазон (80-250°C), возможность программирования режима нагрева и охлаждения для оптимизации скорости роста кристаллов. В то же время, к его недостаткам относится необходимость использования автоклавов, высокое энергопотребление и длительное время синтеза - до нескольких дней [58].

Общая схема сольвотермального синтеза МОК представлена на рисунке 1.9.

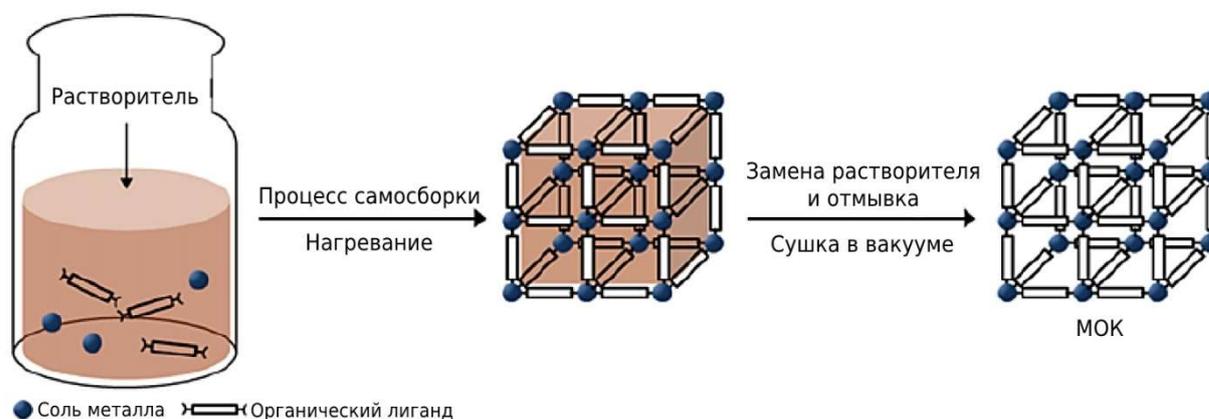


Рисунок 1.9. Сольвотермальный синтез МОК.

Стоит отметить, что сольвотермальным методом могут быть синтезированы материалы МОК как в небольших количествах, например, в ЯМР ампулах [59], так и в промышленных масштабах, например, в реакторах объемом >100 литров [60].

Эволюцию методов синтезов МОК можно рассмотреть на примере - MOF-5 ($Zn_4O(bdc)_3$). Впервые материал был получен методом медленной диффузии [33]. Было показано, что диффузия триэтиламина в раствор нитрата цинка и H_2bdc в ДМФА/хлорбензоле приводит к депротонированию кислоты и ее последующей реакции с

ионами цинка. Однако подобный подход не позволяет достичь высоких выходов по металлу. В дальнейшем был разработан сольвотермальный метод синтеза, в котором удается достичь количественного выхода материала MOF-5: смесь растворов $Zn(NO_3)_2$ и H_2bdc в *N,N*-диэтилформамиде нагревают в течение 24 ч при $105^\circ C$ в закрытом сосуде с получением кристаллического продукта [61]. IRMOF-3 является изоструктурным каркасом по отношению к MOF-5, в которых кластеры Zn_4O связаны с аминоксодержащими линкерами *abdc*. Согласно данным PCA, в кристалле IRMOF-3 бензольное ядро лежит в одной плоскости с тетраэдром Zn_4O , причем такая конфигурация стабилизируется внутримолекулярной водородной связью между атомом водорода ароматической аминогруппы и атомом кислорода из карбоксильной группы [62]. Условия синтеза материала MOF-5 также являются подходящими для синтеза образцов IRMOF-3.

Класс микропористых каркасов MIL-53 (Materials Institute Lavoisier, MIL) на основе линкеров *bdc* или *abdc* и различных катионов металлов (Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , In^{3+} и др.), состоит из цепочек октаэдров $MeO_4(OH)_2$, соединенных между собой анионами линкера, образующих одномерные ромбовидные поры (табл. 1.5) [63]. Каркас NH_2 -MIL-53 представляет собой изоструктурный аналог MIL-53 на основе *abdc*. Оба каркаса являются микропористыми (диаметр пор – 8-13 Å) с удельными поверхностями в интервале 500-1500 m^2/g . В 2005 году впервые были получены близкие по составу к материалу MIL-53, но отличающиеся по структуре, мезопористые каркасы MIL-101 также на основе линкера *abdc* или *bdc* и различных катионов металлов (Al^{3+} и др.). Как видно из Таблицы 4, структура NH_2 -MIL-101(Al) отличается от микропористого каркаса NH_2 -MIL-53(Al) топологией каркаса и структуры пор (мезопор диаметром 16 и 34 Å). В процессе синтеза МОК на основе Al^{3+} и *abdc* могут формироваться структуры с различной топологией – NH_2 -MIL-101(Al) и NH_2 -MIL-53(Al) (рис. 1.10). Направление реакции можно регулировать путем подбора температуры, времени синтеза, вида растворителя и реагентов, а также их концентрации. Как было показано в [64], в условиях термодинамического контроля, продуктом такой реакции является фаза NH_2 -MIL-53(Al), а в случае кинетического контроля – NH_2 -MIL-101(Al). Сообщается о синтезе образца NH_2 -MIL-101(Al) с высокой фазовой чистотой путем нагревания смеси $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и *abdc* в ДМФА при $130^\circ C$ в течение 72 часов (выход не указывается) [65]. Для получения NH_2 -MIL-53(Al) предложена аналогичная методика синтеза, отличающаяся лишь использованием воды вместо ДМФА [65]. Отмечается, что выбор соли алюминия также влияет на направление образования той или иной фазы MIL. Например, в аналогичных условиях при использовании $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и ДМФА в качестве растворителя получена исключительно фаза NH_2 -MIL-53(Al) [64].

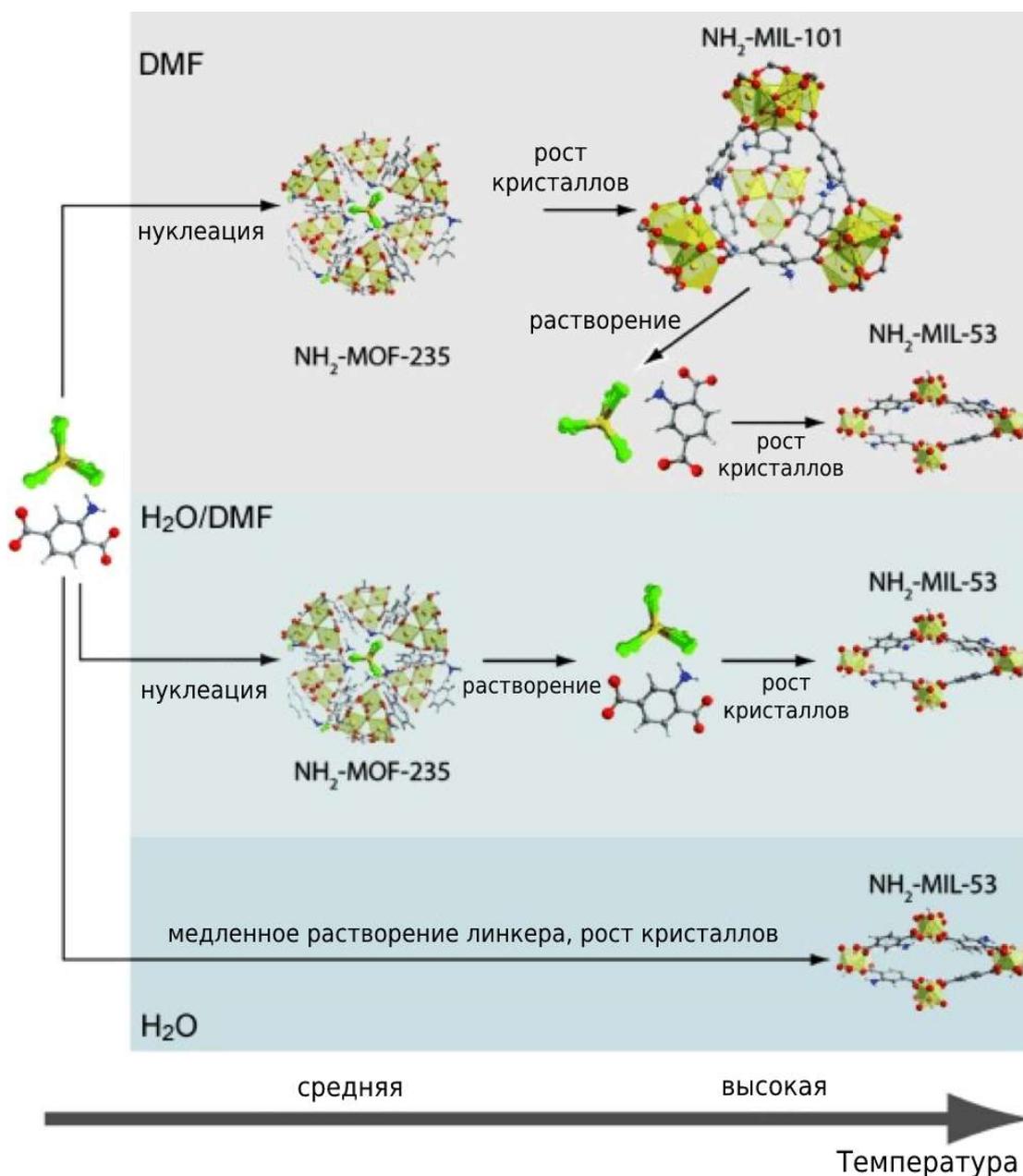


Рисунок 1.10. Возможные пути образования фаз MIL-101 и MIL-53 [64].

Известно, что оба каркаса MIL-53(Al) и NH₂-MIL-53(Al) демонстрируют необычное поведение при адсорбции CO₂ и других адсорбатов (например, паров воды) – «эффект дыхания» [66]. На изотермах адсорбции CO₂ для этих материалов при достижении определенного равновесного давления (5 - 10 бар, 30°C) наблюдается выраженный перегиб, сопровождающийся резким повышением величины адсорбции (рис. 1.11). Рентгеноструктурный анализ *in situ* образца NH₂-MIL-53(Al), находящегося под высоким давлением адсорбата, показывает обратимые структурные изменения в адсорбенте, отражающиеся в изменении параметров ячейки и группы симметрии, а также увеличение объема пор. В литературе для этого перехода между узкопористой и широкопористой структурой принято обозначение *np*→*lp* (narrow pore - large pore, рис. 1.12) [56]. Было

показано, что такой переход, который обусловлен гибкостью каркаса, происходит не только в присутствии молекул CO_2 , но также и других газов – Xe , H_2 , CH_4 [67]. Кроме того, отмечается, что температура заметно влияет на величину равновесного давления, при котором будет наблюдаться структурный переход.

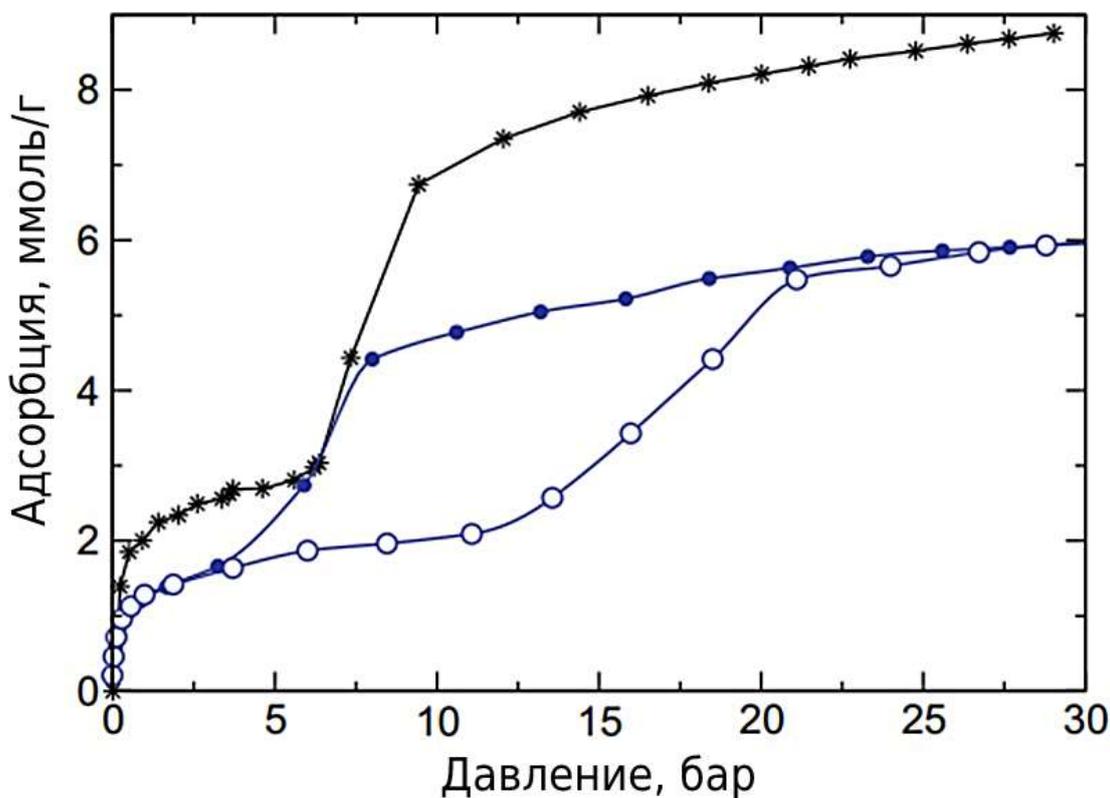


Рисунок 1.11. Пример *lp-np* перехода в материалах $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ (синяя кривая) и MIL-53(Al) (черная кривая) при адсорбции CO_2 при 30°C [66].

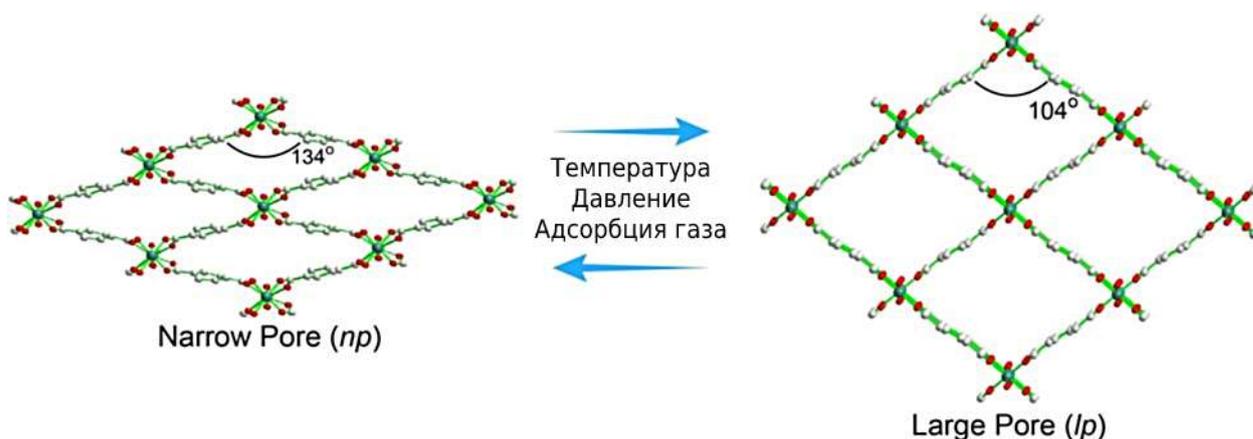


Рисунок 1.12. Структурные изменения в адсорбенте MIL-53(Al) в зависимости от равновесного давления адсорбата CO_2 [56].

Материал HKUST-1 на основе катионов Cu^{2+} и линкера *btc*, впервые описанный в 1999 году [68], является одним из наиболее изученных материалов МОК на сегодняшний

день. Кластеры меди (CuO_4) в HKUST-1 связаны btc линкерами с образованием SBU в виде гребного колеса (paddle-wheel) (табл. 1.5) [69]. Молекулы воды или растворителя слабо координируются с центрами Cu^{2+} и могут быть легко удалены путем нагревания материала HKUST-1 в вакууме, что приводит к получению каркаса, содержащего большое количество ненасыщенных металлических центров. Матрица HKUST-1 обладает двумя типами открытых пор диаметром 5 и 9 Å [69] и имеет величины удельной поверхности в интервале 800-1900 $\text{м}^2/\text{г}$ (табл. 1.5).

Сообщается о сольвотермальном синтезе образцов HKUST-1 в макроколичествах (>15 г за 1 опыт) [70] с использованием этанола в качестве растворителя. Было обнаружено, что значения удельной поверхности образцов практически не зависят от продолжительности синтеза (№1-4 в таблице 1.6). В условиях кипячения реакционной массы при атмосферном давлении при увеличении времени синтеза (от 12 до 24 ч) наблюдалось повышение выхода, при этом размер формируемых кристаллов HKUST-1 возрастает от 1.5 до 3.5 мкм. Кроме того, при увеличении концентрации H_3btc от 0.101 до 1.515 М, выход продукта значительно повышается (с 26% до 79%) (№2, 5, 7 и 10 в таблице 1.6), а удельная поверхность снижается от 1893 до 1049 $\text{м}^2/\text{г}$.

Таблица 1.6. Оптимизация сольвотермальных условий синтеза образцов HKUST-1 [70].

№	H_3btc , моль/л	Время, ч	Скорость перемешивания, об/мин	$S_{\text{вет}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ.}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Выход (%)
1	0.101	12	150	1854	0.78	21
2	0.101	24	150	1893	0.78	26
3	0.101	48	150	1877	0.78	22
4	0.101	72	150	1873	0.78	20
5	0.505	24	150	1395	0.62	34
6	0.808	24	150	1282	0.51	61
7	1.010	24	150	1250	0.47	74
8	1.010	24	200	1481	0.60	61
9	1.010	24	300	1737	0.72	40
10	1.515	24	150	1049	0.43	79

Было установлено, что увеличение скорости перемешивания от 150 до 300 об/мин приводит к получению более мелких кристаллов целевого продукта размером от 5 (150

об/мин) до 3.5 (300 об/мин) мкм. Следует отметить, что удельная поверхность образца HKUST-1, синтезированного при скорости перемешивании 300 об/мин (1737 м²/г) выше, чем при 150 об/мин (1250 м²/г). Исходя из вышеописанных результатов, можно утверждать, что в данной работе синтез образцов HKUST-1 проводился в диффузионном режиме. По-видимому, для проведения реакции в кинетическом режиме следует использовать более высокие скорости перемешивания (>1000 об/мин).

В 2002 году были впервые синтезированы материалы МОК с использованием линкеров на основе замещенных имидазолов - цеолитоподобные имидазолатные каркасы (zeolitic imidazolate frameworks, ZIF) [71]. Было проведено масштабное (9600 опытов) исследование взаимодействия линкеров, содержащих фрагмент имидазола, с нитратом цинка или кобальта в смесях ДМФА и ДЭФ при различных концентрациях и молярных соотношениях металла к линкеру в интервале температур 65-150°C [72]. В результате было получено 25 различных структур типа ZIF. Среди материалов ZIF, каркас ZIF-8 на основе Zn²⁺ и МІМ является наиболее широко изученной структурой. Структурным блоком ZIF-8 является катион цинка, окруженный 4 молекулами имидазола (табл. 1.5) [73]. ZIF-8 имеет топологию типа *sod* (содалит), образованную четырех- и шестичленными кластерами ZnN₄ с внутренними полостями диаметром 11.6 Å, соединенными «окнами» диаметром 3.4 Å.

Была проведена оптимизация условий сольвотермального синтеза ZIF-8 с целью получения образцов с максимально возможной удельной поверхностью [74]. На основании условий синтеза, предложенных в [75], было проведено более 50 различных экспериментов, в ходе которых варьировали различные параметры реакции (концентрация реагентов и их соотношение, температура). Затем полученный набор данных был использован для создания математической модели, описывающей закономерности процесса получения ZIF-8, с применением методов машинного обучения. Полученная модель позволила определить условия синтеза материала, обладающего наибольшей удельной поверхностью: температура – 52.91°C, мольное соотношение МІМ : Zn²⁺ – 10.4 : 1, мольное соотношение растворитель : Zn²⁺ – 700 : 1. Максимальная удельная поверхность ZIF-8 составила 1673 м²/г, а объем пор – 0.71 см³/г [74]. Стоит отметить, что рекомендованные условия предполагают использование более чем пятикратного избытка 2-метилимидазола. Это представляется не слишком удобным с точки зрения возможной промышленной реализации, а также использования очень разбавленных растворов реагентов. Синтезированный этим методом материал ZIF-8 был исследован в качестве адсорбента для некоторых газов (в особенности, водорода) [76] и в качестве гетерогенного катализатора, например, в реакции Кневенагеля [77].

Изоструктурным аналогом материала ZIF-8 является каркас ZIF-67 на основе ионов Co^{2+} и МИМ [72]. Было рассмотрено большое число возможных способов получения данного каркаса [54]. Отмечается, что условия синтеза ZIF-8 могут быть успешно применены и для получения ZIF-67 при замене соли цинка на соль кобальта. При этом важен контроль pH среды и соотношения Co^{2+} : МИМ. Как и для ZIF-8, следует использовать значительный избыток 2-метилимидазола, играющего роль основания в водной среде. Использование эквимольных количеств 2-метилимидазола приводит к образованию различных примесных гидроксидов кобальта [54].

1.5.2 Синтез в условиях СВЧ-активации реакционной массы

СВЧ-активация реакционной массы - доступный и энергетически эффективный подход, который заключается в проведении синтеза в условиях нагрева реакционной смеси СВЧ-излучением. В этих условиях наблюдается увеличение скорости образования центров кристаллизации, а также большие скорости роста кристаллов МОК на сформировавшихся центрах кристаллизации. Вследствие этого существенно сокращается время реакции, увеличивается селективность и выход продукта за счет равномерного нагрева всего объема раствора [78]. Схема синтеза с использованием СВЧ-активации представлена на рисунке 1.13. В подавляющем большинстве работ применяется СВЧ-излучение с частотой 2.45 ГГц, используемое в бытовых СВЧ-печах.

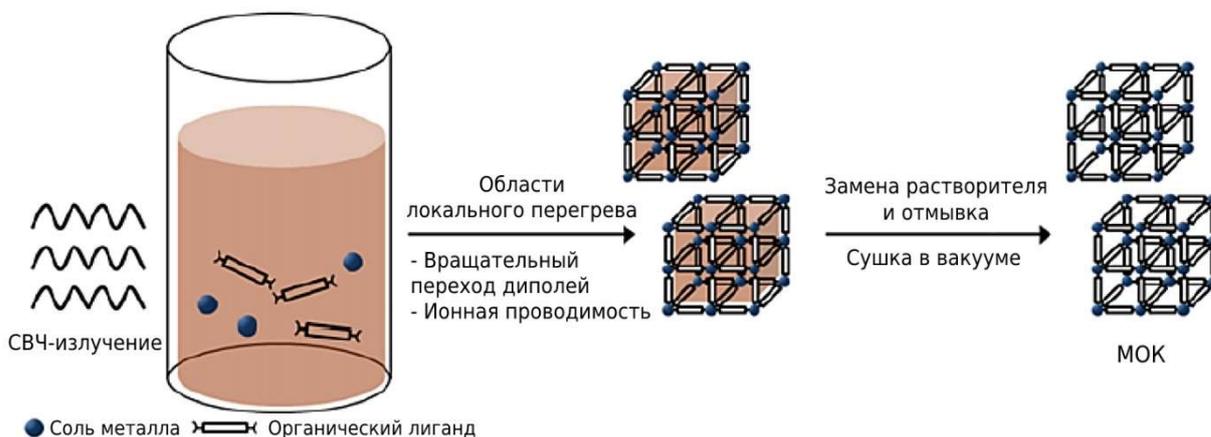


Рисунок 1.13. Схема синтеза МОК с использованием СВЧ-активации.

Метод микроволнового синтеза широко применяется для быстрого получения широкого круга нанопористых материалов в сольвотермальных условиях [79]. Помимо быстрой кристаллизации, его преимуществами являются высокая фазовая чистота [80,81], узкое распределение частиц по размерам [82] и возможность контроля морфологии МОК [83,84]. Чаще всего, в ходе микроволнового синтеза смесь реагентов в подходящем

растворителе в закрытом тефлоновом сосуде помещают в микроволновую установку и нагревают в течение определенного времени при заданной температуре. Особенность СВЧ-активации, как указывается в [85,86], заключается во взаимодействии переменного электромагнитного поля с молекулами полярных веществ, которые в данном случае можно рассматривать как диполи. Вследствие этого, колебания молекул растворителя значительно усиливаются, что приводит к быстрому нагреву жидкой фазы. Существенным ограничением данного метода является использование преимущественно полярных растворителей.

Впервые данным способом был получен образец Cr-MIL-100 [51]. Материал был синтезирован за 4 ч при 220°C с выходом 44%, что сравнимо с выходом при использовании традиционного гидротермального метода (220°C, 96 ч). Синтез материала Cr-MIL-101 был также проведен в условия СВЧ-активации при 210°C (60 мин), при этом полученные образцы обладали схожими физико-химическими и текстурными свойствами по сравнению с образцами, полученными в сольвотермальных условиях [87]. Сообщается о получении материала MOF-5 с применением СВЧ-активации [88]. Было найдено, что оптимальные условия синтеза для получения материалов MOF-5 с высокой степенью кристалличностью являются следующими: время 30 мин при 100% мощности магнетрона (1000 Вт) [88]. Кроме того, отмечается, что для повышения кристалличности образцов MOF-5 необходимо использование разбавленных растворов реагентов (1 : 90 = реагент : растворитель).

Продемонстрирована принципиальная возможность использования бытовой СВЧ-печи для синтеза ряда МОК – HKUST-1, MIL-100, MIL-88B [78,89]. В работе [89] авторы модифицировали СВЧ-печь, предусмотрев дополнительные отверстия в крышке для установки обратного холодильника и измерения температуры реакционной смеси в ходе реакции. Кроме того, перед началом экспериментов были определены наиболее горячие зоны внутри камеры печи (т.е. зоны с наибольшей энергией электромагнитного поля) с помощью термочувствительной бумаги. Было определено оптимальное место размещения колбы в СВЧ-печи – около 6 см от магнетрона и в 10 см от дна печи (рис. 1.14) [89].

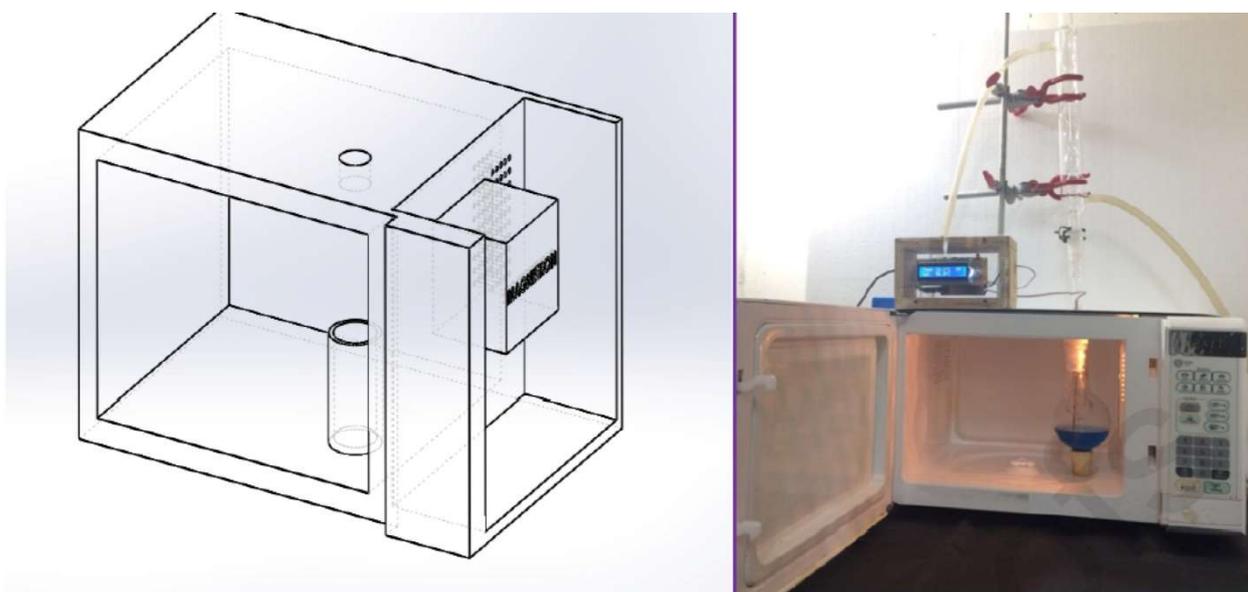


Рисунок 1.14. Схема и фотография прибора для синтеза МОК с использованием СВЧ-активации [89].

Результаты экспериментов по синтезу некоторых материалов МОК в условиях СВЧ-активации, проведенные в работе [89] и некоторых других, показаны в таблице 1.7.

Таблица 1.7. Некоторые данные по синтезу материалов МОК с использованием СВЧ-активации.

МОК	Среда	Время, мин	Темп., °С	Мощность, Вт	Выход, % (г)	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{общ.}}$, мл/г	Ссылка
MIL-100(Fe)	H ₂ O	5	90	620	97 (2.5)	1300	0.51	[89]
MIL-100(Fe)	H ₂ O	6	130	1600	98 (2.5)	1350	0.83	[90]
MIL-100(Al)	H ₂ O/CH ₃ COOH	10	210	400	-	1700	0.99	[90]
MIL-100(Al)	H ₂ O/HNO ₃	-	-	1200	-	2152	0.82	[46]
MIL-100(Cr)	H ₂ O	4	200	800	-	1400	0.86	[90]
DUT-4	EtOH	46	120	1200	91	1308	0.68	[46]
DUT-5	EtOH	46	120	1200	76	1613	0.81	[46]
MIL-53(Al)	H ₂ O	52	200	1200	69	1181	0.68	[46]
NH ₂ -MIL-53(Al)	H ₂ O	52	200	1200	73	811	0.48	[46]
MIL-88B	H ₂ O	5	90	620	40 (0.19)	25	-	[89]
MIL-88B(Fe)	ДМФА	10	150	200	-	47	-	[91]

MIL-53	H ₂ O	15	150	600	30	-	-	[92]
MOF-235	DMФА	30	100	500	-	148	-	[93]
HKUST-1	EtOH/H ₂ O	5	90	800	90 (0.36)	1365	0.65	[89]
HKUST-1	EtOH/H ₂ O	30	120	300	-	1405	-	[94]
HKUST-1	DMФА /H ₂ O/EtOH	5	60	80	55	700	-	[95]
HKUST-1	EtOH	5	60	80	32	1700	-	[95]
HKUST-1	EtOH	5	79	80	41	1600	-	[95]
Cu-bdc	DMФА	30	-	300	-	430	0.24	[96]
Zn-btc	DMФА	60	-	80	-	4	-	[97]
Zn-bdc	NMP	30	135	1000	-	2300	-	[88]
MOF-808(Zr)	CH ₂ O ₂ /H ₂ O	30	-	400	-	-	-	[98]
ZIF-8	DMF	180	140	-	-	646	-	[99]
ZIF-8	DMF	120	160	-	-	580	-	[99]
ZIF-67	Без раств.	5	-	900	-	1120	-	[100]

Как видно из таблицы 1.7, метод СВЧ-активации позволяет получать образцы МОК с высокими значениями удельной поверхности за сравнительно короткое время (5-60 минут). Однако, стоит отметить, что во многих работах с использованием данного метода используются крайне разбавленные растворы реагентов с концентрациями менее 1% масс. Как было показано на примере синтеза в условиях СВЧ-активации образцов MOF-5 [88], снижение концентрации реагентов, как правило, положительно влияет на текстурные свойства получаемых материалов за счет повышения степени кристалличности. Однако, использование слишком низких концентраций реагентов оказывается неэффективным в случае необходимости наработки значительного количества целевого продукта. Кроме того, единовременный синтез 10 г образца МОК, например HKUST-1 по методике, предложенной в работе [89], требует 1.5 л воды и 1.5 л этанола, что не является оптимальным способом.

Возможным путем решения данной проблемы является использование проточного СВЧ-реактора, в которой бы непрерывно подавались растворы исходных реагентов в подходящих растворителях. Время контакта в таких реакторах обычно варьируется от нескольких секунд до нескольких минут. Затем из реакционной смеси отделяется осадок

продукта, а раствор с непрореагировавшими веществами возвращается обратно. Практически данный метод был реализован в [95]. Были синтезированы образцы НКУСТ-1 с использованием различных систем растворителей (табл. 1.7). При времени контакта около 5 мин в активной зоне СВЧ-поля удается достичь выхода около 41% с использованием этанола в качестве единственного растворителя. Максимальная производительность реактора на единицу объема (space time yield, STY) составила 2700 кг НКУСТ-1 на 1 м³ в сутки. Тем не менее, отмечается необходимость использования достаточно разбавленных растворов реагентов (10 г реагентов на 1 л этанола), в результате чего стоимость целевого продукта существенно зависит от цены растворителя.

Таким образом, метод СВЧ-активации имеет высокий потенциал для быстрого и экономичного синтеза многих материалов МОК. Однако он имеет следующие ключевые ограничения: необходимость перехода к синтезу в проточном реакторе при масштабировании процесса, а также использование разбавленных растворов реагентов, то есть, значительных объемов растворителей.

1.5.3 RT-синтез МОК

RT-синтез (RT – room temperature) представляет собой получение материалов МОК при атмосферном давлении и комнатной (или умеренной) температуре с использованием различных растворителей, а в некоторых случаях и без растворителя вовсе (рис. 1.15). RT-синтез может быть выполнен как непосредственно, т.е. путем смешивания линкера и неорганической соли в воде без какой-либо предварительной подготовки или добавки дополнительных веществ, так и постадийно. Стоит отметить, что во многих подобных экспериментах эффективность данного подхода (в терминах STY) зачастую не исследуется, независимо от его важности для реальных приложений. Кроме того, выход целевого продукта не указывается во многих публикациях.

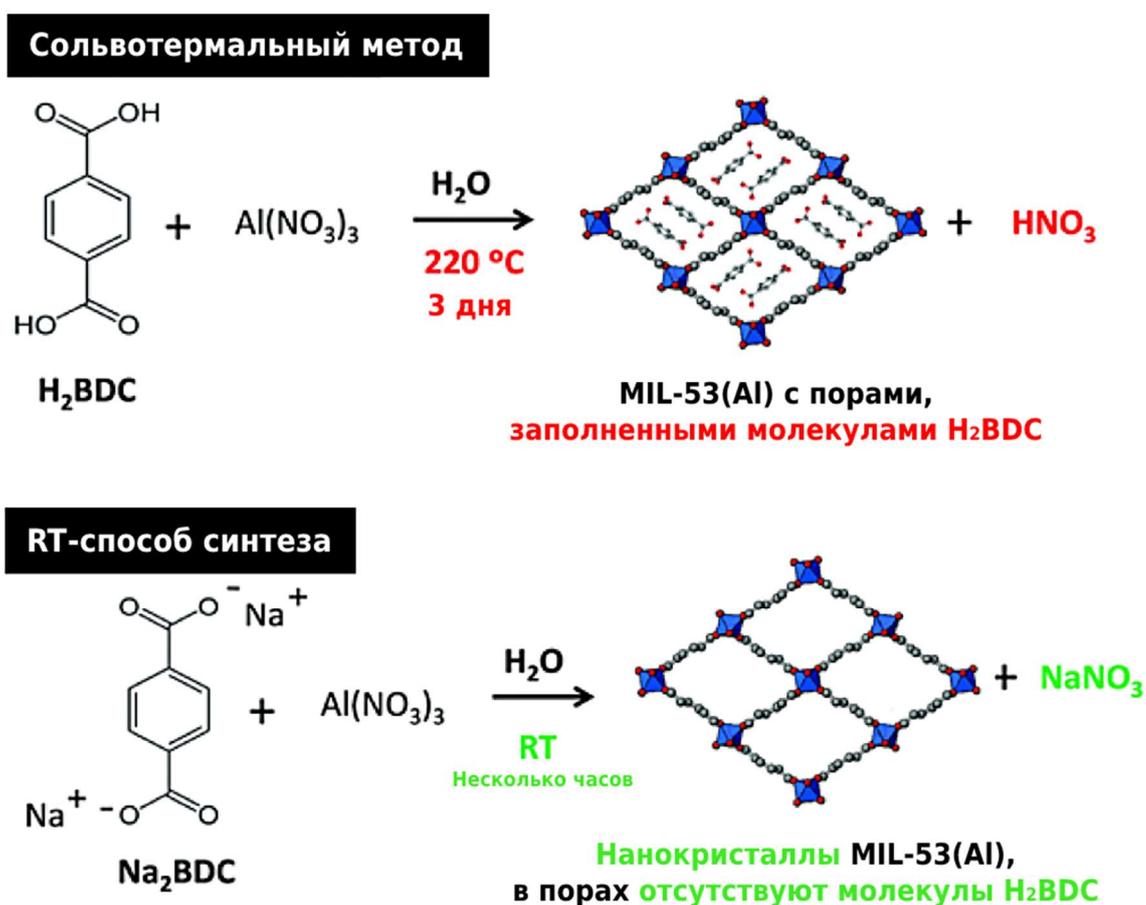


Рисунок 1.15. Сравнение классического сольвотермального способа синтеза и RT-синтеза материала MIL-53(Al) [101].

Методом RT-синтеза при комнатной температуре был получен ряд материалов МОК различного состава – IRMOF-1, MOF-5, MOF-74/CPO-27, MOF-177 и HKUST-1 [101–103]. В дальнейшем метод RT-синтеза был совмещен с использованием ультразвука (например,

для получения HKUST-1 [104]) или путем проведения механохимического синтеза без использования растворителей при комнатной температуре (табл. 1.8) [105].

Таблица 1.8. Примеры получения различных материалов МОК RT-методом [106].

МОК	Метод	Растворитель	Время, час	S _{БЭТ} , м ² /г*	Ссылка
MOF-5	Раствор	ДМФА	2.5	3909/2500-3000 [107]	[101]
HKUST-1	Раствор	ДМФА/EtOH/H ₂ O	23	-	[101]
MOF-177	Раствор	ДМФА	3	4944/4500[34]	[101]
MOF-74	Раствор	ДМФА	18	1187/816[108]	[101]
ZIF-8	Раствор	MeOH/ДМФА	1	962/1947[108]	[75]
HKUST-1	Механохим.	-	0.4	758/1781[108]	[105]
Cu ₃ (BTC) ₂	Механохим.	-	0.4	628/1781[108]	[105]
HKUST-1	Раствор (УЗВ)	ДМФА	1	1100/1781[108]	[104]
HKUST-1	Раствор	H ₂ O	1	1749/1781[108]	[102]
HKUST-1	Раствор	ДМСО/ДМФА	0.2	-	[102]
ZIF-8	Раствор	MeOH	2	600/1947[109]	[110]
MIL-53(Al)	Раствор	H ₂ O	24	1144/1140[111]	[112]
MIL-100(Fe)	Раствор	H ₂ O	12	2482/1800[113]	[114]
NH ₂ -MIL53(Al)	Раствор	H ₂ O	14	518/1347[115]	[116]

*Второе значение S_{БЭТ} приведено для образцов МОК, полученных в сольвотермальных условиях.

Первый коммерчески доступный материал МОК - MIL-53(Al) (Basolite A520) был синтезирован в RT-условиях с использованием воды в качестве единственного растворителя (выход не приводится) [117]. Был описан двухэтапный способ RT-синтеза MIL-53(Al) и его изоструктурных производных на основе 2-нитро- и 2-амино-1,4-бензолдикарбоновой кислоты [112]. Методика заключается в использовании предварительно полученной натриевой соли Na₂abcd в качестве линкера для повышения растворимости в воде и предварительного депротонирования. В результате столь заметное изменение растворимости органического линкера приводит к иной кинетике образования МОК. Этот эффект позволяет получать нанокристаллы MIL-53(Al) при комнатной температуре [112].

Была предложена новая стратегия RT-синтеза MIL-100(Fe), которая заключается в использовании порошка железа в присутствии окислителей (HNO_3 и *n*-бензохинона) для ускорения кристаллизации MIL-100(Fe) [118]. Согласно предложенному методу, вначале в одной колбе смешивают порошок железа и водный раствор азотной кислоты, параллельно с этим в другой колбе в водном растворе смешивают H_3btc и *n*-бензохинон для предварительного депротонирования кислоты. Затем оба раствора объединяют и перемешивают еще 12 часов при комнатной температуре. Удельная поверхность полученного образца MIL-100(Fe) практически идентична образцу этого же материала МОК, полученного в сольвотермальных условиях [118]. Однако относительно низкий выход (<5%) не позволяет использовать этот метод синтеза в промышленности.

В заключение стоит отметить, что какого-либо сравнения адсорбционных свойств в отношении метана и этана между образцами, полученными сольвотермальным и RT-способом, не проводилось.

1.5.4 Ионотермальный синтез и пост-синтетическая модификация МОК ионными жидкостями

Ионотермальный синтез представляет собой способ получения МОК с использованием ИЖ в качестве растворителя и/или темплата [119]. ИЖ представляют собой соли, состоящие из крупных многоатомных катионов и анионов. Такие соли находятся в жидком состоянии при температурах ниже 100°C. Уникальные свойства ИЖ определяются, прежде всего, их структурой и взаимодействием ионов. Данное обстоятельство открывает возможность получения растворителя с заданными свойствами путем синтеза подходящего катиона и аниона (“solvent design”). ИЖ чаще всего состоит из крупного асимметричного органического катиона и неорганического аниона (примеры приведены на рисунке 1.16).

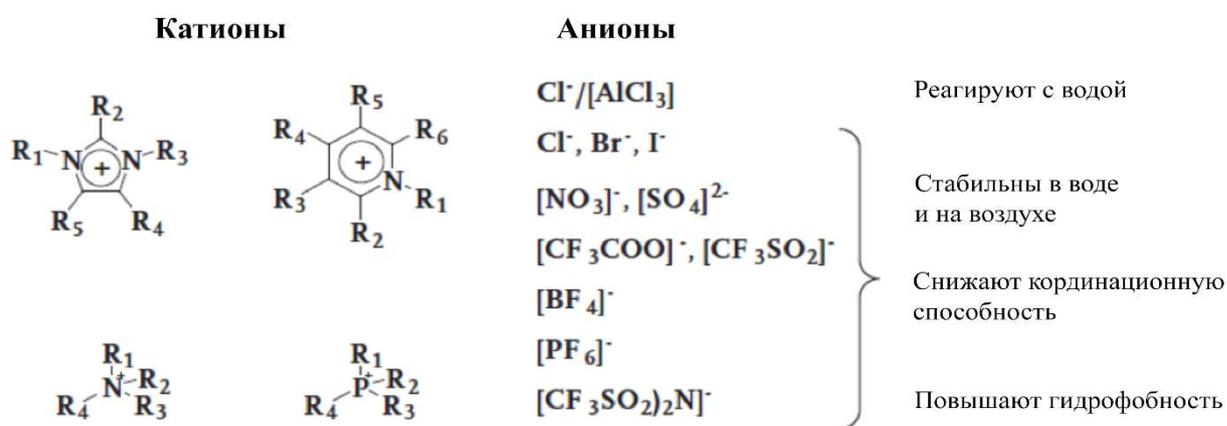


Рисунок 1.16. Примеры катионов и анионов в составе ИЖ.

Суть ионотермального метода заключается в растворении прекурсоров для синтеза материала МОК (как правило, неорганической соли металла и органической кислоты) в ИЖ, затем полученная смесь нагревается в автоклаве в течение продолжительного времени, аналогично сольвотермальному способу. После завершения синтеза, смесь охлаждают до комнатной температуры и выделяют кристаллический продукт. Полученные этим способом материалы МОК зачастую имеют отрицательно заряженные каркасы, заряд которых компенсируется катионами ИЖ, которые прочно связаны с металл-органической структурой благодаря взаимодействиям «гость-хозяин». Предполагается, что вследствие этих взаимодействий со структурой МОК, катионы ИЖ в порах проявляют те же самые свойства, что и в составе свободной ионной жидкости [120].

Основным преимуществом ионотермального метода является возможность оптимизации структуры растворителя – то есть, выбора катиона и аниона ИЖ. В частности, варьирование длины алкильного заместителя в имидазолиевом катионе позволяет изменять топологию пор образующегося Ni-btc [121]. Для материала Co-btc были обнаружены аналогичные закономерности – использование $[\text{BMIM}]\text{Br}$ вместо $[\text{EMIM}]\text{Br}$ позволяет

увеличить объем пор образующегося каркаса на 25%. Предполагается, что ИЖ в данном случае играет роль темплата и растворителя одновременно [122]. В некоторых случаях, в ходе ионотермального синтеза образуются новые структуры МОК, содержащие фрагмент катиона и аниона ИЖ. Например, при взаимодействии смеси In_2O_3 , $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_3btc и $[\text{EMIM}]\text{Br}$ был получен новый МОК состава $[\text{EMIM}]_2[\text{In}_2\text{Co}(\text{OH})_2(\text{btc})_2\text{Br}_2]$, который имеет трехмерную структуру пор и оказывается термически стабильным до 250°C [123]. Отметим, что данная структура обладает ионообменными свойствами. При выдерживании полученных кристаллов в течение 3 часов в 0.1 М раствора KNO_3 около 22% катионов EMIM^+ обменивается на K^+ [123]. Материал $[\text{EMIM}][\text{Eu}_2(\text{bdc})_3\text{Cl}]$, полученный ионотермальным методом, был успешно использован для обнаружения анилина флуоресцентным методом, причем предел обнаружения составил $9 \cdot 10^{-6}$ моль/л [124].

На рисунке 1.17 представлена схема синтеза материалов ИЖ@МОК, а в таблице 1.9 приведены некоторые данные по их получению.

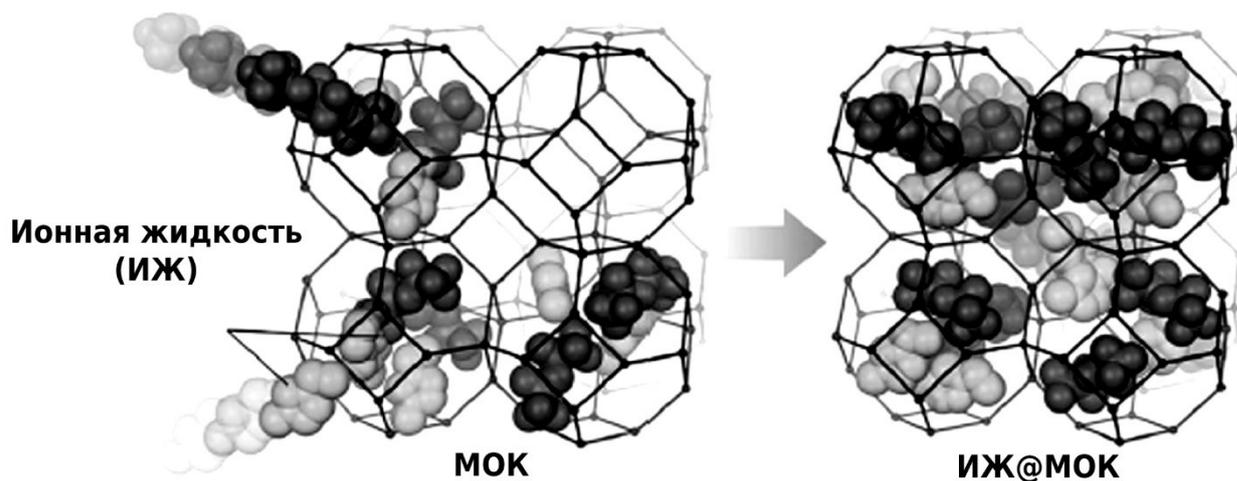


Рисунок 1.17. Внедрение ионных жидкостей в поры МОК [125].

Таблица 1.9. Синтез материалов МОК с использованием ИЖ [126].

Структура МОК	ИЖ	Способ	Ссылка
ZIF-8	[BMIM][Tf ₂ N]	Ионотермальный	[127]
ZIF-8	[EMIM][Br]	Ионотермальный	[128]
MIL-101(Cr)	[BMIM][Cl]	Метод пропитки	[129]
HKUST-1	[ABIL][OH]	Метод пропитки	[130]
MIL-100(Fe)	[SO ₃ H-(CH ₂) ₃ -HIM] [HSO ₄]	Метод пропитки	[131]
UiO-66	[PSMIM][HSO ₄]	Метод пропитки	[132]
HKUST-1	[BMIM][BF ₄]	Метод пропитки	[133]
HKUST-1	[NH ₂ -BIM][Br]	Метод пропитки	[134]
HKUST-1	[HVIm- (CH ₂) ₃ SO ₃ H]][HSO ₄]	Метод пропитки	[135]
NH ₂ -MIL-101(Cr)	[NH ₂ -BIM][Tf ₂ N]	Метод пропитки	[136]
ZIF-8	[BMIM][Tf ₂ N]	Метод пропитки	[137]
MIL-100(Fe)	[SO ₃ H-(CH ₂) ₃ -Im][HSO ₄] ₂	Метод пропитки	[138]
HKUST-1	[BMIM][PF ₆]	Метод пропитки	[139]
ZIF-8	[BMIM][PF ₆]	Метод пропитки	[140]
MIL-100(Fe)	[BMIM][AlCl ₄]	Метод пропитки	[141]
ZIF-8	[BMIM][BF ₄]	Метод пропитки	[142]
MIL-100(Fe)	[BMIM][Cys]	Метод пропитки	[143]
MIL-100(Fe)	[DAIL][Tf ₂ N]	Метод пропитки	[144]
MIL-101(Cr)	[DAIL][Tf ₂ N]	Метод пропитки	[145]
MIL-101(Cr)	[NMP][CH ₃ SO ₃]	Метод пропитки	[146]
ZIF-8	[EMIM][Tf ₂ N]	Капиллярный метод	[147]
ZIF-8	[EMIM][Tf ₂ N]	Капиллярный метод	[125]
HKUST-1	[EMIM][EtSO ₄]	Капиллярный метод	[148]
MIL-101(Cr)	[EIMS][Tf ₂ N]	Капиллярный метод	[149]
COF-320	[EMIM][TF ₂ N]	Капиллярный метод	[150]
MIL-101(Cr)	Полимерная ИЖ на основе винилимидазола	«Кораблик в бутылке»	[151]
MIL-101(Cr)	[BMIM][Br]	«Кораблик в бутылке»	[152]
MIL-101(Cr)	[IMIZ-BAIL][HSO ₄] ₂	«Кораблик в бутылке»	[153]

Cys – анион цистеина; IMIZ-BAIL или SO₃H-(CH₂)₃-HIM – 1,3-бис(4-сульфобутил)имидазолий; SO₃H-(CH₂)₃-Im – N-(3-сульфопропил)имидазолий; HVIm-(CH₂)₃SO₃H – 1-винил-3-(3-сульфопропил)имидазолий; ABIL – 1-метил-3-(2-

аминоэтил)имидазолий; DAIL – 1-(2-(1-октил-2,3-дикетопиперазин-4-ил)этил)-1-метилпиперидиний; NMP – N-метилпироллидоний; NH₂-BIM – 1-метил-3-(3-аминопропил)имидазолий; EIMS – 1-этил-3-(3-сульфопропил)имидазолий.

В дальнейшем, были разработаны способы пост-синтетического модифицирования МОК с целью получения композитов вида ИЖ@МОК, где в порах предварительно синтезированного каркаса МОК находятся молекулы ИЖ. Поскольку ИЖ являются нелетучими веществами с крайне низким давлением пара, то они могут быть легко нанесены на поверхность материалов МОК и оставаться на ней даже в условиях высокого вакуума [154].

Согласно стратегии пост-синтетического модифицирования, ИЖ могут быть введены в поры матриц МОК следующими способами: методом пропитки, капиллярным методом и методом «кораблик в бутылке» (ship-in-a-bottle). Внедрению «гостевых» молекул ИЖ в матрицы МОК способствует взаимодействие между молекулами ИЖ и поверхностью пор МОК.

Метод пропитки

Наиболее часто используемым методом внедрения ИЖ в матрицы МОК является метод пропитки по влагеомкости, который заключается в том, что к раствору ИЖ в инертном растворителе (например, ацетоне, метаноле и др.), применяемом для улучшения степени диспергирования, прибавляют порошок предварительно приготовленного материала МОК, после чего полученную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение нескольких часов [130]. Затем после получения гомогенной смеси, растворитель отгоняют и полученный композит ИЖ@МОК высушивают.

Капиллярный метод

Этот метод аналогичен предыдущему, однако в этом случае растворитель не используется. Перед началом опыта материал МОК прогревают в вакууме для удаления возможных примесей из пор. После чего, оба компонента смешивают в определенных соотношениях и перетирают в ступке. Для того, чтобы повысить степень диффузии молекул ИЖ в поры МОК образец нагревают в течение длительного времени [119].

Метод «Кораблик в бутылке» (ship in bottle)

Этот способ заключается в непосредственном синтезе ИЖ в порах МОК [126]. Для этого используют типичные реагенты для получения ИЖ, например, алкилгалогенид и 1-метилимидазол. Один из реагентов (например, 1-метилимидазол) растворяют в инертном растворителе, после чего добавляют к полученной смеси образец МОК в виде порошка. Смесь выдерживают некоторое время для того, чтобы реагент был доставлен в поры МОК

для образования ионной жидкости. Затем добавляют второй реагент (чаще всего, алкилгалогенид). После окончания синтеза, непрореагировавшие вещества удаляют путем промывания, а полученный композит высушивают. Этим методом могут быть получены композиты ИЖ@МОК, в которых размеры молекулы ИЖ превышают размер пор МОК.

1.5.5 Масштабирование синтеза МОК

Для масштабирования приготовления МОК необходимо учитывать следующие факторы [155]: (1) доступность и стоимость исходных материалов, (2) условия синтеза (низкая температура, атмосферное давление), (3) несложная процедура выделения целевого продукта, (4) мягкие условия активации, (5) высокий выход продукта и отсутствие примесей, (6) использование высоких концентраций реагентов. В таблице 1.10 проведено сравнение основных методов синтеза материалов МОК и особенностей этих процессов, существенных для масштабирования.

Таблица 1.10. Преимущества и недостатки различных методов промышленного синтеза МОК.

Метод синтеза	Преимущества	Недостатки
Сольвотермальный	Большой диапазон возможных температур (80-250°C) Возможность использования градиента температур Возможность масштабирования	Необходимость использования автоклавов и другого специализированного оборудования для работы при высоком давлении Высокое энергопотребление Продолжительность синтеза
СВЧ-активация	Энергоэффективный метод Малое время реакции и высокие выходы Возможность контроля морфологии кристаллов	Образование преимущественно мелких кристаллов Масштабирование затруднено
Ультразвуковая обработка	Высокая фазовая чистота Гомогенное распределение частиц по размеру	Позволяет получать только наночастицы МОК
Электрохимическое осаждение	Малое количество используемого растворителя Сокращенное время синтеза Высокая пористость	Низкий выход Образование посторонних фаз
Синтез в проточном реакторе	Легко поддается масштабированию Возможность использования различных методов нагрева Высокая энергоэффективность	Необходимость использования высокой температуры и давления

Сольвотермальный способ. Стоимость сырья, токсичность реагентов и растворителей, доступность/чистота химических веществ и безопасность синтеза были обозначены компанией BASF в качестве критериев оценки коммерциализации производства МОК сольвотермальным способом [156]. Некоторые материалов МОК синтезируют в промышленных масштабах и выпускают под торговыми марками типа Basolite (например, Basolite-A100 – MIL-53(Al) и Basolite-C300 – HKUST-1). Тем не менее, каких-либо «общих» методик синтеза в промышленном масштабе не существует, и технология производства каждого материала МОК должна разрабатываться отдельно с учетом особенностей протекания реакций в сольвотермальных условиях [157]. Например, описан сольвотермальный синтез MIL-100(Fe) в 200-литровом реакторе [113] и MIL-101(Cr) в 3-литровом реакторе. Выходы в этих экспериментах составили 15.6 кг [113] и 100 г, соответственно [158] (рис. 1.18). За счет оптимизации времени синтеза и скорости нагрева, производительность процесса получения MIL-100(Fe) увеличена от 450 кг/м³ в сутки до 1700 кг/м³ в сутки [113].



Рисунок 1.18. Партия материала MIL-100(Fe) объемом 70 л (>20 кг) [113]. Изображение 3-литрового автоклава, используемого в крупномасштабных синтезах MIL-101(Cr) [158].

При масштабировании сольвотермального синтеза МОК возникает ряд проблем. В частности, было показано, что нуклеация кристаллов МОК происходит на внутренней поверхности реактора [113]. Соответственно, при масштабировании процесса происходит снижение соотношения площади поверхности стенок сосуда к объему реактора, что в свою очередь приводит к падению выхода и производительности. Кроме того, увеличение объема используемого реактора приведет к неравномерному распределению температуры в объеме

реакционной смеси [113]. Возможным решением этой проблемы является увеличение времени синтеза вплоть до нескольких дней, однако и в этом случае объемно-временной выход будет неизбежно снижаться [113].

После выделения целевого продукта остаются большие количества растворителя, содержащие непрореагировавшие реагенты. Поэтому актуальной проблемой является разработка экономичных способов повторного использования маточного раствора после отделения МОК. Продолжительное проведение сольвотермального синтеза также увеличивает энергозатраты. Процедура очистки синтезированных материалов обычно представляет собой их многократное промывание различными растворителями в сочетании с центрифугированием и ресуспендированием, что дополнительно увеличивает стоимость и трудоемкость процесса. Более того, подавляющее большинство реакций, используемых для синтеза МОК, являются реакциями ионного обмена, в результате которых образуются сильные кислоты (например, HNO_3 или HCl), что обуславливает необходимость использования коррозионно-стойких реакторов.

Масштабированный синтез в условиях СВЧ-активации. Данный способ является наиболее перспективным с точки зрения энергоэффективности и времени синтеза, однако условия получения значительного числа материалов МОК не определены в лабораторном масштабе. Как отмечалось выше, идея СВЧ-синтеза заключается в использовании метода нагрева для синтеза МОК за счет взаимодействия между СВЧ излучением и полярным растворителем, который можно представить, как молекулярные диполи. К СВЧ диапазону относят излучение в интервале частот 300 МГц ~ 300 ГГц, однако на практике для СВЧ-активации применяются частоты 1-10 ГГц [159]. В отличие от термического нагрева, синтез в условиях СВЧ-активации заключается в передаче энергии излучения источника реакционной смеси в течение времени порядка 1 нс, что вызывает практически мгновенный нагрев среды [159]. Важным преимуществом этого метода является принципиальная возможность обеспечения однородного нагрева реакционной массы, что приводит к равномерному процессу роста кристаллов и повышению выхода. Кроме того, как было показано в [160], СВЧ-процесс позволяет достигать высоких выходов материалов МОК с высокой фазовой чистотой.

Несмотря на вышеописанные преимущества, промышленное использование данного метода все еще остается малоизученным. Во-первых, воспроизводимость экспериментов по синтезу МОК в условиях СВЧ-активации является достаточно ограниченной из-за использования различного оборудования (в частности, тип источника СВЧ-излучения и геометрия реактора). На примере эксплуатации установки [161], применяемой для измельчения минерального сырья (производительность - 10-150 тонн/час), были

установлены следующие факторы, которые необходимо принимать в расчет при проектировании подобных систем: (1) диэлектрические свойства растворителя, геометрия электромагнитного поля и его распределение в области нагрева; (2) глубина проникновения СВЧ-излучения и ее зависимость от геометрии и материала стенок реактора; (3) плотность мощности излучения. Стоит также отметить, что механизм взаимодействия СВЧ излучения с реакционной смесью является не до конца изученным, что также дополнительно осложняет проектирование подобных систем.

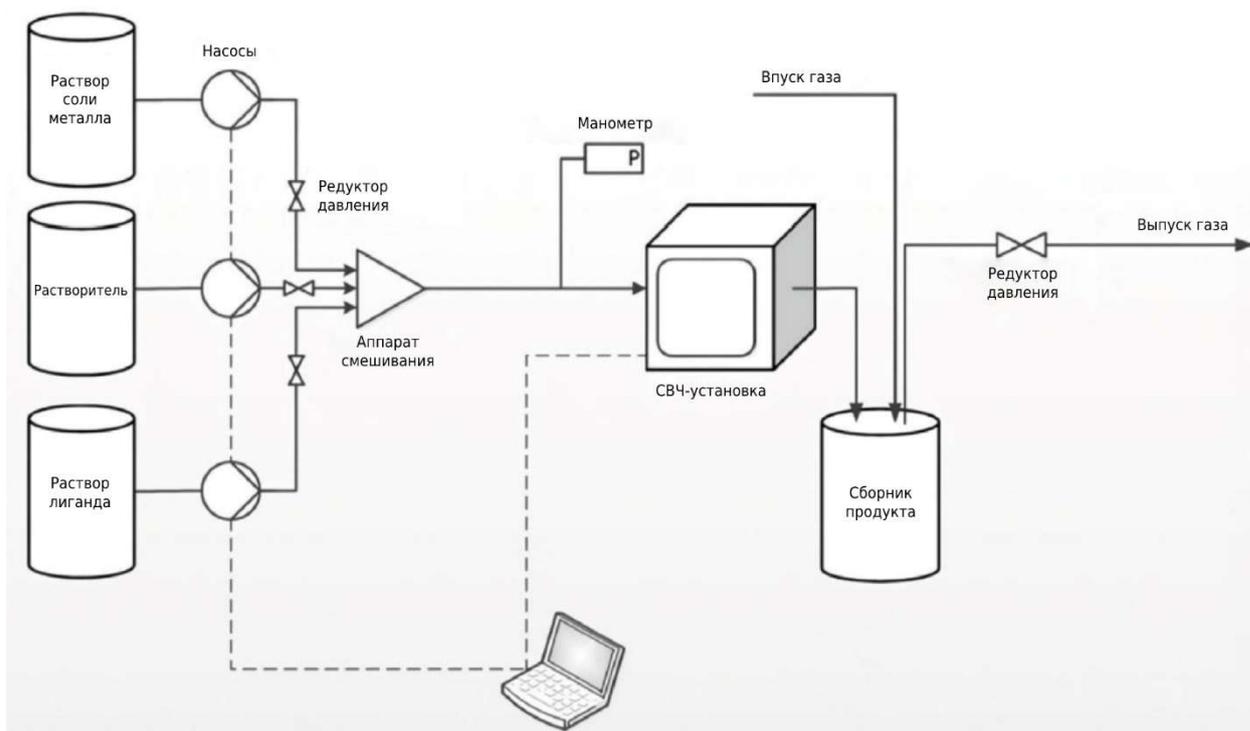


Рисунок 1.19. Пример реализации проточного СВЧ-синтеза МОК в макроколичествах [162].

Для промышленного СВЧ-синтеза МОК разработан ряд коммерческих установок – например, SAIREM [163] и SEM MARS [160], которые были использованы для крупномасштабных экспериментов, например, СВЧ-синтез MOF-74(Ni) [163]. В результате производительность процесса была увеличена практически в 5 раз по сравнению с традиционным сольвотермальным способом (720 кг/м³ в сутки), при этом выход составил 96.5%. В работе [162] была осуществлена «полупромышленная» реализация СВЧ-синтеза UiO-66, MIL-53 и HKUST-1 в проточном реакторе (рис. 1.19). Для образцов MIL-53 производительность процесса составила 64.8 тонн/м³ в сутки, несмотря на применение крайне разбавленных растворов реагентов и небольшой скорости подачи реакционной смеси (5-10 мл/мин).

Ультразвуковой синтез. В последние годы, большое количество работ рассматривает использование сонохимического масштабированного синтеза МОК для улучшения фазовой чистоты образующегося продукта, контроля размера кристаллов и

сокращения времени синтеза. Данный метод подразумевает использование ультразвукового излучения для активации химической реакции при комнатной температуре. В основном, в установках используется ультразвук с частотой от 20 кГц до 10 МГц [159,164]. При возможной промышленной реализации данный метод имеет ряд преимуществ: короткое время синтеза (менее 1 часа), простота использования, безопасность и высокая энергоэффективность.

Суть этой технологии заключается в генерации «горячих» областей внутри раствора. В этих областях происходит процесс зарождения, роста и распада образовавшихся в водной среде пузырьков, называемый «акустической кавитацией». В процессе происходит быстрое высвобождение энергии – оценочные значения температуры внутри пузырька доходят до 5000°C, давления до 1000 атм, а скорости нагрева/охлаждения - более 10^{10} К/с [164].

В литературе практически отсутствуют данные по промышленному использованию данного метода для синтеза МОК. В частности, описано получение материалов ZIF [165] или CD-MOF [166] на основе циклодекстрина в условиях воздействия ультразвука с выходом (>95%) за короткое время (5-10 минут) в масштабах 50-500 мг. Эта технология имеет хорошие перспективы при возможном масштабировании, главным образом, благодаря несложности используемого оборудования. В этом случае, выход реакции в отличие от СВЧ-синтеза не зависит от типа геометрии реактора [167].

Электрохимическое осаждение. Электрохимический масштабированный синтез является быстрым и более экологичным методом синтеза МОК по сравнению с сольвотермальным методом. Чаще всего, используется метод анодного растворения с использованием соответствующего электрода при проведении электролиза раствора линкера. Катионы металла из анода переходят в раствор и затем реагируют с находящимся в растворе органическим линкером.

Основное преимущество этого метода заключается в отсутствии в растворе посторонних ионов (NO_3^- , SO_4^{2-} и др.) и, как следствие, протекания побочных реакций. Однако в некоторых методиках, к раствору органической кислоты добавляется фоновый электролит, например, бромид тетрабутиламмония, для повышения электропроводности раствора. Помимо этого, продолжительность реакции значительно сокращается (1-10 ч) по сравнению с сольвотермальным синтезом.

Геометрия электрохимической ячейки и расстояние между электродами оказывает существенное влияние на кинетику образования центров кристаллизации МОК, и в каждом отдельном случае требует дополнительной оптимизации. Ограничением электрохимического синтеза МОК является протекание химической реакции только на поверхности расходного электрода. Формирование прочно связанного с поверхностью

электрода продукта приводит к блокированию его поверхности и снижению силы тока (в случае электролиза при постоянном напряжении) – «запиранию» анода [168]. Это приводит к тому, что производительность электрохимического синтеза может уменьшаться со временем, что должно учитываться при масштабировании.

Впервые электрохимический синтез МОК был разработан и запатентован компанией BASF в 2005 году, который предполагает использование медного анода в качестве источника ионов Cu^{2+} для синтеза HKUST-1 в промышленных масштабах [168]. В настоящее время, также проводятся исследования по проведению быстрого и крупномасштабного синтеза IRMOF-3 [169] и $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ [170]. В методике, описанной в [169], используется бромид тетрабутиламмония в качестве ПАВ и фонового электролита одновременно, что приводит к значительному ускорению реакции и повышению фазовой чистоты продукта. Впрочем, в [169,170] количества материалов, получаемых в одном опыте, не превышают десятки грамм.

Таким образом, оптимизация и выбор конкретного метода синтеза для разработки промышленной технологии производства МОК должны проводиться с учетом индивидуальных физико-химических свойств каждого каркаса. С точки зрения энергоэффективности и скорости производства наибольшим потенциалом отличается использование проточных систем с СВЧ-нагревом, однако эта область остается практически не исследованной на данный момент. Известные методы синтеза (сольвотермальный, СВЧ и др.) обладают определенными преимуществами и недостатками, и поэтому не все из них поддаются масштабированию.

1.6 Композиты на основе металл-органических каркасов

Композиты на основе МОК представляют собой системы, одним из компонентов которых являются металл-органические каркасы, а другим или другими – материалы иного типа. К ним также относятся материалы, состоящие из металл-органических каркасов двух видов (МОК@МОК). В таких композитах могут сочетаться достоинства как кристаллов МОК, такие как структурная адаптивность и гибкость, высокая пористость с упорядоченными кристаллическими порами, так и других компонентов, обладающие оптическими, электрическими, магнитными или каталитическими свойствами. Такой подход обеспечивает улучшение физико-химических и функциональных свойств формируемых композитов. Выбор подходящего компонента МОК может быть осуществлен за счет использования уже существующих известных структур или путем проведения квантово-химического моделирования [171]. К настоящему времени, композиты МОК получены на основе наночастиц металлов или оксидов металлов, квантовых точек (QD), полиоксометаллатов (ПОМ), различных полимеров, графена, углеродных нанотрубок (УНТ, CNT), биомолекул и др [172]. Эти материалы могут быть использованы в качестве компонентов функциональных покрытий, в гетерогенном катализе, сенсорах, биомедицинских исследованиях и хранении газов [173].

Широко исследуются нанокомпозиты на основе наночастиц металлов или оксидов металла, внедренных в пористые матрицы МОК, в качестве гетерогенных катализаторов [174]. Кроме того, подобные композиты Me@MOF (где Me = Pd, Pt) хорошо себя зарекомендовали в качестве адсорбентов водорода при -196°C . Например, было показано, что внедрение наночастиц палладия в поры MOF-5 позволяет улучшить его массовую емкость по водороду при -169°C и 1 бар с 1.03% до 1.48%, благодаря эффекту спилловера [175]. Нанесение наночастиц палладия диаметром около 2 нм в поры MIL-100(Al) приводит почти к двукратному повышению адсорбции водорода при -169°C и 1 бар, благодаря образованию гидридов палладия [176]. Однако адсорбция других газов на подобных композитах не изучалась.

Относительно новым направлением является получение композитных адсорбентов на основе кристаллов МОК и мезопористых неорганических материалов (например, МОК@SiO₂). Основными методами их синтеза являются послойное осаждение, одновременный синтез *in situ* и формирование кристаллов МОК в порах предварительно синтезированного мезопористого кремнезема [177]. Последний способ является наиболее распространенным (темплатный синтез). В настоящее время, использование композитов на

основе МОК и мезопористых кремнезёмов было исследовано в гетерогенном катализе [178,179], жидкофазной [180] и газофазной адсорбции (в основном, CO_2) [181].

Сообщается о синтезе композитов вида $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}@\text{SiO}_2$ (рис. 1.20) путем смешивания водных растворов нитрата алюминия и H_2abdc в присутствии предварительно полученного мезопористого кремнезёма MCM-41 [182]. Полученные материалы имеют более высокую удельную поверхность, чем исходный образец $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$, при этом на них достигаются большие емкости по CO_2 и повышается скорость адсорбции. С помощью золь-гель процесса синтезированы композиты $\text{HKUST-1}@\text{SiO}_2$ путем гидролиза тетраэтоксисилана (TEOS) в присутствии предварительно приготовленного образца HKUST-1 [183]. Содержание МОК в композите варьировалось от 5 до 30%. Введение частиц HKUST-1 в поры кремнезёма приводит к увеличению удельной поверхности по сравнению с неорганической матрицей. Показано, что система $\text{HKUST-1}@\text{SiO}_2$ отличается более высокой емкостью по углекислому газу (на 30 вес. %), чем исходный адсорбент HKUST-1.

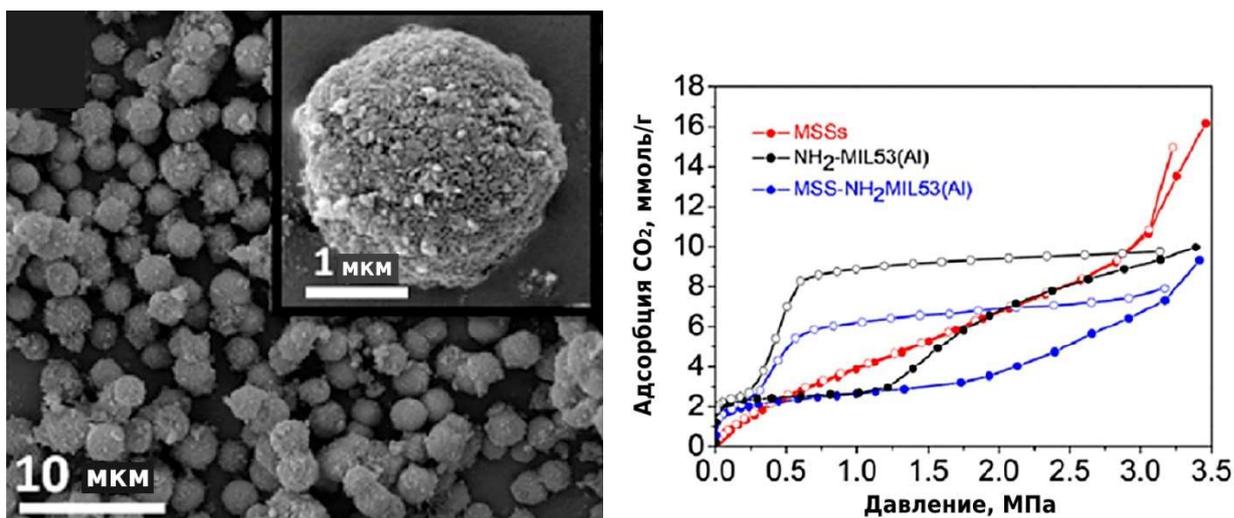


Рисунок 1.20. СЭМ микрофотографии образца $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}@\text{SiO}_2$ и изотермы адсорбции CO_2 различных образцов композитов [182].

Кремнезёмы повышают устойчивость МОК (в качестве компонента соответствующих композитов) к гидролизу. Такие композиты $\text{МОК}@\text{SiO}_2$ являются перспективными адсорбентами для паров воды. Например, материал $\text{MIL-101(Cr)}@\text{SiO}_2$ с однородными мезопорами был синтезирован с использованием золь-гель метода в сочетании с обработкой ультразвуком [184]. Было обнаружено, что полученный материал обладает высокой эффективностью при адсорбции паров воды, а его устойчивость к гидролизу значительно повышается за счет использования кремнезёма в виде компонента и превосходит исходный каркас [184]. Получен композит $\text{HKUST-1}@\text{NH}_2\text{-FDU-12}$, на основе широкопористого кремнезёма FDU-12, предварительно функционализированного

аминопропилтриэтоксисиланом, в присутствии которого затем были выращены кристаллы HKUST-1 [185]. Было обнаружено, что в этом композите кристаллы HKUST-1 находятся в порах матрицы, причем поры кремнезема способствуют предотвращению гидролиза HKUST-1 в присутствии паров воды при комнатной температуре.

Композиты $\text{MOF}@\text{SiO}_2$ также могут использоваться для адсорбции и удаления серосодержащих газов, таких как H_2S . Ультразвуковым способом были получены кристаллы ZIF-8 в присутствии кремнеземов трех типов с образованием композитов вида $\text{ZIF-8}@\text{MCM-41}$, $\text{ZIF-8}@\text{SBA-15}$ и $\text{ZIF-8}@\text{UVM-7}$. Эти материалы имеют высокие емкости по парам H_2S и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ и сохраняют свои адсорбционные характеристики при повторном использовании [186]. После четырех циклов адсорбции/десорбции сероводорода и этантиола адсорбционная емкость композитов снижается примерно на 10%.

Композиты на основе МОК и ионных жидкостей

Функциональные композиты с контролируемыми физико-химическими и функциональными свойствами могут быть созданы на основе структур МОК и ИЖ. По сравнению с традиционными органическими растворителями, ИЖ являются нелетучими, тем самым, являясь так называемыми «зелеными растворителями». Благодаря крайне низкому давлению насыщенного пара, эти вещества крайне привлекательны для использования в вакууме [127]. Несмотря на то, что у ИЖ есть набор положительных свойств для промышленного применения, их использование в реальных практических процессах ограничено, главным образом, высокой вязкостью и низким коэффициентом диффузии, что делает процессы очистки и рецикла продолжительными и неэффективными. Одним из способов решения данной проблемы может быть введение ИЖ в матрицы пористых материалов, например, цеолитов, МОК, COF, в углеродные нанотрубки (УНТ) и другие носители [127,187]. В частности, наиболее важным достоинством матриц МОК при создании подобных композитов заключается в возможности подбора оптимального размера и формы пор каркаса за счет варьирования линкеров и ионов металлов для аккомодации молекул ИЖ конкретного вида. Одновременно, такая «настройка» текстуры МОК оптимизирует их молекулярно-ситовую селективность для адсорбции того или иного газа. Таким образом, создание композитов, представляющих собой матрицы МОК, содержащие внедренные ионные жидкости ($\text{ИЖ}@\text{МОК}$), открывает новые возможности для ряда областей, например, катализа и разделения газов, по сравнению с чистой ионной жидкостью или ИЖ, нанесенной на другую подложку.

Большое число работ анализирует возможность улучшения структурных и функциональных характеристик материалов МОК путем введения «гостевых» молекул ИЖ

в пористую структуру этих матриц [127]. Уникальные характеристики внедренных ИЖ позволяют значительно улучшить адсорбционные и газоразделительные свойства МОК, повысить конверсию и селективность в каталитических процессах в их присутствии, а также улучшить ионную проводимость подобных структур.

Для того, чтобы понять, как и каким образом внедрение ИЖ в пористую матрицу МОК оказывает влияние на характеристики полученного композита, необходимо выяснить механизм взаимодействия молекул ИЖ с поверхностью пор МОК. Подобные взаимодействия в литературе изучались как экспериментально, так и с помощью квантово-механических расчетов.

Методом COSMO-RS (проводниковая модель скрининга для реальных растворителей) изучены композиты МОК/ИЖ на основе IRMOF-1 и различных ИЖ с одинаковым катионом $[BMIM]^+$ и различными анионами ($[Tf_2N]^-$, $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$ и $[SCN]^-$) [133]. Установлено, что во всех случаях анион сильнее взаимодействует с внутренней поверхностью каркаса, нежели катион. Для композита $[EMIM][EtSO_4]@HKUST-1$ методом функционала плотности и спектроскопией комбинационного рассеяния было установлено, что межкатионные взаимодействия усиливаются в его матрице благодаря взаимодействию анионов $[EtSO_4]^-$ с кластерами меди [134]. В порах композита были обнаружены молекулы ИЖ в двух возможных конфигурациях. В первой из них, взаимодействия между катионом и анионом ИЖ усиливаются вследствие наличия дополнительных водородных связей между ними, а в другой конфигурации межкатионные взаимодействия оказываются более слабыми. Согласно расчетам, подобное явление происходит из-за перераспределения электронной плотности в катионе ИЖ, а также возможного переноса заряда на поверхность пор каркаса. Введение ИЖ в поры МОК меняет и термическую устойчивость композита по сравнению с исходной матрицей МОК. Например, при проведении термогравиметрических измерений было обнаружено, что композит $[BMIM][PF_6]@ZIF-8$ начинает разлагаться при более низкой температуре с образованием неидентифицированных летучих продуктов, чем его компоненты – матрица ZIF-8 и исходная ИЖ. Это свидетельствует о том, что механизм разложения композита отличен от разложения отдельных компонентов [135].

Рассмотренные работы подтверждают необходимость дополнительного изучения взаимодействия между матрицами МОК и ИЖ в порах для того, чтобы выяснить как именно изменяются физические и химические свойства композитов на их основе.

Традиционно, потенциальной областью применения материалов МОК является хранение газов [28]. Соответственно, большинство работ, исследующих возможное применение композитов ИЖ@МОК, посвящено адсорбции газов или разделению сложных газовых смесей. Учитывая, что число доступных материалов МОК и ИЖ достаточно

велико, можно оптимизировать состав композита для разделения практически любой газовой смеси путем варьирования структур МОК и ИЖ.

Растворимость многих газов (особенно CO_2) в ионных жидкостях, например, $[\text{EMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$, широко изучена в литературе [136]. Проведены эксперименты по измерению растворимости газов в чистых ИЖ и с суспензиями МОК в ИЖ. Обнаружено, что подобные суспензии обладают повышенной растворимостью CO и CO_2 по сравнению с чистой ИЖ [137,138]. Впервые экспериментальная адсорбция смесей различных газов на композите ИЖ@МОК исследована в 2016 году [148].

На основе материала НКУСТ-1 и $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ получен образцы $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]@\text{HKUST-1}$ с различной (5, 20 и 30%) массовой долей ИЖ [133]. Обнаружено, что внедрение ИЖ в пористую матрицу не приводит к повышению емкости в случае адсорбции CO_2 , CH_4 , N_2 и H_2 на поверхности таких композитов по сравнению с исходным носителем НКУСТ-1. Данное обстоятельство связано с уменьшением размера пор композитов из-за присутствия в них ИЖ. Тем не менее, отмечается повышение идеальной селективности адсорбции в некоторых случаях. Так, при содержании ИЖ в композите 30 масс. % и давлении 0.2 бар для пары CH_4/H_2 селективность возрастает с 26% до 56% по сравнению с исходной матрицей НКУСТ-1, при этом, повышение селективности наблюдается симбатно с последовательным увеличением содержания ИЖ в композите (рис. 1.21).

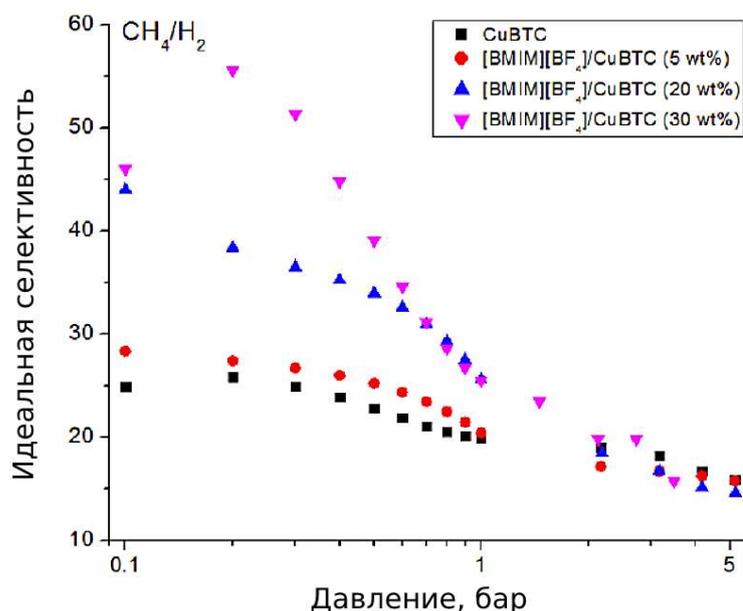


Рисунок 1.21. Зависимость «идеальной» селективной адсорбции для композита $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]@\text{HKUST-1}$ для пары газов CH_4/H_2 (25°C) [133].

Как уже отмечалось выше, для синтеза композитов на основе МОК и ИЖ разработаны подходы, включающие ионотермальный синтез и различные варианты пост-синтетической модификации.

Композит ZIF-8/[BMIM][Tf₂N] синтезирован с ультразвуковым методом [127]. Было показано, что для этого композита наблюдается повышенная адсорбция CO₂ по сравнению с исходным каркасом. Напротив, адсорбция N₂ и CH₄ на нем существенно снижается, что связано с уменьшением объема пор. Как и следовало ожидать, селективность при адсорбции из эквимольных смесей CO₂/N₂ и CO₂/CH₄ значительно улучшается. В случае пары газов CO₂/CH₄, селективность увеличивается в 5 раз по сравнению с исходной матрицей ZIF-8 при 25°C. Подобный эффект может быть объяснен хорошей растворимостью CO₂ в [BMIM][Tf₂N] и высокой молекулярно-ситовой селективностью композита за счет модификации размера пор. Данный материал был использован для создания на его основе мембран со смешанной матрицей (mixed-matrix membranes, MMM) [127].

Было обнаружено, что для композита [C₃NH₂BIM][Tf₂N]@NH₂-MIL-101(Cr) адсорбция N₂ и CO₂ снижается по сравнению с исходной матрицей NH₂-MIL-101(Cr) в результате уменьшения объема пор [136]. Благодаря наличию в структуре имидазольного ядра и аминогруппы, эта ИЖ имеет высокое сродство к CO₂, что, в свою очередь, позволяет значительно улучшить селективность адсорбции смеси CO₂/N₂. По результатам адсорбционных экспериментов, величина идеальной селективности в отношении углекислого газа в полученном композите повышается в 2 раза по сравнению с исходной матрицей NH₂-MIL-101(Cr) [136].

Методом функционала плотности было изучено влияние молекул ИЖ на селективность адсорбции газов с использованием композита [BMIM][PF₆]@ZIF-8 в качестве модельной системы [141]. Для этого композита установлено, что селективность адсорбции эквимольных смесей CO₂/CH₄, CO₂/N₂ увеличивается практически в 2 раза по сравнению с исходной матрицей ZIF-8. Стоит отметить, что в отличие от предыдущих работ, величина адсорбции CO₂ для композита [BMIM][PF₆]@ZIF-8 в интервале давлений от 0.1 бар до 0.4 бар повышается по сравнению с исходным каркасом. По мнению авторов, это свидетельствует о наличии новых адсорбционных центров в композите, отсутствующих в исходном цеолитоподобном каркасе ZIF-8. По мнению авторов, данное заключение согласуется с результатами экспериментов по определению изостерической теплоты адсорбции газов. Теплоты адсорбции CO₂ для композита [BMIM][PF₆]@ZIF-8 повышаются по сравнению с немодифицированной матрицей ZIF-8 в указанном выше интервале давлений [141]. При повышении давления разница в теплотах адсорбции практически

нивелируется, что свидетельствует о том, что при более высоких давлениях доминирующим фактором в адсорбции газа является удельный объем пор адсорбента.

Аналогичные результаты были достигнуты на композитах вида [BMIM][BF₄]@ZIF-8 с различным массовым содержанием ИЖ (4%, 20% и 28%) [143]. При низких давлениях наблюдалось увеличение адсорбции CO₂ и, как следствие, селективности при адсорбции для газовых смесей CO₂/CH₄, CO₂/N₂ и CH₄/N₂. Однако при повышении давления до 10 бар адсорбция CO₂ снижалась, что также свидетельствует о важной роли объема пор в таких процессах. В работах, посвященных теоретическим расчетам, эти выводы также подтверждаются [126].

Представлена иная концепция приготовления композитов ИЖ@МОК [188]. Вместо инкорпорирования в поры МОК и модифицирования их внутренней поверхности, гидрофильная ионная жидкость 1-(2-гидроксиэтил)-3-метилимидазолий дицианамид, [HEMIM][DCA] использована в качестве покрытия («оболочки») внешней поверхности гидрофобного материала ZIF-8 с образованием структуры «ядро (ZIF-8) – оболочка (ИЖ)» (core-shell) [HEMIM][DCA]@ZIF-8 (рис. 1.22).

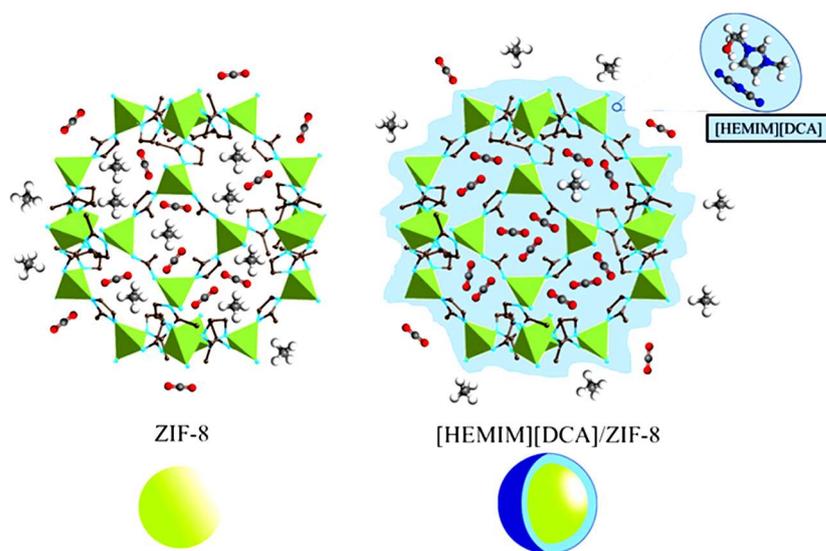


Рисунок 1.22. Предполагаемая структура композита МОК/ИЖ типа «ядро-оболочка» (Core–Shell) [188].

Полученный композит отличается более высоким поглощением CO₂, которое является в 5.7 раз выше величины адсорбции этого газа в присутствии исходной матрицы ZIF-8 (1 мбар, 25°C). Селективность разделения эквимольной смеси CO₂/CH₄ для [HEMIM][DCA]@ZIF-8 в 45 раз превышает селективность исходного носителя ZIF-8 при 25°C и 1 мбар. Исследования этого композита физико-химическими методами в комбинации с моделированием (COSMO-RS) указывают на то, что молекулы ИЖ на внешней поверхности цеолитоподобного имидазолатного каркаса обеспечивают

селективный транспорт молекул адсорбата в поры МОК. Следует отметить, что композит сохраняет стабильность после обработки водой и органическими растворителями, в том числе, толуолом и пентаном.

Таким образом, рассмотренные выше экспериментальные работы свидетельствует о том, что внедрение ИЖ в пористые матрицы МОК позволяет значительно улучшить адсорбционные характеристики по отношению к CO_2 этих материалов. Поскольку большинство молекул ИЖ имеют высокое сродство к CO_2 , то использование композитов ИЖ@МОК является перспективным для разделения газовых смесей, содержащих углекислый газ. Однако, адсорбция других газов и газовых смесей, например, углеводородов или спиртов, практически не изучена в литературе на данных композитах.

В заключение стоит отметить, что у композитов на основе МОК и различных функциональных материалов имеется потенциал для решения большого круга прикладных задач. В частности, как было показано выше, подобные композиты демонстрируют высокие показатели емкости в адсорбции газов (в основном, CO_2). Можно предположить, что создание подобных композитов более сложного состава будет способствовать образованию дополнительных взаимодействий между адсорбентом и адсорбатом, что приведет к увеличению селективности адсорбции. Однако в литературе отсутствуют данные об использовании таких композитов для разделения метана и этана.

1.7 Материалы МОК для разделения газов

Эффективное разделение легких газов (H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 и CH_4 и др., табл. 1.11) важно с энергетической, биологической и экологической точки зрения. Селективная адсорбция и разделение легких газов являются одними из наиболее важных областей исследований МОК.

Таблица 1.11. Физические свойства некоторых газов [27].

Газ	$T_{\text{кип.}}$ (1 атм), К	T_c , К	V_c , $cm^3/моль$	P_c , бар	Кинетический диаметр, Å
CO_2	216.55	304.12	94.07	73.74	3.34
N_2	77.35	126.2	89.9	33.5	3.64
H_2	20.27	32.98	64.2	12.93	2.85
O_2	90.17	154.58	73.37	50.43	3.467
Ar	87.27	150.86	74.57	48.98	3.542
Xe	165.01	289.74	118.0	58.4	4.047
CH_4	111.66	190.56	98.60	45.99	3.758
C_2H_2	188.40	308.30	112.20	61.14	3.3
C_2H_4	169.42	282.34	131.10	50.41	4.163
C_2H_6	184.55	305.32	145.5	48.72	4.443
C_3H_8	231.02	369.83	200.0	42.48	4.3-5.118
n- C_4H_{10}	272.66	425.12	255.0	37.96	4.687

Большое число материалов МОК имеет высокие значения идеальной селективности или IAST селективности, для пар газов в отношении малых молекул (например, H_2 , N_2 , O_2). Однако ограниченное число этих адсорбентов было протестировано для разделения реальных газовых смесей, например, с помощью экспериментов по измерению времени проскока газов (время начала выхода исследуемого газа) через колонку с исследуемым адсорбентом (breakthrough experiments). Также было показано, что модификация структуры и свойств пор МОК на молекулярном уровне может регулировать их характеристики в процессах селективной адсорбции и разделения газов. Одним из подходов для увеличения емкости адсорбента является увеличение пористости и удельной поверхности за счет модификации структуры линкера, например путем увеличения расстояния между карбоксилатными группами [37]. Однако, как отмечается в [30], для многих практических

целей, таких как хранение газов, максимизация удельной поверхности и пористости неизбежно приведет к снижению механической прочности каркаса, что сделает его использование нецелесообразным. В этой связи, предложено рассматривать не значение удельной поверхности каркаса ($\text{м}^2/\text{г}$), а значение его удельной объемной поверхности ($\text{м}^2/\text{см}^3$) в качестве сравнительной характеристики. Например, для MOF-5 такая величина составляет $2200 \text{ м}^2/\text{см}^3$, и она является наиболее высокой по сравнению с другими известными каркасами (для сравнения, значение для NU-110 составляет $1600 \text{ м}^2/\text{см}^3$).

В настоящее время известно большое количество экспериментальных данных по адсорбции различных газов (CH_4 , CO_2 , H_2 , C_2H_4 и др.) на материалах МОК разнообразного состава (ZIF, MIL, IRMOF, HKUST и др.). Несмотря на это, имеется лишь незначительно число примеров успешного внедрения матриц МОК в реальное производство в качестве адсорбента для концентрирования и разделения газов. Например, по результатам скрининга более 5000 различных структур МОК, авторы [189] обнаружили наиболее перспективную структуру, обладающую набором необходимых характеристик (химическая стабильность, возможность многократного регенерации (>450000 циклов) и относительно низкая стоимость) – CALF-20 на основе ионов Zn^{2+} , 1,2,4-триазола и аниона щавелевой кислоты. Промышленное применение данного материала было опробовано в установке для улавливания CO_2 производительностью порядка 1 тонны газов в сутки на цементном заводе в Ричмонде, Канада.

Разделение метана и этана с использованием материалов МОК в качестве адсорбентов

Отделение метана от C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 является основной частью процесса очистки природного газа, поскольку углеводороды C_2 являются вторыми по значимости компонентами (5–9%) после метана. В литературе широко изучено разделение различных углеводородов с использованием разнообразных материалов МОК в качестве адсорбентов. Например, в обзорах [190–192] описано применение МОК для разделения следующих пар газов: C_2H_2/C_2H_4 , C_2H_6/C_2H_4 , C_3H_8/C_3H_6 , октана и изооктана и др. Также в [192] было рассмотрено разделение C_2H_2/C_2H_4 , C_2H_4/C_2H_6 , C_2H_6/C_2H_4 , C_2H_2/CO_2 , CO_2/C_2H_2 с точки зрения влияния качества кристаллов МОК на селективность разделения этих газов. Наиболее сложной задачей является разделение метана и этана, ввиду их крайне близкого кинетического диаметра (табл. 1.12). В литературе не имеется сведений по систематическому исследованию разделения метана и этана с применением адсорбентов МОК.

Таблица 1.12. Данные по адсорбции метана и этана на различных носителях МОК.

Сорбент	Адсорбция C_2H_6 (ммоль/г)	Адсорбция CH_4 (ммоль/г)	Ссылка	Идеальная селективность $C_2H_6:CH_4^*$
ZnSDB	0.67 (1 атм, 25°C)	0.3 (1 атм, 25°C)	[193]	2.23
Ni-DABCO	8.5 (10 атм, 25°C)	4.2 (10 атм, 21°C)	[194,195]	2.02
HKUST-1	3.5 (1 атм, 40°C)	1.0 (1 атм, 25°C)	[196,197]	3.5
SBMOF-1	1.20 (1 бар, 25°C)	0.78 (1 бар, 25°C)	[198]	1.54
SBMOF-2	2.54 (1 бар, 25°C)	0.71 (1 бар, 25°C)	[198]	3.58
DUT-75	-	15.0 (90 бар, 25°C)	[42]	-
DUT-76	-	19.25 (90 бар, 25°C)	[42]	-
ZIF-8	2.50 (10 бар, 20°C)	1.24 (10 бар, 20°C)	[199,200]	2.01
ZIF-67	-	1.6 (10 бар, 25°C)	[201]	-
UTSA-33	2.16 (1 бар, 23°C)	1.0 (1 бар, 23°C)	[202]	2.16
La-MOF	6.2 (1 бар, 0°C)	3.5 (1 бар, 0°C)	[203]	1.78
NbU-5	4.64 (1 бар, 0°C)	0.98 (1 бар, 0°C)	[204]	4.74
NOTT-101	10.71 (1 бар, 0°C)	1.34 (1 бар, 0°C)	[204]	7.99

*Идеальную селективность рассчитывали, как отношение емкостей адсорбента по этану и метану при одинаковом равновесном давлении и температуре, если это было возможно

Некоторые перспективные материалы МОК, исследованные для разделения данных газов, представлены в таблице 1.12. Известны несколько структур МОК, пригодных для разделения метана и этана: HKUST-1 [196,197], SBMOF-1 и SBMOF-2 [198], DUT-75 [42], DUT-76 и др. Следует, однако, отметить, что в некоторых работах изотермы адсорбции получены только для одного газа (метана или этана), и, таким образом, сложно сравнить эффективность разделения упомянутых МОК из-за различных условий адсорбции в каждой цитируемой работе (например, давления и температуры). Большинство изотерм адсорбции на материалах МОК известны только для низких давлений (до 1 атм), однако для реального практического применения, например, в процессах типа короткоциклового адсорбции – (pressure-swing adsorption, PSA), необходимы измерения в более широких интервалах давлений (1-30 атм). Например, в патенте [205], описывающем разделение метана и этана методом PSA с использованием коммерчески доступных цеолитов, указаны следующие оптимальные диапазоны давлений: 345-6895 или 690-3448 кПа. Кроме того, с экономической точки зрения, проведение адсорбции в диапазоне умеренных давлений (например, 2-10 атм) может быть более предпочтительным с точки зрения производительности оборудования и уменьшения энергозатрат на компримирование газов.

Для материала ZnSDB на основе Zn^{2+} и линкера SDB (изоструктурный аналог SBMOF-1) [193] емкость по метану составляет 4.9 мг/г (1 атм, 25°C) и 20 мг/г (1 атм, 25°C) по этану. Для Ni-DABCO адсорбция этана составляет около 8.5 ммоль/г (10 бар, 25°C), а для метана – 4.2 ммоль/г (10 бар, 21°C) [194,195]. Для семейства цеолитоподобных каркасов ZIF известны ограниченные данные. Например, емкость ZIF-8 по этану составляет 2.5 ммоль/г (10 бар, 21°C), по этилену – 1.5 ммоль/г (10 бар, 21°C) [200], а по метану - 1.24 (10 бар, 21°C) [201]. Для изоструктурного аналога ZIF-8 – ZIF-67 известны данные только по адсорбции метана – 1.6 ммоль/г (10 бар, 25°C) [201]. Несмотря на близкую структуру обоих каркасов, адсорбция метана на них отличается почти на 25%. По-видимому, атомы кобальта обеспечивают дополнительные специфические взаимодействия с молекулами CH_4 . Так, получен биметаллический материал ZIF-Zn/Co (1 : 1), в котором половина катионов Zn^{2+} замещена на Co^{2+} [201]. Обнаружено, что адсорбция метана на этом адсорбенте превосходит значения как для ZIF-8, так и для ZIF-67 и составляет 1.8 ммоль/г (10 бар, 25°C). Таким образом, замещение цинка на кобальт приводит к повышению емкости по CH_4 для каркасов типа ZIF. Для HKUST-1, приготовленного в сольвотермальных условиях, адсорбционная емкость составляет 4.5 ммоль/г (10 бар, 30°C) для метана и около 3.5 ммоль/г для этана (1 бар, 40°C) [196,197].

Перспективным материалом для адсорбции метана и этана является структура SBMOF-2 на основе катионов Ca^{2+} и линкера H_4tcbp (рис. 1.23) с удельной поверхностью

195 м²/г [198]. Каркас имеет два типа каналов (пор) диаметром 6.34 Å и 6.66 Å, соответственно, в одном из которых, согласно данным квантово-химических расчетов, в качестве центров адсорбции для молекул углеводородов доступны только ароматические ядра. Данный адсорбент стабилен на воздухе и не сорбирует пары воды при комнатной температуре.

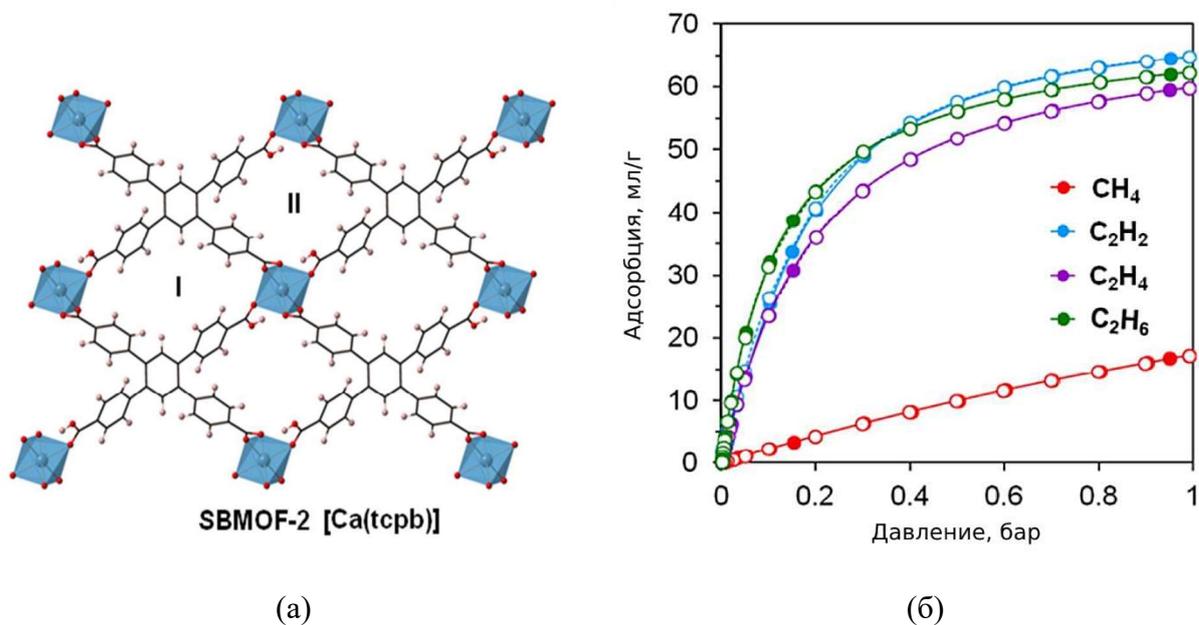


Рисунок 1.23. Кристаллическая структура SBMOF-2 (а). Изотермы адсорбции углеводородов на SBMOF-2 при 25°C (б) [198].

Материал SBMOF-2 поглощает 0.71 ммоль/г (1 бар, 25°C) метана и 2.54 ммоль/г этана (1 бар, 25°C), а идеальная селективность разделения эквимольной смеси C₂H₆ и CH₄ составляет 3.58 (1 бар, 25°C) [198]. В данной работе синтез SBMOF-2 описан только для малых количеств (20 мг), что, по-видимому, связано со сложностью синтеза линкера. Следует отметить, что эксперименты по адсорбции метана и этана проводились в диапазоне давлений от 0 - 1 бар, данные для более высоких давлений в литературе отсутствуют. Материал SBMOF-2 изучался также для разделения ксенона и криптона (емкость по Kr - 1.2 ммоль/г (1 бар, 25°C), а по Xe – 2.6 ммоль/г (1 бар, 25°C) [206]), адсорбции I₂ [207] и SF₆ [208].

Материал SBMOF-1 на основе катионов Ca²⁺ и линкера H₂sdb (рис. 1.24) имеет удельную поверхность 145 м²/г. В отличие от SBMOF-2, каркас SBMOF-1 имеет только 1 тип открытых пор диаметром 9.8 Å [198]. При давлении 0.1 бар, поглощение метана SBMOF-1 в 30 раз ниже, чем количество поглощенного этана при том же давлении. Селективность IAST для эквимольной смеси C₂H₆/CH₄ в три раза выше для материала SBMOF-1 по сравнению с носителем SBMOF-2 (75 : 1, 1 бар, 25°C), несмотря на меньшую

емкость по сравнению с последним. С точки зрения практического применения, наряду с более высокой емкостью по исследуемым углеводородам, еще одним важным параметром является время проскока метана в адсорбционных экспериментах. Отмечается, что более длительное время проскока этана для адсорбента SBMOF-2 по сравнению с носителем SBMOF-1 делает его более эффективным для разделения газов C_2H_6/CH_4 при возможной промышленной реализации, несмотря на сниженную IAST селективность.

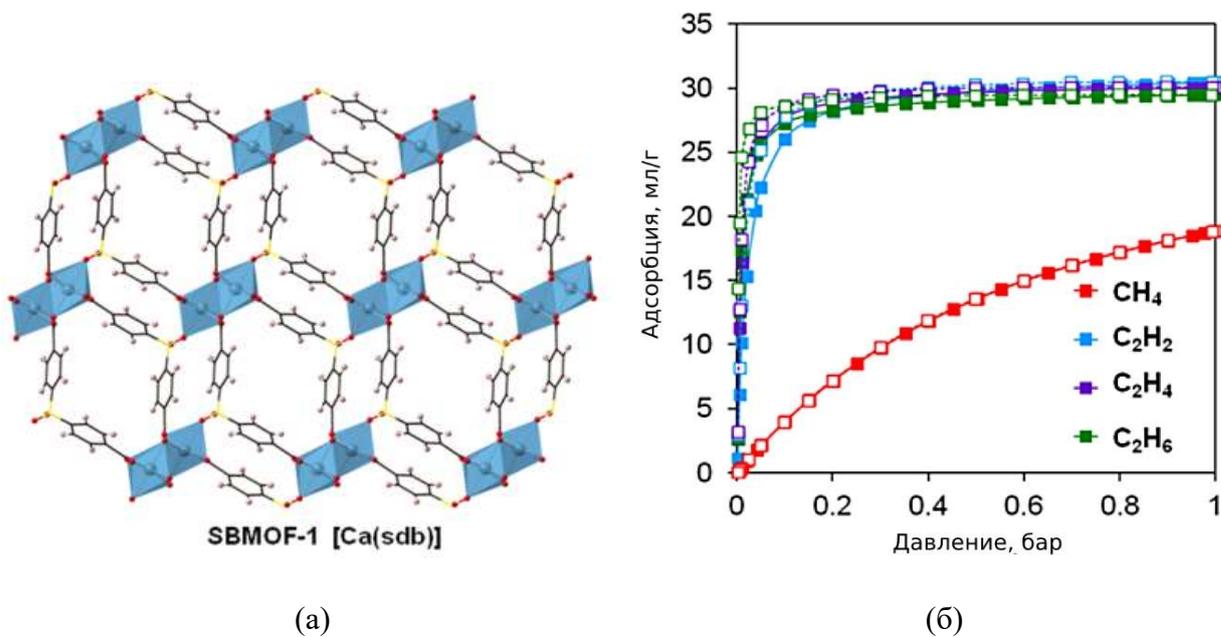


Рисунок 1.24. Кристаллическая структура SBMOF-1 (а). Изотермы адсорбции углеводородных газов на SBMOF-1 (25°C) (б) [198].

Материал UTSA-33 на основе катионов Zn^{2+} и линкера (рис. 1.25), имеющий поры с диаметром в диапазоне от 4.8 до 6.5 Å, является эффективным адсорбентом при разделении эквимольных смесей C_2/C_1 за счет малого размера пор [202]. Такой размер пор способствует увеличению ван-дер-ваальсовых взаимодействий между стенками пор и молекулами адсорбата. При 0°C и 1 бар UTSA-33 демонстрирует высокие адсорбционные емкости – 97.1, 76.2, 83.0 мг/г для C_2H_2 , C_2H_4 и C_2H_6 , соответственно. Емкость по CH_4 почти в 10 раз меньше по сравнению с газами C_2 – 9.2 мг/г (1 бар, 0°C), что делает этот материал перспективным для разделения основных компонентов природного газа. Материал UTSA-33 обладает высоким значением IAST селективности для пары газов C_2H_6/CH_4 (20 : 1, 0.1 бар, 0°C). Этот носитель содержит ионы цинка, что снижает его устойчивость к гидролизу. Стоит отметить, что наряду с материалами типа SBMOF, синтез этого адсорбента описан только для микроколичеств (20 мг) линкера.

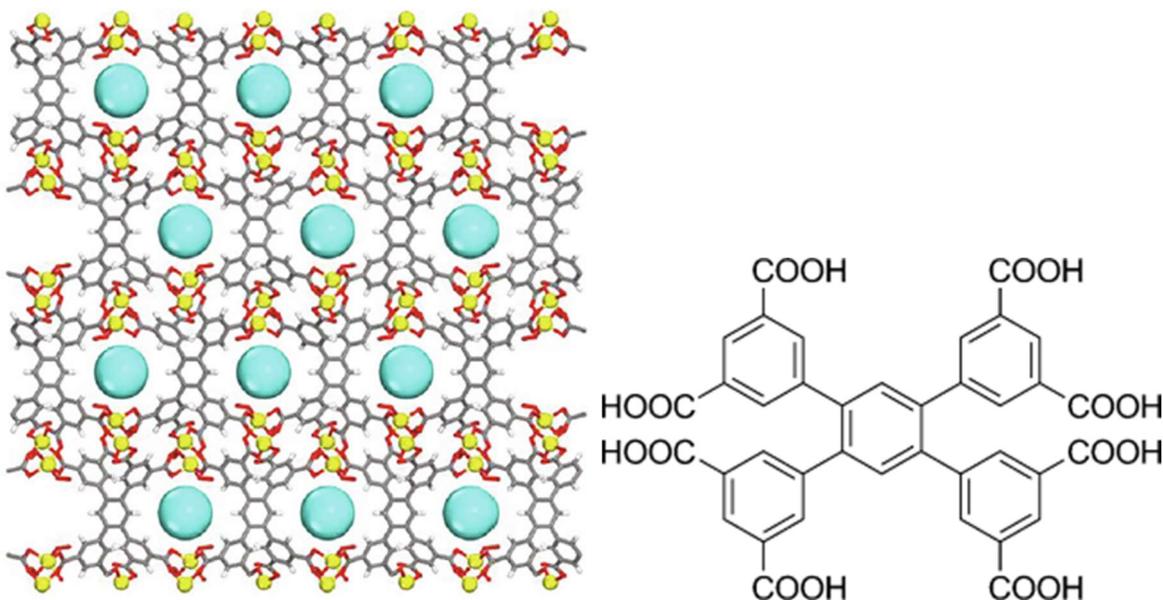


Рисунок 1.25. Структура кристалла UTSA-33 и линкера [202].

Синтезирован материал La-MOF на основе линкера H₈btb и катиона La³⁺ (La(btbt)H₂O) [203]. Он устойчив к действию воды в широком интервале pH (от 2 до 14) в течение 3 дней при 60°C, что делает его одним из самых химически стойких адсорбентов (рис. 1.26). По мнению авторов, такая стабильность может быть объяснена использованием La³⁺, а также использованием относительно жесткого органического линкера btbt. Наряду с такой химической устойчивостью, высокая плотность координационно-ненасыщенных центров (open metal sites, OMS) лантана и наличие в структуре одномерных пор большого объема делает его перспективным адсорбентом для селективного разделения углеводородов C₂/C₁. При -78°C (рис. 1.26), как видно из изотерм адсорбции индивидуальных газов, происходит быстрое насыщение углеводородами C₂ (C₂H₄ и C₂H₆) уже при 10 кПа (емкость по C₂H₆ 6.2 ммоль/г), тогда как изотерма адсорбции CH₄ имеет линейную зависимость (0.38 ммоль/г). Стоит отметить, что при 0°C для всех изотерм вид зависимости резко меняется – насыщение по C₂ газам происходит только при 350 кПа. Расчеты в рамках теории IAST для температуры -78°C указывают на чрезвычайно высокую эффективность разделения метана и этана на данном носителе, что, вероятно, объясняется сильным взаимодействием «хозяин-гость» между OMS La³⁺ и C₂ углеводородами. Для этого материала достигнуто одно из самых больших значений селективности IAST для пары C₂H₆/CH₄ – 110 : 1 (1 бар, -78°C). Проведены эксперименты по изучению времени проскока газа для смеси 80/20 CH₄/C₂H₆ при давлении 0.8 МПа с использованием в качестве адсорбента La-MOF. В результате установлено, что он способен пропускать чистый метан в течение 70 мин при 0°C, адсорбируя этан. Стоит отметить, что изотермы адсорбции при комнатной температуре или при давлениях выше 1 бар не были измерены.

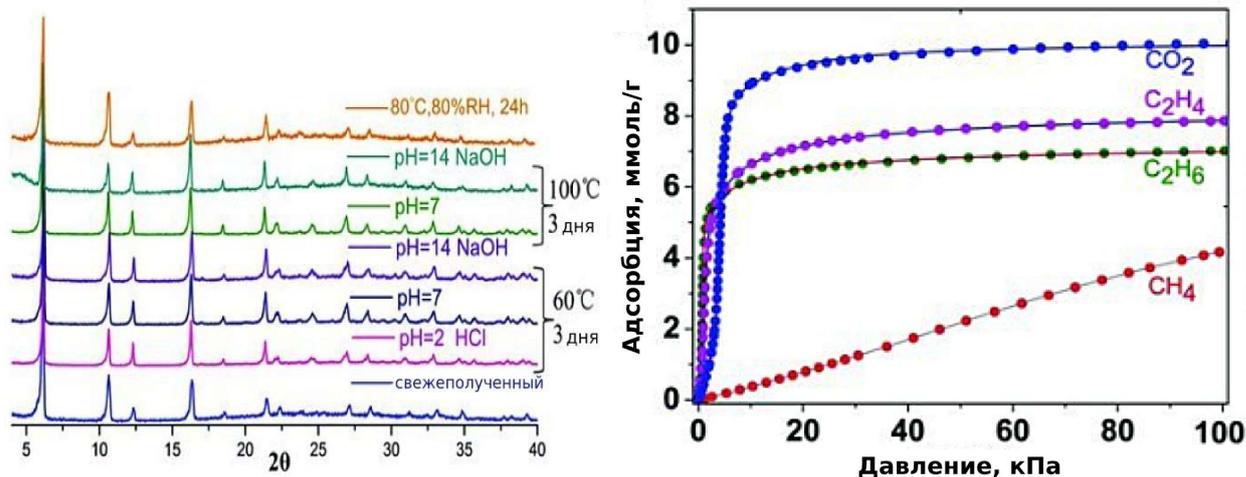


Рисунок 1.26. Сравнение данных порошковой дифракции для образца La-MOF, подвергнувшегося предварительной обработке при различных условиях (слева), и изотермы адсорбции C_2/C_1 газов на нем же (справа) (-78°C) [203].

Другим способом повышения селективности разделения метана и этана является введение дополнительных линкеров в структуру МОК, которые могут связываться с координационно-ненасыщенными центрами (ионами металлов – неорганическими строительными блоками). С этой целью был синтезирован каркас NbU-5 на основе ионов Zn^{2+} , 4,4'-бипиридила и H_4ptptc , и его близкий аналог МОК NOTT-101 на основе Cu^{2+} и H_4ptptc [204] (рис. 1.27). Целью создания NbU-5 является разделение объемных пор NOTT-101 диаметром 13.4 \AA на отдельные малые ячейки, окруженные «стенками» из молекул бипиридила, для увеличения взаимодействия между молекулами газа и ионами металла (pore space partition). Такой подход ожидаемо приводит к почти двукратному снижению величин адсорбции на материале NbU-5 при 0°C для углеводородов C_2 и C_1 ($a(C_2H_2) = 137 \text{ мл/г}$, $a(C_2H_4) = 105 \text{ мл/г}$, $a(C_2H_6) = 104 \text{ мл/г}$, $a(CH_4) = 22 \text{ мл/г}$) по сравнению с NOTT-101 ($a(C_2H_2) = 280 \text{ мл/г}$, $a(C_2H_4) = 220 \text{ мл/г}$, $a(C_2H_6) = 240 \text{ мл/г}$, $a(CH_4) = 30 \text{ мл/г}$). Стоит отметить, что авторы не указывают равновесное давление, для которого были измерены данные величины адсорбции. Материал NbU-5 имеет значительно меньшую удельную поверхность – $617 \text{ м}^2/\text{г}$, чем матрица NOTT-101 ($2930 \text{ м}^2/\text{г}$). Расчет селективности IAST при 0°C и 10 кПа для эквимольной бинарной смеси газов показывает, что значения селективности составляют 12 (C_2H_4/CH_4) и 22 (C_2H_6/CH_4) в NbU-5, что выше, чем у в NOTT-101 – 10.3 (C_2H_4/CH_4), 14.1 (C_2H_6/CH_4). Кроме того, экспериментальное исследование проскока газов через колонку с исследуемыми адсорбентами показывает, что время проскока C_2H_2 и C_2H_6 выше для материала NbU-5 (50 и 49.5 мин, соответственно), чем для носителя NOTT-101 (48 и 36 мин, соответственно). Динамическая емкость в этих условиях по C_2H_6 (73.2 мл/г) у NbU-5 выше, чем у NOTT-101 (55.1 мл/г), что указывает на высокую перспективность

стратегии разделения объемных пор. Несмотря на уменьшение емкости адсорбента, введение молекул 4,4'-бипиридила в структуру МОК способствует увеличению селективности IAST на 25% (C_2H_4/CH_4) и 55% (C_2H_6/CH_4).

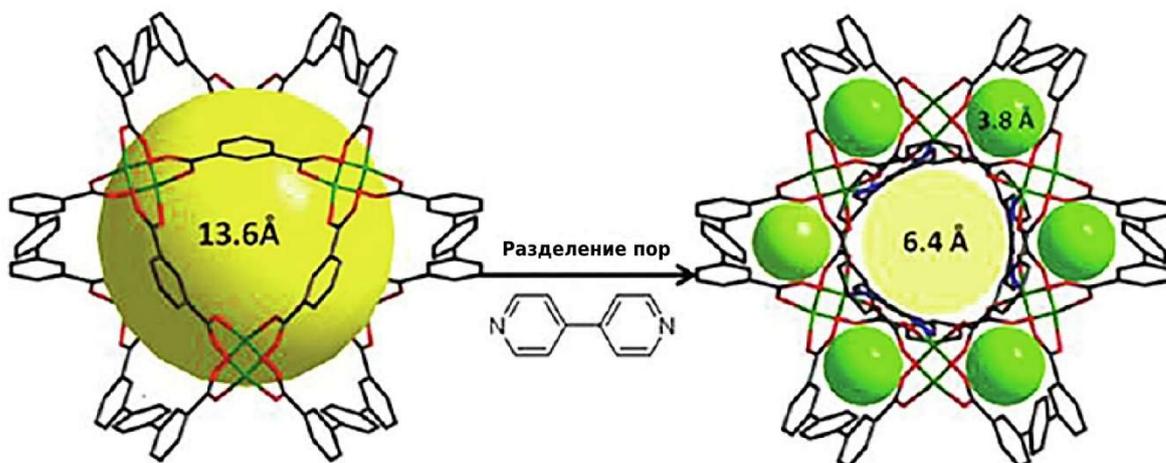


Рисунок 1.27. Структура МОК NOTT-101 (слева) и NbU-5 (справа) [204].

Иным подходом к оптимизации физико-химических свойств каркаса является химическая модификация линкеров путем введения дополнительных функциональных групп. Так, на основе ионов Zn^{2+} , линкеров двух видов $H_2bpdс$ и аденина синтезированы материалы BioMOF-1 и его аналог BioMOF-1-NH₂ с 2-аминоаденином (рис. 1.28) [209]. Введение аминогруппы приводит к небольшому снижению удельной поверхности (613 для BioMOF-1 и 597 для BioMOF-1-NH₂ м²/г, соответственно), при этом диаметр пор у BioMOF-1-NH₂ снижается до 5.8 Å, тогда как для BioMOF-1 – 7.4 Å. Тем не менее, адсорбция углеводородов C₂ повышается на 5-10% для носителя BioMOF-1-NH₂, что объясняется наличием дополнительных аминогрупп и, как следствие, более полярной поверхностью адсорбента. Расчет селективности IAST при 0°C и 5 кПа для эквимольных газовых смесей показывает, что BioMOF-1-NH₂ обладает более высокой селективностью, чем BioMOF-1 - 120.7 (C_2H_2/CH_4), 53.7 (C_2H_4/CH_4) и 68.8 (C_2H_6/CH_4) при 0°C у BioMOF-1-NH₂; 81.9 (C_2H_2/CH_4), 37.4 (C_2H_4/CH_4) и 49.7 (C_2H_6/CH_4) у BioMOF-1. На примере этой работы можно отметить, что модифицирование поверхности пор аминогруппой является эффективным подходом к улучшению адсорбционной емкости и селективности разделения. Однако, в этом случае, адсорбция метана или этана не изучалась при температурах, отличных от нуля и давлении выше 1 атм.

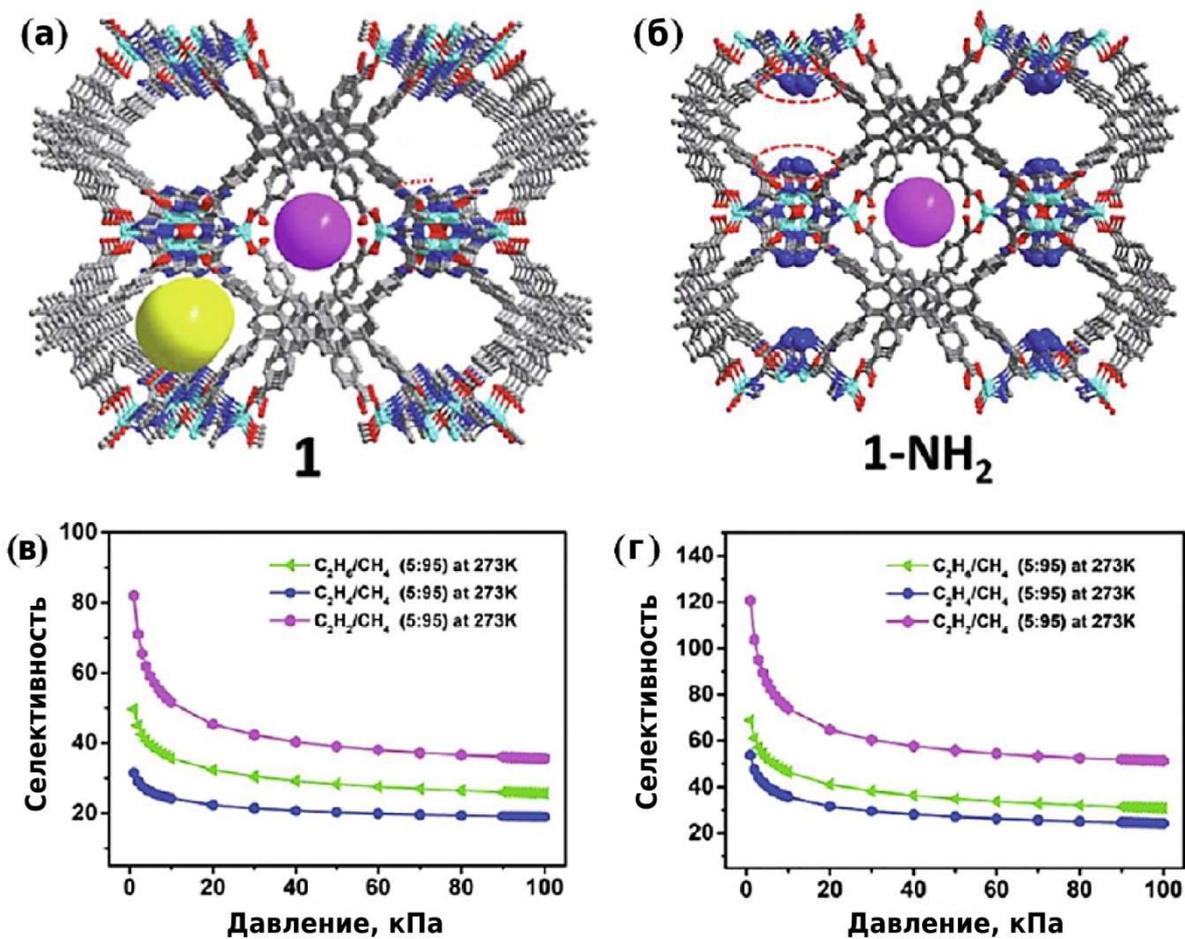


Рисунок 1.28. Структуры BioMOF-1 (а) и BioMOF-1-NH₂ (б). Зависимость величины IAST селективности от равновесного давления для различных газовых смесей рассчитан для BioMOF-1 (в) и BioMOF-1-NH₂ (г). [209].

Изучено влияние различных заместителей на размер пор и селективность адсорбции для пар C₂H₂/CH₄ и C₂H₄/CH₄ [210]. С этой целью, были синтезированы изоструктурные каркасы SNNU-13,14,15,16 (рис. 1.29) на основе катионов Cd²⁺ и двух линкеров – H₂btt (одинаковым для всех 4 структур МОК) и четырех производных H₂bdc, отличающихся заместителем в положении 2: -OH, -Br, -NH₂ и -C₆H₆. Анализ PCA показывает, что функциональные группы направлены «внутри» поры и являются центрами адсорбции. Следует отметить, что варьирование функциональной группы у дополнительного линкера может значительно изменить размер поры и эффективно контролировать взаимодействие между каркасом и адсорбентом, что будет способствовать повышению селективности разделения. Размер поры является максимальным (5.9 Å) для SNNU-13 (-OH), тогда как для SNNU-16 (-C₆H₆) размер поры минимален – 3.8 Å, что сопоставимо с кинетическим диаметром молекулы метана (3.75 Å). Удельная поверхности в ряду SNNU-13 до SNNU-16 незначительно уменьшается – от 530 м²/г для группы OH до 420 м²/г для -C₆H₆. На

основании измеренных изотерм адсорбции метана, этилена и ацетилена было показано, что полученные материалы МОК эффективны для разделения C_2/C_1 и демонстрируют высокие IAST селективности для эквимольных смесей CH_4/C_2H_2 и CH_4/C_2H_4 при $0^\circ C$ и 1 бар, причем значение селективности является максимальным для SNNU-16 – 350 : 1 и 150 : 1, соответственно. Емкость по C_2H_2 и C_2H_4 максимальна для SNNU-13 (линкер содержит группу $-OH$), что, по-видимому, обусловлено его максимальным значением $S_{ВЕТ}$. Однако, максимальную емкость по метану демонстрирует SNNU-16 (линкер содержит группу $-C_6H_6$), что, по-видимому, связано с соответствием размера его пор кинетическому диаметру молекулы метана.

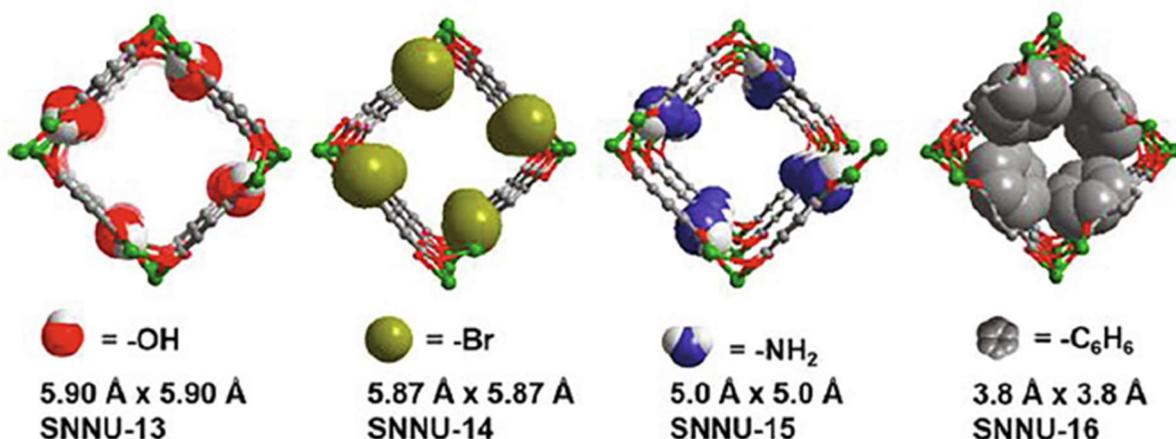


Рисунок 1.29. Влияние различных заместителей на средний размер поры для МОК SNNU-13,14,15,16 [210].

Матрицы типа DUT являются эффективными адсорбентами метана. Например, материал DUT-75 состоит из катионов Cu^{2+} и линкера 9-(4'-карбоксифенил)-9H-карбазол-3,6-дикарбоновой кислоты (рис. 30, а). В свою очередь, DUT-76 также имеет в своей структуре катионы Cu^{2+} и линкер 9-(4'-карбокси[1,1'-бифенил]-4-ил)-9H-карбазол-3,6-дикарбоновой кислоты (рис. 1.30, б).

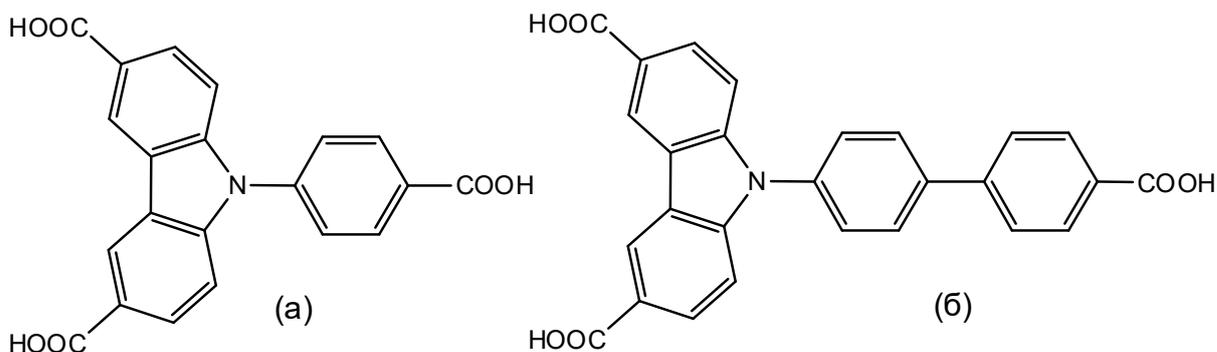


Рисунок 1.30. Структуры линкеров DUT-75 (а) и DUT-76 (б) [42].

Емкость по метану для DUT-75 составляет 240 мг/г (90 атм, 25°C), а DUT-76 — 308 мг/г (90 атм, 25°C), что является рекордным значением на сегодняшний день в данных условиях [42]. Стоит отметить, что адсорбция этана на данных МОК не изучалась. Особенностью методики синтеза материалов типа DUT является применение многократной обработки сверхкритическим CO₂. Однако оценка эффективности использования сверхкритического углекислого газа в качестве способа активации МОК не проводилась [42].

Важно отметить, что синтез большинства перспективных адсорбентов МОК основан на применении дорогостоящих линкеров, как приобретаемых авторами у ведущих дистрибьюторов реактивов, так и получаемых самостоятельно в несколько стадий. Поэтому, многие из этих методик описаны для микроколичеств линкера (5-10 мг), достаточных для получения каркаса в количестве необходимом лишь для установления структуры. Возможно, вследствие высоких затрат адсорбционные и разделительные свойства большинство указанных материалов МОК оказывается недостаточно полно охарактеризованы.

Например, можно рассмотреть схему синтеза кислот (рис. 1.30, а и б), на основе которых получены DUT-75 и DUT-76 (рис. 1.31) [42].

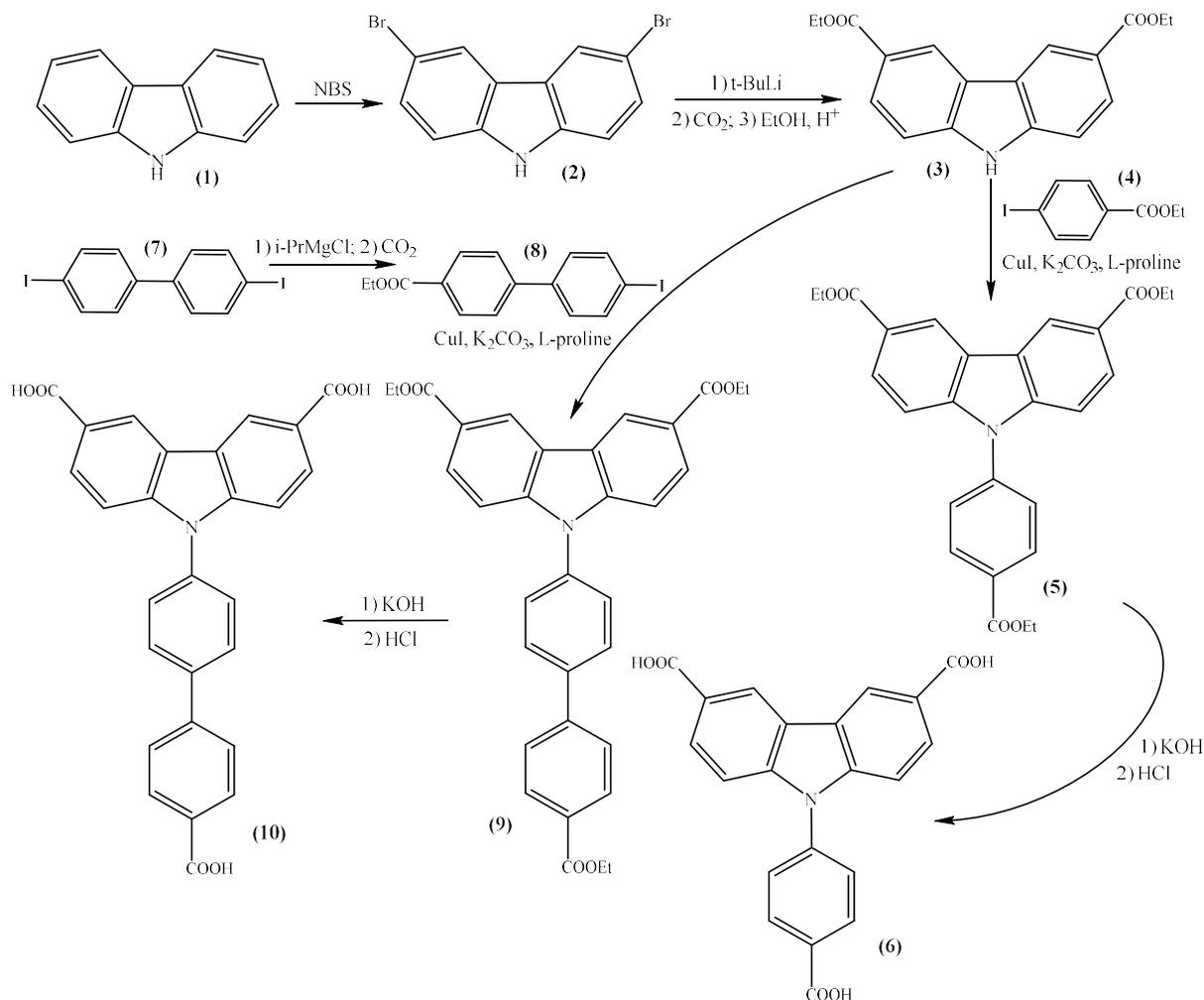


Рисунок 1.31. Схема синтеза линкеров DUT-75 (6) и DUT-76 (10) [42].

Синтез линкеров DUT-75 и DUT-76 [42] проведён в соответствии со схемой, показанной выше (рис. 1.31). Для реакции 2 использован большой избыток раствора *t*BuLi, способного к самовоспламенению на воздухе (рис. 1.31, 2). Для переметаллирования 4,4'-дийоддифенила (рис. 1.31, 7) применялся реактив Гриньяра *i*PrMgCl, а также относительно дорогие исходные соединения (рис. 1.31, 4) и (рис. 1.31, 7). Реакция N-арилрования карбазола проводится с использованием металлокомплексного катализа, многие из стадий синтеза требуют инертной атмосферы, а большинство получаемых полупродуктов требуют очистки с применением флэш-хроматографии. Таким образом, этот многостадийный синтез линкеров, как и для многих других аналогичных молекул, входящих в состав вышеописанных МОК, является достаточно сложным, а также дорогим и трудномасштабируемым.

В заключение стоит отметить, что в настоящий момент основные усилия исследователей направлены на оптимизацию адсорбентов путем вариации структуры линкеров как для получения требуемого размера пор, так и для создания дополнительных взаимодействий между каркасом и адсорбатом. Важно подчеркнуть, что данные по

адсорбции метана и этана в области высоких давлений (выше 1 атм) практически во всех рассмотренных примерах отсутствуют. Кроме того, отсутствуют систематические исследования, посвящённые изучению влияния текстурных свойств и размера частиц каркасов на их адсорбционные емкости и значения селективностей для разделения метана и этана. Таким образом, в настоящее время необходимо продолжать разработку новых структур МОК, оптимизацию физико-химических характеристик известных материалов МОК и изучение их адсорбционных свойств.

1.8 Заключение

По сравнению с традиционными (табл. 1.13) широко используемыми в промышленности адсорбентами, гибридные материалы на основе МОК демонстрируют повышенные значения емкости как по метану, так и по этану (рис. 1.32). При этом по селективности разделения метана и этана они сопоставимы с углями и цеолитами или превосходят их. Ключевой особенностью адсорбентов МОК, как уже отмечалось выше, является возможность тонкой «настройки» их физико-химических свойств путем выбора подходящего линкера и катиона металла. Это их выгодно отличает от углей, цеолитов и кремнеземов, в случае которых возможности варьирования структуры являются весьма ограниченными.

Таблица 1.13. Различные классы адсорбентов и данные по адсорбции метана и этана на них.

Адсорбент	Адсорбция C ₂ H ₆ (ммоль/г)	Адсорбция CH ₄ (ммоль/г)	Ссылка	Идеальная селективность* C ₂ H ₆ :CH ₄
АУ «Calgon»	2.26 (1 атм, 25°C)	1.00 (1 атм, 25°C)	[16]	2.25
АУ «BPL» (Pittsburgh C. C.)	2.58 (1 атм, 28°C)	0.77 (1 атм, 28°C)	[17]	3.36
Кокосовый АУ	3.0 (1 атм, 25°C)	0.7 (1 атм, 25°C)	[18]	4.28
Silicalite-I	2.2 (1 атм, 31°C)	0.7 (1 атм, 31°C)	[19]	3.14
MCM-41	6 (25 атм, 30°C)	2 (25 атм, 30°C)	[20]	3
SBA-15	0.6 (1.3 атм, 27°C)	0.1 (1.3 атм, 27°C)	[21]	6
ZnSDB	0.67 (1 атм, 25°C)	0.3 (1 атм, 25°C)	[193]	2.23
Ni-DABCO	8.5 (10 атм, 25°C)	4.2 (10 атм, 21°C)	[194,195]	2.02
HKUST-1	3.5 (1 атм, 40°C)	1.0 (1 атм, 25°C)	[196,197]	3.5
Zeolite 5A	2.03 (5 атм, 30°C)	1.5 (5 атм, 30°C)	[22,23]	1.35
Zeolite G5	2.58 (1 атм, 30°C)	0.85 (1 атм, 30°C)	[15]	3.03
Zeolite NaX	2.44 (1 атм, 25°C)	0.79 (1 атм, 25°C)	[24,25]	3.08

*Идеальную селективность рассчитывали, как отношение емкостей адсорбента по этану и метану при одинаковом равновесном давлении и температуре, если это было возможно.

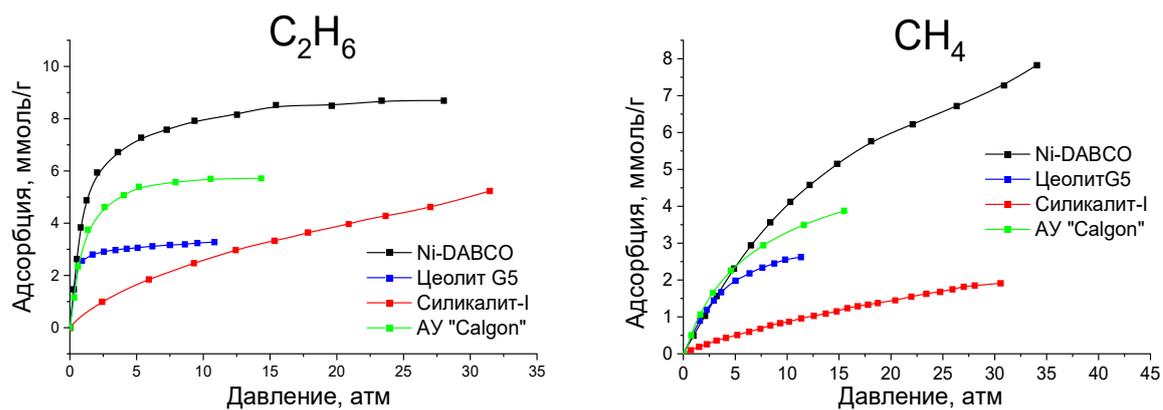


Рисунок 1.32. Изотермы адсорбции метана и этана на различных адсорбентах [15,17,19,195].

Величины адсорбции метана и этана (табл. 1.12) для материалов МОК различного состава изменяются в достаточно широком диапазоне. Например, адсорбция метана может составлять от 0.3 ммоль/г для ZnSDB до 3.5 ммоль/г для La-MOF (1 бар, 25°C), а адсорбция этана – от 0.67 ммоль/г для ZnSDB до 10.71 ммоль/г для NOTT-101 (1 бар, 0°C). Такой разброс значений емкости, как уже отмечалось выше, обусловлен огромным структурным разнообразием МОК. Кроме того, как было показано на примере HKUST-1 (табл. 1.6), условия синтеза (время, растворитель, метод нагрева и др.) существенно влияют на текстурные свойства, что, в свою очередь, изменяет и адсорбционные свойства полученного материала. Оптимизация этих условий может позволить улучшить физико-химические свойства выбранного материала МОК для требуемой задачи.

В обзоре [211] указывается, что для целей разделения компонентов природного газа оптимальным адсорбентом является металл-органический каркас HKUST-1, что обусловлено его высокой емкостью как по метану, так и по этану, а также сниженными материальными затратами на его получение. Емкость адсорбента HKUST-1 по метану соответствует требованиям DOE (Министерство энергетики США) к емкости твердых адсорбентов для их промышленного использования. Отмечается, что известные способы приготовления этого материала являются неоптимальными и требуют дополнительных исследований [211]. Это касается как оптимизации как самих процессов получения, так и повышения степени кристалличности, а также снижения размера частиц. Кроме того, показано, что использование HKUST-1 в качестве адсорбента метана в топливном баке автомобиля позволяет улучшить максимальный пробег транспорта на 40% по сравнению с активированными углями за счет существенно большей емкости [212]. Таким образом, актуальной задачей является разработка эффективных способов синтеза материала HKUST-

1 и изучение влияния его условий на адсорбционные характеристики в отношении метана и этана.

Известно, что применение СВЧ-активации позволяет значительно снизить время синтеза материалов МОК [94]. Однако, какого-либо систематического сравнения образцов HKUST-1, полученных в условиях сольвотермального синтеза и СВЧ-активации, в литературе не проводилось.

Выбор растворителя также оказывает существенное влияние на текстурные свойства HKUST-1. Применение ИЖ в качестве среды в органическом синтезе широко изучено в литературе [213]. Применение ИЖ в качестве растворителей для сольвотермального синтеза МОК также достаточно подробно изучено. Кроме того, известно, что ИЖ за счет ионной электропроводности быстро нагреваются в СВЧ-полях. Однако, совместное применение ИЖ и СВЧ-активации для синтеза материалов МОК не изучено. Исходя из вышеизложенного, проведение систематического изучения влияния метода СВЧ-активации на размер частиц, текстурные и адсорбционные свойства синтезируемого материала HKUST-1, а также изучение принципиальной возможности сочетания СВЧ-нагрева с использованием ИЖ в качестве растворителя представляет несомненную актуальность.

Как отмечалось выше, для процессов разделения газов (в том числе метана и этана) в промышленности широко используются различные цеолиты. В 2002 году были открыты цеолитоподобные структуры типа ZIF, синтезируемые на основе доступных имидазолов, которые отличаются простотой синтеза, стабильностью на воздухе и в присутствии паров воды. Так, материал ZIF-8 широко изучался как эффективный адсорбент для CO₂. Матрицы ZIF-8 и ZIF-67 являются изоструктурными цеолитоподобными каркасами. В работе [201] показано, что замещение ионов цинка на ионы кобальта способствует увеличению адсорбции метана, однако для этана подобное исследование не проводилось. В этой связи, пара ZIF-8 и ZIF-67 представляет собой удобный объект исследований для систематического изучения влияния природы координационного центра на адсорбционные свойства материалов МОК (емкость, селективность, теплота адсорбции).

Влияние структуры органического линкера в составе МОК на процессы адсорбции метана и этана является малоизученным. С этой точки зрения, материалы типа MIL-53(Al) и NH₂-MIL-53(Al) также представляют собой важные объекты исследования, поскольку на их основе могут быть синтезированы каркасы со смешанными линкерами H₂bdc и H₂abdc в различных сочетаниях. Для этих структур также известен эффект «дыхания», одним из проявлений которого является резкое увеличение адсорбции газа при достижении определенного равновесного давления за счет увеличения объема пор. Этот эффект позволяет получать высокие значения селективностей в области относительно низких

давлений (1-15 атм), например, для пары CO_2/CH_4 (200 : 1) [214]. Адсорбция этана на материалах, подобных MIL-53(Al), и ее зависимость от их состава в литературе не рассматривались.

Из данных, приведенных в таблице 1.12, видно, что наиболее высокие значения емкости по метану достигаются на материалах DUT-75 и DUT-76 с линкерами на основе карбазола (рис. 1.30), а наибольшее значение IAST селективности при комнатной температуре для пары $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ на сегодняшний день было достигнуто для SBMOF-1 (75 : 1, 1 атм, 25°C). Однако синтез соответствующих линкеров является многостадийным и представляет собой сложную задачу. Поэтому большой интерес представляет получение новых линкеров из доступных реагентов, структурно близких к вышеупомянутым, но отличающихся дополнительной гибкостью, и получение новых адсорбентов МОК на их основе.

Помимо условий синтеза и метода нагрева, эффективным способом улучшения адсорбционных свойств материалов МОК является создание композитов на их основе, например, с помощью введения «гостевых» молекул. Для решения этой задачи, одним из перспективных вариантов является использование каркаса $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ с порами диаметром 29 и 34 Å. Достаточно большой диаметр этих мезопор позволяет вводить в них «гостевые» молекулы, например, каликсаренов, для создания композитов с целью модификации адсорбционных свойств этого каркаса. Молекулы производных каликсаренов часто применяются при проведении исследований в области супрамолекулярной химии. В частности, получены композиты на основе МОК и различных замещенных каликс[4]аренов и исследована их каталитическая активность [215]. Однако в литературе не изучалась адсорбция метана и этана на матрицах МОК, содержащих «гостевые» молекулы каликсаренов.

С учетом вышеизложенного анализа современной литературы, настоящая работа была направлена на создание с применением высокоэффективных методов синтеза, прежде всего, с использованием СВЧ-активации реакционной массы, функциональных наноматериалов на основе МОК с контролируемыми физико-химическими характеристиками и улучшенными адсорбционными свойствами в отношении метана и этана по сравнению с известными из литературы адсорбентами.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Методики физико-химических исследований материалов

Все используемые растворители и реагенты были очищены перед использованием по стандартным методикам.

Спектры ЯМР снимали на приборе Bruker AM300 на частоте 300 МГц с использованием дейтерированных растворителей CDCl_3 или DMSO-d_6 .

Элементный анализ полученных материалов выполняли в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН (CHNS, Si) и УНТ МИСИС (Zn,Co) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. [216]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего скотча и напыляли на них проводящий слой металла (Au/Pd, 60/40) толщиной 10 нм методом магнетронного распыления [217]. Съемку изображений проводили в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ. Морфологию образцов исследовали с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя [217].

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) на электронном микроскопе Hitachi HT7700. Съемку изображений проводили в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Перед съемкой порошкообразные образцы помещали на медные сетки с углеродной пленкой диаметром 3 мм, которые закрепляли в специальном держателе.

Данные порошковой рентгеновской дифракции собирали в режиме отражения с использованием прибора EMPYREAN (PANalytical, Malvern, Великобритания), оснащенного линейным детектором X'celerator и немонохроматизированным $\text{CuK}\alpha$ излучением ($\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$). Параметры съемки: напряжение/ток трубки 40 кВ/35 мА, щели расходимости $1/8$ и $1/4^\circ$, диапазон 2θ $4\text{--}40^\circ$, скорость $0.2^\circ \text{ мин}^{-1}$. Установление структуры полученных образцов методом ПРСА проводилось д.ф.-м.н. Чернышевым В.В (Лаборатория структурной химии Кафедры общей химии Химического факультета МГУ).

Характеристики пористой структуры синтезированных материалов определяли с использованием стандартной изотермы адсорбции паров N_2 при 77 К, измеренной на приборе ASAP 2020 Plus (Micromeritics). Удельную поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$) рассчитывали по данным адсорбции в диапазоне относительных давлений от 0.05 до 0.20. Общий объем пор

($V_{\text{общ.}}$) оценивали при $p/p_0 = 0.95$, принимая во внимание асимптотическое поведение изотермы при относительных давлениях, приближающихся к 1. Суммарный объем при адсорбции в методе ВЈН принимали за объем мезопор (V_{meso}).

Рентгеноструктурный анализ проведен в отделе структурных исследований ИОХ РАН к.х.н. А. И. Самигуллиной при 100 К на четырехкруговом дифрактометре Rigaku Synergy S, оснащенном детектором HyPix6000HE с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и графитового монохроматора. Данные по интенсивности обрабатывали и корректировали на поглощение и затухание с помощью программы CrysAlisPro1. Структуру расшифровывали прямыми методами с помощью программы SHELXT и уточняли по параметру F^2 по программе SHELXL-2018 в программе OLEX. Положения всех атомов, кроме атомов H, уточняли с индивидуальными параметрами анизотропного смещения. Все атомы водорода помещали в идеальные расчетные положения и уточняли с параметрами относительных изотропных смещений. Для построения графического представления кристаллических структур использовали пакет программ Mercury.

2.2 Методики синтеза

2.2.1 Синтез ИЖ

1-Бутил-3-метилимидазолия хлорид (BMIM Cl)

Смесь 1-метилимидазола (41 г, 0.5 моль), н-бутилхлорида (50.90 г, 0.55 моль) в ацетонитриле (200 мл) помещали в запаянный реактор и нагревали при перемешивании (48 ч, 80°C). Реакционную смесь концентрировали на роторном испарителе, и продукт сушили в вакууме (6 ч, 80°C). Выход продукта составил 87.00 г (99%).

1-Бутил-3-метилимидазолия трифлат (BMIM OTf)

Смесь 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида (43.67 г, 0.25 моль) и трифлата калия (49.4 г, 0.26 моль) в ацетонитриле (200 мл) перемешивали (24 ч, 22°C). Затем реакционную смесь отфильтровывали и концентрировали на роторном испарителе. Ионную жидкость сушили в вакууме (2 ч, 80°C) и затем растворяли в дихлорметане (400 мл). Полученный раствор экстрагировали небольшими порциями воды (10 мл) до отрицательной реакции промывной воды с азотнокислым серебром. Дихлорметан отгоняли на роторном испарителе и полученный продукт сушили в вакууме (6 ч, 80°C). Выход продукта составил 65.0 г (90%). ЯМР ^1H , δH (300 MHz, DMSO- d_6): 9.10 (1H, s, Im-2), 7.76 (1H, s, Im-4,5), 7.67 (1H, s, Im-4,5), 4.16 (2H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.85 (3H, s, NCH_3), 1.76 (2H, quint, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.26 (2H, sext, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.88 (3H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Сигналы ЯМР совпадают с известными в литературе [218].

1-Октил-3-метилимидазолия хлорид (OMIM Cl)

Смесь 1-метилимидазола (41 г, 0.5 моль), н-октилхлорида (78.05 г, 0.55 моль) в ацетонитриле (200 мл) помещали в запаянный реактор и нагревали при перемешивании (48 ч, 80°C). Реакционную смесь концентрировали на роторном испарителе и продукт сушили в вакууме (6 ч, 80°C). Выход продукта составил 115.3 г (99%).

1-Октил-3-метилимидазолия трифлат (OMIM OTf)

Смесь 1-октил-3-метилимидазолия хлорида (57.7 г, 0.25 моль) и трифлата калия (49.4 г, 0.26 моль) в ацетонитриле (200 мл) перемешивали на магнитной мешалке (24 ч, 22°C). Реакционную смесь затем отфильтровывали и концентрировали на роторном испарителе. Неочищенную ионную жидкость сушили в вакууме (2 ч, 80°C), а затем растворяли в дихлорметане (400 мл). Полученный раствор экстрагировали небольшими порциями воды (5x10 мл) до отрицательной реакции промывной воды с азотнокислым серебром. Дихлорметан отгоняли на роторном испарителе и затем полученный продукт сушили в вакууме (6 ч, 80°C). Выход продукта составил 80.1 г (93%).

ЯМР ^1H , δH (300 MHz, DMSO- d_6): 9.09 (1H, s, Im-2), 7.76 (1H, s, Im-4,5), 7.69 (1H, s, Im-4,5), 4.15 (2H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.85 (3H, s, NCH_3), 1.76 (2H, quint, NCH_2CH_2), 1.25 (10H, m, CH_2), 0.86 (3H, t, CH_2CH_3). Сигналы ЯМР совпадают с известными в литературе [218].

1-Этил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид (EMIM Tf₂N)

К раствору 1-этил-3-метилдимазолия хлорида (14.2 г, 0.1 моль) в дистиллированной воде (20 мл) приливали раствор бис(трифторметилсульфонил)имида лития (28.7 г, 0.1 моль) в 20 мл дистиллированной воды, затем полученный раствор переносили в делительную воронку с дихлорметаном (100 мл). После встряхивания органический слой отделяли и промывали небольшими порциями воды (10 мл) до отрицательной реакции промывной воды с азотнокислым серебром. Дихлорметан отгоняли на ротонном испарителе и полученный продукт сушили в вакууме (6 ч, 80°C). Выход продукта составил 35.4 г (89%).

ЯМР ^1H , δH (300 MHz, DMSO- d_6): 8.84 (1H, s, Im-2), 7.28-7.29 (2H, s, Im-4,5), 4.27 (2H, q, NCH_2CH_3), 3.97 (3H, s, NCH_3), 1.58 (3H, t, CH_2CH_3). Сигналы ЯМР совпадают с известными в литературе [219].

2.2.2 Синтез органических линкеров для новых структур МОК

Синтез нового линкера H₃cbzac

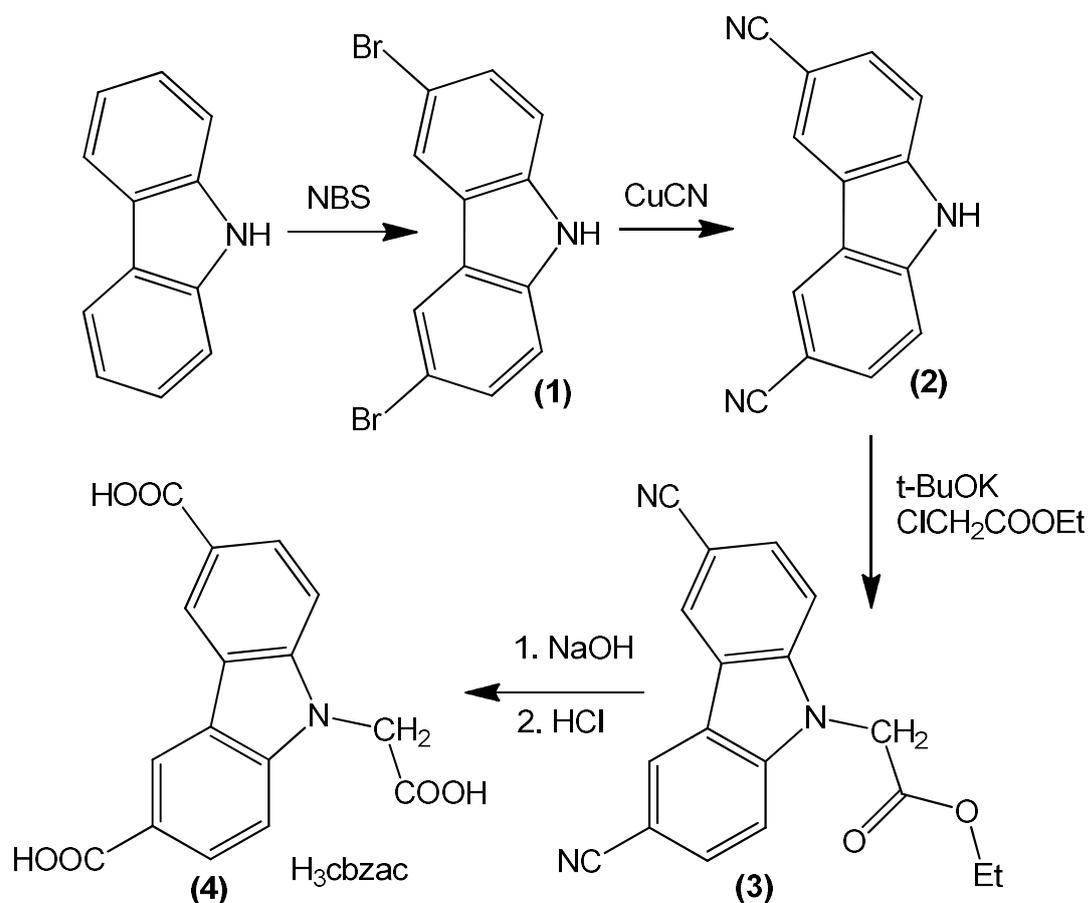


Рисунок 2.1. Схема синтеза H₃cbzac (4).

3,6-Дибромкарбазол (1)

К смеси карбазола (33.4 г, 0.20 моль) и ТГФ (450 мл) прибавляли порциями N-бромсукцинимид (77.9 г, 0.44 моль) и перемешивали на магнитной мешалке (20 ч, 40°C). Реакционную массу упаривали на роторном испарителе, добавляли воду (350 мл) и осадок отфильтровывали. Затем продукт промывали водой и сушили на воздухе, после чего перекристаллизовывали из ксилола. Выход продукта составил 44.20 г (68%).

ЯМР ¹H (300 МГц, DMSO-d₆), δ: 7.46–7.55 (m, 4H, CH), 8.43 (s, 2H, CH), 11.60 (s, 1H, NH).

9H-Карбазол-3,6-динитрил (2)

Смесь 3,6-дибромкарбазола (10 г, 0.03 моль), CuCN (13 г, 0.145 моль) в диметилацетамиде (60 мл) в автоклаве перемешивали (96 ч, 160°C). Реакционную массу выливали в воду (400 мл), прибавляли водный раствор аммиака (200 мл, 25%), осадок отфильтровывали и промывали на фильтре до бесцветного фильтрата сначала разбавленным водным раствором аммиака (5%), а затем дистиллированной водой. Осадок

сушили на воздухе, затем растворяли в диметилацетамиде (100 мл) и отфильтровывали не растворившиеся смолообразные примеси. Фильтрат выливали в воду (1 л), выпавший осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили в вакууме (10 ч, 25°C). Выход продукта составил 4.10 г (63%).

ЯМР ^1H (300 МГц, DMSO- d_6), δ : 7.71-7.74 (d, 2H, Cbz-H), 7.84-7.87 (d, 2H, Cbz-H), 12.37 (s, 1H, NH).

Этиловый эфир 2-(3,6-дицианокарбазол-9-ил)уксусной кислоты (3)

В круглодонной колбе объемом 100 мл к раствору карбазол-3,6-динитрила (4.07 г, 18.77 ммоль) в диметилацетамиде (40 мл) добавляли трет-бутоксид калия (2.70 г, 24.10 ммоль), а затем при перемешивании прибавляли по каплям этилхлорацетат (2.40 мл). Смесь при этом разогревается до 40-50°C. Реакционную смесь перемешивали 16 часов, затем выдерживали при 60°C в течение 4 часов. Затем к реакционной смеси добавляли воду (300 мл), выпавший осадок фильтровали на стеклянном фильтре и сушили на воздухе. Выход продукта составил 5.60 г (98.5%).

ЯМР ^1H (300 МГц, DMSO- d_6), δ : 1.18 (t, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.13-4.20 (q, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 5.43 (N- CH_2), 7.85-7.96 (dd, 4H, Cbz-H), 8.85 (s, 2H, Cbz-H)

9-(Карбоксиметил)карбазол-3,6-дикарбоновой кислоты или H_3cbzac (4)

Полученный продукт (3) обрабатывали избытком водного раствора NaOH (100 мл, 10%) при 80°C в течении 24 ч, затем разбавляли раствор водой (300 мл), добавляли раствор HCl (10%) до pH 1, осадок кислоты отделяли, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Полученную кислоту перекристаллизовывали из смеси ацетонитрил/ДМСО (12:5). Выход продукта составил 4.10 г (70%).

ЯМР ^1H (300 МГц, DMSO- d_6), δ : 5.36 (s, 2H, N- CH_2), 7.69-7.72 (d, 2H, Cbz-H), 8.09-8.12 (d, 2H, Cbz-H), 8.88 (s, 2H, Cbz-H), 12.67 (s, 3H, $-\text{COOH}$).

Синтез линкера H₄tcm

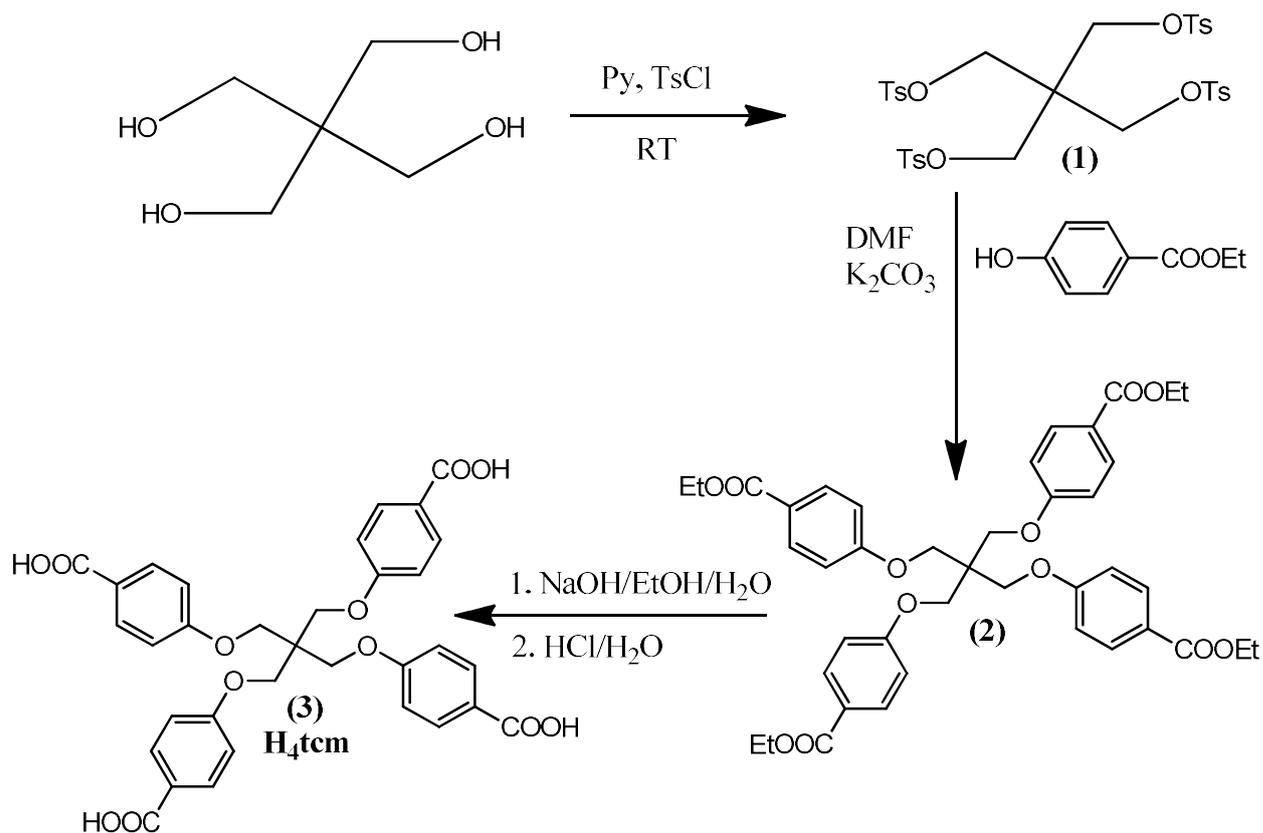


Рисунок 2.2. Схема синтеза H₄tcm (12).

2,2-бис((Тозилокси)метил)пропан-1,3-диилбис(4-метилбензолсульфонат) (1)

В круглодонную колбу со смесью пиридина (240 мл) и пентаэритрита (16.30 г, 0.12 моль) при охлаждении льдом вносили малыми порциями тозилхлорид (114 г, 0.60 моль) в течение часа. Затем смесь перемешивали (36 ч, 22°C). Реакционную смесь выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали и тщательно промывали водой до исчезновения запаха пиридина. Полученный остаток сушили в вакууме и перекристаллизовывали из кипящего толуола (350 мл). Выход продукта составил 81.90 г (91%).

ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃), δ: 7.68 (d, 8H, Ar-H), 7.36 (d, 8H, Ar-H), 3.82 (s, 8H, SOCH₂), 2.47 (s, 12H, CH₃).

Диэтил 4,4'-((2,2-бис((4-(этоксикарбонил)фенокси)метил)пропан-1,3-диил)бис(окси)дibenзоат (2)

В круглодонной колбе перемешивали (80°C, 72 ч) смесь 2,2-бис((тозилокси)метил)пропан-1,3-диилбис(4-метилбензолсульфоната) (81.9 г, 0.10 моль), карбоната калия (120 г, 0.80 моль) и этилпарагидроксибензоата (83 г, 0.50 моль) в ДМФА (1 л). Затем полученный раствор выливали в воду, выпавший осадок отделяли фильтрованием. Осадок промывали водой, растворяли в CH₂Cl₂ (500 мл) и полученный

раствор промывали водным раствором NaOH (5%) для удаления избытка этилпарагидроксибензоата, затем водой (3×50 мл). Дихлорметан отгоняли на роторном испарителе и сухой остаток перекристаллизовывали из 95% кипящего этанола. Выход продукта составил 65.60 г (90%).

ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3), δ : 8.00 (d, 8H, Ar-H), 7.88 (d, 8H, Ar-H), 4.44-4.32 (m, 16H, CH_2), 1.4-1.26 (t, 12H, CH_3)

4,4'-((2,2-бис((4-Карбоксифенокси)метил)пропан-1,3-диил)бис(окси))

дибензойная кислота или H_4tcm (12)

В круглодонной колбе смешивали 4,4'-((2,2-бис((4-этоксикарбонил)фенокси)метил)пропан-1,3-диил)бис(окси))дibenзоата (65.6 г, 0.09 моль) и 10% спиртовой раствор NaOH (21.6 г, 0.54 моль) и полученный раствор нагревали (4 ч, 70°C). Затем этанол отгоняли на роторном растворителе, остаток растворяли в воде и прибавляли водный раствор HCl (15%) до кислой реакции. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой (3×20 мл) до нейтральной реакции и сушили в вакууме. Выход продукта составил 52.6 г (95%).

ЯМР ^1H (300 МГц, DMSO-d_6), δ : 12.61 (s, 4H, -COOH), 7.88-7.85 (d, 8H, Ar-H), 7.09-7.06 (d, 8H, Ar-H), 4.40 (s, 8H, CH_2)

2.2.3 Синтез образцов МОК

ZIF-67

ZIF-67 синтезировали с использованием модифицированной методики из работы [220]. К раствору 2-метилимидазола (33 г, 0.4 моль) в воде (120 мл) при перемешивании прибавляли по каплям раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.7 г, 0.009 моль) в воде (20 мл). Смесь перемешивали на магнитной мешалке (2 ч, 25°C). Фиолетовый осадок отделяли центрифугированием, несколько раз промывали водой (3×10 мл) и этиловым спиртом (3×10мл), затем активировали в вакууме (8 ч, 100°C). Выход продукта составил 1.30 г (65 %).

ZIF-8

ZIF-8 синтезировали с использованием модифицированной методики из работы [53]. К раствору 2-метилимидазола (0.93 г, 0.15 моль) в 90 мл воды при перемешивании прибавляли по каплям раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.74 г, 0.025 моль) в воде (10 мл). Смесь перемешивали на магнитной мешалке (1 ч, 25°C). Белый осадок отделяли центрифугированием, несколько раз промывали водой (3×10 мл) и этанолом (3×10 мл), затем активировали в вакууме (8 ч, 100°C). Выход продукта составил 0.51 г (90 %).

Ni-DABCO

Ni-DABCO синтезировали с использованием модифицированной методики из работы [194]. В стеклянную ампулу с магнитной мешалкой загружали раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.178 г, 0.017 моль) и 1,4-диазабицикло[2,2,2]октана (1 г, 0.009 моль) в ДМФА (120 мл) и затем прибавляли раствор H_2bdc (2.964 г, 0.017 моль) в ДМФА (60 мл). Ампулу запаивали в вакууме и нагревали при перемешивании (48 ч, 120°C). Затем выпавший осадок отделяли путем центрифугирования, промывали ДМФА (3×20 мл) и сушили в вакууме (6 ч, 140°C). Выход продукта составил 8.5 г (89%).

MIL-53(Al)

MIL-53(Al) синтезировали с использованием методики, описанной в работе [221]. Раствор $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.21 г, 5.01 ммоль) и H_2bdc (0.42 г, 2.53 ммоль) в смеси ДМФА (5.5 мл) и деионизированной воды (0.5 мл) помещали в ампулу установки для СВЧ-синтеза (30 мин, 200 Вт, схема установки приведена на схеме 2.1). Полученный продукт фильтровали, промывали ДМФА (3×20 мл) и водой (3×30 мл) и сушили на воздухе. Затем полученные кристаллы прокаливали на воздухе (72 ч, 330°C; 3 ч, 440°C). Выход продукта составил 0.4 г (76%).

NH₂-MIL-53(Al)

NH₂-MIL-53(Al) синтезировали с использованием методики, описанной в работе [222]. Раствор $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.97 г, 8 ммоль) и кислоты H_2abdc (1.5 г, 8 ммоль) в смеси

деионизированной воды (20 мл) и ДМФА (20 мл) помещали в ампулу установки для СВЧ-синтеза (30 мин, 200 Вт, схема установки приведена на схеме 2.1). Полученный продукт фильтровали, промывали ДМФА (3×20 мл) и водой (3×30 мл) и затем кипятили в ДМФА (12 ч). Полученные кристаллы отфильтровывали, сушили на воздухе, промывали водой (3×20 мл) и сушили в вакууме (4 ч, 150°C). Выход продукта составил 1.37 г (74%).

Материалы типа MIL-53(Al) со смешанными линкерами

Образцы синтезированы в условиях СВЧ-активации реакционной массы по методике, приведенной в работе [223].

Для примера приведена методика синтеза материала с соотношением линкеров 1:1. Раствор $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (1.82 г, 7.5 ммоль) в воде (5 мл) и раствор H_2abdc (1.8 г, 10 ммоль) и H_2bdc (1.75 г, 10 ммоль) в ДМФА (55 мл) помещали в реактор для СВЧ-синтеза (30 мин, 200 Вт, схема установки приведена на схеме 2.1). Затем полученный белый осадок выделяли путем центрифугирования, промывали ДМФА (3×20 мл) и дистиллированной водой (5×20 мл), затем кипятили в ДМФА (12 часов). Полученный продукт отфильтровывали и сушили в вакууме (4 ч, 150°C). Выход продукта составил 1.37 г.

Другие образцы получены аналогично с использованием соотношений линкеров, указанных в методике, 1:3 и 3:1, соответственно. Результаты определения состава полученных материалов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Элементный анализ полученных материалов MIL-53 со смешанными линкерами [223].

Образец	C, %	H, %	N, %	Мольное соотношение $abdc:bdc$ в реакционной смеси	Найденное мольное соотношение $abdc:bdc$
NH_2 -MIL-53(Al)	39.94	3.20	5.89	1:0	1:0
$bdc_{0.57}/abdc_{0.43}^*$	40.29	3.63	2.55	1:1	57:43
$bdc_{0.33}/abdc_{0.67}^*$	39.78	3.82	3.89	1:3	33:67
$bdc_{0.82}/abdc_{0.18}^*$	42.14	3.42	1.12	3:1	82:18

*Аббревиатура $bdc_x/abdc_y$ обозначает мольную долю соответствующего линкера в составе каркаса MIL-53(Al).

NH_2 -MIL-101(Al)

NH_2 -MIL-101(Al) синтезировали с использованием методики, описанной в работе [222]. Раствор $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.51 г, 2.08 ммоль) и H_2abdc (0.56 г, 2.79 ммоль) в ДМФА (40 мл)

помещали в ампулу установки для СВЧ-синтеза (30 мин, 200 Вт, схема установки приведена на схеме 2.1). Полученный продукт фильтровали, промывали ДМФА (3x20 мл) и водой (3x30 мл) и затем кипятили в этаноле (24 ч). Полученные кристаллы отфильтровывали, сушили на воздухе, промывали водой (3x20 мл) и сушили в вакууме (7 ч, 130°C).

Ca(H₂cbzac)₂(DMF)₂

Растворы кислоты H₃cbzac (1 г, 3.2 ммоль) в ДМФА (70 мл) и Ca(NO₃)₂·4H₂O (1.25 г, 5.27 ммоль) в ДМФА (30 мл) смешивали в стеклянной ампуле объемом 250 мл. Ампулу присоединяли к системе для вакуумирования, охлаждали жидким азотом до начала затвердевания содержимого и откачивали для удаления растворенных газов. Ампулу запаивали в вакууме и нагревали на масляной бане (48 ч, 100°C). Затем выпавший осадок отделяли путем центрифугирования, промывали ДМФА (4x20 мл) и сушили в вакууме (24 ч, 25°C). Выход продукта составил 0.51 г (38%).

Ca₂(tcm)(DMF)₂

Растворы H₄tcm (2 г, 3.25 ммоль) в ДМФА (85 мл) и Ca(NO₃)₂·4H₂O (1.68 г, 7.12 ммоль) в ДМФА (85 мл) смешивали в стеклянной ампуле объемом 250 мл. Ампулу присоединяли к системе для вакуумирования, охлаждали жидким азотом до начала затвердевания содержимого и откачивали для удаления растворенных газов. Ампулу запаивали в вакууме и нагревали на масляной бане (72 ч, 120°C). Затем выпавший осадок отделяли путем центрифугирования, промывали ДМФА (4x20 мл) и сушили в вакууме (24 ч, 25°C). Выход продукта составил 1.065 г (40%).

2.2.4 Синтез материалов МОК и композитных систем на их основе

Синтез HKUST-1 в условиях СВЧ-активации

Для СВЧ-синтеза использовали бытовую инверторную микроволновую печь Panasonic NN-GD366M со стандартной частотой 2450 МГц при мощности 200 Вт (схема 2.1). Реакционную смесь загружали в длинную пробирку из стекла марки Рухех диаметром 32 мм, которую помещали в отверстие, просверленное в верхней крышке микроволновой печи. Верхний уровень жидкости внутри стеклянного реактора был на 3 см ниже верхней плоскости камеры печи. Температуру раствора в процессе синтеза измеряли термопарой сразу же после прекращения СВЧ-облучения, чтобы исключить погрешность измерения.

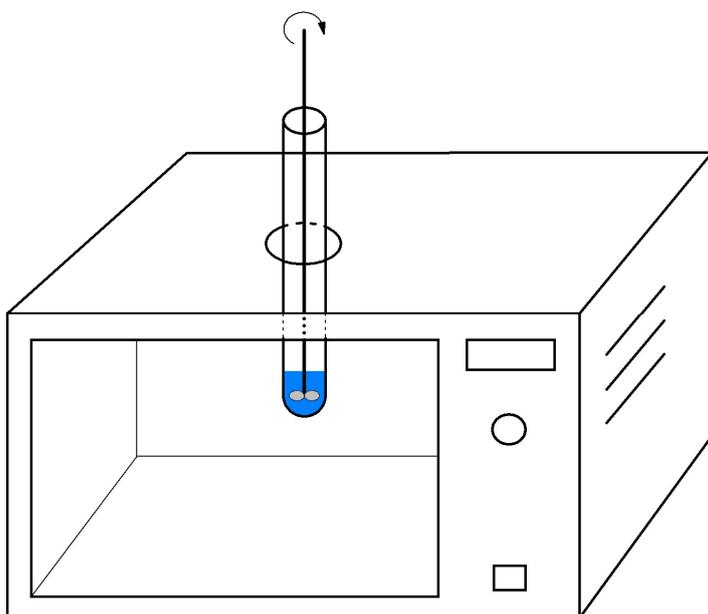


Схема 2.1. Схема установки для СВЧ-синтеза.

Для синтеза HKUST-1 реагенты (H_3btc и соли Cu^{2+}) предварительно тщательно растирали в агатовой ступке. Количества реагентов, тип растворителя, условия реакции и выходы представлены в таблице 2.2. Для сольвотермального синтеза в присутствии ИЖ реагенты смешивали в круглодонной колбе и выдерживали при высокой температуре при перемешивании на магнитной мешалке определенное время. Затем каждый реагент предварительно растворяли в $\frac{1}{2}$ необходимого объема выбранного растворителя и полученные растворы смешивали в реакционной пробирке. Во время СВЧ-синтеза реакционную смесь перемешивали с помощью верхнеприводной стеклянной мешалки. Реакционную смесь (как после сольвотермального, так и микроволнового синтеза) разбавляли этанолом (20 мл). Продукт отделяли центрифугированием и тщательно промывали этанолом (3×30 мл). Полученный кристаллический продукт сушили в вакууме

(2 ч, 25°C; 6ч, 140°C). Образцы **2solv-after-rinsing** и **3solv-after-rinsing** были дополнительно обработаны ДМФА (3×10 мл).

Таблица 2.2. Условия синтеза образцов НКУСТ-1.

Материал	Метод синтеза и время	Состав реакционной смеси			Выход
		Соль Cu ²⁺	H ₃ btc	Растворитель	
1solv	Сольвотермальный, 24 ч, 100°C	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, 2.0 г, 8.58 ммоль	1 г, 4.7 ммоль	ДМФА:H ₂ O:EtOH, 1:1:1 (45 мл)	1.19 г, 83%
2solv	Сольвотермальный, 24 ч, 130°C	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O, 3.0 г, 15 ммоль	1.5 г, 7 ммоль	EMIM Tf ₂ N, 5 мл	0.86 г, 40%
3solv	Сольвотермальный, 24 ч, 130°C	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O, 3.0 г, 15 ммоль	1.5 г, 7 ммоль	OMIM OTf, 5 мл	1.17 г, 54%
8solv	Сольвотермальный, 24 ч, 130°C	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, 1.2 г, 4.9 ммоль	0.6 г, 2.8 ммоль	BMIM OTf, 10 мл	0.86 г, 99%
1mw	СВЧ, 30 мин	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, 2.0 г, 8.58 ммоль	1 г, 4.7 ммоль	ДМФА:H ₂ O, 1:1 (40 мл)	1.12 г, 79%
4mw	СВЧ, 2 мин	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, 1.0 г, 4 ммоль	0.5 г, 2.3 ммоль	BMIM OTf, 5 мл	0.52 г, 70%
5mw	СВЧ, 3 мин	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, 1.2 г, 4.9 ммоль	0.6 г, 2.8 ммоль	OMIM OTf, 10 мл	0.75 г, 90%
6mw	СВЧ, 7 мин	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, 3.6 г, 18 ммоль	1.7 г, 8 ммоль	BMIM OTf, 5 мл	2.10 г, 87%
7mw	СВЧ, 7.5 мин	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, 3.6 г, 15 ммоль	2.1 г, 10 ммоль	EMIM Tf ₂ N, 5 мл	2.10 г, 70%
8mw	СВЧ, 30 мин	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O, 2.0 г, 10 ммоль	1 г, 4.7 ммоль	ТЭГ, 40 мл	1.20 г, 85%
9mw	СВЧ, 30 мин	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, 41.4 г, 0.17 ммоль	20 г, 95.2 ммоль	ДМФА/H ₂ O, 400 мл	21.64 г, 76%
T1	СВЧ, 3 мин	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O (1.2 г, 5 ммоль)	0.6 г, 2.8 ммоль	ДМФА:H ₂ O:OMIM OTf, 1:1:1 (10 мл)	0.66 г, 79%
T2	СВЧ, 3 мин	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O (1.2 г, 5 ммоль)	0.6 г, 2.8 ммоль	TEG:OMIM OTf, 1:1 (10 мл)	0.72 г, 87%

Композиты на основе НКУСТ-1 и кремнезёмов BPS и MCM-41 (НКУСТ-1@BPS и НКУСТ-1@MCM-41).

Мезопористый кремнезём MCM-41 синтезировали согласно методике [224] путем гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии NaOH и бромиды цетилтриметиламмония.

Бипористый кремнезём (BPS) был любезно предоставлен д.х.н. проф. И. И. Ивановой (Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова).

Механические смеси НКУСТ-1 и кремнезёмов получены путем тщательного перетирания в агатовой ступке требуемых количеств обоих компонентов.

Смесь $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (1.04 г, 3.4 ммоль), H_3btc (0.50 г, 2.40 ммоль) и 2.0 г кремнезёма (BPS или MCM-41) тщательно растирали в ступке и переносили в колбу со смесью ДМФА (10 мл) и деионизированной воды (10 мл). Затем полученную смесь при интенсивном перемешивании нагревали (24 ч, 100°C). Выпавший осадок отделяли центрифугированием, промывали последовательно ДМФА (2×20 мл), метанолом (2×20 мл) и ацетоном (2×20 мл). Полученный образец сушили в вакууме (10 ч, 150°C). Выход продукта составил 2.61 г (НКУСТ-1@MCM-41) и 2.65 г (НКУСТ-1@BPS), соответственно. Состав полученных композитов определяли с помощью элементного анализа (таблица 2.3).

Таблица 2.3. Данные элементного анализа для полученных композитов.

Материал	C, %	H, %	Si, %	w(НКУСТ-1), %
НКУСТ-1 @MCM-41	5.765	1.09	32.585	19.8
НКУСТ-1@BPS	8.775	1.115	32.095	26.3

Материалы на основе ZIF

Образцы типа Core-Shell синтезировали с использованием модифицированной методики из работы [225].

ZIF-67@ZIF-8

Образец ZIF-67 (0.5 г) суспендировали в метаноле (33 мл). Затем в плоскодонной колбе объемом 250 мл растворяли $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (4.39 г, 20 ммоль) в метаноле (33 мл) и к полученному раствору приливали при перемешивании суспензию ZIF-67 и раствор 2-метилимидазола (6.15 г, 75 ммоль) в метаноле (33 мл). Затем полученную смесь перемешивали (24 ч, 22°C). Продукт реакции выделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой (3×15 мл) и метанолом (3×15 мл). Полученный порошок сушили на воздухе (2 ч, 60°C) и затем в вакууме (6 ч, 140°C). Выход продукта составил 1.00 г.

ZIF-8@ZIF-67

Синтез проводили аналогично вышеприведенной методике, при этом вместо образца ZIF-67 в качестве ядра использовали ZIF-8, также приготовленный по ранее приведенной методике, а в качестве источника ионов Co^{2+} использован $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ в том же мольном соотношении Co:MIM. Выход продукта составил 1.00 г.

ZIF-Zn/Co

Раствор $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (0.87 г, 3.0 ммоль) и $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (0.26 г, 1 ммоль) в воде (180 мл) приливали к раствору 2-метилимидазола (1.968 г, 24 ммоль) в воде (90 мл). Полученный раствор помещали в реактор для СВЧ-синтеза (30 мин, 200 Вт, схема установки приведена на схеме 2.1). Продукт реакции выделяли на центрифуге, промывали дистиллированной водой (3×15 мл), метанолом (3×15 мл). Полученные фиолетовые кристаллы сушили на воздухе (2 ч, 60°C) и затем в вакууме (6 ч, 140°C). Выход продукта составил 0.85 г.

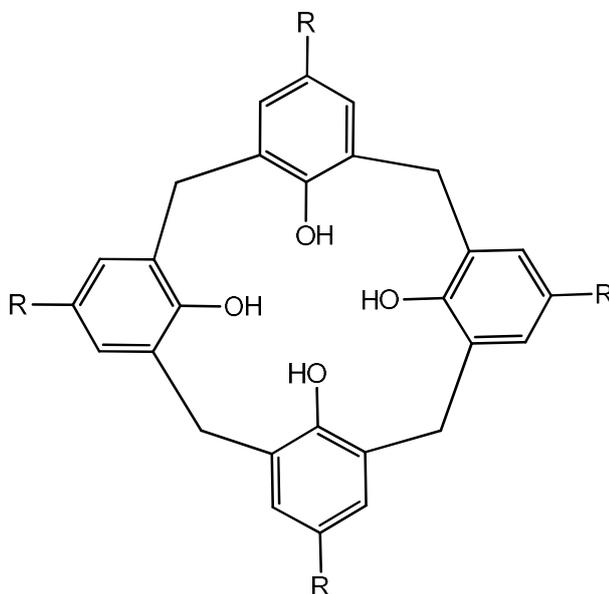
Результаты определения цинка и кобальта в полученных образцах методом ICP-MS приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Данные элементного анализа для материалов на основе ZIF.

Материал	w(Co), %	w(Zn), %	w(Co), моль. %
ZIF-Zn/Co	12.5	13.6	50.5%
ZIF-8@ZIF-67	13.7	12.9	54.1%
ZIF-67@ZIF-8	12.2	14.8	47.7%

Синтез композитов на основе NH₂-MIL-101(Al) и «гостевых» молекул замещенных каликс[4]аренов.

Композиты синтезировали с использованием методики, приведенной в работе [215]. В качестве «гостевых» молекул были использованы следующие производные каликс[4]арена:



где R = H (**H-Calix**), *трет*-бутил (**t-butyl-Calix**), -SO₃H (**SO₃H-Calix**)

Раствор AlCl₃×6H₂O (1.02 г, 4.22 ммоль), 2-аминобензол-1,4-дикарбоновой кислоты (1.12 г, 6.18 ммоль) и **SO₃H-Calix** (1.54 г, 2.1 ммоль) в ДМФА (20 мл) помещали в реактор для СВЧ-синтеза (20 мин, 200 Вт, схема установки приведена на схеме 2.1). Затем полученный продукт выделяли центрифугированием, промывали ДМФА (3×10 мл), ацетоном (3×10 мл) и сушили в вакууме (6 ч, 130°C).

Композиты на основе **H-Calix**, **t-butyl-Calix** получали по аналогичной методике с использованием аналогичных мольных количеств выбранного каликс[4]арена.

2.3 Измерение адсорбции метана и этана на полученных материалах

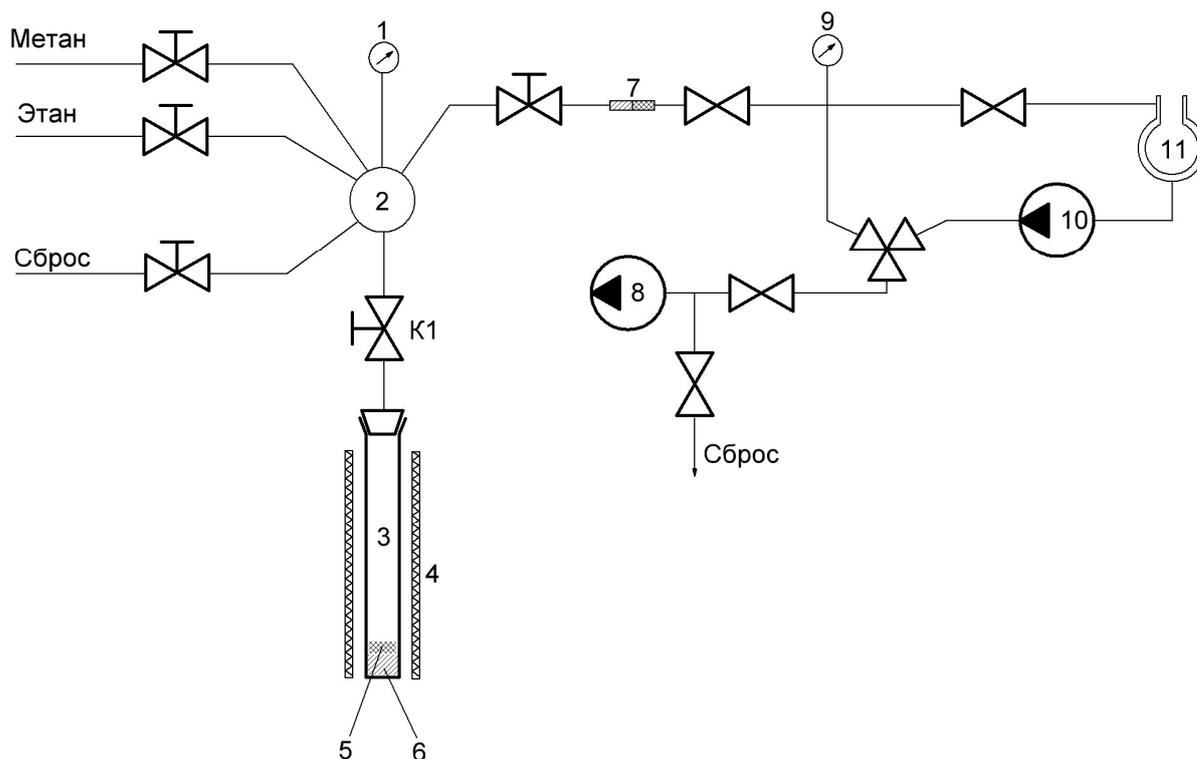


Схема 2.2. 1. Манометр 2. Ресивер 3. Адсорбционная ячейка 4. Нагреватель 5. Фильтр из стеклоткани 6. Навеска образца 7. Соединение стекло-металл (Ковар) 8. Роторно-пластинчатый насос 9. Вакуумметр термопарный 10. Диффузионный насос 11. Ловушка с жидким азотом

Принципиальная схема адсорбционной установки представлена на схеме 2.2. Заполняемая рабочим газом часть установки изготовлена из нержавеющей стали, а вакуумная часть – из стекла, которые соединены посредством переходника из ковара. Общий объем установки составляет 20.66 см^3 , объем адсорбционной ячейки - 9.635 см^3 . Адсорбционная ячейка присоединяется при помощи уплотнения конус-конус из нержавеющей стали без прокладки, что обеспечивают постоянство объема ячейки в каждом эксперименте. Перед измерениями образцы вакуумировали при требуемой температуре (для образцов типа MIL-53(Al) и NH₂-MIL-101(Al) – 180°C , для ZIF-8 и ZIF-67 – 150°C , HKUST-1 – 140°C) при остаточном давлении $<3 \cdot 10^{-4}$ Торр. Давление в системе измеряли манометром ДМ5002М (Манотомь, Россия), диапазон избыточного давления от -1 до 40 атм, класс 0.1). Ячейка с образцом была расположена в массивном термостатированном алюминиевом блоке. Для поддержания температуры 0°C использовали сосуд Дьюара с тающим льдом. В качестве датчика температуры использовался платиновый термометр сопротивления Pt100. Для регулирования температуры использовали терморегулятор

ТРМ101 (Овен, Россия). Остальная часть установки, помимо ячейки, находилась при комнатной температуре, которую измеряли в каждой точке с точностью 0.1°C при помощи ртутного термометра. Объем термостатируемой зоны (~80% от объема ячейки) определяли в экспериментах с пустым реактором с использованием метана в качестве рабочего газа при нескольких температурах. Адсорбционное равновесие в каждой точке достигается через 1-3 часа. Суммарная погрешность, определенная в холостых экспериментах с пустым реактором в изотермических условиях при комнатной температуре при том же числе точек измерения, составляет 0.1 ммоль для этана и 0.05 ммоль для метана (при 30 атм).

Для вычисления величин адсорбции метана и этана на исследуемых адсорбентах использовали высокоточные уравнения состояния для каждого газа. Плотности газов при данном равновесном давлении в системе и температуре рассчитывали путем численного решения уравнения состояния (1) методом Ньютона с точностью до 10^{-8} , взятого из [226,227].

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \sum_{i=1} \sum_{j=0} b_{ij} \frac{\left(\frac{\rho}{\rho_{cr.}}\right)^i}{\left(\frac{T}{T_{cr.}}\right)^j} \quad (1)$$

где p – текущее равновесное давление (Па), V – объем (m^3), R – универсальная газовая постоянная (Дж/(кг*К)), ρ – плотность газа при данном давлении и температуре ($кг/м^3$), T – температура (К), $T_{кр.}$ – критическая температура (К), $\rho_{кр.}$ – критическая плотность ($кг/м^3$), b_{ij} – эмпирический параметр

Следующие параметры были использованы для исследуемых газов (метан, этан) [226,227].

Этан: $R = 276.507$ Дж/(кг*К), $T_{кр.} = 305.33$ К, $\rho_{кр.} = 204.457$ кг/м³

$b[i,j]$:

$b[1,0]=0.6523112$; $b[1,1]=-1.420959$; $b[1,2]=-0.8281694$; $b[1,3]=0.9628378$;

$b[1,4]=-0.4873274$; $b[1,5]=-0.1120178$; $b[1,6]=0.04053669$; $b[1,7]=0.006643199$;

$b[2,0]=-0.17173$; $b[2,1]=1.342033$; $b[2,2]=-0.5419403$; $b[2,3]=-0.3585280$;

$b[2,4]=0.3413308$; $b[2,5]=-0.1419773$; $b[2,6]=-0.083274$;

$b[3,0]=0.1816776$; $b[3,1]=-1.159004$; $b[3,2]=0.06856036$;

$b[3,3]=0.4834712$; $b[3,4]=0.3294358$; $b[3,5]=0.2712144$;

$b[4,0]=0.07302986$; $b[4,1]=0.6713792$; $b[4,2]=-0.4315169$;

$b[4,3]=-0.1305074$; $b[4,4]=-0.2605725$; $b[4,5]=-0.01298954$;

$b[5,0]=-0.03324578$; $b[5,1]=0.08053416$; $b[5,2]=0.07465193$;

$b[5,3]=0.05459819$; $b[5,4]=-0.03786991$;

$b[6,0]=-0.1392303$; $b[6,1]=-0.02013963$; $b[6,2]=-0.09262326$;

$b[6,3]=-0.03878733; b[6,4]=0.01381212;$
 $b[7,0]=0.1066015; b[7,1]=-0.02039723; b[7,2]=0.05628173; b[7,3]=0.007784005;$
 $b[8,0]=-0.02233251; b[8,1]=0.02384036; b[8,2]=0.002426002; b[8,3]=-0.00341402;$
 $b[9,0]=-0.01016497; b[9,1]=-0.01018997; b[9,2]=0.002835872;$
 $b[10,0]=0.004957046; b[10,1]=-0.001722518;$

Метан: $R = 518.271$ Дж/(кг*К), $T_{кр.} = 190.77$ К, $\rho_{кр.} = 163.5$ кг/м³

$b[i,j]:$

$b[1,0]=0.5365574; b[1,1]=-1.671289; b[1,2]=1.704335; b[1,3]=-4.003982;$
 $b[1,4]=3.491415; b[1,5]=-1.332024; b[1,6]=0.05440249; b[1,7]=0.05211075;$
 $b[2,0]=0.07187518; b[2,1]=0.5481658; b[2,2]=-1.932578; b[2,3]=4.295984;$
 $b[2,4]=-3.969273; b[2,5]=1.944849; b[2,6]=-0.5923964;$
 $b[3,0]=0.04802716; b[3,1]=0.1443345; b[3,2]=-1.249822; b[3,3]=1.618220;$
 $b[3,4]=-1.690813; b[3,5]=1.154217; b[3,6]=0.09352795;$
 $b[4,0]=0.02431204; b[4,1]=0.3478417; b[4,2]=0.03587548;$
 $b[4,3]=0.2945131; b[4,4]=0.01565847; b[4,5]=-0.4257759;$
 $b[5,0]=-0.1779964; b[5,1]=-0.02754465; b[5,2]=-0.5843797;$
 $b[5,3]=0.2273617; b[5,4]=-0.07393567; b[5,5]=0.01461452;$
 $b[6,0]=0.1650834; b[6,1]=0.1337959; b[6,2]=0.1158357;$
 $b[6,3]=-0.1025381; b[6,4]=0.07468426; b[7,0]=-0.08863694;$
 $b[7,1]=-0.06837762; b[7,2]=0.05915308; b[7,3]=0.00298552;$
 $b[8,0]=0.03030236; b[8,1]=-0.001014545; b[8,2]=-0.01847890;$
 $b[8,3]=-0.003250667; b[9,0]=-0.006183691; b[9,1]=0.006643026;$
 $b[9,2]=0.0009014904; b[9,3]=-0.0008454372;$
 $b[10,0]=0.000610039; b[10,1]=-0.001371245; b[10,2]=0.0006833971;$

Полученные расчетные плотности газа при каждом равновесном давлении использовали для определения адсорбции.

Перед наполнением системы исследуемым газом ячейка и ресивер вакуумируются. Затем перекрывается кран (К1 на схеме 2.2) и объем ресивера наполняется исследуемым газом до начального давления P_I . Используя давление, температуру и объем ресивера вычисляли количество вещества газа (n_0) в ресивере до начала адсорбции, согласно уравнению (2):

$$n_0 = V_p * \frac{\rho(T, P_I)}{M} \quad (2),$$

где P_I – первоначальное давление в ресивере (Па), M – молярная масса исследуемого газа (кг/моль), V_p – объем ресивера (м³).

После открывания крана К1 и установления адсорбционного равновесия в системе устанавливается давление P_2 . Для этого, зная плотности газов и объемы частей установки (термостатируемой зоны V_T , нетермостатируемой зоны ячейки $V_{нт}$ и ресивер V_p), вычислялись количества вещества газа, находящегося в системе в равновесии с адсорбентом, согласно уравнению (3):

$$n_1 = \frac{1}{M} (V_p * \rho(T_p, P_2) + V_{нт} * \rho(T_p, P_2) + (V_T - V_{обр} - V_{фильтр}) * \rho(T_T, P_2)) \quad (3),$$

где T_p – температура ресивера (текущее значение комнатной температуры) (К), T_T – температура термостатируемой зоны (К), P_2 – давление после установления адсорбционного равновесия (Па), $V_{обр}$ – объем исследуемого образца сорбента ($\text{кг}/\text{м}^3$), $V_{фильтр}$ – объем фильтра из стеклоткани ($\text{кг}/\text{м}^3$).

Зная сумму количеств веществ газа, находящихся в трех зонах установки, вычисляли количества вещества газа, находящегося в равновесии с адсорбентом, и, зная первоначальное количество вещества газа, рассчитывали величину адсорбции $a(T, P)$ при данном равновесном давлении, согласно уравнению (4):

$$a(T, P) = \frac{n_1 - n_0}{m(\text{Обр.})} \quad (4)$$

При последующем шаге эксперимента кран К1 вновь перекрывается, в ресивер вводится следующая порция газа и далее цикл повторяется, а при расчете учитывается количество газа, находящегося в ячейке на предыдущем цикле.

Объем термостатируемой зоны ячейки корректировали на объем находящихся в ней веществ (адсорбента и фильтра из стеклоткани). Для определения объема необходимо знать плотности фильтра и адсорбента. Для материала фильтра принимали значение плотности $2.2 \text{ г}/\text{см}^3$, а для исследуемых веществ плотность их каркасов (ρ_{sk} , skeletal framework density), т.е. плотность без учета пустого объема пор. Плотность каркасов брали из литературных данных, указанных в таблице (табл. 2.5), или рассчитывали по следующей формуле [228]:

$$\rho_{sk} = \frac{V_{cell}}{V_v} * \rho_0,$$

где V_{cell} – объем кристаллической ячейки (Å^3), V_v – объем ячейки без учета пор, рассчитанный с использованием программы PLATON SOLV (Å^3), ρ_0 – рентгеновская плотность каркаса ($\text{г}/\text{см}^3$).

Таблица 2.5. Плотность исследуемых в данной работе материалов.

Материал	ρ_{sk} , г/см ³	Ссылка
HKUST-1	1.90	[228]
ZIF-8	1.73	-
ZIF-67	1.78	-
MIL-53(Al)	2.99	-
NH ₂ -MIL-53(Al)	2.33	-
NH ₂ -MIL-101(Al)	2.22	-
Ni-DABCO	1.99	-
MCM-41/BPS	2.11	[228]
Hayesep Q	1.06	[229]
Ca ₂ (tcm)(DMF) ₂	1.72	-
Ca(H ₂ cbzac) ₂	1.69	-

2.3.1 Определение теплот адсорбции метана и этана

В данной работе определяли изостерическую теплоту адсорбции исследуемых газов, которую можно выразить следующим образом (5) [230]:

$$Q_{ads.} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_a \quad (5)$$

Формулу (5) интегрировали при условии, что теплота адсорбции в выбранном интервале температур не зависят от температуры. Таким образом, использовали следующее выражение для изостер адсорбции (6):

$$\ln p = - \frac{Q_{ads.}}{RT} + B, \quad (6)$$

где a – величина адсорбции, p – равновесное давление, B – константа.

Таким образом, определение изостерической теплоты адсорбции при данной величине a сводится к определению наклона прямой линии (изостеры), выражающей зависимость логарифма равновесного давления от обратной температуры для одной и той же величины адсорбции. В работе для определения теплоты адсорбции была исследована адсорбция метана и этана при четырех температурах – 0, 25, 50 и 75°C.

2.3.2 Определение идеальной селективности и селективности по теории идеального адсорбированного раствора (IAST)

Значения селективности IAST для пары этан/метан вычисляли с использованием теории идеального адсорбированного раствора (Ideal Adsorbed Solution Theory, IAST) в соответствии с [231] и [232]. Метод рассматривает систему из двух компонентов адсорбата,

которые находясь на поверхности адсорбента образуют идеальный раствор (т.е. их взаимодействие не сопровождается дополнительными тепловыми эффектами и их концентрации равны их активностям) и при этом находятся в равновесии с газовой фазой, состоящей из этих же компонентов при известной температуре и известном равновесном давлении. В основе метода используются следующие предположения [231]:

1. Адсорбент считается термодинамически инертным, то есть, изменение термодинамических свойств адсорбента, таких как внутренняя энергия, в процессе адсорбции при постоянной температуре предполагается пренебрежимо малым по сравнению с изменением тех же свойств адсорбирующегося газа.
2. Адсорбент обладает температурно-инвариантной удельной площадью, то есть имеет всюду одинаковую температуру и его поверхность одинакова доступна для всех молекул адсорбата.
3. Понятие адсорбции вводится по Гиббсу.

Целью метода является оценка разделяющей способности адсорбента путем вычисления селективности по формуле (7) [232]:

$$S_{IAST} = \frac{X_{C_2H_6}/X_{CH_4}}{y_{C_2H_6}/y_{CH_4}} \quad (7),$$

где x представляет мольную долю каждого газа в адсорбированной фазе, а y представляет мольную долю каждого газа в газовой фазе. Для определения селективности предварительно рассчитывали мольные доли каждого газа в адсорбированной фазе. Теория IAST [232] определяется следующей системой уравнений (8-10):

$$P y_B = P_B^* x_B \quad (8)$$

$$x_B = \frac{P_C^* - P}{P_C^* - P_B^*} \quad (9)$$

$$\int_0^{P_B^*} \frac{n_B(p)}{p} dp = \int_0^{P_C^*} \frac{n_C(p)}{p} dp \quad (10)$$

где $n_B(p)$ и $n_C(p)$ представляют собой экспериментальные изотермы адсорбции; P_B^* и P_C^* параметры теории IAST, введенные ее авторами, по размерности совпадающие с давлением; P – общее равновесное давление в системе.

Исходя из начального состава двухкомпонентной газовой смеси ($y_{C_2H_6}$ и $y_{CH_4} = 1 - y_{C_2H_6}$), общего равновесного давления в системе (P) и известных экспериментальных изотерм адсорбции для каждого газа, необходимо численно решить данную систему уравнений. Расчеты были проведены для смеси метана с 10 моль. % этана, как наиболее близкой по составу к природному газу ($y_{C_2H_6} = 0.1$ и $y_{CH_4} = 0.9$). Для этого первое уравнение системы объединяли со вторым, исходные изотермы адсорбции аппроксимировали при

помощи В-сплайнов, и затем проводили численное решение уравнения (3) методом последовательных приближений. Решением этой системы уравнений являются величины $P_B^*(p)$ и $P_C^*(p)$, из которых могут быть вычислены x_B и x_C . Физический смысл могут иметь только те решения, для которых найденные значения $P_B^*(p)$ и $P_C^*(p)$ не выходят за диапазон давлений, в котором проводилось измерение экспериментальных изотерм.

Идеальную селективность для пары C_2H_6/CH_4 определяли по формуле (11):

$$S_{ideal}(P, T) = \frac{a_{C_2H_6}(P, T)}{a_{CH_4}(P, T)} \quad (11)$$

где $a_{C_2H_6}(P)$ и $a_{CH_4}(P)$ величины адсорбции из экспериментальных изотерм, вычисленные путем интерполяции набором В-сплайнов.

2.3.3 Измерение времени проскока газа

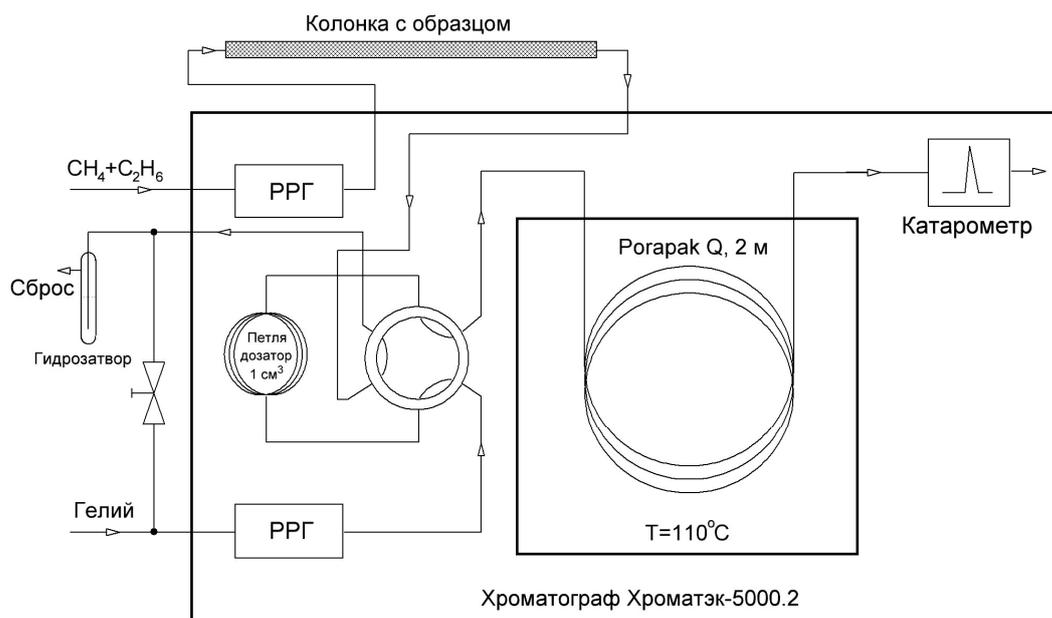


Схема 2.3. Схема установки для измерения времени проскока.

Для измерения времени проскока газа предварительно прессовали образец НКУСТ-1 (9mw) в стальной пресс-форме под давлением 50 атм. Полученный блок измельчали и просеивали, отбирая фракцию 0.25-0.5 мм. Гранулированный адсорбент массой 1.66 г загружали в стальную колонку с внутренним диаметром 3 мм и длиной 40 см.

Установка для измерения времени проскока газа, представленная на схеме 2.3, была собрана на базе хроматографа Хроматэк-5000.2. Объемную скорость подачи модельной смеси метана и этана, содержащей 10 об. % этана, задавали с помощью регулятора расхода газа (РРГ), встроенного в хроматограф. Смесь пропускали через колонку с образцом и направляли в хроматограф для анализа выходящих из колонки газов. Отбор пробы производился автоматически при помощи многоходового крана каждые 70 секунд. Условия анализа (скорость расхода газа носителя – 50 мл/мин и температура колонки – 110°C) были оптимизированы с целью минимизации времени анализа. Из полученных хроматограмм вычисляли зависимость концентрации выходящих газов от времени и из нее находили время начала выхода этана, которое принималось за время проскока.

Глава 3. Выбор целевых структур МОК в качестве перспективных адсорбентов компонентов природного газа

Современное состояние исследований в области адсорбции различных газов на материалах МОК позволяет подобрать оптимальную структуру для выбранной задачи. Для разделения компонентов природного газа (глава 1) известны перспективные адсорбенты МОК, обладающих высокими емкостями и идеальной/IAST селективностями в отношении этана. К ним относятся каркасы семейства NOTT или SBMOF, а также некоторые другие структуры (табл. 1.13). Стоит отметить, что какого-либо сопоставления адсорбентов на основе МОК в отношении разделения метана и этана и других классов материалов в литературе не проводилось. Поэтому на первом этапе выполнения диссертационной работы проведено сравнение различных классов адсорбентов при разделии метана и этана – МОК, кремнеземов и полимеров. В качестве модельной структуры МОК был выбран микропористый материал HKUST-1, а в качестве неорганического носителя – мезопористый кремнезем MCM-41. Модельной полимерной матрицей служил коммерческий мезопористый адсорбент для газовой хроматографии на основе сшитого полистирола Hayesep Q (США), который используется для разделения углеводов методом газовой хроматографии.

В таблице 3.1 представлены текстурные характеристики микропористого материала HKUST-1 и образцов сравнения иной природы. Величина удельной поверхности образца МОК существенно выше, чем поверхность MCM-41 и Hayesep Q. В свою очередь, неорганический и полимерный адсорбенты отличаются существенно большим размером пор, чем адсорбент HKUST-1.

Образцы MCM-41 и Hayesep Q демонстрируют практически идентичные величины адсорбции метана (~0.5 ммоль/г, 5 атм) при двукратной разнице $S_{БЭТ}$ (1043 и 550 м²/г, соответственно), при этом адсорбция этана ($p > 10$ атм) на этих носителях существенно отличается.

Таблица 3.1. Текстурные характеристики исследуемых материалов.

Образец	$S_{БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ.}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм
HKUST-1	1648	0.816	0.714	0.102	0.6-0.9
MCM-41	1043	0.974	-	0.974	2.9-5
Hayesep Q	550	-	-	-	7.5

Из полученных данных по адсорбции (рис. 3.1 и табл. 3.2) видно, что емкость по метану и этану образца HKUST-1 значительно превышает аналогичные показатели для кремнезема и полимерного носителя. Важно отметить, что насыщение по этану для

материала HKUST-1 происходит при относительно низких давлениях (около 8 атм), тогда как для носителей MCM-41 и Hayesep Q наблюдается практически линейная зависимость адсорбции от давления метана и этана. Столь «быстрое» насыщение способствует значительному увеличению параметра селективности при разделении смеси метана и этана на образце HKUST-1 в области средних давлений (1-10 атм) по сравнению с полимерными и неорганическими адсорбентами. Отметим, что по сравнению с углями, рассмотренными ранее в обзоре литературы (табл 1.2), HKUST-1 имеет на 50% большую величину адсорбции этана.

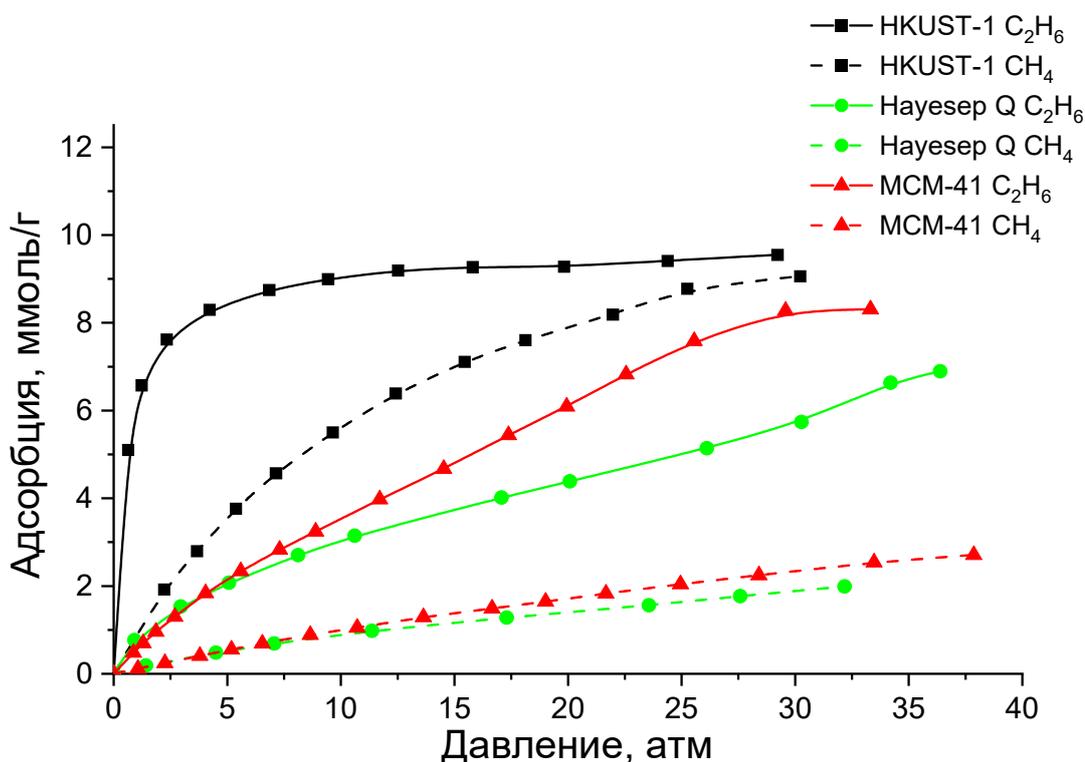


Рисунок 3.1. Изотермы адсорбции метана и этана для материалов HKUST-1, MCM-41 и Hayesep Q (25°C).

Таблица 3.2. Емкость исследуемых адсорбентов по метану и этану (25°C).

Образец	a(C ₂ H ₆ , 1 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 1 атм), ммоль/г	a(C ₂ H ₆ , 5 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 5 атм), ммоль/г	a(C ₂ H ₆ , 20 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 20 атм), ммоль/г
HKUST-1	5.90	0.85	8.40	3.55	9.30	7.90
MCM-41	0.57	0.11	2.12	0.56	6.11	1.70
Hayesep Q	0.69	0.10	2.03	0.54	4.38	1.42

Для полученных материалов рассчитаны зависимости идеальной и IAST селективности для смеси метана и этана (рис. 3.2 и таблицу 3.3). Для неорганического и

полимерного адсорбентов зависимость величины адсорбции этана и метана от давления является линейной (рис. 3.2), что обеспечивает постоянство идеальной селективности. Величины идеальной селективности MCM-41 и Hayesep Q практически идентичны во всем диапазоне исследуемых давлений, несмотря на существенные различие в текстурных свойствах (табл. 3.1). Исследованный материал HKUST-1 демонстрирует более высокие значения как идеальной селективности, так и IAST селективности (рис. 3.2), чем матрицы MCM-41 и Hayesep Q. По сравнению с IAST селективностью для активированного угля «BPL» (10 : 1, 1 атм, 30°C [20]), образец HKUST-1 также демонстрирует существенно большую величину (16 : 1, 1 атм, 25°C). Тем не менее, стоит отметить, что для образцов MCM-41 и Hayesep Q идеальная селективность практически не изменяется в области 5-25 атм, в отличие от адсорбента HKUST-1.

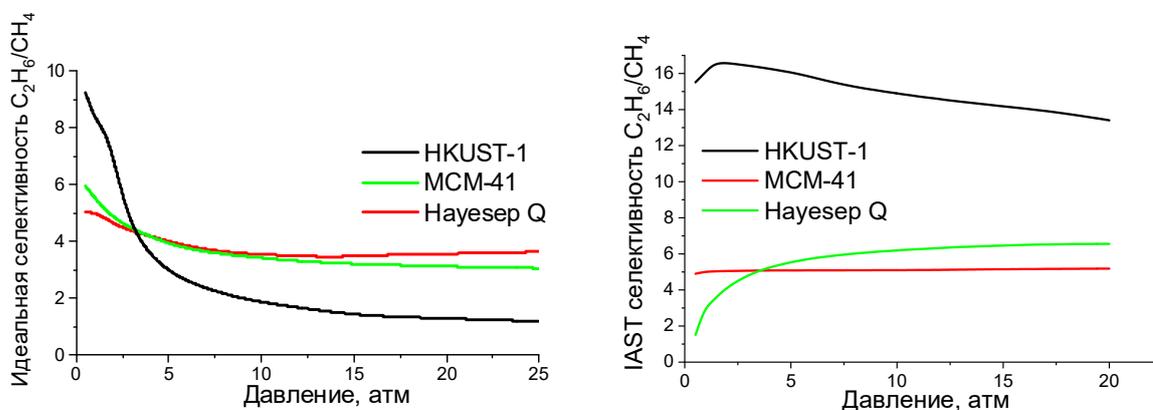


Рисунок 3.2. Зависимость селективности, рассчитанной методом IAST, для пары C_2H_6/CH_4 от давления для HKUST-1, Hayesep Q и MCM-41 (25°C).

Таблица 3.3. Идеальная и IAST селективность для исследуемых адсорбентов (25°C).

Образец	Идеальная селективность			IAST селективность при $y(CH_4)=0.9$		
	$C_2H_6:CH_4$, P = 1 атм	$C_2H_6:CH_4$, P = 5 атм	$C_2H_6:CH_4$, P = 20 атм	$C_2H_6:CH_4$, P = 1 атм	$C_2H_6:CH_4$, P = 5 атм	$C_2H_6:CH_4$, P = 20 атм
HKUST-1	8.30	2.98	1.28	16.1	16.0	13.4
MCM-41	5.56	3.92	3.14	5.00	5.54	6.56
Hayesep Q	4.98	3.98	3.55	2.98	5.07	5.18

На примере HKUST-1 видно, что использование материалов МОК в качестве адсорбентов обладает рядом важных преимуществ, главным образом, существенно большей величиной емкости по этану, по сравнению с традиционными адсорбентами. Кроме того, по сравнению с кремнеземами или полимерными материалами, адсорбенты на основе МОК обеспечивают в области давлений 1-5 атм также более высокие величины как идеальной селективности, так и IAST селективности. Тем не менее, в настоящее время каких-либо закономерностей «структура-адсорбционные свойства» МОК в отношении

метана и этана в литературе не описано. В этой связи, выбор целевых структур МОК осуществляли, исходя из следующих критериев: 1. большое «разнообразие» текстурных свойств - изучение каркасов с существенно различающимися величинами удельной поверхности, соотношением микро- и мезопор, диаметров пор; 2. доступность синтеза органического линкера; 3. упрощенность и масштабируемость синтеза. Ввиду сложности получения линкеров, описанных в литературе для структур МОК типа NOTT, SBMOF, UTSA или SNNU, в рамках данной работы адсорбция метана и этана изучалась на известных материалах МОК с доступными в синтетическом плане органическими линкерами (например, H₃btc или H₂bdc). С учетом этого критерия были выбраны следующие перспективные адсорбенты – HKUST-1, ZIF-8, ZIF-67, MIL-53(Al), NH₂-MIL-53(Al), NH₂-MIL-101(Al) – структуры которых приведены в таблице 1.5. Исследование выбранных материалов проводилось по следующим направлениям:

1. На примере материала HKUST-1 проведено изучение влияния параметров синтеза на морфологию, дисперсность частиц, текстурные и адсорбционные свойства формируемого материала, в том числе, систематическое сравнение физико-химических и адсорбционных свойств образцов, полученных различными методами (сольвотермального и СВЧ-активации реакционной массы) в различных средах, таких как, вода, ДМФА, ТЭГ и ИЖ (Глава 4).
2. На примере пары изоструктурных каркасов ZIF-8 и ZIF-67 проведено исследование влияния их неорганических структурных блоков - ионов Zn²⁺ и Co²⁺, соответственно, на адсорбционные свойства в отношении метана и этана (Глава 5.1).
3. На примере изоструктурных каркасов MIL-53(Al) и NH₂-MIL-53(Al) проведено изучение влияния органического структурного блока (H₂bdc и H₂abdc, соответственно) на адсорбционные свойства в отношении метана и этана (Глава 5.2).
4. Синтез новых структур МОК на основе катионов Ca²⁺ и потенциально гибких линкеров H₃cbzac и H₄tcm и исследование их адсорбционных свойств в отношении метана и этана (Глава 5.3).
5. Исследование возможности применения композитов на основе МОК в качестве адсорбентов метана и этана (Глава 6).

Глава 4. Влияние метода синтеза на текстурные и адсорбционные характеристики материалов МОК на примере структуры HKUST-1

4.1 Синтез и физико-химическая характеристика образцов HKUST-1, полученных в условиях СВЧ-активации с использованием ИЖ

Для изучения влияния условий синтеза (метод нагрева, растворитель и др.) на физико-химические свойства, и, следовательно, на адсорбционные свойства метана и этана, в качестве модельной системы был выбран материал HKUST-1. Согласно литературным данным, в зависимости от температуры сольвотермального синтеза (100°C и 140°C) удельная поверхность HKUST-1 отличается практически в 2 раза ($857\text{ м}^2/\text{г}$ – синтез при 100°C (образец А) и $1600\text{ м}^2/\text{г}$ – синтез при 140°C (образец Б)) [233]. В этой же работе было показано, что текстурные свойства (главным образом, величина удельной поверхности) существенно влияют на адсорбцию углекислого газа и пропана. Такое различие, в свою очередь, приводит к существенному изменению величин адсорбции. Например, величина адсорбции пропана для образца Б составляет $6\text{ ммоль}/\text{г}$ (4 бар , 22°C), а для образца А – $2.0\text{ ммоль}/\text{г}$ (4 бар , 22°C). С учетом литературных данных, проведены следующие исследования с целью оптимизации методики синтеза HKUST-1:

1. Сравнительное изучение сольвотермального способа и метода СВЧ-активации.
2. Изучение возможности синтеза в ИЖ различного состава в сольвотермальных условиях и СВЧ-полях.
3. Оценка влияния текстурных свойств полученных материалов на адсорбцию метана и этана.

Образцы сравнения HKUST-1 синтезированы по литературным методикам [234]. Метод включает смешивание H_3btc и нитрата меди в смеси этанол : вода : ДМФА = 1 : 1 : 1 (по объему) и нагревание полученного раствора в течение 10 ч при 100°C . Дифрактограмма полученного образца **Isolv** совпадает с данными, приведенными в [234].

Для оценки возможности регулирования физико-химических характеристик материалов МОК подбором метода синтеза, серия образцов HKUST-1 получена в СВЧ-полях. Применение СВЧ-метода позволило сократить продолжительность реакции, вероятно, вследствие существования локально перегреваемых областей, способствующих быстрой кристаллизации продукта. На первоначальном этапе была протестирована та же тройная смесь растворителей, что и при проведении сольвотермального синтеза (этанол : ДМФА : H_2O = 1 : 1 : 1). Однако, в этом случае выход целевого продукта снижается.

Вероятно, температура кипения смеси растворителей ($\sim 80^{\circ}\text{C}$) является слишком низкой для исследуемого процесса. Было установлено, что оптимальной системой для синтеза материала НКУСТ-1 является смешанный растворитель ДМФА : H_2O при продолжительности реакции 30 мин.

Изучена возможность замены органических растворителей на ионные жидкости для синтеза НКУСТ-1. Было обнаружено, что нагрев чистых ИЖ в СВЧ-полях происходит существенно быстрее, чем для системы ДМФА : H_2O (рисунок 4.1), достигая температуры $\sim 300^{\circ}\text{C}$ за 2 минуты. С учетом этих данных эксперименты по синтезу образцов в ионных жидкостях в условиях СВЧ-активации проводили в течение 2-7 минут для предотвращения возможной термической деструкции как ИЖ, так и получаемого продукта.

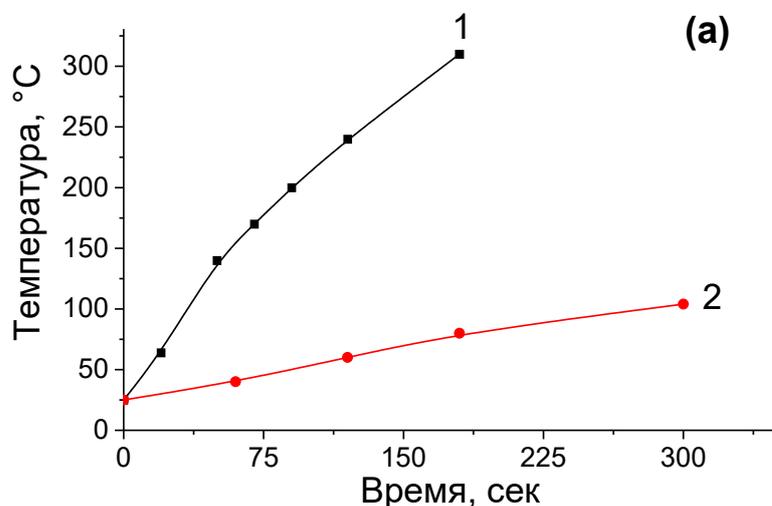


Рисунок 4.1. Скорость нагрева ИЖ ВМІМ ОТf (1) и смеси ДМФА : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ в условиях СВЧ-активации (200 Вт, 10 мл).

Проведена оценка влияния времени синтеза на выход материала НКУСТ-1. Так, выход линейно растет со временем и достигает максимума примерно через 2 мин под воздействием микроволнового излучения (рис. 4.2). При длительной СВЧ-обработке (>8 мин) цвет реакционной смеси меняется с темно-синего на черный из-за образования мелких частиц CuO . Однако при добавлении этанола к реакционной смеси цвет суспензии вскоре снова становится темно-синим. По-видимому, происходит растворение оксида меди азотной кислотой, образовавшейся в ходе реакции. На дифрактограмме полученного продукта отсутствуют рефлексы CuO . Таким образом, в дальнейшем, время синтеза образцов НКУСТ-1 в среде ИЖ было ограничено до 7.5 минут.

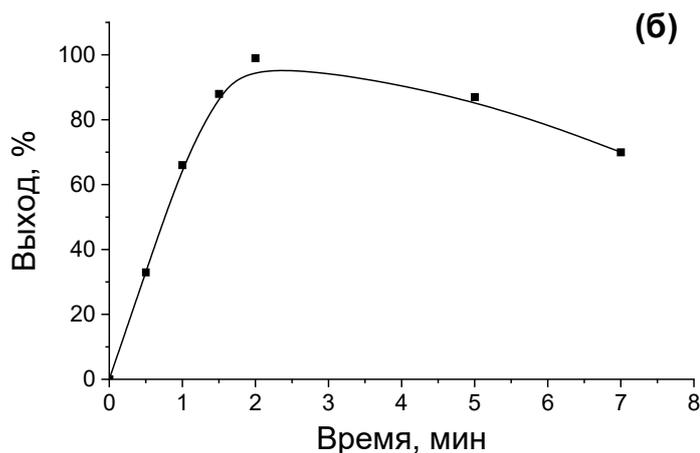


Рисунок 4.2. Зависимость выхода НКУСТ-1 от времени синтеза в условиях СВЧ-активации (200 Вт). Состав реакционной смеси: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3.63 г, 15 ммоль), H_3btc (2.1 г, 10 ммоль), ионная жидкость EMIM Tf_2N (5 мл).

Следует отметить, что в предыдущих работах по синтезу материалов МОК в условиях СВЧ-активации концентрация реагентов была низкой (например, 1 ммоль H_3btc на 30 мл растворителя [233]). Предполагается, что эффективное использование ИЖ в качестве реакционной среды позволит увеличить концентрации реагентов для синтеза образцов НКУСТ-1 по сравнению с получением в других растворителях (например, образца **1solv**). Установлено, что оптимальное количество растворителя этого вида (независимо от состава) в реакционной смеси составляет 10 мл. Так, было получено более 2 г НКУСТ-1 из 8 ммоль H_3btc при использовании 5 мл растворителя BMIM OTf с выходом 87% (табл. 2.1, образец **6mw**). Дальнейшее увеличение объема ионной жидкости до 10 мл (табл. 2.1, образец **5mw**) приводит к практически количественному выходу целевого продукта. Таким образом, в результате оптимизации методики предложен новый подход к быстрому (2 мин) синтезу образцов НКУСТ-1 с эффективным соотношением соотношением реагенты: растворитель – более 1 моль реагентов на 1 л растворителя (образцы **6mw** и **5mw**).

Образцы сравнения **3solv** и **2solv** были получены в сольвотермальных условиях из расчета 5 мл ИЖ на 7 ммоль H_3btc с выходами 40-50%. В более разбавленных системах (образец **8solv**) выход НКУСТ-1 достигает 99%.

По данным элементного анализа (табл. 4.1) синтезированные образцы НКУСТ-1 содержат следовые количества ИЖ за исключением образцов **2solv** и **3solv**, в которых ИЖ не были полностью удалены. Содержание фтора и азота в этих материалах позволяет судить о наличии в их порах катионов и анионов ИЖ. В образце **3solv** содержится немного больше анионов, чем катионов. Однако дополнительная обработка ДМФА позволяет практически

полностью удалить ИЖ из этих материалов, что видно из результатов элементного анализа образцов **2solv-after-rinsing** и **3solv-after-rinsing**.

Одним из основных преимуществ ИЖ перед традиционными органическими растворителями является их нелетучесть, что облегчает процедуру очистки и, следовательно, их регенерацию. Возможность повторного использования ИЖ после синтеза была изучена на примере образца **5mw**. Реакционную смесь после завершения СВЧ-синтеза разбавили этанолом и после отделения продукта центрифугированием, жидкость собрали и упарили на роторном испарителе для удаления этанола. На рисунке 4.3 показано сравнение спектров ЯМР ^1H чистой ИЖ OMIM OTf и выделенной ИЖ после СВЧ-синтеза. Как видно, оба спектра практически идентичны, за исключением 2 пиков, соответствующих следам этанола, что указывает на высокую термическую стабильность ИЖ в жестких условиях синтеза. Предлагаемый способ синтеза НКУСТ-1 позволяет легко использовать повторно ионные жидкости в качестве реакционной среды.

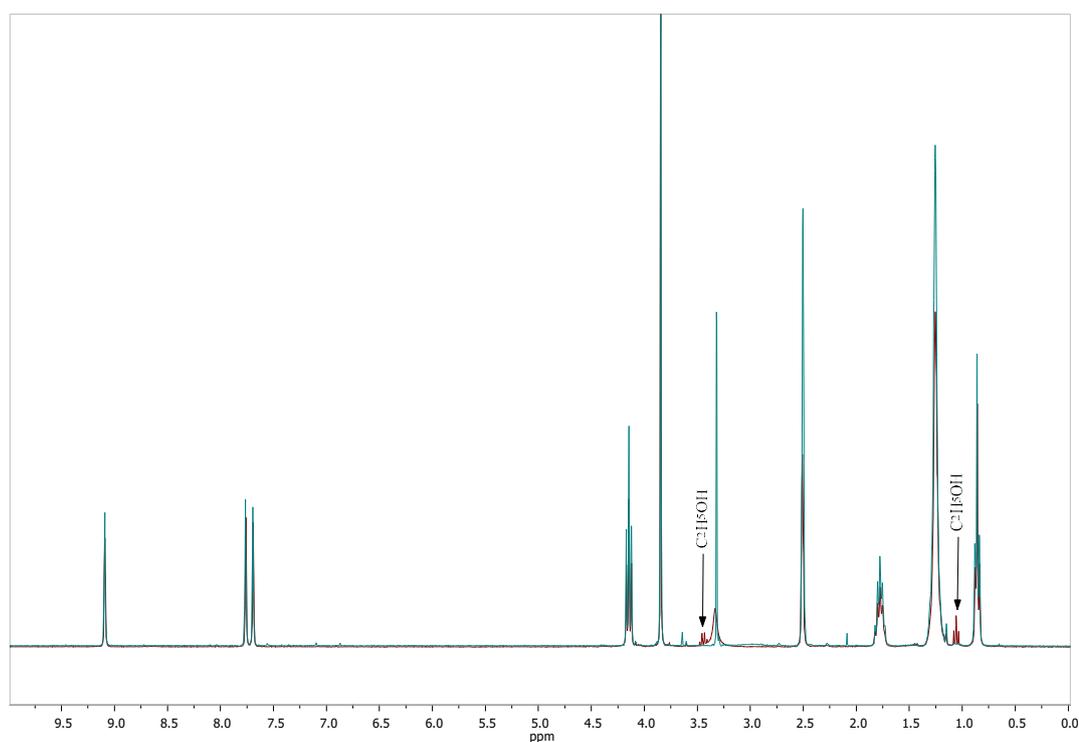


Рисунок 4.3. ^1H ЯМР спектры исходной (бирюзовый) и выделенной после синтеза ИЖ (коричневый) OMIM OTf.

В качестве иного высокотемпературного растворителя с высокой вязкостью был также опробован триэтиленгликоль (ТЭГ, температура кипения 285°C). Образец **8mw** был получен в условиях СВЧ-активации в среде ТЭГ с выходом 85%, однако использование этого растворителя требует более продолжительного нагрева по сравнению с реакцией в среде ИЖ (30 минут). Кроме того, для растворения требуемого количества реагентов

(главным образом, H_3btc) необходимо использовать большое количество растворителя (объемное соотношение 30 : 1 для системы ТЭГ : H_3btc). При использовании ИЖ в качестве растворителя, данная проблема не возникает ввиду существенно большей растворимости используемых реагентов.

Таблица 4.1. Данные элементного анализа по фтору и азоту для полученных образцов НКУСТ-1.

№ Образца	w(N), %	w(F), %
1solv	<0.1	<0.1
2solv	1.74	1.69
2solv-after-rinsing	<0.1	<0.1
3solv	0.64	<0.1
3solv-after-rinsing	<0.1	<0.1
8solv	<0.1	<0.1
1mw	<0.1	<0.1
4mw	<0.1	<0.1
5mw	<0.1	<0.1
6mw	<0.1	<0.1
7mw	<0.1	<0.1
8mw	<0.1	<0.1
9mw	<0.1	<0.1

Изучены структурные, морфологические и текстурные характеристики синтезированных образцов НКУСТ-1. По данным ПРСА, основной кристаллической фазой является структура НКУСТ-1. На дифрактограммах образцов **5mw**, **7mw** и **8solv** отсутствуют дополнительные пики от посторонних фаз (рис. 4.4).

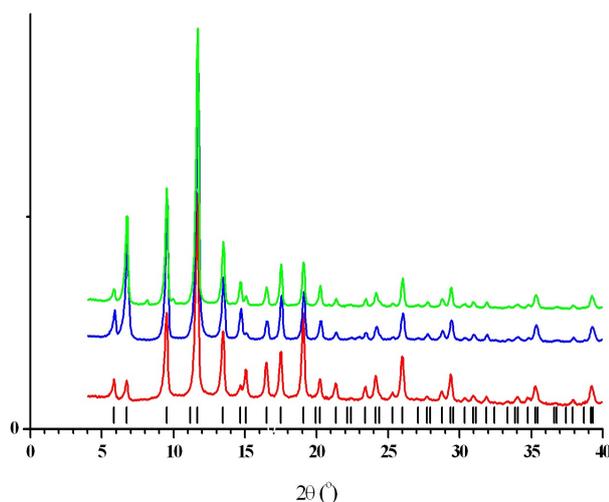


Рисунок 4.4. Дифрактограммы образцов **5mw** (красный), **7mw** (синий) и **8solv** (зеленый). Вертикальные черные отрезки показывают рассчитанные положения пиков кубической фазы НКУСТ-1.

Образцы **2solv** и **3solv** не являются однофазными. Например, образец **3solv** содержит как минимум две дополнительные кристаллические фазы. Одной из них, скорее всего, является гидрат оксалата меди с характерными пиками при 2θ 22.9 и 36.2° (его содержание около 10%) и около 5% неизвестной фазы с пиками при 10.7, 12.6, 14.2, 27.4° и некоторых других углах 2θ (рис. 4.5).

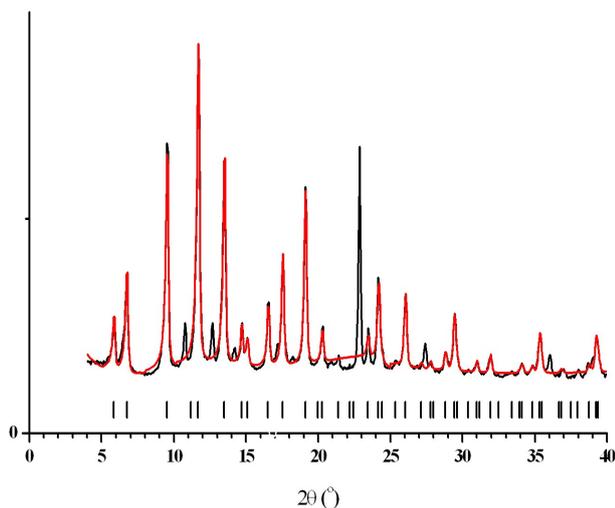


Рисунок 4.5. Экспериментальная (черный цвет) и рассчитанная методом Паули [235] (красный цвет) дифрактограммы образца **3solv**. Вертикальные черные отрезки показывают рассчитанные положения пиков кубической фазы HKUST-1.

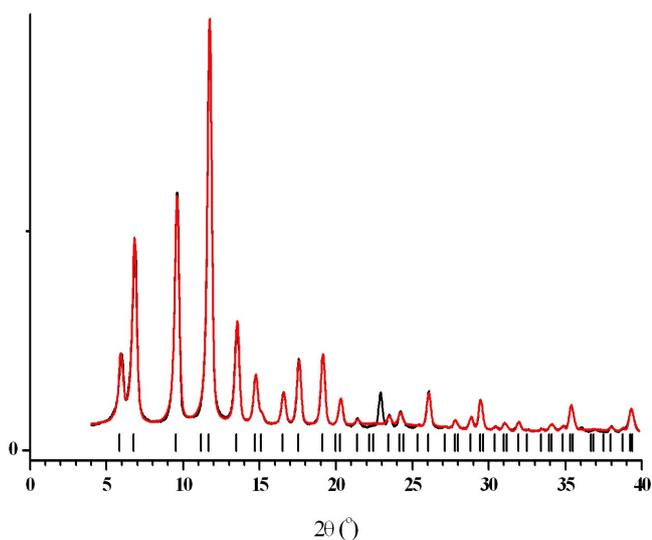


Рисунок 4.6. Экспериментальная (черная) и рассчитанная методом Паули [235] (красная) дифрактограмма образца **3solv-after-rinsing**. Вертикальные черные отрезки показывают рассчитанные положения пиков кубической фазы HKUST-1.

Было обнаружено, что дополнительная обработка образца **3solv** ДМФА, в результате которой был получен материал **3solv-after-rinsing**, позволяет снизить содержание фазы гидрата оксалата меди в образце до 3% и полностью удалить неизвестную фазу (рис. 4.6).

С другой стороны, дополнительная обработка ДМФА образца **2solv** также не привела к получению однофазного образца **2solv-after-rinsing**, дифрактограмма которого (рис. 4.7) содержит характерные пики двух кристаллических побочных фаз - гидрата оксалата меди (2θ 22,9°) и гидрата нитрата меди (2θ 12,8, 25,8, 33,6°) – с общим содержанием этих побочных фаз около 4%.

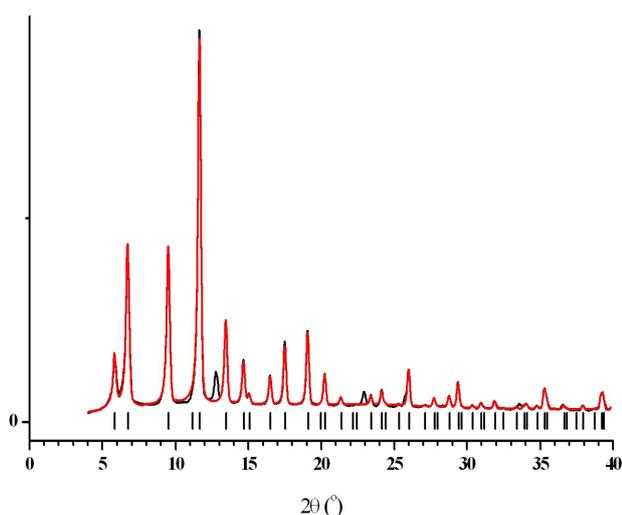


Рисунок 4.7. Экспериментальная (черная) и рассчитанная методом Паули [235] (красная) дифрактограмма образца **2solv**-после промывки. Вертикальные черные отрезки показывают рассчитанные положения пиков кубической фазы HKUST-1.

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

Анализируя полученные данные, можно утверждать, что оптимальное время синтеза материала HKUST-1 в условиях СВЧ-активации составляет 3 мин. Как сокращение времени синтеза (2 мин), так и повышение (7 мин) приводит к появлению посторонних фаз в образцах, о чем свидетельствуют дополнительные пики на дифрактограмме соответствующих образцов **4mw** и **6mw**. Сопоставляя результаты ПРСА для образцов **5mw**, **7mw** и **8solv**, можно сделать вывод, что состав реакционной смеси, в частности, содержание

ИЖ, оказывает доминирующее влияние на фазовую чистоту и кристалличность синтезированных материалов НКУСТ-1.

Исследована термическая и химическая стабильность материалов НКУСТ-1, полученных различными методами. Для этого была оценена химическая стабильность образцов **1mw**, **5mw**, **3solv-after-rinsing** и **8solv** путем их замачивания в воде и метаноле (4 ч, 22°C). Сопоставление дифрактограмм этих материалов с исходными (рис. 4.8 и 4.9) указывает на то, что обработанные образцы сохраняют свои структурные характеристики практически без изменений.

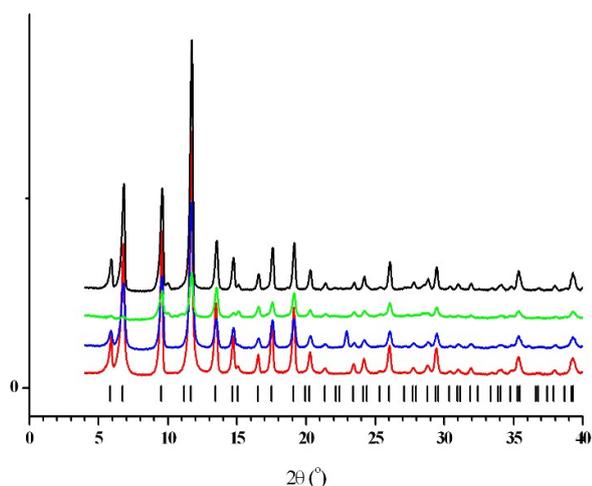


Рисунок 4.8. Дифрактограммы образцов **1mw** (красный), **3solv-after-rinsing** (синий), **8solv** (зеленый) и **5mw** (черный) после замачивания в метаноле (4 ч, 22°C). Вертикальные черные отрезки показывают рассчитанные положения пиков кубической фазы НКУСТ-1.

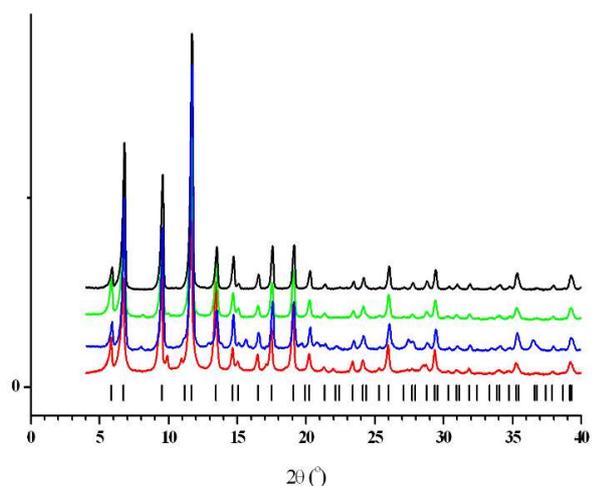


Рисунок 4.9. Дифрактограммы образцов **1mw** (красный), **3solv-after-rinsing** (синий), **8solv** (зеленый) и **5mw** (черный) после замачивания в воде (4 ч, 22°C). Вертикальные черные отрезки показывают рассчитанные положения пиков кубической фазы НКУСТ-1.

Термическая стабильность образцов НКУСТ-1, полученных в различных условиях синтеза (образцы **1mw**, **5mw**, **7mw** и **8solv**), была исследована методом ТГА. Результаты этого исследования (рис. 4.10) показывают, что все образцы сохраняют целостность каркаса до 320–330°C. Стоит отметить, что потеря массы в области 100-200°C, по-видимому, отвечает удалению молекул растворителя из пор каркаса. Различие между кривыми ТГА для образцов, представленных на рисунке 4.10, связано с различием в их пористости. Таким образом, полученные материалы НКУСТ-1, приготовленные в условиях СВЧ-активации в среде ИЖ, имеют такую же высокую термическую стабильность, что и образец НКУСТ-1, синтезированный в сольвотермальных условиях.

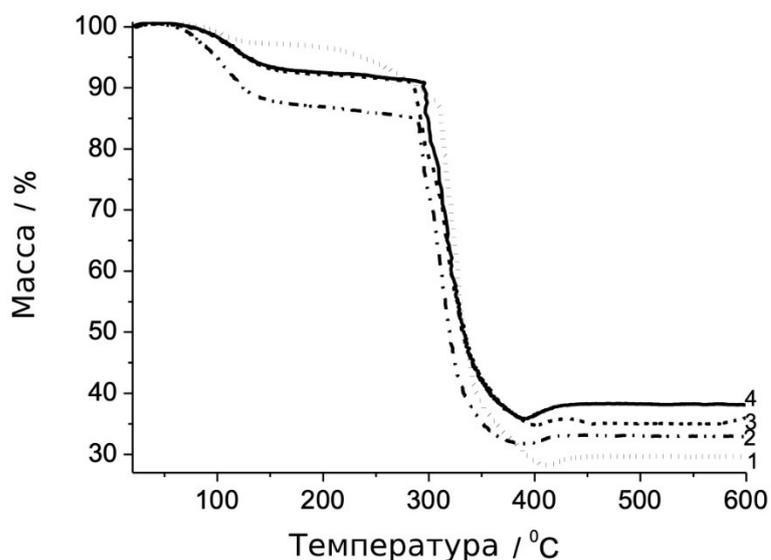


Рисунок 4.10. Кривые ТГА образцов **1mw** (1), **8solv** (2), **5mw** (3) и **7mw** (4).

Методами СЭМ и ПЭМ обнаружено, что условия синтеза заметно влияют на средний размер частиц образцов НКУСТ-1. Материал **1mw**, полученный с использованием СВЧ-активации в системе ДМФА-Н₂О, обладает наибольшим размером частиц (~ 25 мкм, рис. 4.11а). В свою очередь, материал **1solv**, синтезированный в сольвотермальных условиях в системе ДМФА-Н₂О-ЕтОН в течение 10 часов, имеет меньший размер частиц, чем образец **1mw** (~ 8 мкм, рисунок 4.11б). Можно предположить, что скорость роста кристаллов НКУСТ-1 преобладает над скоростью нуклеации в условиях СВЧ-активации.

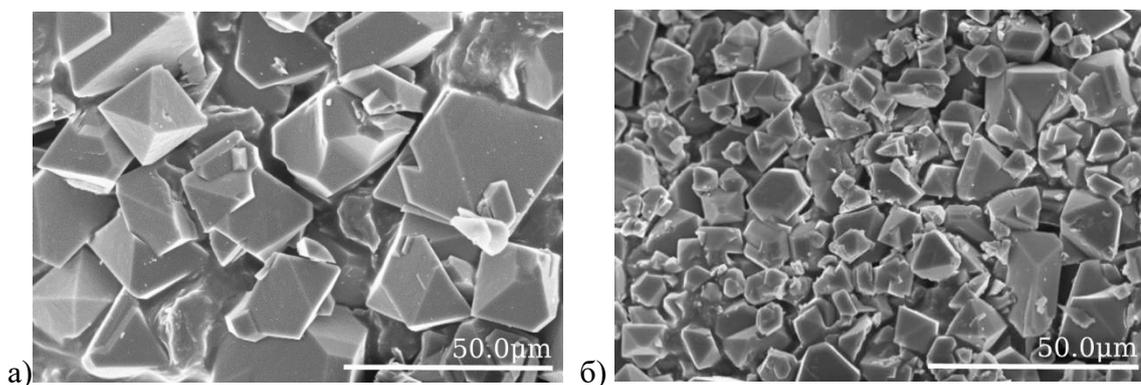


Рисунок 4.11. Микрофотографии СЭМ образцов **1mw** (а) и **1solv** (б).

Использование ИЖ в качестве реакционной среды приводит к уменьшению размера частиц для образцов, полученных как в сольвоотермальных условиях, так и в условиях СВЧ-активации. Материалы HKUST-1, синтезированные в ИЖ или ТЭГ, состоят из кристаллитов размером 200–800 нм. Сниженный размер частиц можно объяснить ингибированием роста кристаллов за счет взаимодействия ИЖ с центрами кристаллизации HKUST-1. Вероятно, в данном случае, катионы и анионы, составляющие ИЖ, могут связываться с координационно-ненасыщенными центрами Cu^{2+} и линкером H_3btc в наночастицах HKUST-1, препятствуя таким образом дальнейшему росту кристаллов.

Основным фактором, влияющим на размер частиц синтезированных материалов HKUST-1, является содержание ИЖ в реакционной смеси. Так, размер частиц HKUST-1 практически одинаков для образцов **5mw** (~ 290 нм) (рис. 4.13а) и **8solv** (~ 360 нм) (рис. 4.12а), синтезированных в более разбавленных растворах. Образцы **2solv-after-rinsing** и **3solv-after-rinsing**, полученные в более концентрированном растворе, чем материал **8solv**, имеют ~ в два раза больший размер кристаллов (рис. 4.12 б, в). Образец **8mw**, полученный с использованием ТЭГ, также имеет малый размер частиц (1 мкм), что, по-видимому, связано с возможным замедлением скорости их роста из-за координации ионов меди с -ОН группами растворителя.

В случае СВЧ-синтеза материалов HKUST-1 дополнительным фактором является продолжительность реакции. Образцы **4mw** и **5mw**, синтезированные за наиболее короткий промежуток времени (2 мин) в среде BMIM OTf, имеют наименьший размер частиц (~ 200-300 нм) (рис. 4.13 а и б). С другой стороны, материал **6mw**, синтезированный в той же ИЖ (BMIM OTf), что и образец **4mw**, но в более концентрированном реакционном растворе и при двукратном увеличении времени реакции (5 мин), имеет примерно втрое больший размер кристаллов — 750 нм (рис. 4.14а). Образцы **7mw** и **6mw**, полученные с использованием СВЧ-активации в течение 5-7 минут в наиболее концентрированных растворах (табл. 2.2), имеют размер частиц около 570 нм (рис. 4.14 б).

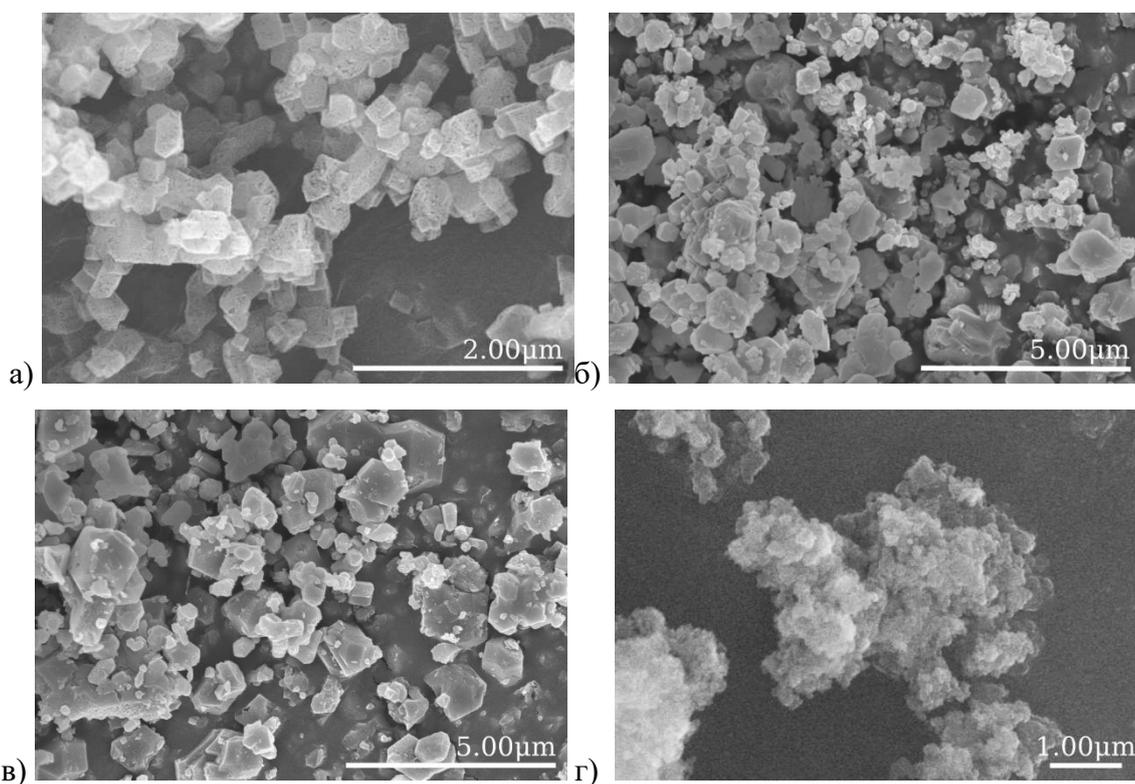


Рисунок 4.12. Микрофотографии СЭМ образцов **8solv** (а), **2solv-after-rinsing** (б), **3solv-after-rinsing** (в) и **8mw** (г).

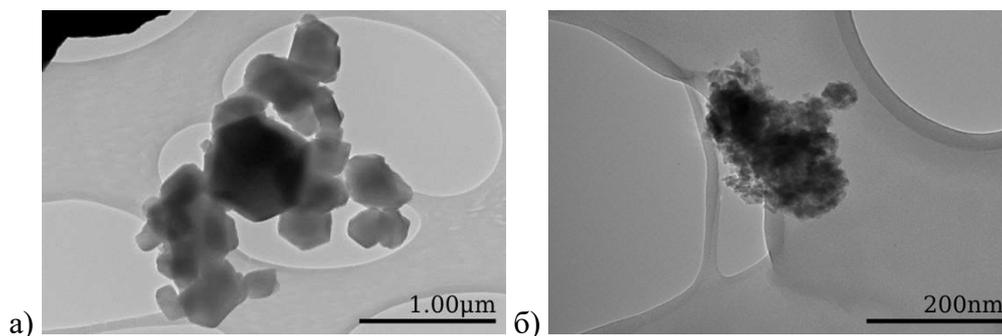


Рисунок 4.13. Микрофотографии ПЭМ образцов **5mw** (а) и **4mw** (б).

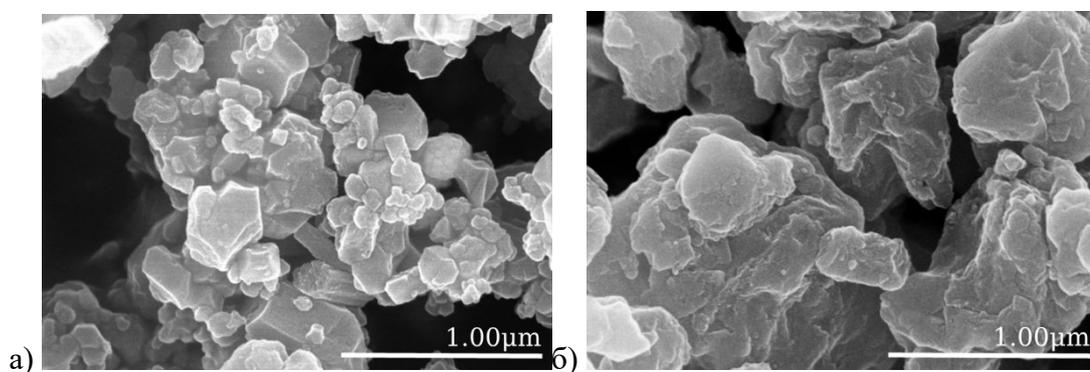


Рисунок 4.14. Микрофотографии СЭМ образцов **6mw** (а) и **7mw** (б).

Из результатов СЭМ видно, что средний размер и форма кристаллов HKUST-1, приготовленных за один и тот же временной интервал, зависят от природы ИЖ. В

частности, образец **8solv**, полученный в среде BMIM OTf, состоит из искаженных кубических кристаллов (рис. 4.12a). Образцы **2solv-after-rinsing** и **3solv-after-rinsing**, синтезированные в сольвотермальных условиях в среде EMIM Tf₂N и OMIM OTf, соответственно, не отличаются однородностью формы кристаллов. Напротив, материалы **6mw** и **7mw**, полученные в условиях СВЧ-активации в среде BMIM OTf и EMIM Tf₂N, соответственно, состоят из агломератов неправильной формы (рис. 16 а и б). Можно предположить, что различия в форме и размере кристаллов HKUST-1, синтезированных различными методами в среде ИЖ, могут быть связаны со специфическими механизмами кристаллизации в условиях СВЧ-активации или в сольвотермальных условиях. Таким образом, применение СВЧ-метода в комбинации с ИЖ в качестве реакционной среды позволяет значительно снизить средний размер частиц (практически на порядок).

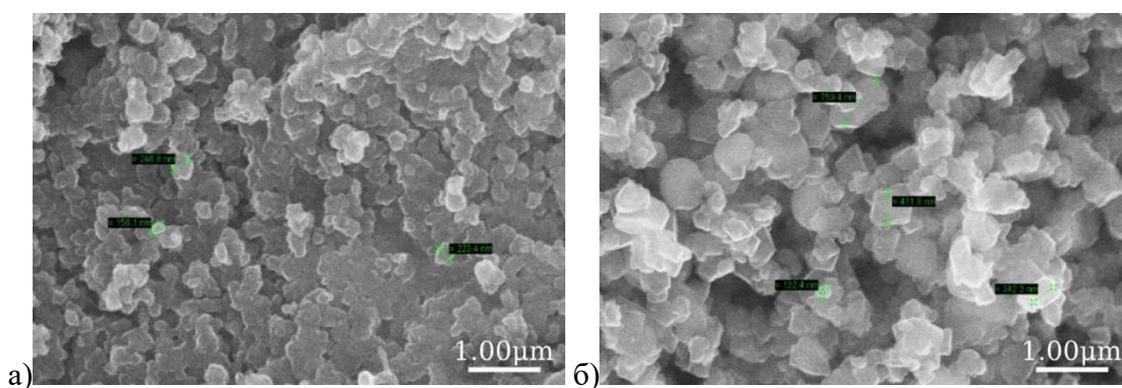


Рисунок 4.15. Микрофотографии СЭМ образцов **T1** (а) и **T2**(б).

С целью оценки влияния на размер частиц ИЖ в качестве компонента смешанного растворителя, были проведены эксперименты по синтезу образцов **T1** и **T2** в условиях СВЧ-активации в течение 3 минут (табл. 2.1). Так, были исследованы системы ДМФА : H₂O : OMIM OTf (1 : 1 : 1) и ТЭГ : OMIM OTf (1 : 1). Введение ИЖ в систему ДМФА : H₂O позволяет получить высокий выход целевого продукта (79%) за короткое время (3 мин). Аналогичный эффект наблюдается и в случае проведения реакции в системе ТЭГ : OMIM OTf по сравнению с экспериментом в ТЭГ, не содержащем других растворителей. В отсутствие ИЖ формирование целевого продукта в системе ДМФА : H₂O (1 : 1) или ТЭГ наблюдается спустя 10 минут после начала нагрева. Как видно из таблицы 4.2 и рисунка 4.15, «разбавление» используемых растворителей ионными жидкостями приводит к уменьшению среднего размера кристаллов. По сравнению с образцом **1mw**, образец **T1** имеет более чем на порядок меньший размер частиц (25 μм – **1mw**, 300 нм – **T1**). Аналогичная ситуация наблюдается и в случае смеси ТЭГ : ИЖ для образца **T2** по сравнению с образцом **8mw** (1 μм – **8mw**, 500 нм – **T2**).

Текстурные свойства HKUST-1 оказывают существенное влияние на адсорбцию различных газов, как это было показано в [233]. Так, образцы заметно различаются по

удельной поверхности и объему пор в зависимости от условий синтеза (табл. 4.2). Материал **8solv**, синтезированный в разбавленном растворе в среде ОМІМ ОТf, имеет более высокую удельную поверхность, чем образец **1solv**, синтезированный в системе ДМФА-Н₂О (табл. 4.2). Однако, его общий объем пор несколько снижен по сравнению с образцом **1solv**, причем доли мезопор в образцах **1solv** и **8solv** практически идентичны.

Таблица 4.2. Текстульные свойства полученных образцов НКУСТ-1.

Образец	Растворитель	Способ нагрева	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{общ.} , см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	Диаметр пор, нм	Размер частиц*
1solv	ДМФА : Н ₂ О	Сольв.	1648	0.816	0.714	0.102	0.6-0.9	8 μм
2solv	ЕМІМ Тf ₂ N	Сольв.	497	0.274	0.230	0.044	0.6-0.9	-
3solv	ОМІМ ОТf	Сольв.	530	0.285	0.247	0.038	0.6-0.9	-
2solv-after-rinsing	ЕМІМ Тf ₂ N	Сольв.	1158	0.560	0.424	0.136	0.6-1.0	700 нм
3solv-after-rinsing	ОМІМ ОТf	Сольв.	1246	0.574	0.458	0.116	0.65-1.0	1 μм
8solv	ВМІМ ОТf	Сольв.	1701	0.753	0.637	0.116	0.6-0.9	350 нм
1mw	ДМФА : Н ₂ О	СВЧ	2050	0.836	0.777	0.059	0.4-0.8	25 μм
4mw	ВМІМ ОТf	СВЧ	1430	0.676	0.528	0.148	0.6-0.9	200 нм
5mw	ОМІМ ОТf	СВЧ	1782	0.759	0.680	0.079	0.6-0.9	290 нм
6mw	ВМІМ ОТf	СВЧ	818	0.416	0.330	0.086	0.6-0.9	790 нм
7mw	ЕМІМ Тf ₂ N	СВЧ	1772	0.766	0.680	0.064	0.6-0.9	350 нм
8mw	ТЭГ	СВЧ	1326	0.642	0.510	0.132	0.6-1.0	1 μм
9mw	ДМФА : Н ₂ О	СВЧ	1518	0.621	0.607	0.014	0.6-0.9	25 μм

*Размер частиц определялся как среднее значение, полученное путем статистической обработки массива данных о диаметре частиц на микрофотографиях СЭМ или ПЭМ.

По данным элементного анализа (табл. 4.1), материалы **2solv** и **3solv**, синтезированные в смесях на основе ИЖ с высокой концентрацией реагентов в сольвотермальных условиях, содержат около 8–10 мас. % ИЖ. Вероятно, ионы ИЖ остаются в мезопорах полученных образцов или в межкристаллитном пространстве. Удельная поверхность и объем пор этих образцов значительно меньше, чем у других синтезированных материалов НКУСТ-1 (табл. 4.2). Дополнительная обработка образцов **2solv** и **3solv** ДМФА приводит к значительному увеличению их удельной поверхности и пористости. Одновременно увеличивается доля мезопор в соответствующих материалах **2solv-after-rinsing** и **3solv-after-rinsing**. Образец **2solv-after-rinsing** имеет самую высокую долю мезопор по сравнению с другими материалами НКУСТ-1, полученными

сольвотермальным методом. Повышение доли мезопор, вероятно, связано с темплатным эффектом ИЖ (EMIM Tf₂N), используемой в качестве растворителя. Это явление может указывать также на то, что ИЖ играет роль структурообразующего агента в формировании матрицы HKUST-1 [236].

Материал **4mw** имеет наиболее высокий объем мезопор и сниженную удельную поверхность по сравнению с другими образцами, полученными в условиях СВЧ-активации. Снижение удельной поверхности и пористости образцов **4mw** и **6mw**, вероятно, связано с использованием больших концентраций реагентов, это приводит к образованию примесных кристаллических фаз, что подтверждается данными ПРСА. Кроме того, большой объем мезопор в образце **4mw** можно объяснить небольшим размером его частиц (~ 200 нм). Важно отметить, что способ нагрева не оказывает существенного влияния на текстурные свойства материалов HKUST-1. В свою очередь, система растворителей, используемая для синтеза, оказывает наибольшее влияние на эти характеристики. Так, образец **8mw**, полученный в среде ТЭГ, имеет сниженную величину удельной поверхности по сравнению с образцами, полученными в чистой ИЖ или в системе ДМФА : Н₂О. Образцы **5mw**, **7mw** и **8solv** имеют практически идентичную удельную поверхность, сравнимую с материалами HKUST-1, описанными в литературе [52]. Несмотря на различия в удельной поверхности и объеме пор, материалы, синтезированные в среде ИЖ или ТЭГ, имеют практически одинаковую ширину микропор (табл. 4.2).

4.2 Адсорбция метана и этана на полученных материалах HKUST-1

Исследовано влияние способа синтеза образцов HKUST-1 и их физико-химических характеристик на адсорбционные свойства в отношении метана и этана. Изотермы адсорбции метана и этана, измеренные для синтезированных материалов HKUST-1, имеют форму изотермы типа I, соответствующую микропористым материалам, согласно классификации IUPAC (рис. 4.16 и 4.17).

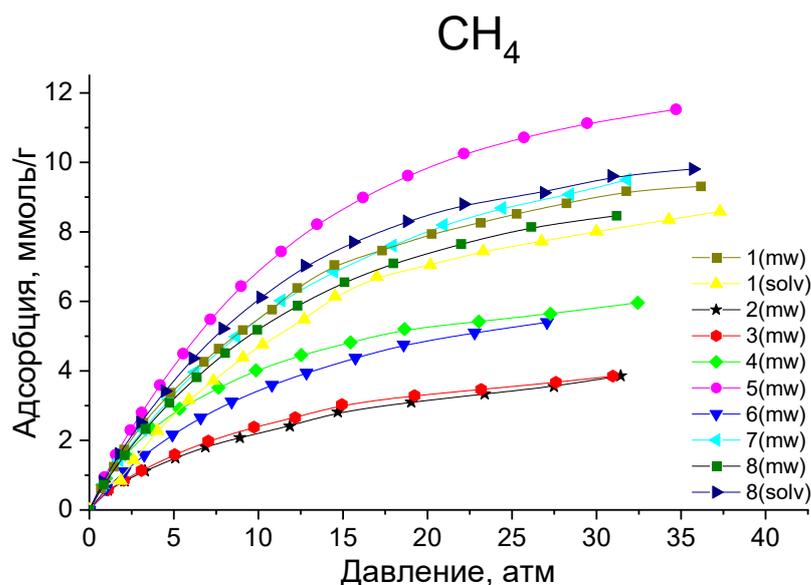


Рисунок 4.16. Изотермы адсорбции метана на полученных образцах HKUST-1 (25°C).

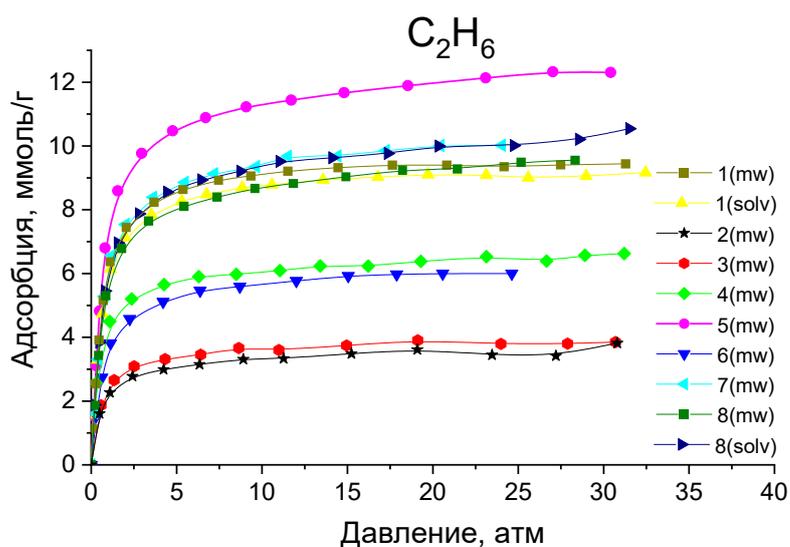


Рисунок 4.17. Изотермы адсорбции этана на полученных образцах HKUST-1 (25°C).

Форма изотермы адсорбции метана, измеренная для образца **1solv**, синтезированного в системе ДМФА-вода, соответствует литературным данным [196]. Материал **1mw**, полученный с использованием СВЧ-активации в том же растворителе, демонстрирует относительно схожие адсорбционные свойства по сравнению с образцом **1solv**, синтезированным в такой же среде, но в сольвотермальных условиях. (рис. 4.16 и 4.17).

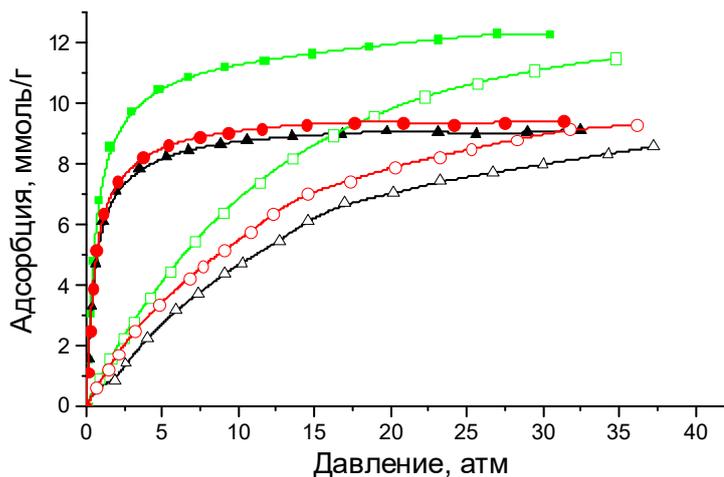


Рисунок 4.18. Изотермы адсорбции метана и этана, полученные на образцах **5mw** (■), **1mw** (●) и **1solv** (▲) (25°C). Пустые символы – адсорбция метана, закрашенные символы – адсорбция этана.

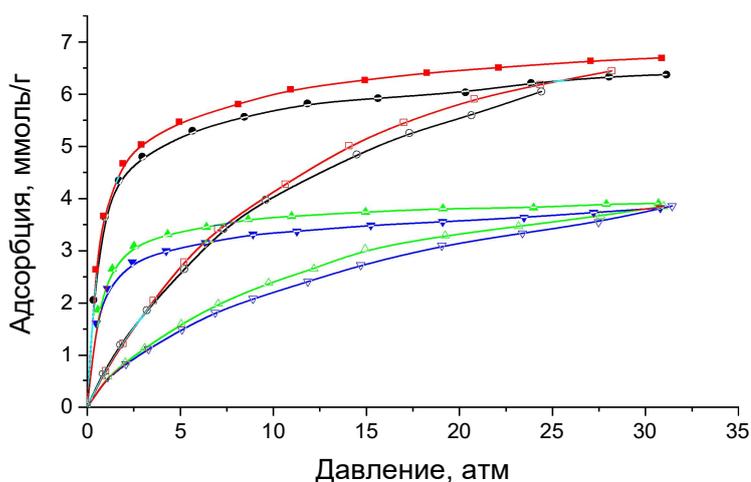


Рисунок 4.19. Изотермы адсорбции метана и этана, полученные на ▼ - **2solv**, ▲ - **3solv**, ● - **2solv-after-rinsing** и ■ - **3solv-after-rinsing** (25°C). Пустые символы – адсорбция метана, закрашенные символы – адсорбция этана.

Результаты адсорбционных измерений синтезированных материалов HKUST-1 показывают, что основными факторами, влияющими на их емкость, являются удельная поверхность, объем пор и размер кристаллов. Кроме того, сочетание этих факторов необходимо для оптимальной производительности (то есть объема поглощенного газа в час на 1 грамм адсорбента). Таким образом, материал **5mw** с высокой удельной поверхностью и объемом микропор, имеющий малый (~280 нм) размер кристаллов, демонстрирует наиболее высокую адсорбционную емкость по этану и метану во всем диапазоне давлений. Согласно изотерме адсорбции (рис. 4.18), образец **5mw** имеет на ~ 20% более высокую адсорбцию метана и этана, чем образцы, синтезированные в системе ДМФА-Н₂O (**1mw** и **1solv**). Максимальное значение адсорбции для образца **5mw** составляет 11.97 ммоль/г для этана (20 атм, 25°C) и 9.84 ммоль/г для метана (20 атм, 25°C) (табл. 4.3). Полученные значения емкости по метану и этану существенно превышают литературные данные для материала HKUST-1 (табл. 4.3).

Таблица 4.3. Емкость по метану и этану для полученных образцов HKUST-1 (25°C).

Образец	a(C ₂ H ₆ , 1 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 1 атм), ммоль/г	a(C ₂ H ₆ , 5 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 5 атм), ммоль/г	a(C ₂ H ₆ , 20 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 20 атм), ммоль/г
1solv	5.74	0.74	8.1	2.75	9.12	7
1mw	6.1	0.82	8.5	3.48	9.4	7.93
2solv	2.32	0.52	3.37	1.27	3.89	3.31
3solv	2.1	0.51	3.06	1.25	3.6	3.2
2solv-after-rinsing	3.72	0.8	5.18	2.60	6.02	5.54
3solv-after-rinsing	3.77	0.77	5.48	2.69	6.46	5.80
4mw	4.3	0.92	5.74	2.79	6.42	5.28
5mw	7.15	1.05	10.6	4.14	11.97	9.84
6mw	3.58	0.62	5.26	2.19	6.02	4.89
7mw	5.97	0.89	8.7	3.33	9.98	8
8mw	5.38	0.78	8.0	3.20	9.26	7.42
8solv	5.81	0.98	8.71	3.74	10	8.49
HKUST-1 лит. данные	3.5 [197]	0.8[196]	-	2.9[196]	-	7.0[196]

Величины адсорбции метана, которые демонстрируют синтезированные образцы **5mw** и **8solv**, сопоставимы с «рекордной» емкостью по метану, которой отличаются материалы типа DUT [42]. Например, величина адсорбции метана для DUT-76 составляет около 9.5 ммоль/г (20 атм, 25°C) [42], что очень близко к емкости образца **5mw**. Изотермы адсорбции по метану не выходят на плато в исследуемом интервале давлений 1-40 атм (рис. 4.16). Следовательно, емкость образца **5mw** при давлениях порядка 70-100 атм может превышать емкость известных на сегодняшний день адсорбентов на основе МОК.

Обнаружено, что адсорбционная емкость по метану и этану образцов **2solv** и **3solv** заметно повышается после дополнительной обработки ДМФА (рис. 4.19, табл. 4.3), что коррелирует с увеличением удельной поверхности и пористости (табл. 4.2). Образцы **7mw** и **8solv**, полученные в условиях СВЧ-активации и сольвотермальным способом с использованием ИЖ в качестве растворителя, соответственно, имеют практически одинаковую удельную поверхность и размер частиц, при этом они демонстрируют близкие значения емкости как по метану, так и по этану (табл. 4.3). Образцы **8mw**, **1mw** и **7mw**, полученные в различных системах растворителей (ТЭГ, ДМФА : H₂O и EMIM Tf₂N), также имеют близкие значения емкости по обоим газам. Тем не менее, наибольшие величины адсорбции по обоим газам демонстрирует материал **5mw**, полученный в OMIM OTf.

Образец **4mw** с наименьшим размером частиц, но со сниженной удельной поверхностью и пористостью по сравнению с материалами **5mw**, **7mw** и **8solv** (табл. 4.2), имеет также более низкую адсорбционную емкость (табл. 4.3). Это свидетельствует в пользу того, что основными факторами, влияющими на величины адсорбции, являются текстурные свойства. Тем не менее, сниженный размер частиц также способствует увеличению адсорбции. Это, возможно, связано с увеличением общей доступной поверхности HKUST-1 для данных адсорбатов. Так, образец **1mw** с самой высокой удельной поверхностью и пористостью и со средним размером кристаллов около 25 мкм имеет меньшую адсорбционную емкость по сравнению с образцом **5mw**, у которого размер частиц составляет 290 нм.

Для полученных образцов HKUST-1 впервые были рассчитаны значения IAST и идеальной селективности для пары этан/метан в широком диапазоне давлений.

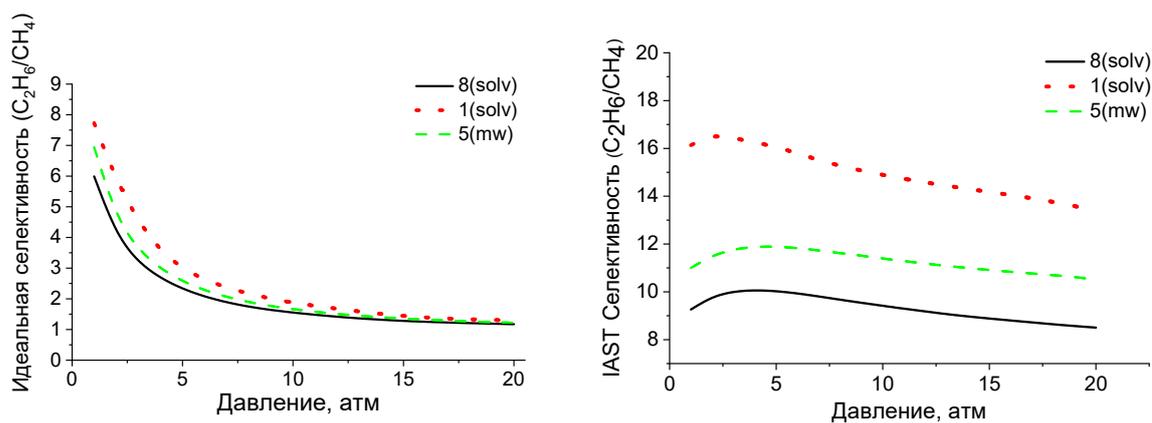


Рисунок 4.20. Зависимость идеальной и IAST селективности для пары C₂H₆/CH₄ от давления для образцов **1solv**, **5mw** и **8solv** (25°C).

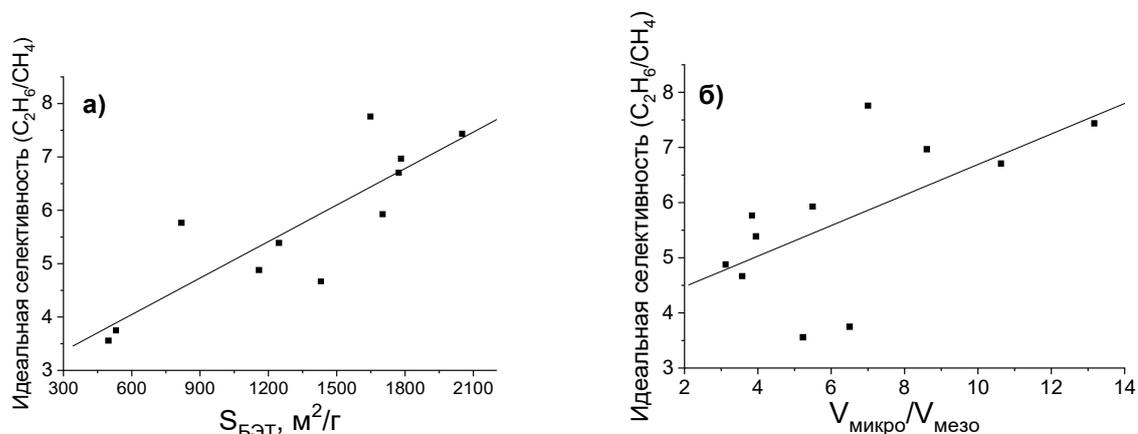


Рисунок 4.21. Корреляция идеальной селективности для пары C₂H₆/CH₄ с S_{БЭТ} (а) и V_{микро}/V_{мезо} (б) (1 атм, 25°C).

Наиболее высокое значение идеальной селективности наблюдается у образца **1solv** (табл. 4.4). Зависимости идеальной селективности имеют одинаковую форму, асимптотически уменьшаясь до единицы при более высоких давлениях (рис. 4.20). Поскольку в литературе отсутствуют расчеты идеальной селективности для НКУСТ-1 в отношении метана и этана, то для этого материала идеальная селективность была рассчитана из литературных значений величин адсорбции метана и этана [52,196]. Таким образом, расчетное значение идеальной селективности для C₂H₆/CH₄ составило 4.375 (1 бар, 25°C). Следует отметить, что это значение рассчитано с использованием литературных данных для двух образцов НКУСТ-1, поскольку сведения по адсорбции метана и этана на одном и том же образце отсутствуют. Стоит отметить, что идеальное значение селективности для материала **1solv** составляет 7.76 (1 атм), что заметно выше этого показателя, рассчитанного из литературных данных [52,196].

Таблица 4.4. Идеальная селективность и селективность, рассчитанная с использованием модели IAST, для полученных образцов НКУСТ-1 (25°C).

Образец	Идеальная селективность			IAST селективность при $y(\text{CH}_4)=0.9$		
	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 1 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 5 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 20 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 1 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 5 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 20 атм
1solv	7.76	2.95	1.30	16.13	16.05	13.40
1mw	7.44	2.44	1.19	12.28	12.51	10.64
2solv	3.56	2.10	1.15	7.71	8.67	7.36
3solv	3.75	2.09	1.18	4.84	7.29	6.90
2solv-after-rinsing	4.88	2.01	1.08	5.90	7.76	6.40
3solv-after-rinsing	5.39	2.03	1.09	5.45	7.83	6.69
4mw	4.67	2.06	1.22	6.49	8.97	8.71
5mw	6.84	2.54	1.22	11.0	11.89	10.51
6mw	5.77	2.40	1.23	9.61	10.13	8.30
7mw	6.71	2.61	1.25	9.82	11.01	9.6
8mw	6.59	2.51	1.26	11.7	11.85	10.07
8solv	5.93	2.33	1.18	9.30	10.05	8.51

Как показано на рисунке 4.20, образцы НКУСТ-1, синтезированные различными методами, имеют четкий максимум селективности для смеси метан-этан в диапазоне давлений от 3 до 5 атм. Максимальная IAST селективность для материала **1solv** составляет около 16.5 (3 атм, 25°C).

Корреляция полученной идеальной селективности с текстурными характеристиками синтезированных образцов показывает линейный рост с увеличением значения $S_{\text{ВЕТ}}$ ($R^2 = 0.85$) (рис. 4.21), а корреляция селективности с отношением $V_{\text{микро}}/V_{\text{мезо}}$ менее выражена ($R^2 = 0.62$) (рис. 4.21). Можно предположить, что «идеальный» образец НКУСТ-1, предназначенный для разделения метана и этана, должен иметь максимально возможную удельную поверхность и максимальную долю микропор. Кроме того, средний размер частиц практически не влияет на селективность. Это способствует промышленному применению материала НКУСТ-1, поскольку использование адсорбентов с более крупным размером частиц (>10 мкм) должно быть более удобным с практической точки зрения.

Изучена возможность масштабирования синтеза НКУСТ-1 с использованием СВЧ-активации. Условия синтеза были выбраны аналогично использовавшимся для синтеза образца **1mw**, при этом были использованы 20-кратные количества реагентов (табл. 2.1, образец **9mw**). Согласно данным пРСА (рис. 4.22), структурные характеристики полученного образца почти идентичны таковым для образца **1mw**. Как можно видеть из таблицы 4.2, значения удельной поверхности и объема микропор для образца **9mw** несколько снижены по сравнению с величинами этих характеристик для образца **1mw**, полученного на обычных загрузках. Тем не менее, величины удельной поверхности и объема микропор остаются сопоставимыми с таковыми для других образцов, полученных в настоящей работе, и с литературными данными. Таким образом, было показано, что предложенная методика синтеза НКУСТ-1 может быть масштабирована по крайней мере в 20 раз без существенного ухудшения выхода, а также структурных и текстурных характеристик полученного материала.

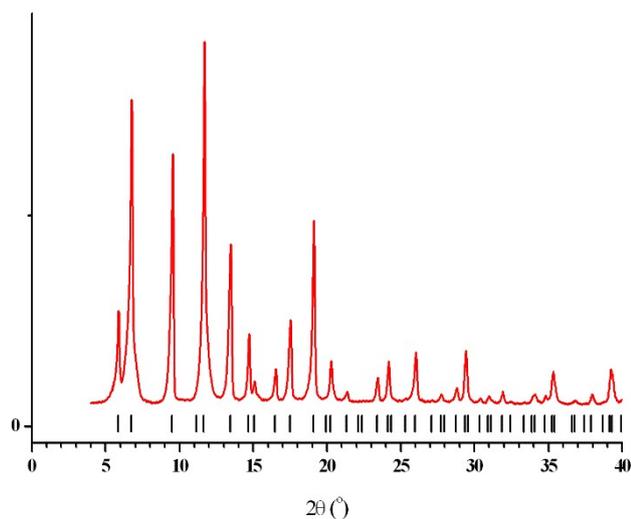


Рисунок 4.22. Экспериментальная дифрактограмма образца **9mw**. Вертикальные черные отрезки показывают рассчитанные положения пиков кубической фазы НКУСТ-1.

В целях оценки реальной возможности применения НКУСТ-1 в качестве адсорбента компонентов природного газа, был проведен эксперимент по определению времени проскока этана при пропускании газовой смеси $C_2H_6:CH_4$ (с объемным соотношением 1:9) через колонку, заполненную образцом **9mw** (схема прибора описана на схеме 2.2 в экспериментальной части).

Эксперимент проводили при объемной скорости газа – 2, 10 и 25 мл/мин с использованием 1.66 г исследуемого адсорбента при 25°C. Метан в случае $v = 2$ мл/мин выходит из колонки через 35 минут, а этан – через 2 часа (рис. 4.23). То есть, используемая

в экспериментах колонка с адсорбентом полностью задерживает этан из смеси до времени проскока, тем самым позволяя получать чистый метан и накапливать этан в адсорбированном состоянии. В реальных условиях разделения, этан затем должен быть десорбирован с колонки перед ее использованием в следующем цикле. В результате, динамическая емкость адсорбента по этану при 2 мл/мин составила 1.6 ммоль/г, 1.8 ммоль/г при 10 мл/мин и 2 ммоль/г при 25 мл/мин.

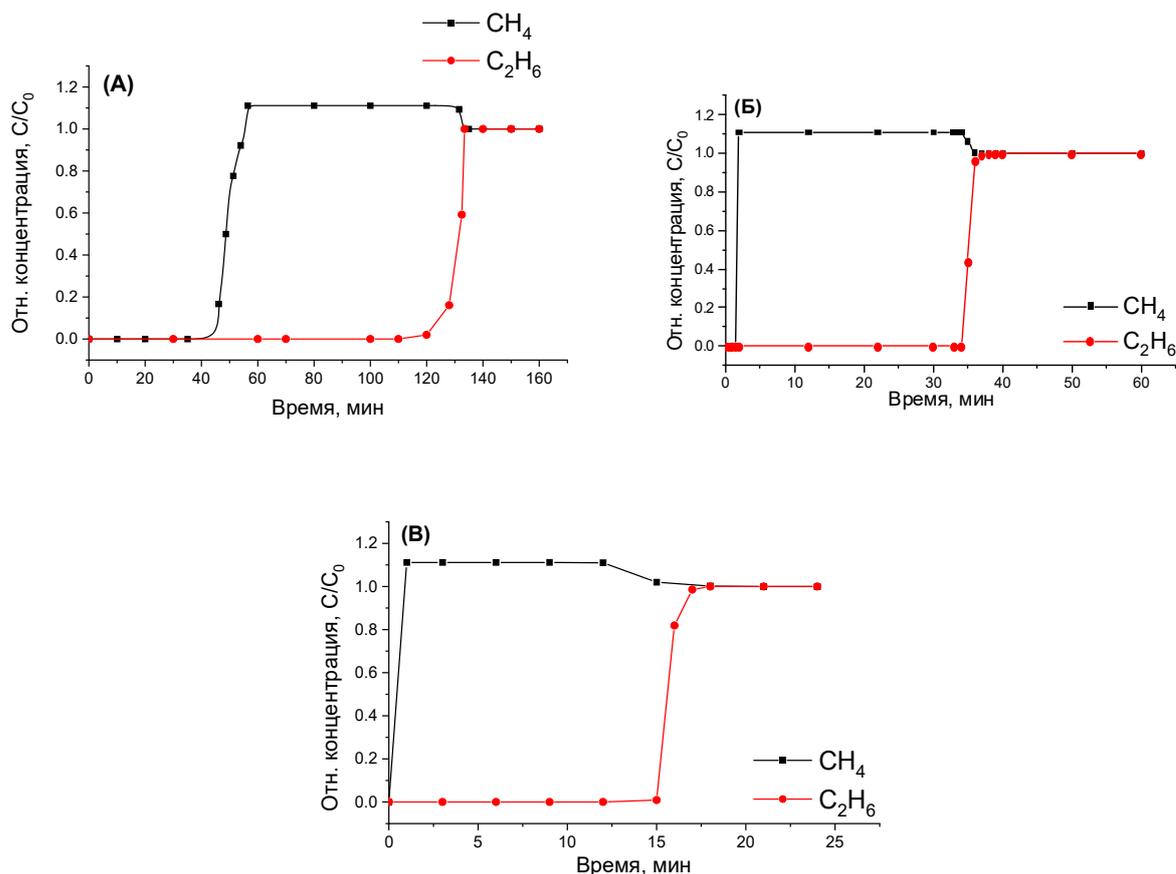


Рисунок 4.23. Результаты эксперимента по измерению времени проскока на материале НКУСТ-1 при разных объемных скоростях подаваемой смеси метана и этана (А – 2 мл/мин, Б – 10 мл/мин, В – 25 мл/мин) (25°C).

По сравнению с равновесной емкостью образца **1mw** по этану (табл. 4.3) емкость материала **9mw** в динамических условиях снижается примерно в 3 раза. Как видно из таблицы 4.5, это связано с тем, что при прессовании текстурные свойства НКУСТ-1 заметно ухудшаются. Помимо снижения величины удельной поверхности (от 1518 до 1033 м²/г) и общего объема пор (от 0.621 до 0.485 мл/г) размер пор полученного материала также несколько изменяется при прессовании образца **9mw** (от 0.4-1.0 до 0.5-0.9 нм). Подобный эффект, как считается в литературе, связан, прежде всего, со «сжатием» каркаса НКУСТ-1 в условиях высокого давления [237]. Эксперименты по проскоку газа были проведены последовательно, и рост емкости этого адсорбента показывает, что этот материал остается

стабильным в трех адсорбционных циклах. Таким образом, масштабирование синтеза и последующее прессование приводят к получению материала HKUST-1, пригодного для использования на практике.

Таблица 4.5. Сравнение текстурных свойств HKUST-1 до и после прессования при 50 атм.

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{общ.} , мл/г	V _{микро} , мл/г	V _{мезо} , мл/г	Размер пор, нм
9mw (50 атм)	1033	0.485	0.372	0.113	0.5-0.9
9mw (исх.)	1518	0.621	0.607	0.014	0.4-1.0
1mw	2050	0.836	0.777	0.059	0.4-0.8

Заключение к главе 4

Разработан новый подход к синтезу материалов HKUST-1 с контролируемым размером частиц, который заключается в сочетании применения СВЧ-активации как способа нагрева и ионных жидкостей в качестве реакционной среды. Было обнаружено, что параметры синтеза и композиционный фактор, такие как время реакции и содержание ИЖ в реакционной смеси, существенно влияют на фазовую чистоту, кристалличность, размер частиц и текстурные свойства полученных образцов HKUST-1. Эффективный контроль дисперсности целевого продукта заключается в подборе оптимальной продолжительности синтеза, природы ИЖ и способа нагрева.

Установлено, что использование ИЖ в качестве растворителя позволяет эффективно уменьшить размер кристаллов HKUST-1 по сравнению с материалами, полученными в молекулярных растворителях (ДМФА, вода, этанол, ТЭГ) практически на порядок. В частности, материал HKUST-1, полученный в условиях СВЧ-активации с использованием OMIM OTf, имеет средний размер частиц около 290 нм. Предложенный метод СВЧ-синтеза может быть масштабирован как минимум в 20 раз (продолжительность нагрева 30 мин) и позволяет получать более 20 г материала HKUST-1 за один цикл. Методом ЯМР ¹H обнаружено, что использованные ИЖ остаются стабильными в условиях СВЧ-активации и могут быть отделены и повторно использованы.

Впервые получены данные по адсорбции метана и этана в широком диапазоне давлений (1-30 атм) для материалов HKUST-1. Образец HKUST-1, полученный в оптимальных условиях синтеза, показывает улучшенную адсорбционную емкость по метану и этану, почти на 20% превышающую емкость образца, синтезированного в классических сольвотермальных условиях. Достигнутая величина адсорбции метана (9.37 ммоль/г, 25°C, 20 атм) для этого материала оказывается сопоставима с наилучшими известными из литературы показателями адсорбентов МОК другого вида. Данные по адсорбции метана и этана позволяют утверждать, что состав реакционной среды

значительно влияет на физико-химические и текстурные свойства синтезированных адсорбентов HKUST-1, что, в свою очередь, напрямую влияет на величины их емкостей по метану и этану.

Впервые определены значения идеальной селективности и IAST селективности для пары этан-метан для материала HKUST-1. Адсорбент, приготовленный с использованием системы ДМФА–вода в сольвоотермальных условиях, показывает наиболее высокие величины селективности. Для синтезированных материалов HKUST-1 обнаружена линейная корреляция между идеальной селективностью, удельной поверхностью (БЭТ) и соотношением объемов микро- и мезопор.

Впервые на материале HKUST-1 проведен эксперимент по оценке времени проскока этана при разделении смеси метан-этан в динамических условиях. В результате, при минимальной выбранной скорости подачи смеси динамическая емкость адсорбента по этану составила 2.0 ммоль/г (25°C), что достаточно близко к равновесному значению адсорбции при атмосферном давлении.

Таким образом, было показано, что материал HKUST-1, имеющий оптимальные физико-химические свойства (текстурные, морфологические), является высокоэффективным адсорбентом для разделения компонентов природного газа – метана и этана - в динамических условиях.

Глава 5. Изучение влияния структурных блоков в составе материалов МОК на их адсорбционные свойства

5.1 Влияние неорганического структурного блока в составе МОК на адсорбцию метана и этана на примере каркасов ZIF-8 и ZIF-67

Известно, что ионы металла в составе МОК являются адсорбционными центрами для молекул адсорбатов [38]. Для изучения влияния катиона металла в составе МОК в качестве модельной системы был выбран цеолитоподобный имидазолатный каркас ZIF-8 ($Zn(MIM)_2$). Для него известен изоструктурный аналог ZIF-67 состава $Co(MIM)_2$. В [201] было показано, что материал ZIF-8 способен образовывать ряд замещенных изоструктурных соединений с катионом Co^{2+} с образованием каркасов вида $Zn_xCo_{1-x}(MIM)_2$.

Для изучения эффекта неорганического структурного блока на адсорбцию метана и этана были синтезированы материалы ZIF-8, ZIF-67, а также биметаллический каркас $Zn_{0.5}Co_{0.5}(MIM)_2$ на основе 2-метилимидазола (MIM) и ионов Co^{2+} и Zn^{2+} (соотношение 1 : 1). Влияние металла также исследовано в композитах типа core-shell (ядро-оболочка) на основе этих каркасов, представляющих собой структуры двух видов – ZIF-8@ZIF-67 и ZIF-67@ZIF-8. Так, предварительно синтезированный каркас (ядро) ZIF-67 или ZIF-8 использовался в качестве подложки для сольвотермального синтеза ZIF-8 или ZIF-67 (оболочки), соответственно.

Анализ данных РФА (рисунок 5.1) свидетельствует о том, что полученные образцы являются высококристаллическими с высокой фазовой чистотой, а также имеют одинаковый набор рефлексов на дифрактограммах, то есть являются изоструктурными.

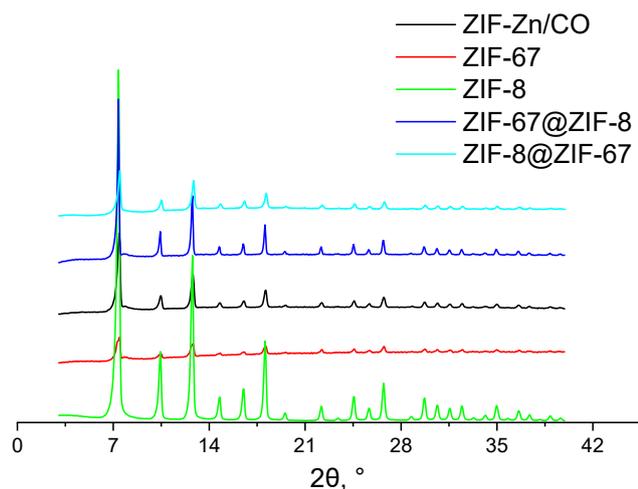
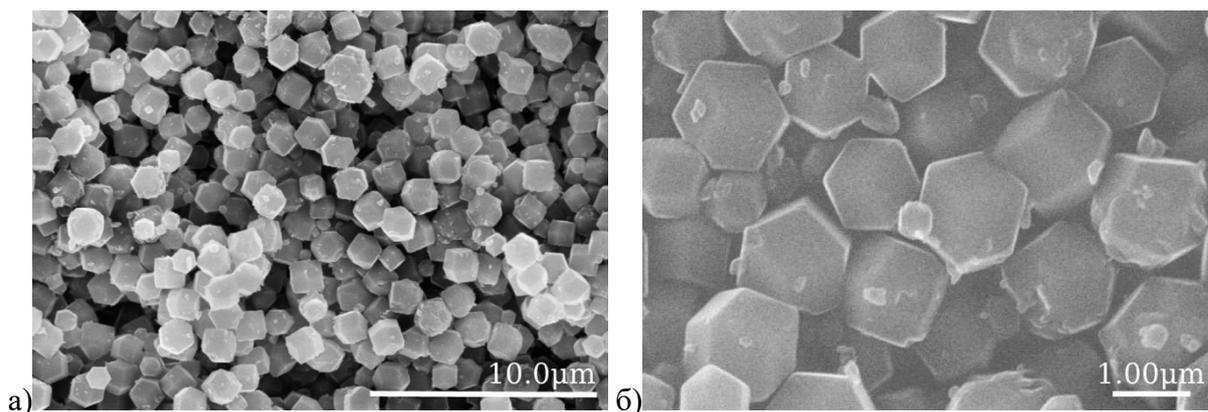


Рисунок 5.1. Дифрактограммы полученных материалов на основе каркаса ZIF.

Состав полученных материалов определяли методом элементного анализа. Согласно таблице 2.3 (экспериментальная часть), в образце ZIF-Zn/Co содержание цинка и кобальта примерно одинаково. В свою очередь, композиты ZIF-8@ZIF-67 и ZIF-67@ZIF-8 имеют неоднородный состав – содержание основного иона металла в них определяется ядром при синтезе. Так, материал ZIF-8@ZIF-67 имеет в своем составе на 8% больше атомов кобальта, а ZIF-67@ZIF-8 – на 5% больше атомов цинка. По-видимому, в ходе синтеза соответствующей оболочки выход реакции уменьшается, ввиду присутствия в реакционной смеси предварительно синтезированного ядра композита, что также наблюдается и в литературе [238].

На рисунке 5.2 представлены микрофотографии СЭМ полученных материалов.



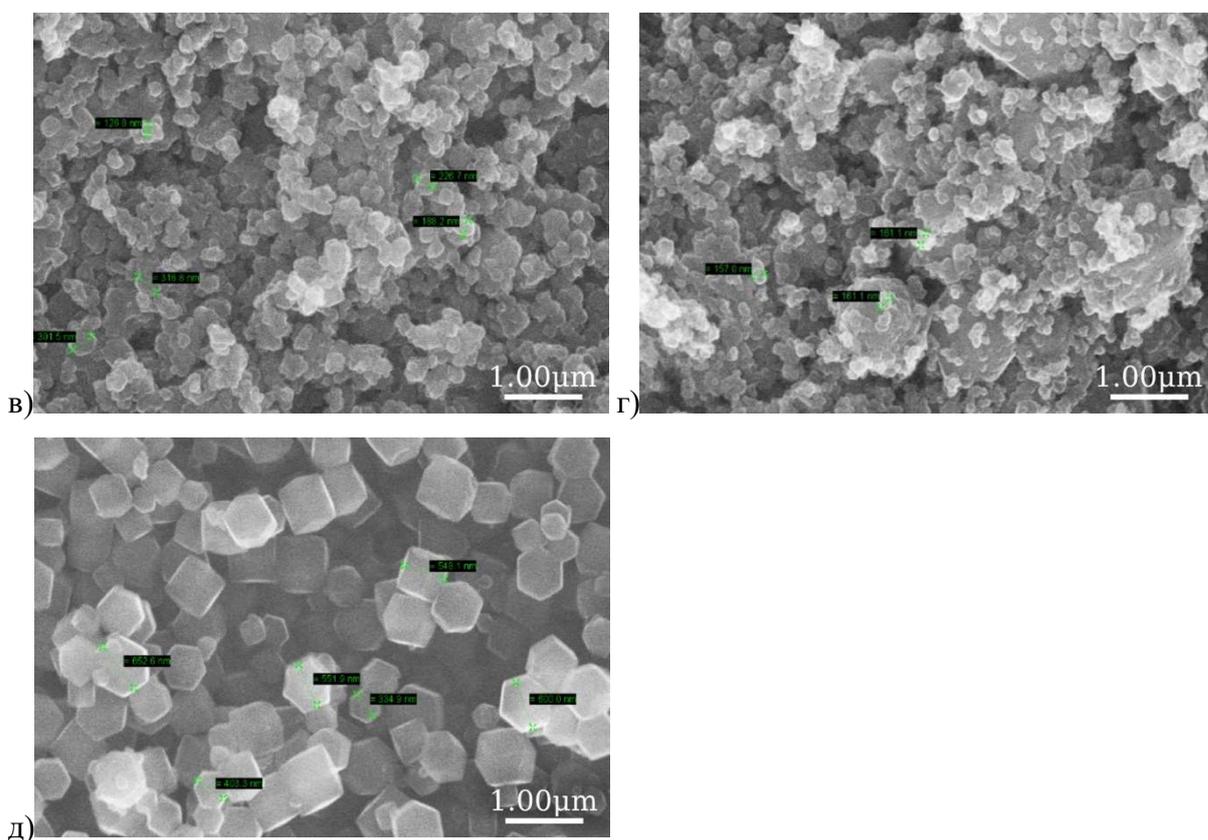


Рисунок 5.2. Микрофотографии СЭМ образцов ZIF-8 (а), ZIF-67 (б), ZIF-67@ZIF-8 (в), ZIF-67@ZIF-8 (г) и ZIF-Zn/Co (д).

Получены субмикронные частицы материалов на основе ZIF, причем размер частиц ZIF-67 (0.8-1.0 мкм) наиболее крупный (рис. 5.1, б). В свою очередь, размер частиц образца ZIF-Zn/Co занимает промежуточное значение среди размеров кристаллов для материалов ZIF-8 и ZIF-67 (650 нм). Образцы ZIF-67@ZIF-8 (рис. 5.1, в) и ZIF-67@ZIF-8 (рис. 5.1, г) имеют наименьший размер частиц (<250 нм), при этом правильная кубическая форма соответствующих ядер изменяется. По-видимому, рост кристаллов новой фазы соответствующего каркаса одновременно сопровождается частичным растворением используемого ядра, что приводит к изменению среднего размера кристаллитов.

Для исходных носителей ZIF-8 и ZIF-67 величина удельной поверхности практически идентична поверхности этих каркасов (табл. 5.1), приведенной в литературе (1593 м²/г – ZIF-67 [239] и 1600 м²/г – ZIF-8 [53]).

Таблица 5.1. Текстуальные характеристики материалов на основе ZIF-8 и ZIF-67.

Образец	S _в ЕТ, м ² /г	V _{общ.} , см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	Диаметр пор, нм	Размер частиц, нм
ZIF-8	1567	0.775	0.665	0.110	0.7-1.7	500
ZIF-67	1593	0.767	0.677	0.090	0.7-1.7	1000
ZIF-8@ZIF-67	1487	0.720	0.678	0.042	0.7-1.7	<250
ZIF-67@ZIF-8	1478	0.746	0.673	0.073	0.7-1.7	<250
ZIF-Zn/Co	1575	0.746	0.663	0.073	0.7-1.7	650

Текстуальные характеристики исследуемых образцов практически идентичны, поскольку материалы ZIF-8, ZIF-67 и ZIF-Zn/Co являются изоструктурными (табл. 5.1). Впрочем, композиты ZIF-8@ZIF-67 и ZIF-67@ZIF-8 имеют несколько сниженные величины удельной поверхности, что, по-видимому, связано с меньшей доступностью их пор за счет роста кристаллов фазы оболочки внутри ядра.

Различие в структуре, составе и размере частиц оказывает влияние на адсорбционные свойства материалов в отношении метана и этана (рис. 5.3).

Таблица 5.2. Емкость по метану и этану для полученных адсорбентов (25°C).

Образец	a(C ₂ H ₆ , 1 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 1 атм), ммоль/г	a(C ₂ H ₆ , 5 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 5 атм), ммоль/г	a(C ₂ H ₆ , 20 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 20 атм), ммоль/г
ZIF-8	2.03	0.30	4.32	1.29	5.54	3.46
ZIF-67	2.29	0.31	5.20	1.43	6.72	4.15
ZIF-8@ZIF-67	2.17	0.73	4.80	2.36	6.09	4.81
ZIF-67@ZIF-8	1.93	0.27	4.29	1.20	5.36	3.35
ZIF-Zn/Co	2.23	0.29	4.95	1.32	6.07	3.83

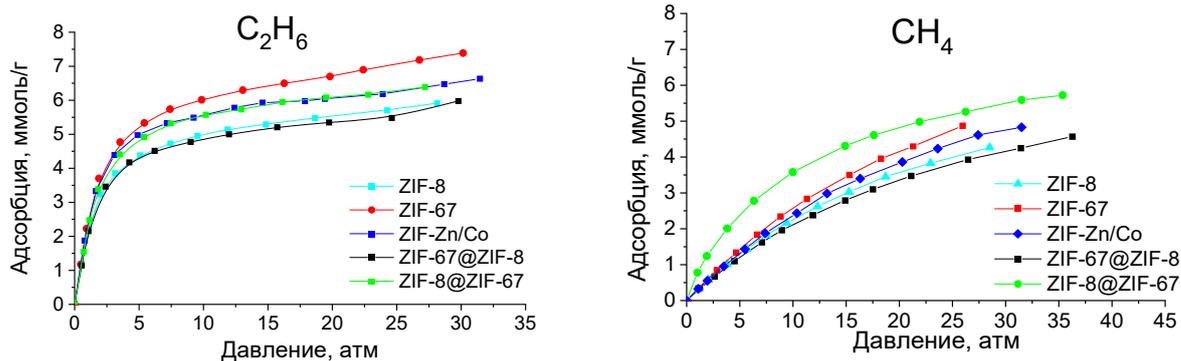


Рисунок 5.3. Изотермы адсорбции метана и этана для полученных материалов на основе ZIF (25°C).

Обнаружено, что образец ZIF-67 имеет более высокую адсорбционную емкость по метану и этану (практически на 20%), чем его изоструктурный аналог ZIF-8 с идентичными текстурными свойствами (табл. 5.1). Емкости по метану и этану для биметаллического материал ZIF-Zn/Co (1:1) занимают промежуточное положение между аналогичными величинами адсорбции, полученными для образцов ZIF-8 и ZIF-67. Величины адсорбции метана, полученные на адсорбентах ZIF-8, ZIF-67 и ZIF-Zn/Co, на 40% выше чем для аналогичных материалов, описанных в [201]. Вероятно, такое различие может объясняться существенно меньшими величинами удельной поверхности (1100-1200 м²/г [201]) и более жесткими условиями вакуумирования (220°C), которые могли привести к частичной деструкции каркасов. Образец ZIF-8@ZIF-67 отличается наибольшей емкостью по метану в области давлений 1-5 атм. Это явление, вероятно, связано с повышенным содержанием ионов Co²⁺ в нем по сравнению с ZIF-67@ZIF-8 или ZIF-Zn/Co, а также крайне малым размером кристаллов. Таким образом, введение Co²⁺ в структуру ZIF-8 способствует увеличению емкости как по метану, так и по этану.

Композит ZIF-67@ZIF-8 и материал ZIF-8 демонстрируют практически идентичные величины адсорбции обоих газов, а система ZIF-8@ZIF-67 и носитель ZIF-67, в свою очередь, имеют близкие значения емкости. Вероятно, емкость композитов вида «core-shell» по обоим газам определяется ионами металла - адсорбционными центрами, находящимися внутри пор ядра.

Важное значение для оценки потенциального практического применения имеют структурно-энергетические характеристики исследуемых материалов, в частности, теплоты адсорбции. В этой связи, для оценки теплоты адсорбции для материалов ZIF-8 и ZIF-67 были дополнительно получены изотермы адсорбции метана и этана при различных температурах 0°C, 50°C и 75°C.

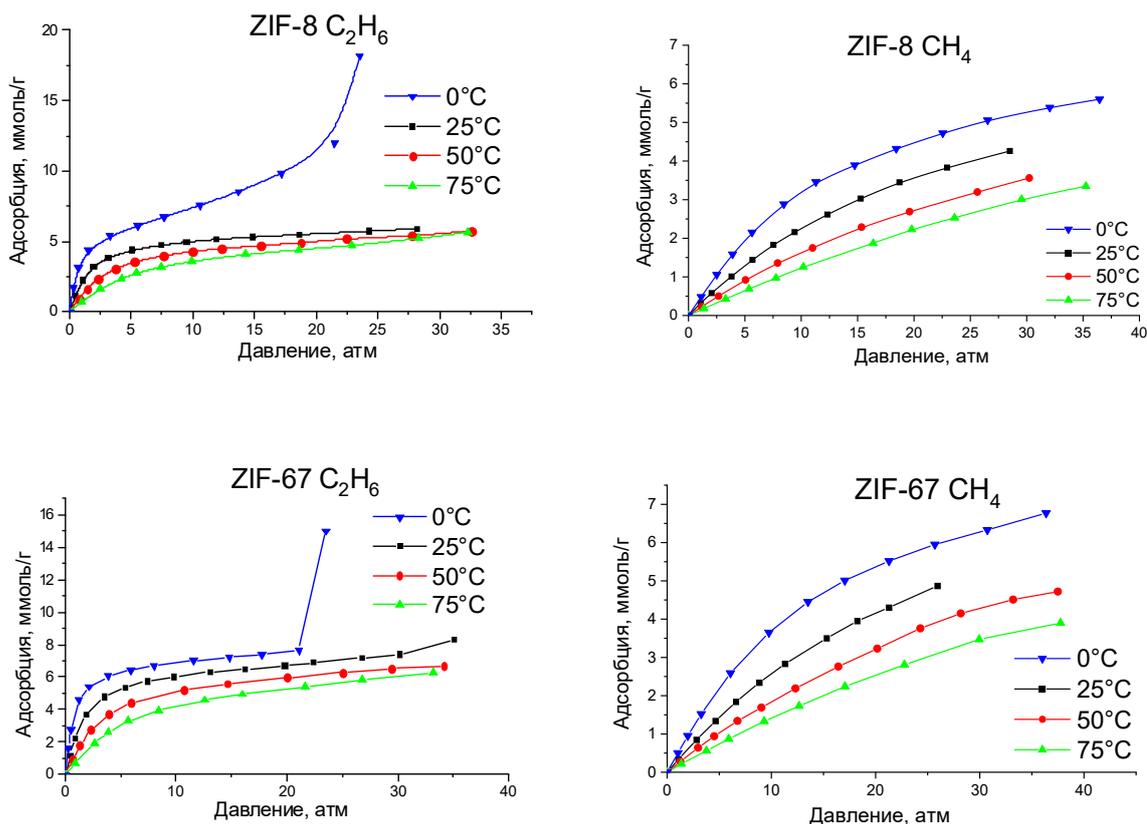


Рисунок 5.4. Изотермы адсорбции метана и этана при 0, 25, 50 и 75°C для ZIF-8 и ZIF-67.

Изучено влияние температуры на адсорбцию метана и этана. Величина адсорбции метана и этана существенно зависит от этого фактора. При увеличении температуры с 0°C до 75°C, снижение емкости материала ZIF-67 составляет около 45% (от 6.67 ммоль/г до 3.83 ммоль/г при 40 атм), а адсорбента ZIF-8 – 40% (от 5.54 ммоль/г до 3.35 ммоль/г при 35 атм). На изотермах адсорбции этана в области высоких давлений (> 20 атм) для обоих образцов наблюдается резкое увеличение величины адсорбции, что соответствует капиллярной конденсации этана при данной температуре и равновесном давлении. Полученные изотермы были использованы для расчета теплот адсорбции путем построения соответствующих изостер, представленных на рисунке 5.4 (методология расчета приведена в разделе 2.3.1).

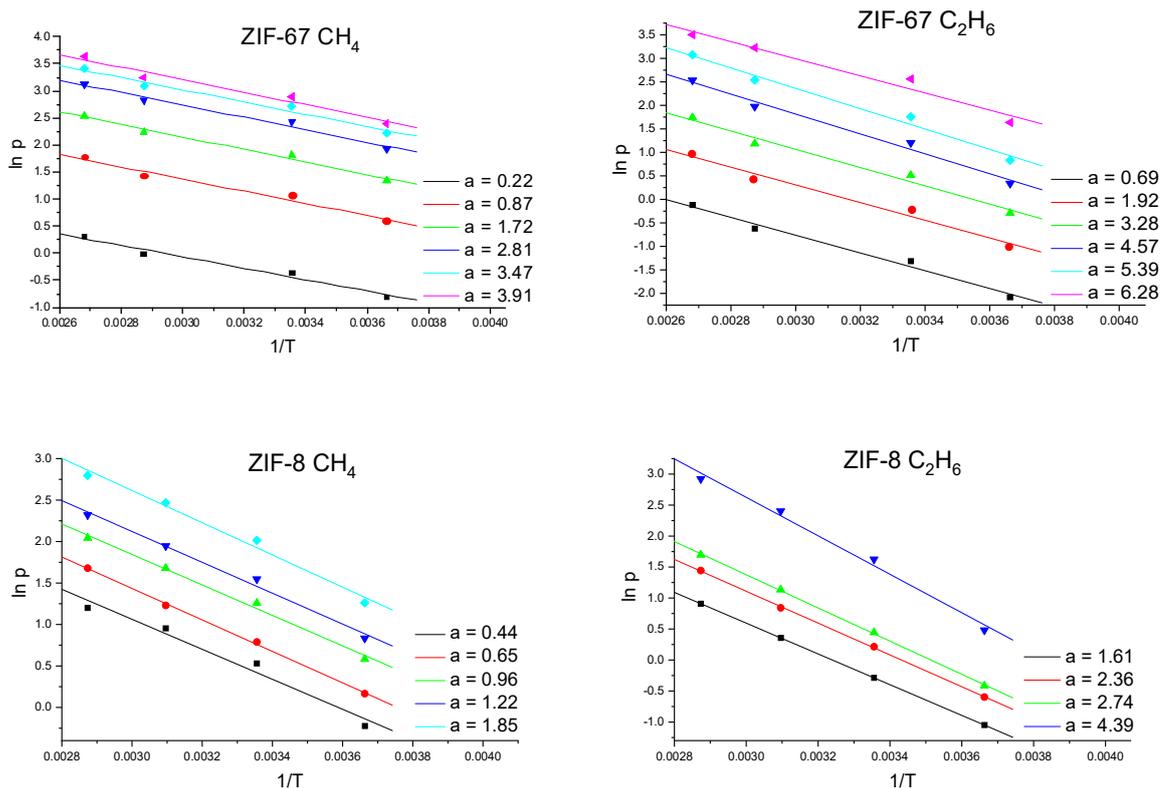


Рисунок 5.5. Изостеры адсорбции метана на ZIF-8 и ZIF-67 при разных величинах адсорбции.

На основании рассчитанных изостер адсорбции метана и этана получены зависимости изостерических теплот адсорбции исследуемых газов от величины адсорбции (рис. 5.6).

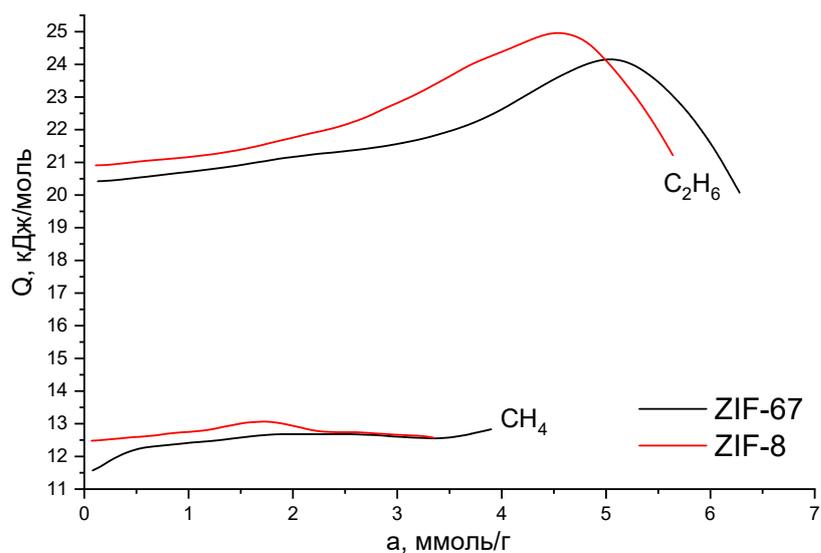


Рисунок 5.6. Зависимость теплоты адсорбции метана и этана от величины адсорбции для ZIF-8 и ZIF-67.

В интервале 0-75°C для образца ZIF-8 теплота адсорбции метана составила (12.7±0.3) кДж/моль, а для этана - (23.0±2.1) кДж/моль. В свою очередь для матрицы ZIF-67 теплота адсорбции метана составила (12.1±0.5), а для этана - (22.3±2.2) кДж/моль. Стоит отметить, что зависимости теплоты адсорбции от степени заполнения для обоих материалов имеют одинаковую форму, вероятно, из-за того, что они являются изоструктурными. Теплоты адсорбции обоих газов на материале ZIF-8 несколько выше, чем на образце ZIF-67. Максимум на зависимости теплоты адсорбции (рис. 5.6) этана свидетельствует о наличии взаимодействий адсорбат-адсорбат на поверхности обоих изучаемых адсорбентов при значительных степенях заполнения [240]. Пологий характер зависимости теплоты адсорбции метана, в свою очередь, говорит об отсутствии вышеуказанных взаимодействий между молекулами адсорбата.

В литературе известны лишь ограниченные данные по теплотам адсорбции данных газов на материалах ZIF-8 и ZIF-67. В частности, в [201] для носителя ZIF-8 указывается следующая величина теплоты адсорбции метана в интервале 25-50°C – 13 кДж/моль при величине адсорбции 0.1 ммоль/г, а величина теплоты адсорбции этана при 25°C – 21 кДж/моль (степень заполнения не указывается) [241]. Приведенные величины хорошо совпадают с данными, полученными в настоящей работе. Стоит отметить, что в этих экспериментах величины адсорбции были получены в более широкой области как температур (0-75°C), так и степеней заполнения, чем известно из литературы. Для носителя ZIF-67 данные по теплотам адсорбции обоих газов были получены впервые.

Интересно отметить, что несмотря на то, что величина адсорбции обоих газов на материале ZIF-67 выше, чем для образца ZIF-8, теплоты адсорбции и метана, и этана на нем ниже. С учетом того, что оба каркаса являются изоструктурными с практически идентичными текстурными свойствами (включая диаметр пор), следует, что такое различие связано с катионом металла в их составе (Co²⁺ в структуре ZIF-67 и Zn²⁺ в структуре ZIF-8). Аналогичное явление наблюдалось при адсорбции углекислого газа на данных образцах. Например, в работе [242] для материала ZIF-67 ($S_{БЭТ} = 1478 \text{ м}^2/\text{г}$) в интервале 25-75°C указывается теплота адсорбции CO₂ - 9.9 кДж/моль, а для образца ZIF-8 ($S_{БЭТ} = 1813 \text{ м}^2/\text{г}$) интервале 25-75°C – 19.5 кДж/моль [243] (в обеих работах не указывается степень заполнения пор, при которой вычислены данные теплоты адсорбции). При этом емкость по CO₂ выше для материала ZIF-67 (10.2 ммоль/г, 40 атм, 25°C) почти на 20% по сравнению с ZIF-8 (8.5 ммоль/г, 40 атм, 25°C). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что теплоты адсорбции метана и этана на материалах ZIF-8 и ZIF-67 определяется составом органического линкера, а природа металла в них мало влияет на этот параметр.

Для полученных образцов композитов и исходных материалов ZIF рассчитаны значения идеальной и IAST селективности для пары этан/метан в широком диапазоне давлений (рис. 5.7 и табл. 5.3).

Таблица 5.3. Идеальная и IAST селективность для полученных адсорбентов ZIF (25°C).

Образец	Идеальная селективность			IAST селективность при $y(\text{CH}_4)=0.9$		
	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 1 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 5 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 20 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 1 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 5 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 20 атм
ZIF-8	6.87	3.36	1.55	15.45	9.69	8.63
ZIF-67	7.43	3.64	1.62	13.45	9.51	8.28
ZIF-8@ZIF-67	2.97	2.03	1.27	1.23	4.15	5.86
ZIF-67@ZIF-8	7.16	3.58	1.60	3.06	3.73	3.99
ZIF-Zn/Co	7.57	3.77	1.59	9.64	9.23	8.75

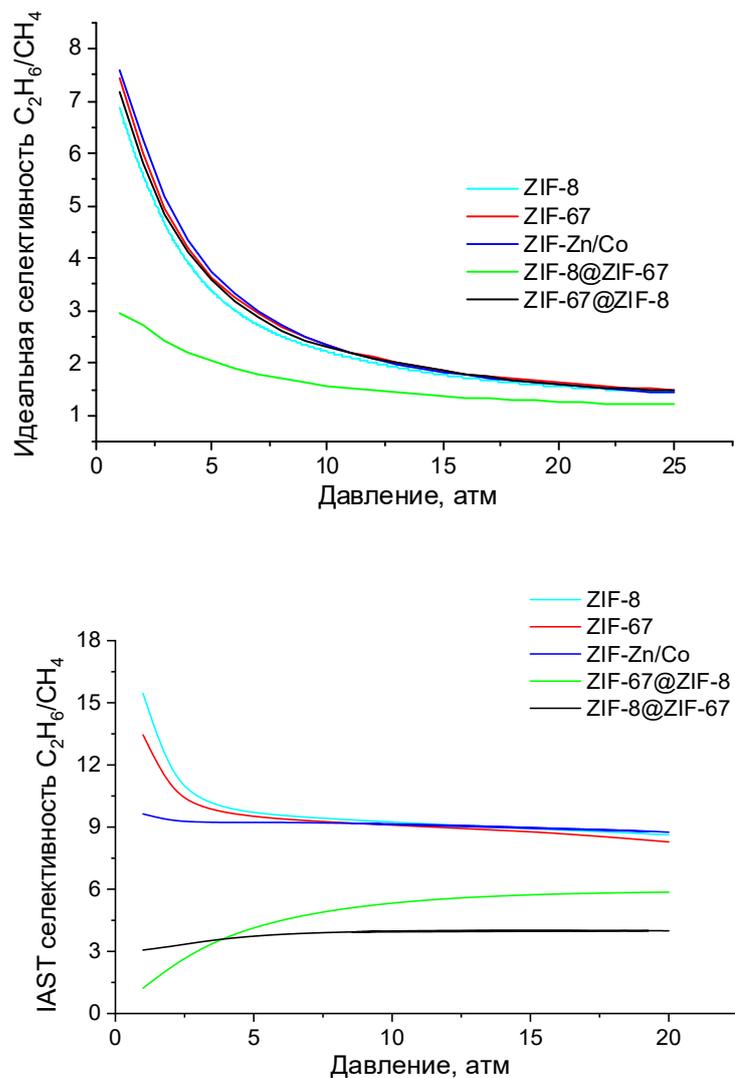


Рисунок 5.7. Зависимость идеальной и IAST селективности для пары $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ от давления для полученных материалов ZIF (25°C).

В случае IAST селективности (рис. 5.7), наибольшее ее значение для смеси метана и этана демонстрируют адсорбенты ZIF-8 (15.5 : 1, 1 атм, 25°C) и ZIF-67 (13.5 : 1, 1 атм, 25°C). В области давлений 5-20 атм материал ZIF-Zn/Co (9.7 : 1, 1 атм, 25°C) имеет практически идентичную величину селективности, что и исходные каркасы, что говорит о том, что в рамках теории IAST величина селективности не зависит от состава неорганического блока в материалах типа ZIF. При сравнении величин IAST селективностей для полученных композитов видно, что в области 5-20 атм эта величина является наибольшей для материала ZIF-8@ZIF-67, имеющего кобальт-содержащее «ядро» (5.86 : 1, 20 атм, 25°C), по сравнению с селективностью адсорбента ZIF-8@ZIF-67 (3.99 : 1, 20 атм, 25°C).

В отношении идеальной селективности для эквимолярной смеси $C_2H_6:CH_4$ в области давлений 1-25 атм все материалы, за исключением композита ZIF-8@ZIF-67, демонстрируют идентичные величины идеальной селективности. На образце ZIF-8@ZIF-67 достигается сниженная селективность (2.97 : 1, 1 атм, 25°C) во всем диапазоне исследуемых давлений. Это обусловлено его повышенной адсорбционной емкостью по метану благодаря содержанию ионов Co^{2+} в его структуре.

Таким образом, адсорбенты на основе ZIF-67 (ZIF-67, ZIF-Zn/Co, ZIF-8@ZIF-67) за счет присутствия катионов кобальта обладают большей емкостью как по метану, так и этану, при этом наблюдаемые для них величины идеальной селективности сопоставимы с цинк-содержащими материалами на основе ZIF-8.

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

Для оценки влияния линкера в составе МОК на адсорбцию метана и этана изучены материалы MIL-53(Al) и NH₂-MIL-53(Al) с ионами Al³⁺ и bdc и abdc линкерами, соответственно. Помимо этого, исследованы изоструктурные каркасы вида MIL-53(Al) с ионами Al³⁺ и смешанными abdc и bdc линкерами в различных соотношениях.

Образцы этих материалов были предварительно получены в условиях СВЧ-активации нашей научной группой и охарактеризованы методами СЭМ, ПРСА и БЭТ [223]. Материал NH₂-MIL-53(Al) имеет крайне малую величину удельной поверхности (79 м²/г), что связано с эффектом «сжатия» каркаса при температуре измерения низкотемпературной адсорбции азота (-196°С) [244]. В отсутствие NH₂ групп в составе линкера bdc в материале MIL-53(Al) такого эффекта не наблюдается (табл. 5.2.1). Уменьшение мольной доли линкера abdc в составе материалов вида MIL-53(Al) также приводит к отсутствию эффекта «сжатия».

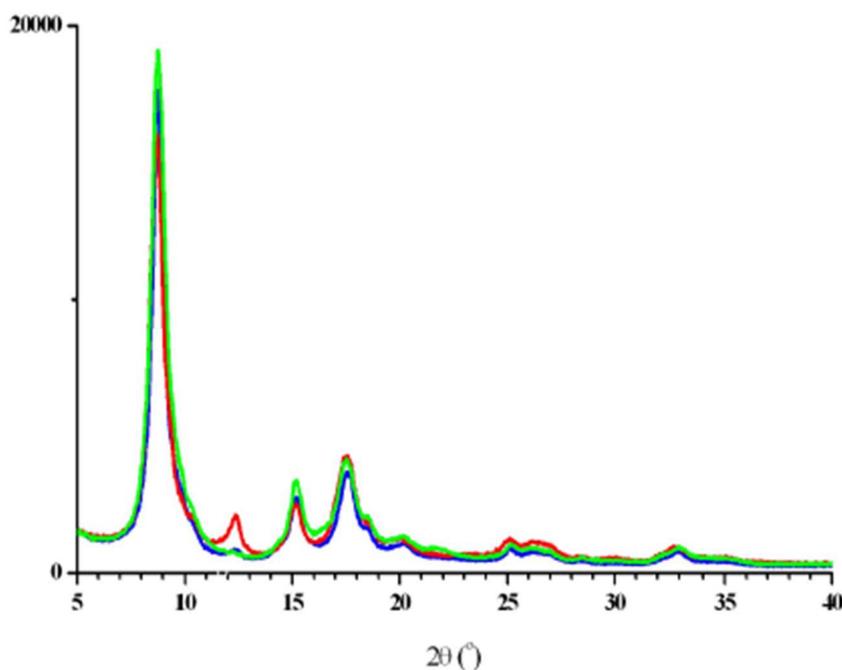


Рисунок 5.2.1. Дифрактограммы образцов bdc_{0.57}/abdc_{0.43} (синяя линия), bdc_{0.33}/abdc_{0.67} (красная линия), bdc_{0.82}/abdc_{0.18} (зеленая линия) [223].

Образцы MIL-53(Al) смешанного состава имеют практически идентичный набор рефлексов на дифрактограммах (рис. 5.2.1) и близкие текстурные характеристики (табл.

5.2.1). Стоит отметить, что образец MIL-53(Al) содержит значительный объем мезопор, что обусловлено малым размером его частиц [245].

Использование метода СВЧ-активации в процессе синтеза материалов смешанного состава приводит к заметному уменьшению размера частиц по сравнению с образцом MIL-53(Al) (табл. 5.2.1). Во всех случаях были получены нанокристаллы с однородным распределением частиц по размерам. Материалы со смешанными линкерами bdc и abdc состоят из очень мелких кристаллов игольчатой формы. Их размер примерно на порядок меньше размеров частиц образцов MIL-53(Al) и NH₂-MIL-53(Al), несмотря на идентичные условия синтеза. Размер их кристаллов примерно на 2 порядка ниже, чем у образцов MIL-53(Al) и NH₂-MIL-53(Al), полученных гидротермальным способом [246].

Таблица 5.2.1. Текстульные характеристики полученных материалов вида MIL-53(Al) [223].

Образец	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{общ.} , см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	Диаметр пор, нм	Размер частиц, нм
NH ₂ -MIL-53(Al)	79	0.113	0.037	0.076	-	300-500
MIL-53(Al)	633	0.479	0.278	0.201	0.7-1.0	500
bdc _{0.57} /abdc _{0.43} *	857	0.548	0.338	0.210	0.6-1.0	<100
bdc _{0.33} /abdc _{0.67} *	959	0.632	0.394	0.238	0.6-1.0	<100
bdc _{0.82} /abdc _{0.18} *	963	0.70	0.446	0.026	0.6-0.8	<100

*Аббревиатура bdc_x/abdc_y обозначает мольную долю соответствующего линкера в составе каркаса MIL-53(Al).

Для материалов вида MIL-53(Al) получены изотермы адсорбции метана и этана (рисунок 5.2.2).

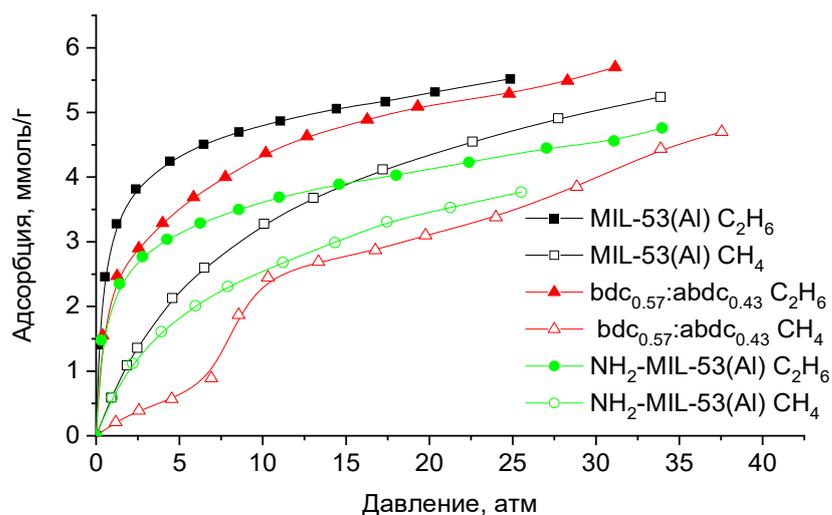


Рисунок 5.2.2. Изотермы адсорбции метана и этана на материалах типа MIL (25°C).

При анализе изотерм можно отметить ряд особенностей. Так, несмотря на то, что образец NH₂-MIL-53(Al) имеет низкую удельную поверхность по азоту (табл. 5.2.1), он демонстрирует высокие величины адсорбции метана (0.6 ммоль/г, 1 атм, 25°C) и этана (2.04 ммоль/г, 1 атм, 25°C). Это явление, по-видимому, связано с эффектом открытия пор, известного из литературы. Оно представляет собой фазовый переход структуры MIL-53(Al) из узкопористой фазы (*np*) в широкопористую фазу (*lp*) [56]. Таким образом, несоответствие адсорбционного поведения исследуемого образца в отношении различных газов объясняется тем, что измерение изотерм адсорбции азота производится при -196°C, а адсорбции метана и этана - при 25°C. Следовательно, при комнатной температуре адсорбция на материале NH₂-MIL-53(Al) определяется только фазой *lp*. Тем не менее, его емкость оказывается существенно меньше, чем для его изоструктурного аналога MIL-53(Al), не содержащего NH₂-группу - 3.04 ммоль/г для C₂H₆ и 0.65 ммоль/г для CH₄ в аналогичных условиях. По-видимому, введение этой группы приводит к уменьшению доступного объема пор для адсорбции исследуемых газов.

Таблица 5.2.2. Емкость по метану и этану для полученных адсорбентов при 25°C.

Образец	a(C ₂ H ₆ , 1 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 1 атм), ммоль/г	a(C ₂ H ₆ , 5 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 5 атм), ммоль/г	a(C ₂ H ₆ , 20 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 20 атм), ммоль/г
NH ₂ -MIL-53(Al)	2.04	0.60	3.12	1.82	4.14	3.45
MIL-53(Al)	3.04	0.65	4.31	2.23	5.31	4.33
bdc _{0.57} /abdc _{0.43}	2.22	0.16	3.50	0.63	5.10	3.10
bdc _{0.33} /abdc _{0.67}	1.41	0.18	2.84	0.57	4.57	2.52
bdc _{0.82} /abdc _{0.18}	1.05	0.05	3.05	0.16	4.93	2.55

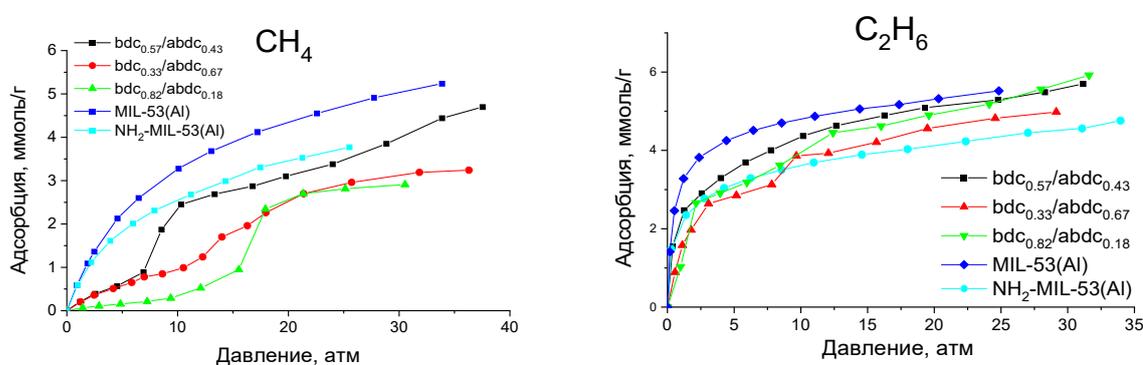


Рисунок 5.2.3. Изотермы адсорбции для композитов на основе MIL с различными соотношениями abdc и bdc (25°C).

Для всех материалов со смешанными линкерами наблюдается выраженный перегиб (резкое увеличение адсорбции) изотермы адсорбции метана. Так, для образца bdc_{0.57}/abdc_{0.43}, зависимость адсорбции метана имеет резкий перегиб в интервале 7-10 атм. Для образцов bdc_{0.33}/abdc_{0.67} и bdc_{0.82}/abdc_{0.18} также наблюдается подобный перегиб при адсорбции метана в интервале 5-20 атм (рис. 5.2.3).

По-видимому, такое явление обусловлено фазовым переходом $np \rightarrow lp$ для всех образцов смешанного состава. Эта трансформация кристаллической структуры сопровождается увеличением объема пор, и, как следствие, повышению емкости адсорбентов по метану. Высота перепада величины адсорбции и равновесное давление метана, при котором этот перегиб наблюдается, зависят от состава исследуемых материалов. С увеличением содержания линкера bdc в каркасе данный эффект становится все более выраженным и наблюдается при более высоких давлениях. Разница в величинах адсорбции этана для исследуемых материалов является менее заметной, чем для метана. На изотермах образцов bdc_{0.82}/abdc_{0.18} и bdc_{0.33}/abdc_{0.67} наблюдаются незначительные перегибы в области давлений 2-10 атм. Таким образом, разница в адсорбционной способности фаз np и lp по этану является менее значительной по сравнению с метаном.

Следует ожидать, что наличие подобных перегибов на изотермах приводит к значительному повышению идеальной селективности и IAST селективности для исследуемых адсорбентов по отношению к этану. Действительно, величина адсорбции метана оказывается пренебрежимо малой по сравнению с адсорбцией этана при равновесном давлении до 20 атм (рис. 5.2.3).

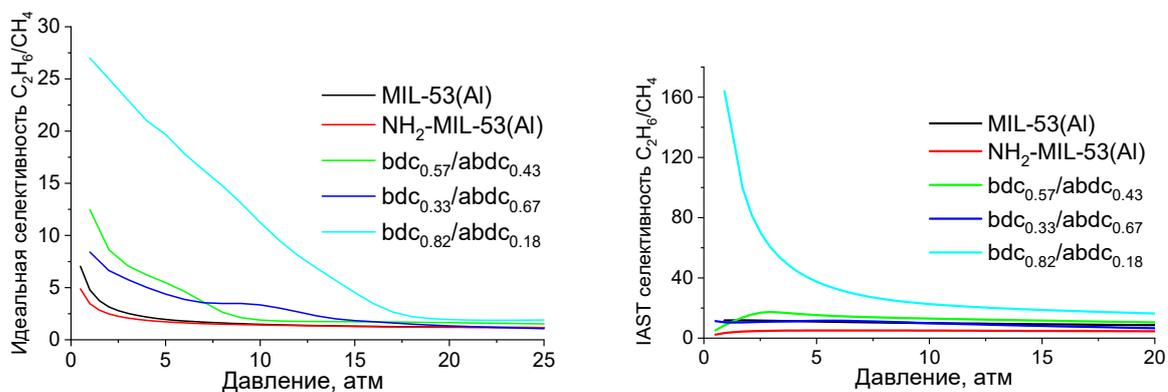


Рисунок 5.2.4. Зависимость идеальной и IAST селективности для пары C_2H_6/CH_4 от давления для полученных материалов вида MIL-53(Al) ($25^\circ C$).

Таблица 5.1.3. Идеальная и IAST селективность для полученных адсорбентов ($25^\circ C$).

Образец	Идеальная селективность			IAST селективность при $y(CH_4)=0.9$		
	$C_2H_6:CH_4$, P = 1 атм	$C_2H_6:CH_4$, P = 5 атм	$C_2H_6:CH_4$, P = 20 атм	$C_2H_6:CH_4$, P = 1 атм	$C_2H_6:CH_4$, P = 5 атм	$C_2H_6:CH_4$, P = 20 атм
NH₂-MIL-53(Al)	4.88	1.63	1.17	3.20	4.95	4.57
MIL-53(Al)	7.04	1.94	1.17	12.01	11.13	8.64
bdc_{0.57}/abdc_{0.43}	12.52	5.46	1.64	9.02	15.47	10.49
bdc_{0.33}/abdc_{0.67}	8.40	4.42	1.35	10.52	11.06	6.61
bdc_{0.82}/abdc_{0.18}	27.01	19.65	1.95	157.13	37.74	16.39

Для полученных образцов вида MIL-53(Al) впервые вычислены значения идеальной селективности и IAST селективности для пары $CH_4:C_2H_6$ (рис. 5.2.4 и таблицу 5.2.3). Относительно высокие величины адсорбции этана и низкие величины адсорбции метана в области низких давлений, очевидно, относящиеся к *lp* фазе адсорбента, позволяют достигать высокой селективности для смеси метана и этана. Образец bdc_{0.82}/abdc_{0.18} демонстрирует наиболее высокие значения как идеальной селективности (27 : 1, 1 атм, $25^\circ C$), так и IAST селективности (157 : 1, 1 атм, $25^\circ C$). Более того, материалы со смешанными линкерами демонстрируют повышенные величины идеальной селективности

(40% и выше), чем исходные каркасы MIL-53(A1) и NH₂-MIL-53(A1), что связано с наличием в них более выраженного эффекта открытия пор при адсорбции метана при повышенных давлениях.

5.3. Получение новых структур МОК на основе потенциально гибких линкеров и ионов Ca^{2+}

Как было отмечено в литературном обзоре, некоторые материалы МОК являются перспективными адсорбентами для разделения компонентов природного газа. Однако их существенным недостатком являются использование дорогостоящих линкеров, синтез которых представляет сложную задачу. В частности, матрица SBMOF-2 ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{tcpb})$) на основе тетраденатного линкера tcpb (рис. 5.3.1) обладает высоким значением IAST селективности (25 : 1 для C_2H_6 : CH_4 , 1 атм, 25°C) и демонстрирует относительно удовлетворительную емкость по этану (3.5 ммоль/г, 1 бар, 25°C) [198]. SBMOF-2 представляет собой кислую соль четырехосновной кислоты и имеет формулу.

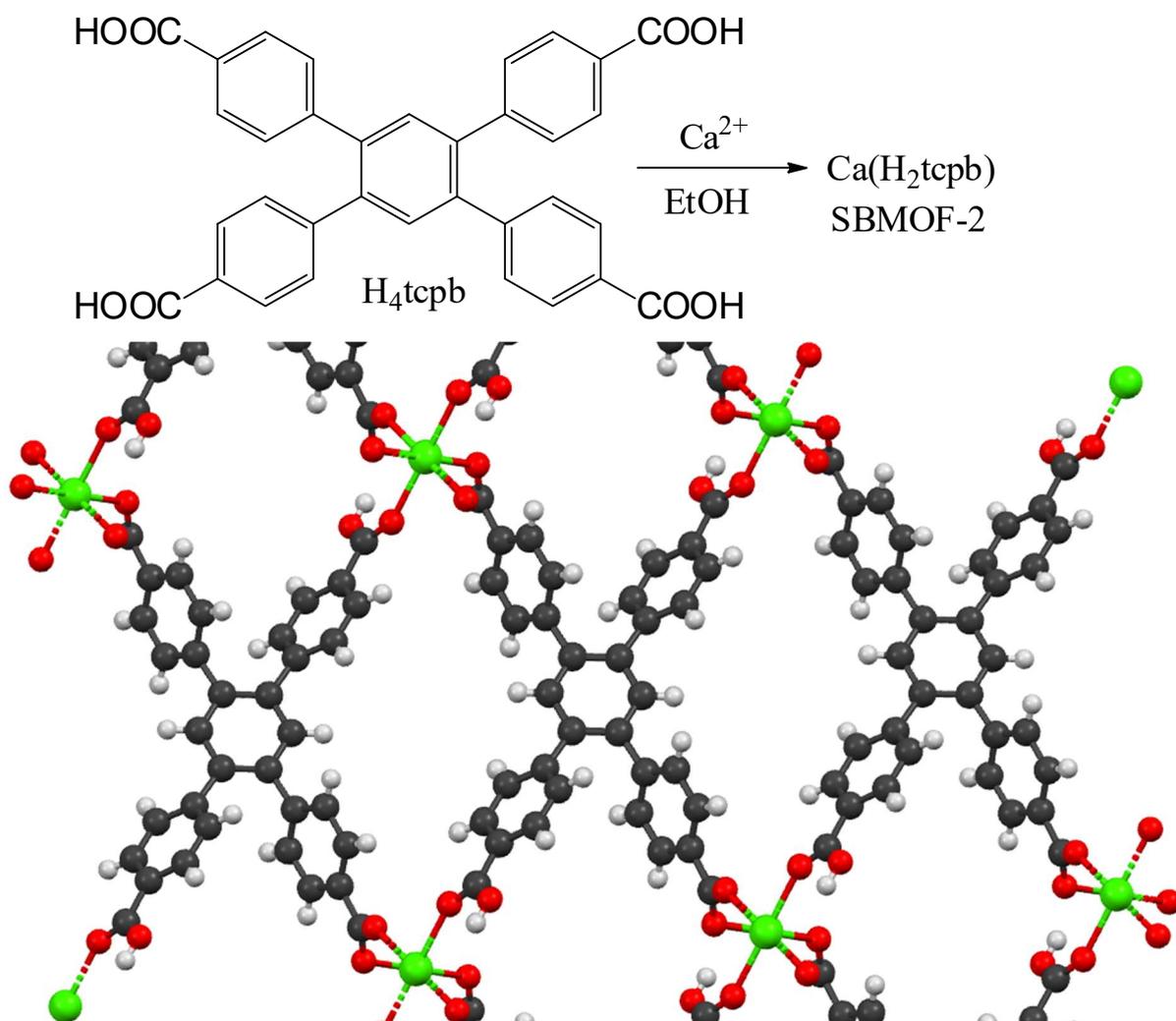


Рисунок 5.3.1. Схема синтеза SBMOF-2 и его кристаллическая решетка [198].

Материалы МОК на основе карбазола также отличаются перспективностью в качестве адсорбентов природного газа, в частности, матрицы DUT-75 и DUT-76 (рис. 5.3.2), которые обладают рекордными показателями адсорбции метана (38 ммоль/г, 140 бар, 25°C).

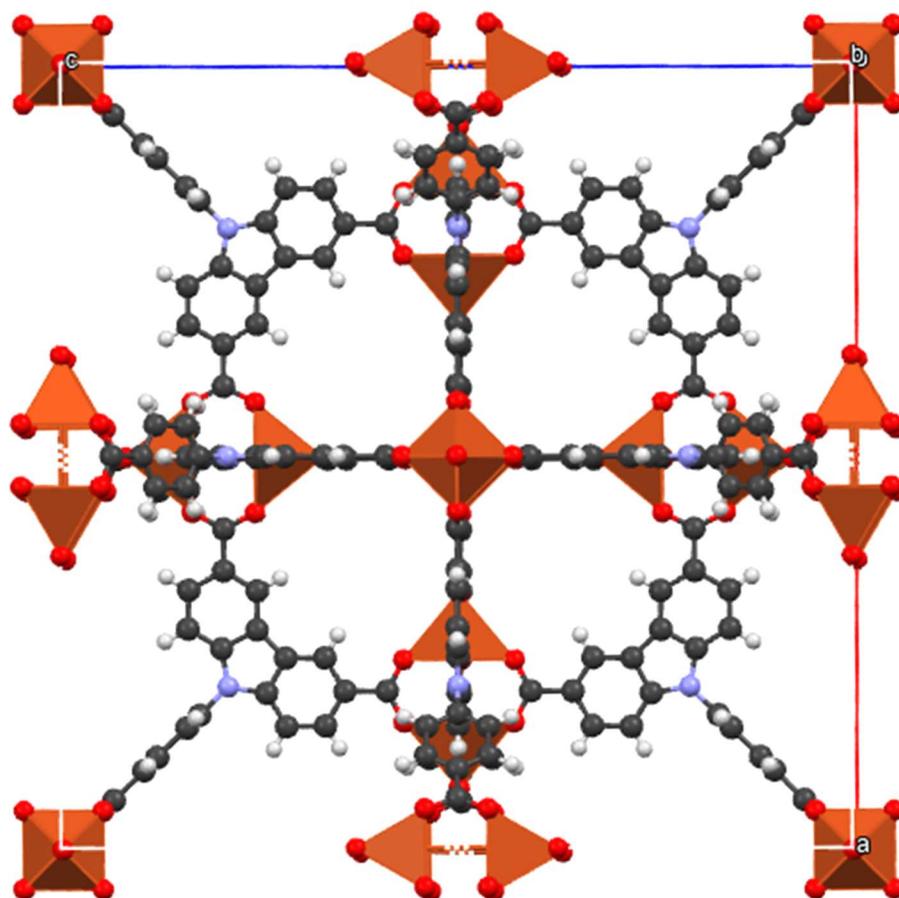
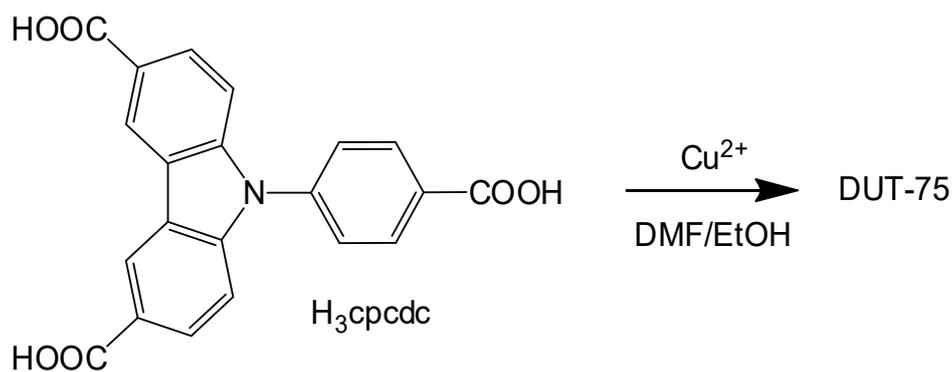


Рисунок 5.3.2. Схема синтеза DUT-75 и его кристаллическая решетка [42].

С другой стороны, адсорбционное поведение «гибких» материалов МОК может являться более сложным по сравнению с большинством каркасов, что приводит к появлению на изотермах адсорбции перегиба. Это явление известно из литературы [56], а также наблюдалось в данной работе на примере «гибкого» каркаса MIL-53 (глава 5.1, рис. 5.2.3). При адсорбции метана и этана показано, что выраженная «гибкость» приводит к значительному увеличению идеальной и IAST селективности (глава 5.2). Стоит отметить, что каркасы DUT-75 и SBMOF-2 не являются «гибкими» по сравнению с другими материалами МОК. Методами молекулярной динамики показано, что наличие в структуре

каркаса фрагмента, способного к внутримолекулярному вращению (например, $-\text{CH}_2-$) способно существенно улучшать селективные свойства каркаса за счет эффекта дыхания [247]. В этой связи, важной задачей является выяснение влияния «гибкости» каркаса на примере новых структур, образованных линкерами, схожими по строению с линкерами в составе каркасов DUT-75 и SBMOF-2, при этом содержащими структурно гибкий фрагмент.

С учетом вышеизложенного, в настоящей работе был осуществлен синтез двух новых каркасов на основе кислот H_4tcm и H_3cbzac , структура которых представлена на рисунке 5.3.3.

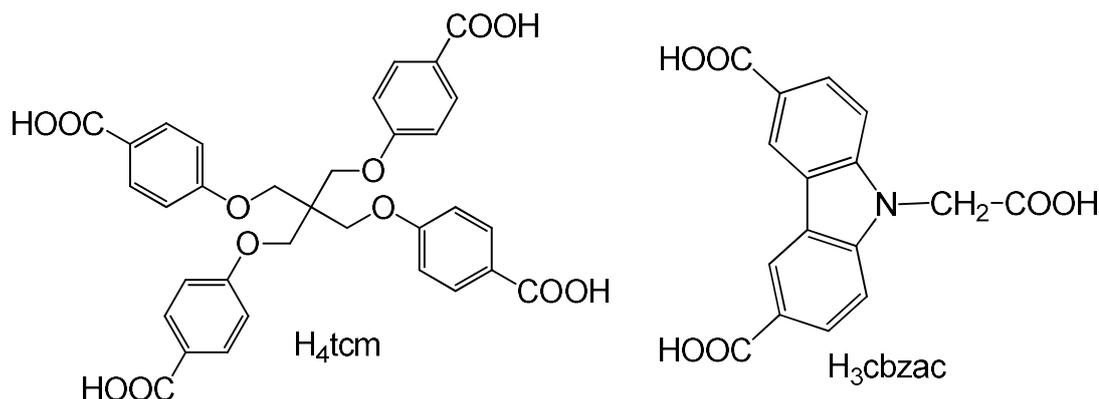


Рисунок 5.3.3. Структуры кислот H_4tcm (тетраakis(п-карбоксифеноксиметил)метан) и H_3cbzac (9-(карбоксиметил)карбазол-3,6-дикарбоновая кислота), использованных для синтеза новых МОК.

Линкер tcm является структурно родственным линкеру tcrb , который используется для синтеза SBMOF-2 (см. рисунок 5.3.1), поскольку также содержит четыре п-карбоксифенильных фрагмента, однако его «центральный» фрагмент заменен на более гибкий «центр» на основе пентаэритрита. Эта кислота была впервые получена в 1999 году [248]. В настоящей работе ее синтезировали аналогичным способом, но исходя из тетратозилата пентаэритрита вместо используемого авторами тетрабромпроизводного [248]. Согласно базе данных Reaxys, известны соединения этой кислоты со следующими катионами металлов: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , In^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} [249–253]. Кроме того, показано, что этот линкер в структурах МОК может иметь различные конформации вследствие своей структурной гибкости.

Кислота H_3cbzac , согласно базе данных Reaxys, ранее не была описана в литературе и синтезирована нами впервые. Как видно из рисунков 5.3.2 и 5.3.3, данный линкер является структурно родственной кислоте H_3crdc , которая используется для синтеза каркаса DUT-75, и отличается наличием более гибкого фрагмента уксусной кислоты.

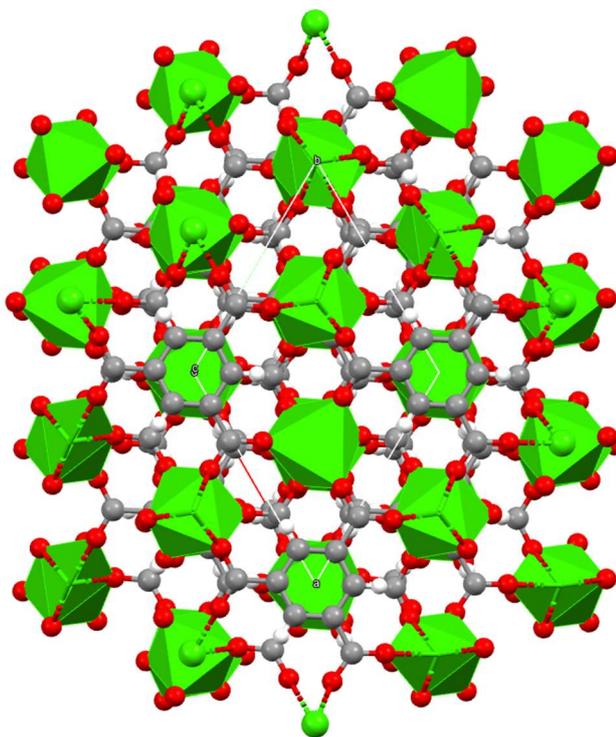


Рисунок 5.3.4. Кристаллическая структура $\text{Ca}_3(\text{btc})_2$, полученная в [254]. Данные взяты из базы данных CCDC (номер 885046).

В настоящее время известно ограниченное число структур МОК на основе катиона Ca^{2+} , в частности, потому, что зачастую каркасы, образованные этим катионом и поликарбоксилатными линкерами, не являются пористыми материалами. Например, аналог материала HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{btc})_2$) на основе ионов Ca^{2+} , также имеющий формулу $\text{Ca}_3(\text{btc})_2$ [254], не обладает выраженной пористостью (рис. 5.3.4). Действительно, эти катионы редко используется для построения каркасов с новыми линкерами. Однако, в данной работе, нетоксичные ионы Ca^{2+} были выбраны в качестве неорганического структурного блока для изучения возможности синтеза новых структур МОК - новых экологически безопасных материалов для разделения компонентов природного газа.

5.3.1. Новая структура МОК на основе ионов Ca^{2+} и линкера tcm

Продукт взаимодействия кислоты (рис. 5.3.1.1) H_4tcm , имеющей структурно гибкий фрагмент CH_2 , и ионов Ca^{2+} кристаллизуется в виде крупных сростков игольчатых кристаллов, однако присутствуют также отдельные кристаллы (рис. 5.3.1.2). В качестве стартовых условий синтеза были выбраны сольвотермальные условия в среде ДМФА, используемые для получения многих материалов МОК.

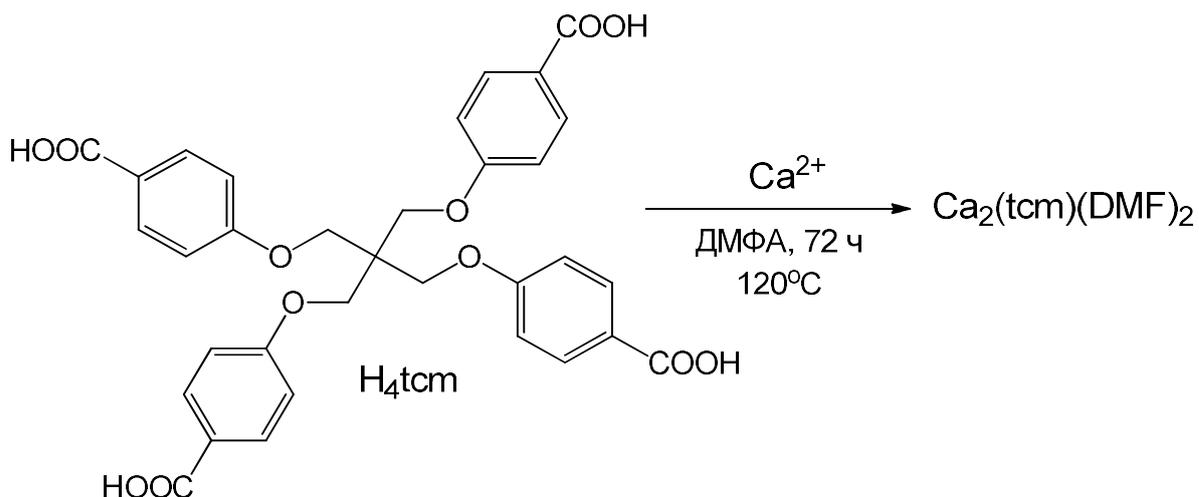


Рисунок 5.3.1.1. Структура кислоты H_4tcm и молекулярная формула МОК на его основе.

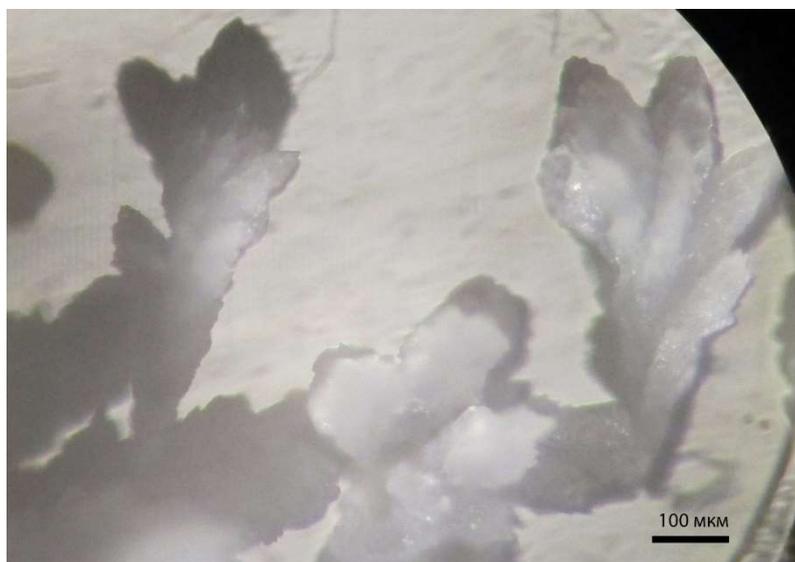


Рисунок 5.3.1.2. Оптическая микрофотография $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ (увеличение $\times 135$).

Из полученного кристаллического осадка отобран кристалл размерами $0.213 \times 0.045 \times 0.042$ мм, который был исследован методом РСА. Согласно этим результатам (рис. 5.3.1.3), полученный образец представляет собой кристаллосольват с молекулярной формулой $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$, содержащий 2 молекулы координированного ДМФА, который использовался в качестве растворителя. Установлено, что сингония кристалла –

моноклинная, пространственная группа - $I2/a$, и параметры решетки: $a = 13.76529(7) \text{ \AA}$, $b = 30.20874(19) \text{ \AA}$, $c = 22.31509(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102.0787(5)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $Z = 8$, $V = 9073.9 \text{ \AA}^3$. В координационный полиэдр атома кальция входят 8 атомов кислорода, из которых 2 атома O относятся к двум молекулам ДМФА. Полиэдры кальция образуют бесконечные цепи Ca-O₃-Ca, соединенные между собой тремя мостиковыми атомами O, два из которых приходится на карбоксильные группы, а один принадлежит молекуле ДМФА (рис. 5.3.1.4 и 5.3.1.5).

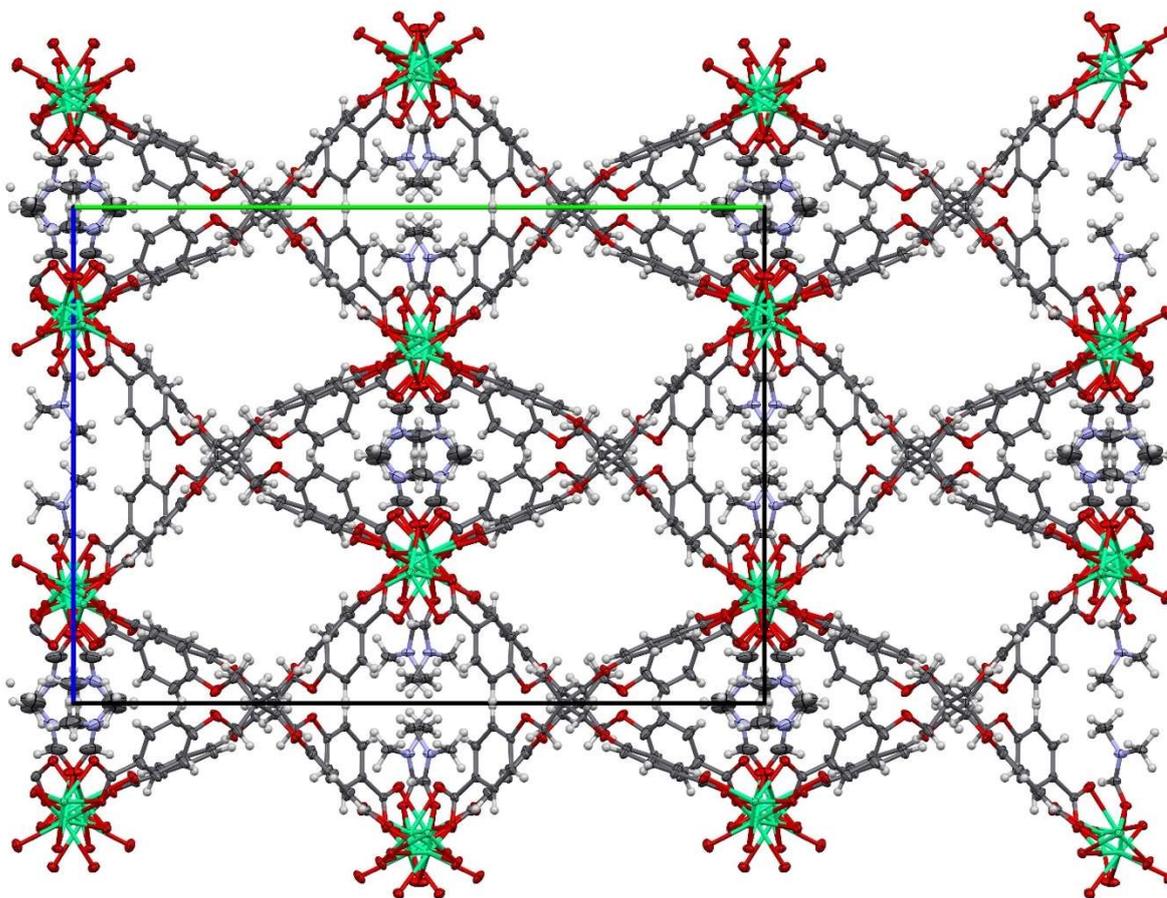


Рисунок 5.3.1.3. Структура полученного нового каркаса $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$.

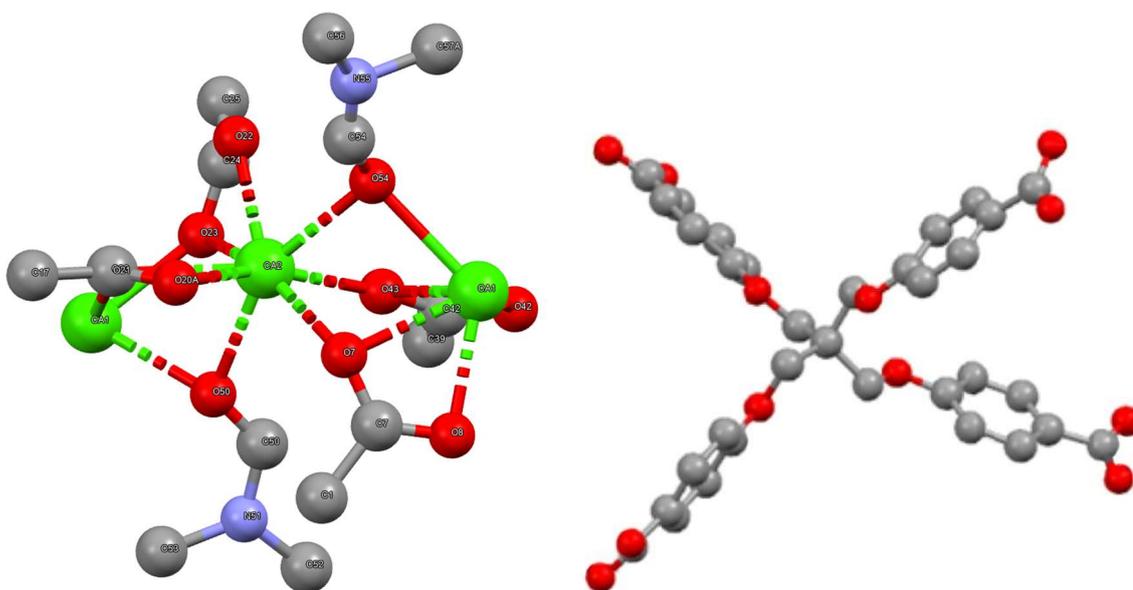


Рисунок 5.3.1.4. Структура координационного полиэдра кальция и конформация линкера tcm.

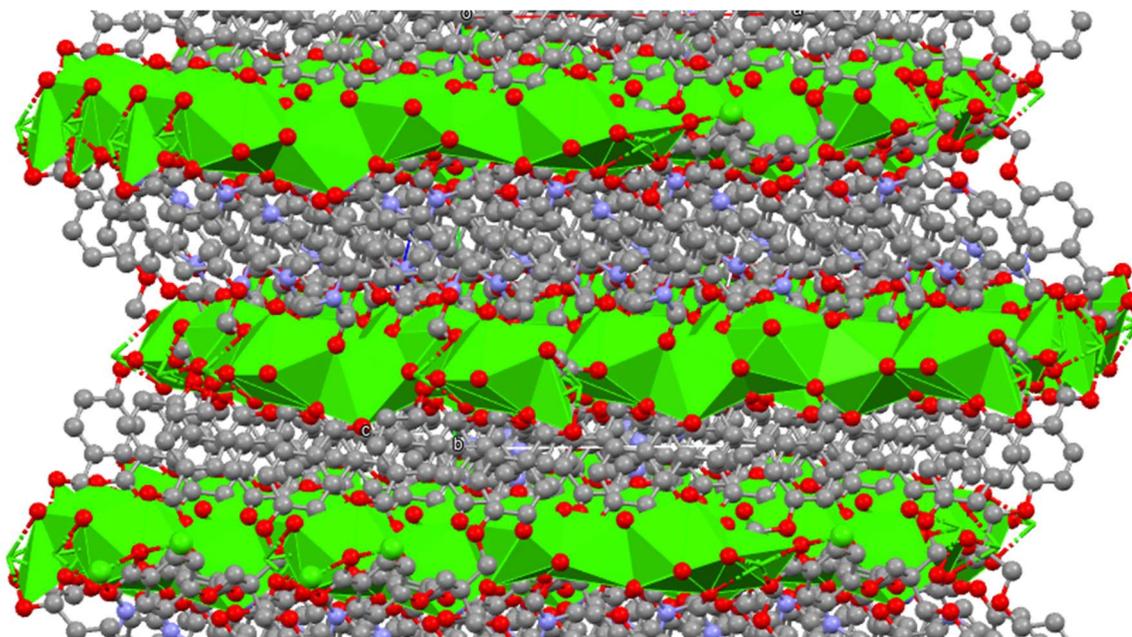


Рисунок 5.3.1.5. Бесконечная цепь полиэдров кальция в структуре $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$. Проекция вдоль оси *a*.

Полученная структура имеет топологию каркаса, обозначаемую в литературе как **pts**, которая также характерна для аналогичных материалов МОК на основе линкера tcm и Cu^{2+} [249]. Поры, наблюдаемые в кристаллической решетке нового материала, представляют собой бесконечные каналы с формой, близкой к цилиндрической, и объемом 221 \AA^3 на независимую часть элементарной ячейки. В данных порах локализован разупорядоченный растворитель, для которого применена команда маскировки растворителя, интегрированная в программный пакет OLEX2. Участки, закрасненные

розовым цветом (рис. 5.3.1.6), не являются порами, поскольку в них находится молекула растворителя (ДМФА), координированная с атомами Са.

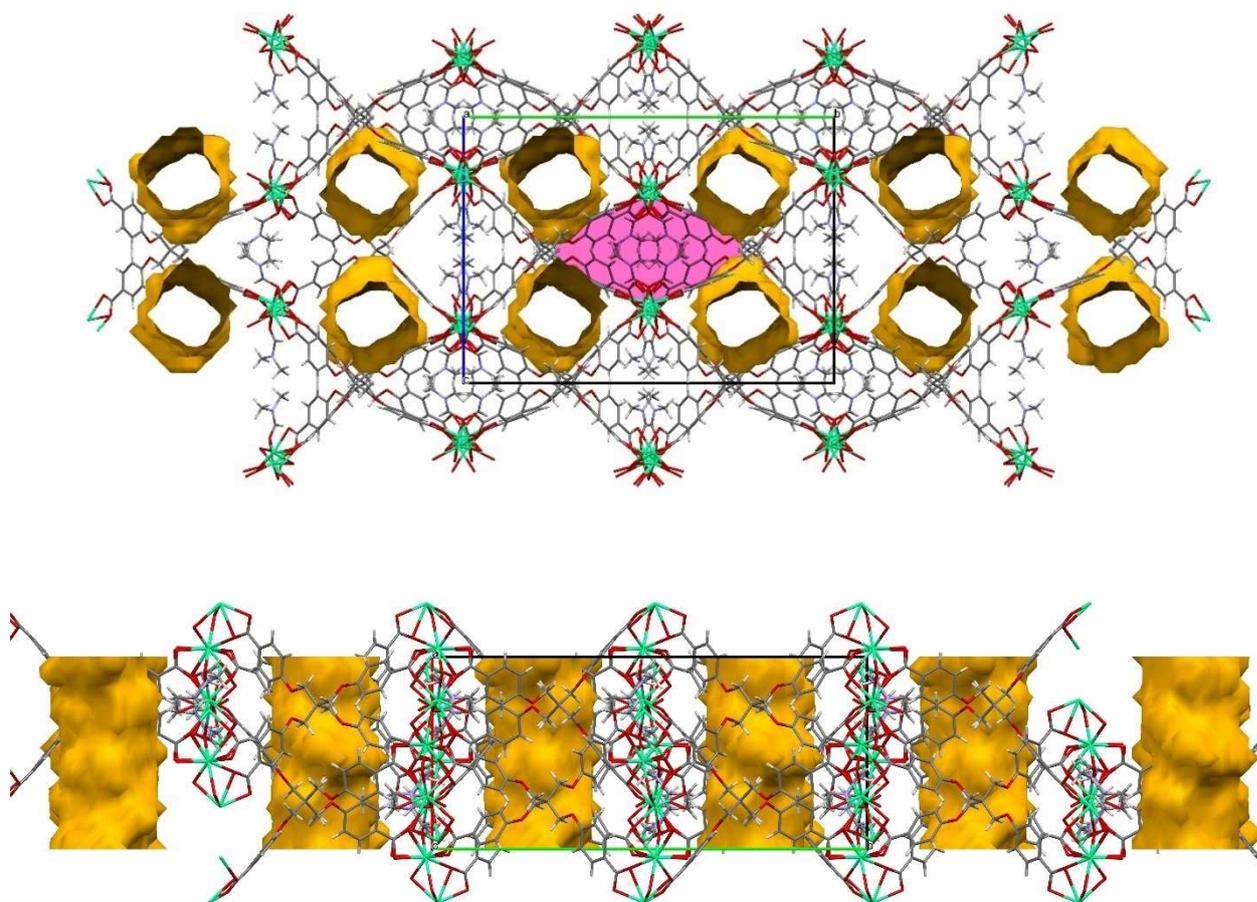


Рисунок 5.3.1.6. Топология пор в новой структуре $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$, рассчитанная программой *Mercury* в разных проекциях. Вид вдоль оси *c* и *b*, соответственно.

По данным термогравиметрии (рис. 5.3.1.7) при атмосферном давлении потеря растворителя (ДМФА) происходит в интервале 100-220°C, а следующая потеря массы относится (>250°C) к разложению самого каркаса.

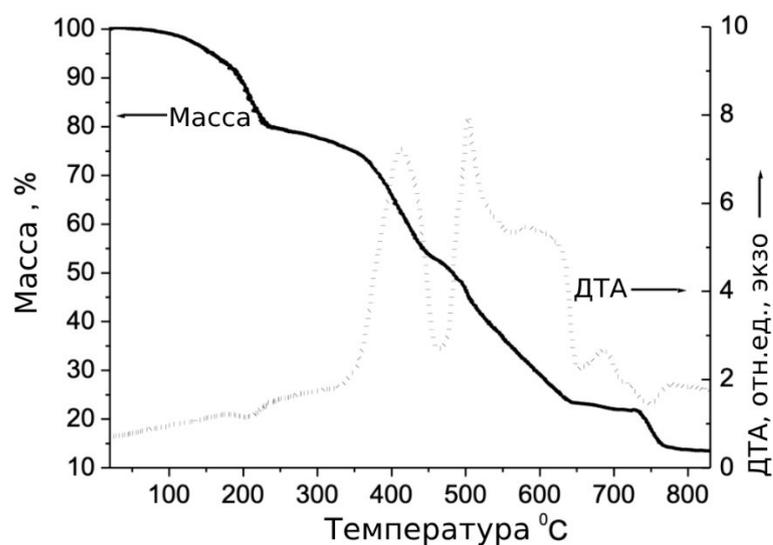


Рисунок 5.3.1.7. Термогравиграмма образца $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ в атмосфере воздуха.

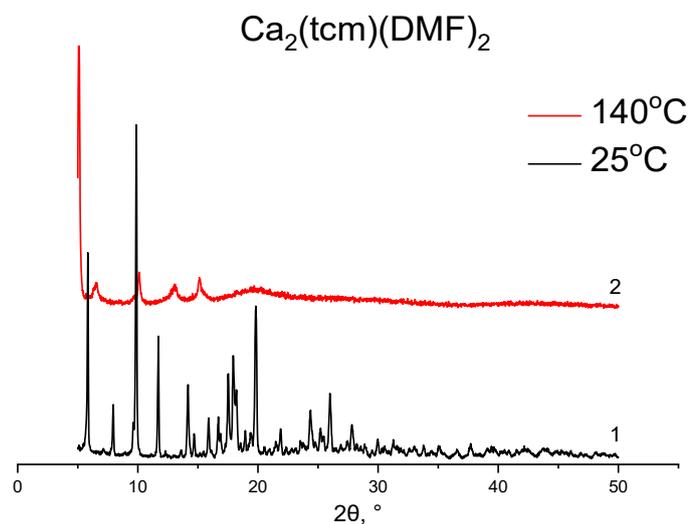


Рисунок 5.3.1.8. Дифрактограммы материала $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$. 1 – Образец, обработанный в вакууме (25°C). 2 – Образец, обработанный в вакууме (140°C).

Полученный образец $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ был обработан в вакууме при 140°C для последующего изучения его текстурных и адсорбционных свойств. Согласно данным РФА (рисунок 5.3.1.8), дифрактограмма образца, высушенного в вакууме при 140°C , существенно меняется, при этом интенсивность рефлексов заметно снижается. Это говорит о деградации кристаллической структуры, что также видно по низкой величине удельной поверхности и отсутствию микропор, согласно данным низкотемпературной адсорбции азота (табл. 5.3.1.1).

Таблица 5.3.1.1. Текстуальные характеристики материала $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$.

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ.}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм
$\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$	6.9	0.012	-	0.012	-

Таким образом, десольватация данной структуры (удаление молекул ДМФА) при нагревании в вакууме приводит к разрушению кристаллической структуры, поскольку атом кислорода в составе ДМФА служит одним из координационных мостиков между атомами Са. Подобный эффект также описан и для аналогичного каркаса $[\text{Cu}_2(\text{tcm})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ на основе такой же кислоты, но с ионами Cu^{2+} , который остается термически устойчивым до 210°C . Так, при температуре выше 210°C происходит удаление молекул диметилацетамида из координационной сферы меди(II), что приводит к коллапсу каркаса [253].

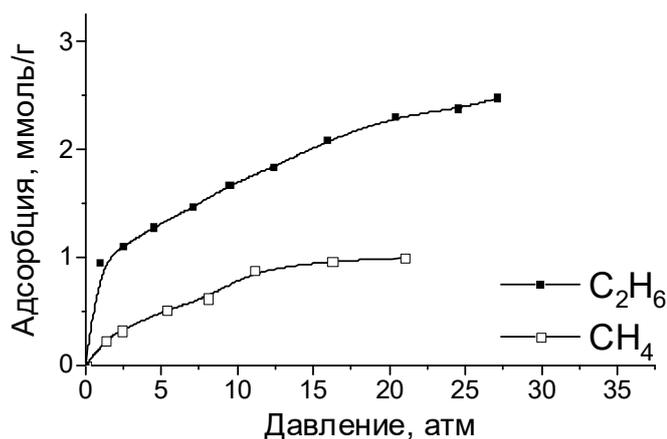


Рисунок 5.3.1.9. Изотермы адсорбции метана и этана на $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ (25°C).

Для материала $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$, не подвергавшегося дополнительной термической обработке для удаления молекул-сольватов, изучена адсорбция метана и этана (рис. 5.3.1.9). Было обнаружено, что несмотря на низкую удельную поверхность, этот образец поглощает как метан, так и этан. Однако полученные величины адсорбции существенно ниже, чем для других материалов МОК, исследованных в данной работе, и сравнимы с характерными показателями Силикалита-I (рис. 1.32).

5.3.2. Новая структура МОК на основе ионов Ca^{2+} и линкера *cbzac*.

Новая кислота H_3cbzac была синтезирована по схеме, приведенной на рисунке 5.3.2.1.

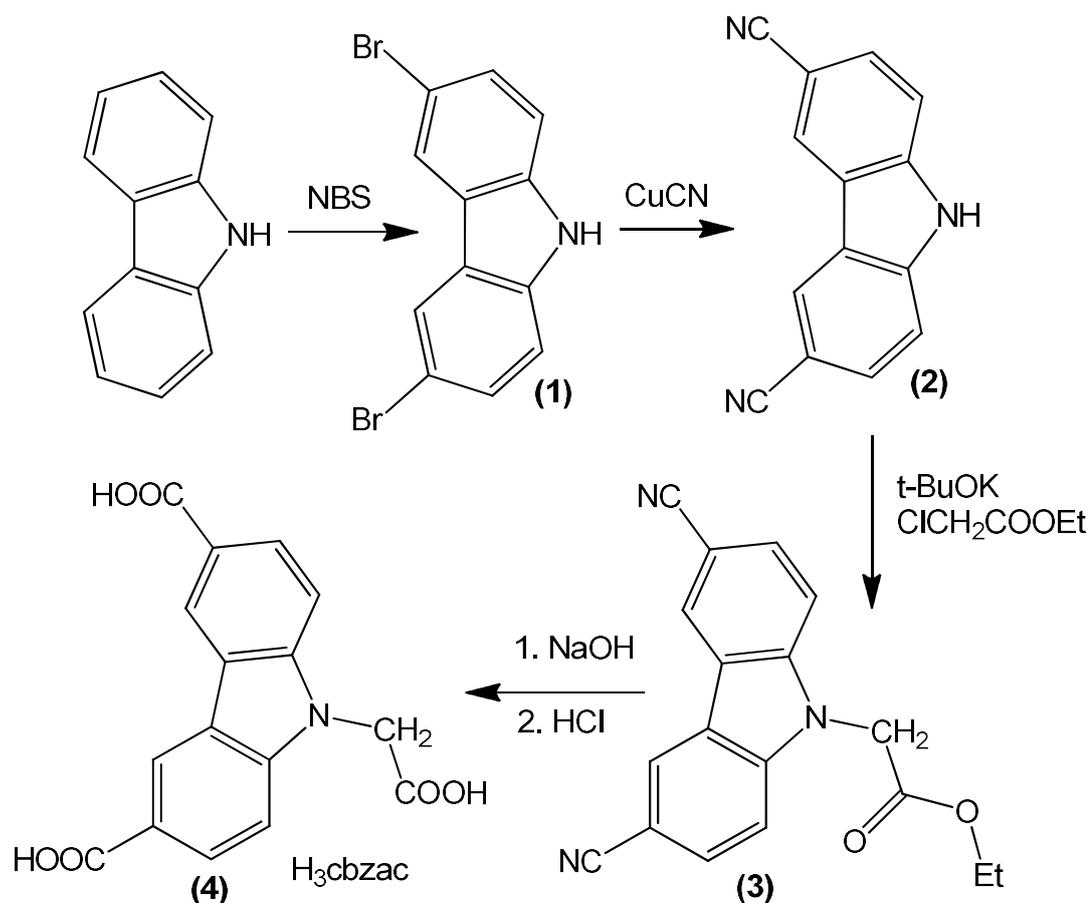


Рисунок 5.3.2.1. Схема синтеза нового линкера H_3cbzac .

Поскольку линкер является структурно близким к линкеру в составе каркаса DUT-75, было решено частично использовать методику синтеза, приведенную в [42]. Также как и для DUT-75, в качестве стартового реагента для синтеза H_3cbzac использовали карбазол. Для замены атомов брома на $-\text{COOH}$ группы авторами [42] было применено металлизирование с помощью трет-бутиллития с последующим присоединением CO_2 , нами же была выбрана иная схема синтеза (рис. 5.3.2.1). Так, из 3,6-дибромкарбазола (1) под действием CuCN был получен 3,6-карбазолдинитрил (2), который затем был проалкилирован по азоту с помощью этилхлорацетата. Затем был проведен одновременный гидролиз сложноэфирной и нитрильных групп. Очевидно, что предложенная нами схема синтеза (рис. 5.3.1) нового линкера H_3cbzac (4) отличается большей простотой и относительной доступностью реагентов по сравнению с литературной методикой [42].

Для очистки полученной кислоты путем перекристаллизации была подобрана эффективная система растворителей – смесь ацетонитрила с ДМСО (12:5). В отличие от методики получения кислоты H_4tcm , такая система позволяет проводить очистку целевого продукта на финальном этапе синтеза, а не на стадии получения этилового эфира. Таким

образом, полученная кислота H_3cbzac (4) не содержала никаких примесных сигналов в ЯМР спектре (рис. 5.3.2.2).

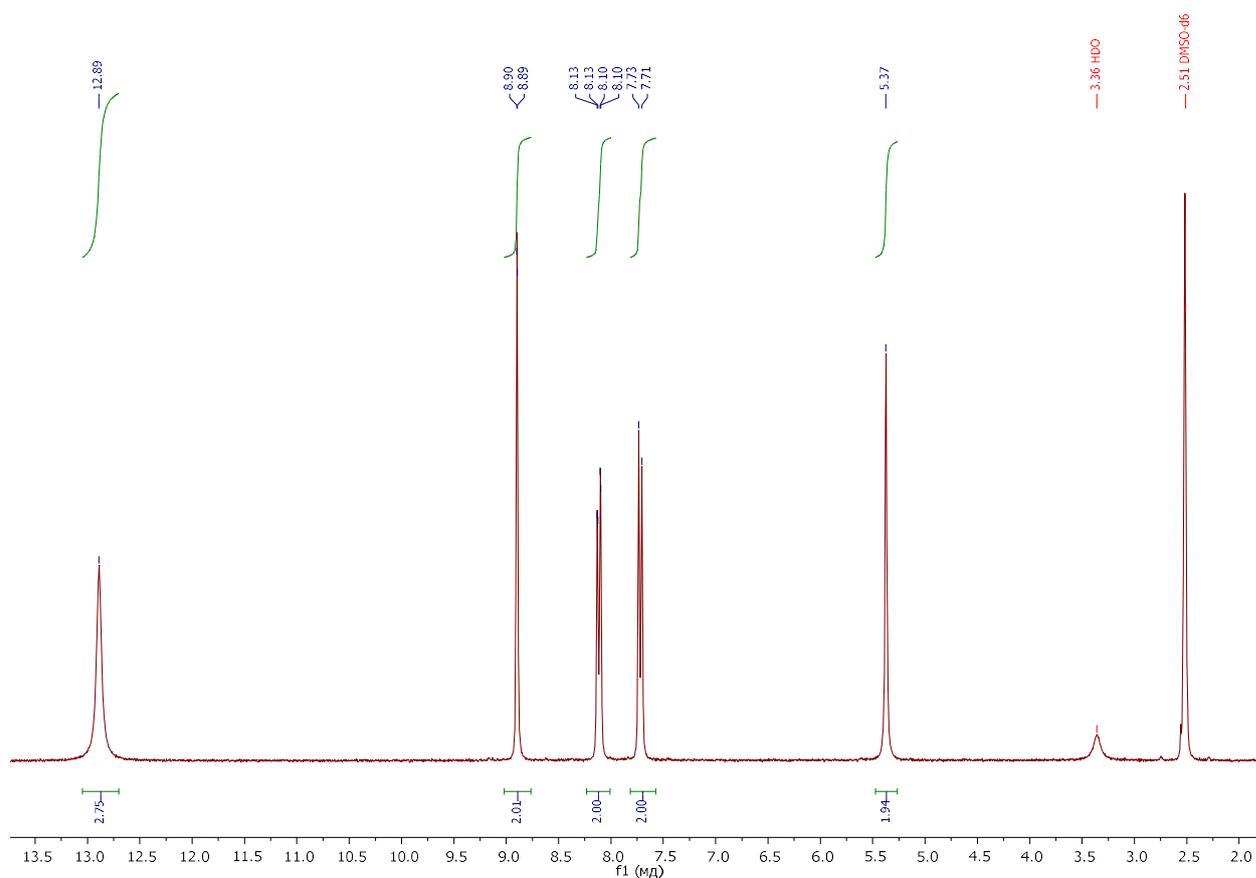


Рисунок 5.3.2.2. ¹H ЯМР спектр новой кислоты H_3cbzac .

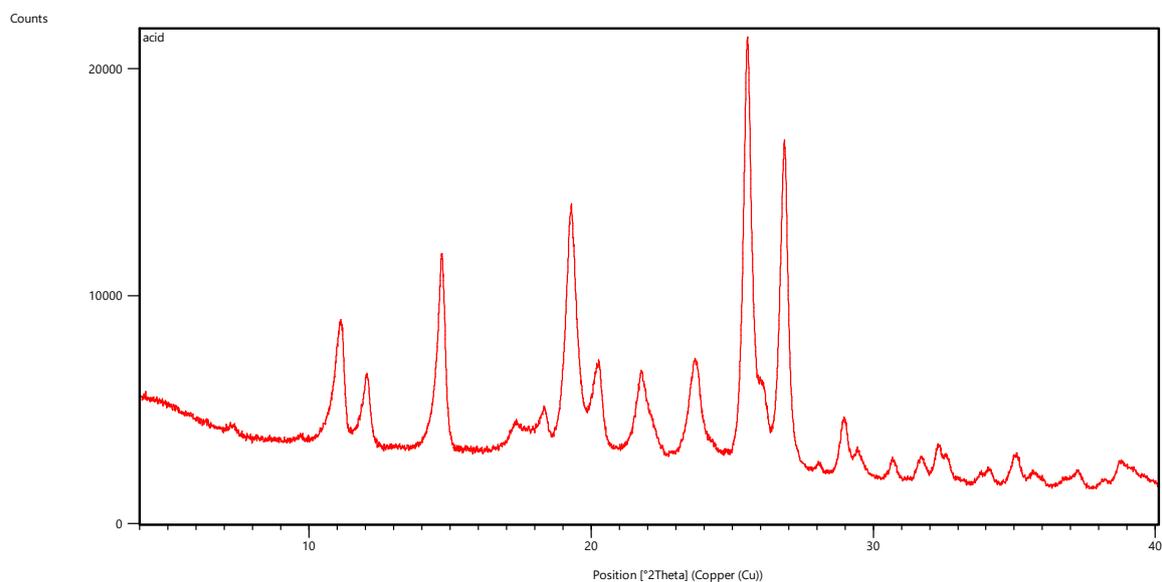


Рисунок 5.3.2.3. Дифрактограмма полученной кислоты H_3cbzac .

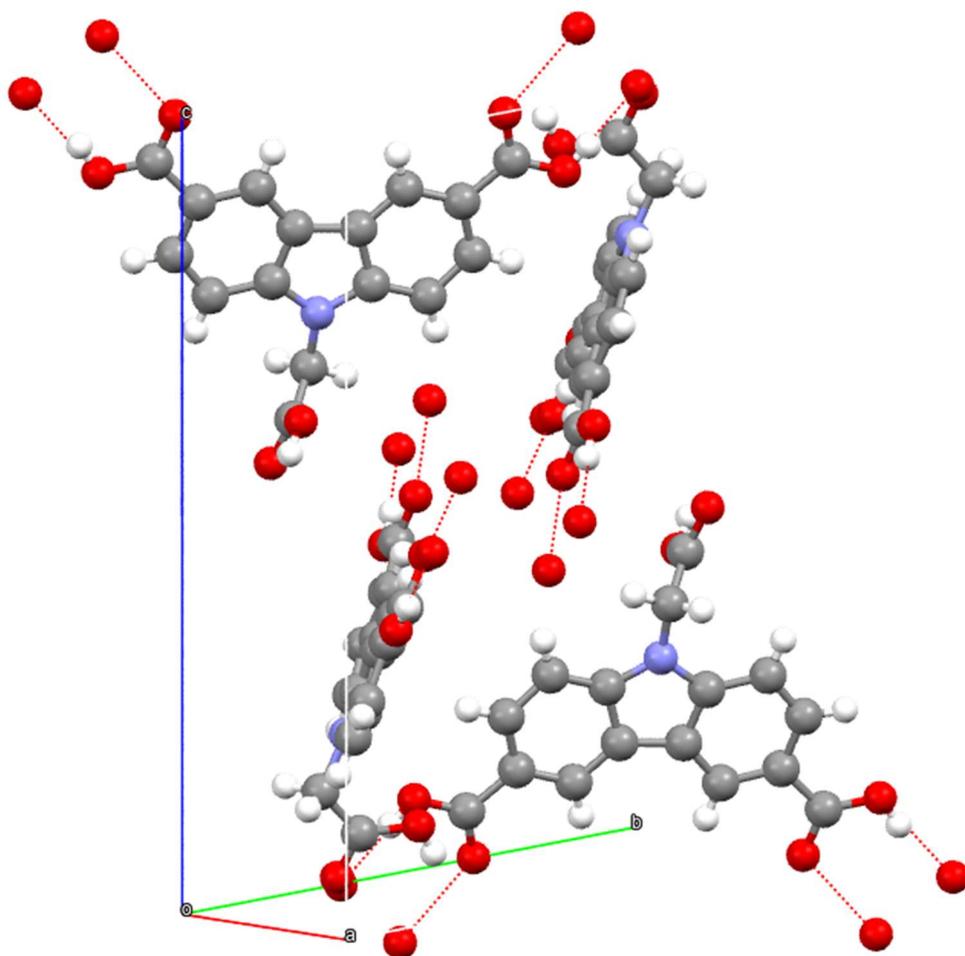


Рисунок 5.3.2.4. Фрагмент кристаллической упаковки кислоты H_3cbzac . Красными точками показаны межмолекулярные водородные связи $O-H...O$.

Для получения образца кислоты, свободного от остатков органических растворителей, известное количество кислоты переосадили путем растворения в $NaOH$ и осаждения раствором HCl . Дифрактограмма синтезированного образца приведена на рисунке 5.3.2.3. Затем структура кислоты была определена методом ПРСА (рис. 5.3.2.4). В каждой молекуле две из трёх карбоксильных групп задействованы в образовании водородных связей с соседними молекулами (рис. 5.3.2.4).

На основе H_3cbzac и ионов Ca^{2+} был синтезирован новый каркас $Ca(H_2cbzac)_2(DMF)_2$ в сольвоотермальных условиях (рис. 5.3.2.5). Видно, что этот материал кристаллизуется в виде длинных тонких игл с толщиной 1-4 мкм и длиной до 20-30 мкм (рис. 5.3.2.5).

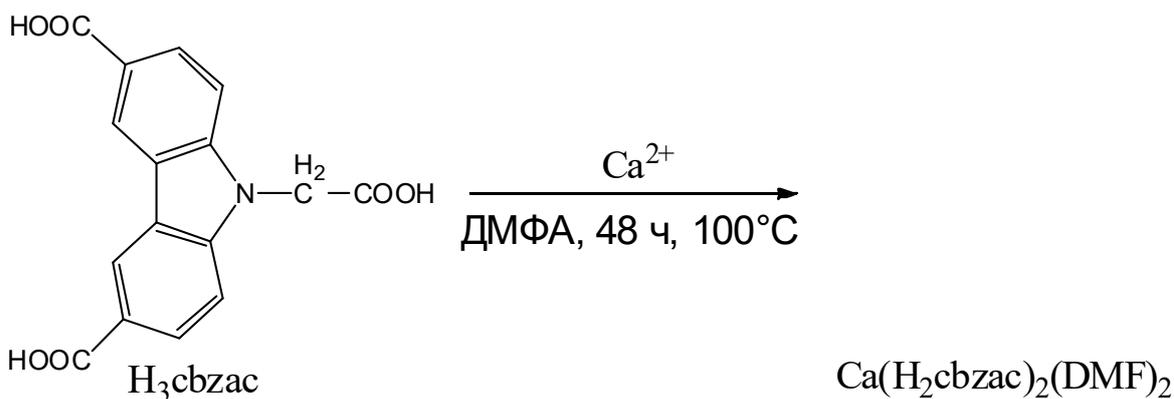


Рисунок 5.3.2.5. Схема синтеза нового материала $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$ и его оптическая микрофотография. Цена деления шкалы на микрофотографии - 10 мкм.

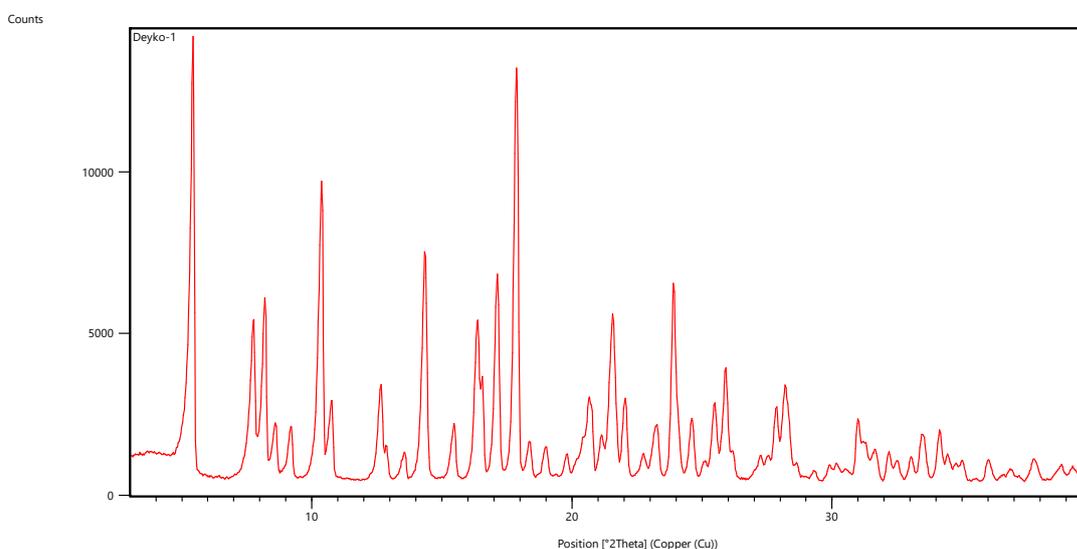


Рисунок 5.3.2.6. Дифрактограмма материала $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$.

Согласно данным ПРСА, на дифрактограмме синтезированного материала (рис. 5.3.2.6) отсутствуют дифракционные пики других фаз, кроме того, образец обладает высокой кристалличностью. Из полученного продукта не удалось отобрать кристалл, пригодный для анализа методом РСА, поэтому структура была определена методом ПРСА (рис. 5.3.2.6). Кристаллическая решетка является моноклинной с группой симметрии $P2_1/c$ и следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 16.683(1) \text{ \AA}$, $b = 5.0530(5) \text{ \AA}$, $c = 21.935(2) \text{ \AA}$, $\beta = 97.425(17)^\circ$, $V = 1833.6 \text{ \AA}^3$. Было установлено, что полученный материал имеет молекулярную формулу $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$ и представляет собой кристаллосольват, в котором на один катион Ca^{2+} приходится две молекулы ДМФА. Новая структура является двухмерным слоистым каркасом, не имеющим пор. Несмотря на то, что синтез проводился при избытке катионов Ca^{2+} , полученный материал имеет в своей структуре только одну группу COO^- и две нейтральные незамещенные группы $-\text{COOH}$. Координация каждой из трех карбоксильных групп реализуется разными способами.

Карбоксильная группа из фрагмента N-CH₂-COOH ионизирована и является мостиковой между двумя координационными полиэдрами Ca. В свою очередь, одна из карбоксильных групп, связанных с ароматическим ядром карбазола, координируется с ионом Ca²⁺, а другая участвует в образовании водородной связи с молекулой ДМФА (рис. 5.3.2.8). В координационный полиэдр атома кальция входит 6 атомов O, четыре из которых принадлежат четырем мостиковым N-CH₂-COO⁻ группам, а два других принадлежат группам Ar-COOH.

Предложенная методика синтеза приводит к относительно низкому выходу – 38%. С целью повышения выхода были предприняты попытки дальнейшей оптимизации условий синтеза. В частности, повышение температуры реакционной смеси до 120°C приводило к получению продукта, содержащего посторонние фазы. Можно предложить, что фазы, образующиеся при более высокой температуре, имеют другой состав, например, Ca(Hcbzac) или Ca₃(cbzac)₂ (рис. 5.3.2.9). При попытке провести синтез в существенно более разбавленном растворе (концентрация реагентов в 5 раз ниже по сравнению с методикой, указанной в экспериментальной части) выпадает осадок, обладающий низкой кристалличностью. Таким образом, предложенная оптимизированная методика, позволяющая получить чистую фазу Ca(H₂cbzac)₂(DMF)₂, предусматривает следующие условия: 100°C, 48 часов, мольное соотношение H₃cbzac : Ca²⁺ : ДМФА = 1 : 1.65 : 120.

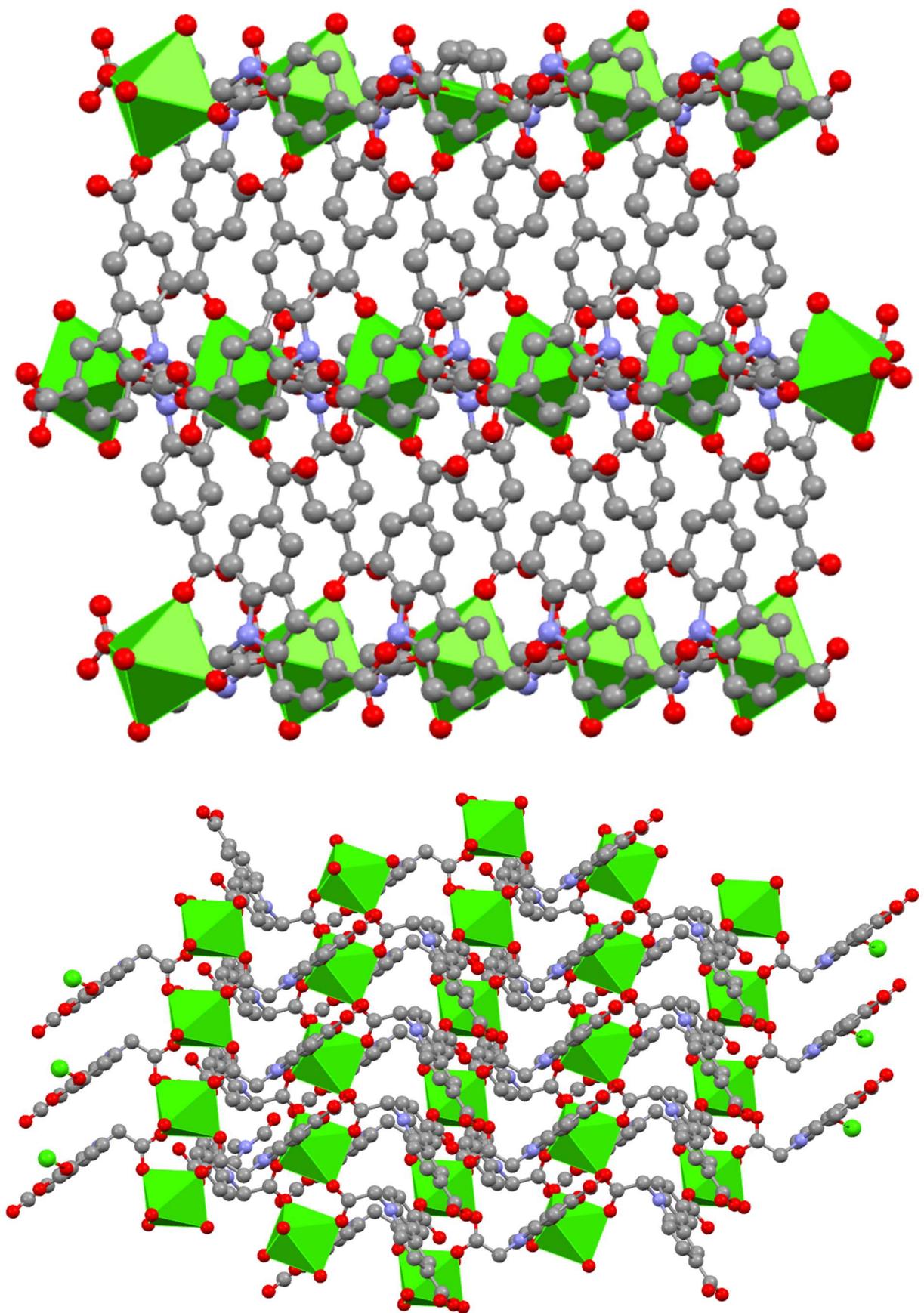


Рисунок 5.3.2.7. Кристаллическая структура $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$ в разных проекциях. Молекулы ДМФА с рисунка удалены. Вид вдоль оси c и b , соответственно.

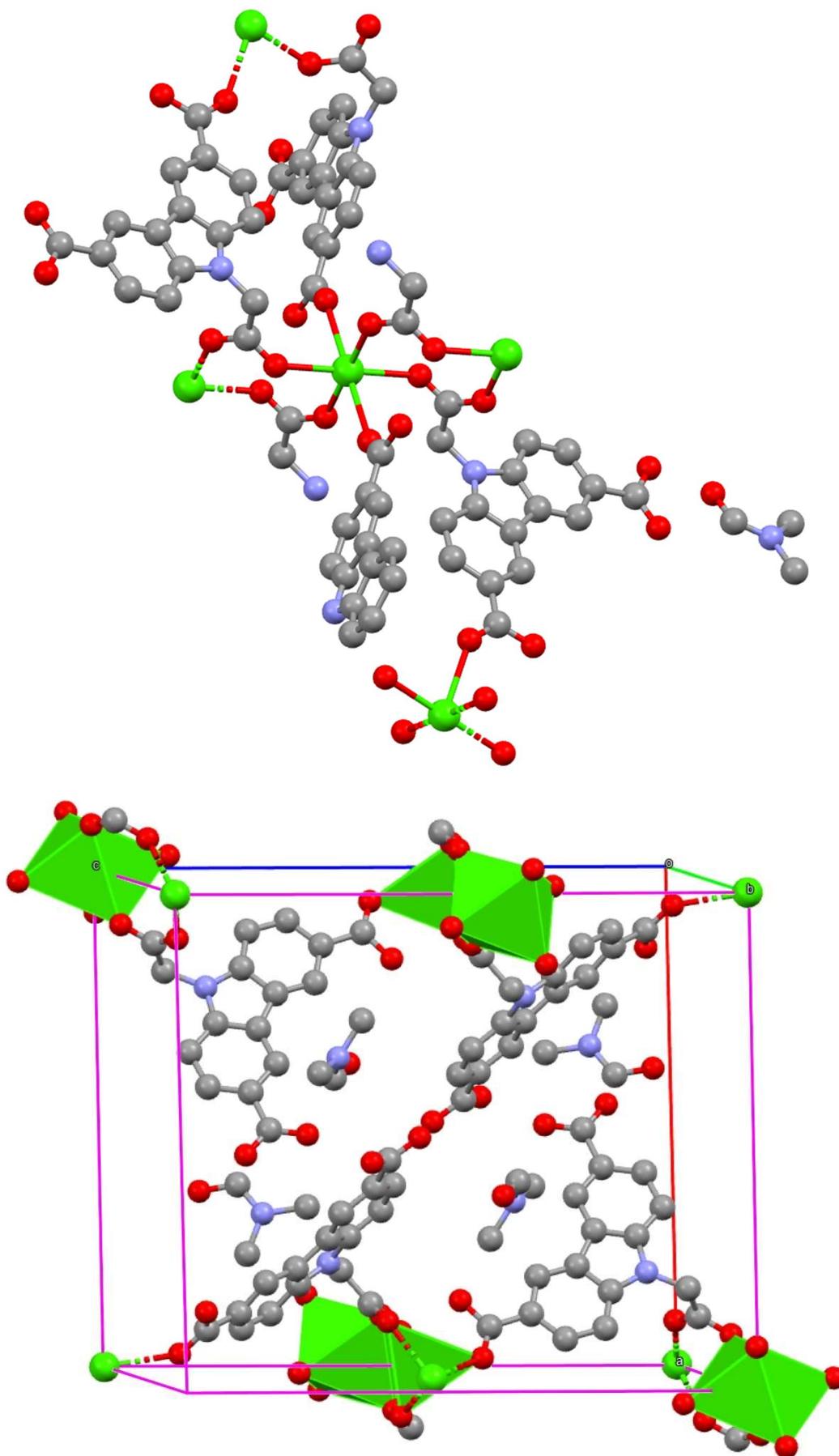


Рисунок 5.3.2.8. Элементарная ячейка и структура координационного полиэдра катиона кальция в структуре $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$.

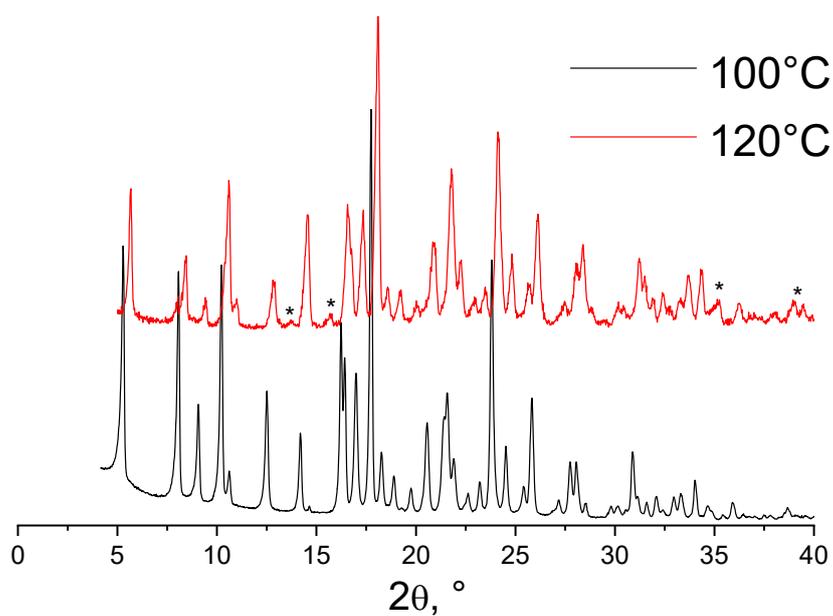


Рисунок 5.3.2.9. Дифрактограмма образцов $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$, синтезированных при различной температуре. Символом * отмечены примесные пики.

Изучена термическая устойчивость полученного каркаса. Данные термогравиметрии (рис. 5.3.2.10) свидетельствуют о том, что убыль массы образца начинается при температуре 140°C и соответствует потере двух молекул ДМФА. Дальнейшая, более выраженная потеря массы при 330°C , сопровождающаяся экзотермическим эффектом на кривой ДТА, соответствует деструкции каркаса.

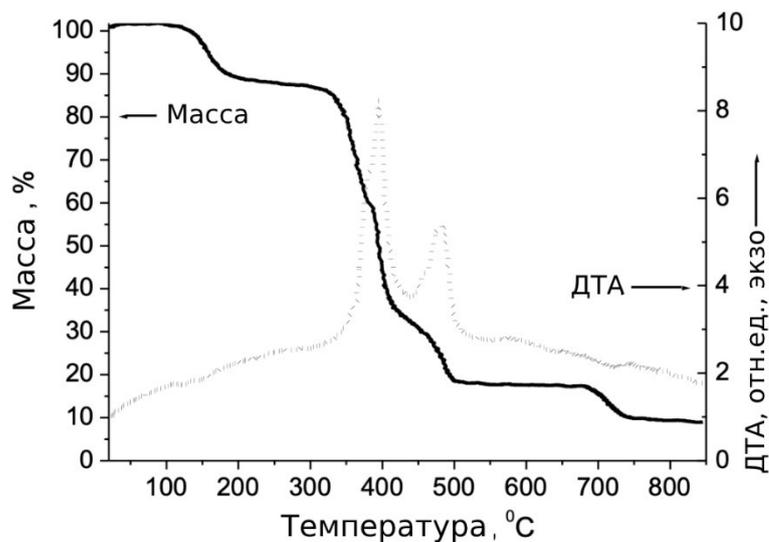


Рисунок 5.3.2.10. Термогравиметрия в атмосфере воздуха для образца $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$.

Для удаления из полученного материала молекул растворителя образец был обработан в вакууме при 140°C (12 ч) до постоянной массы.

После удаления растворителя образец сохраняет кристалличность, однако положение рефлексов на дифрактограмме изменяется (рис. 5.3.2.11).

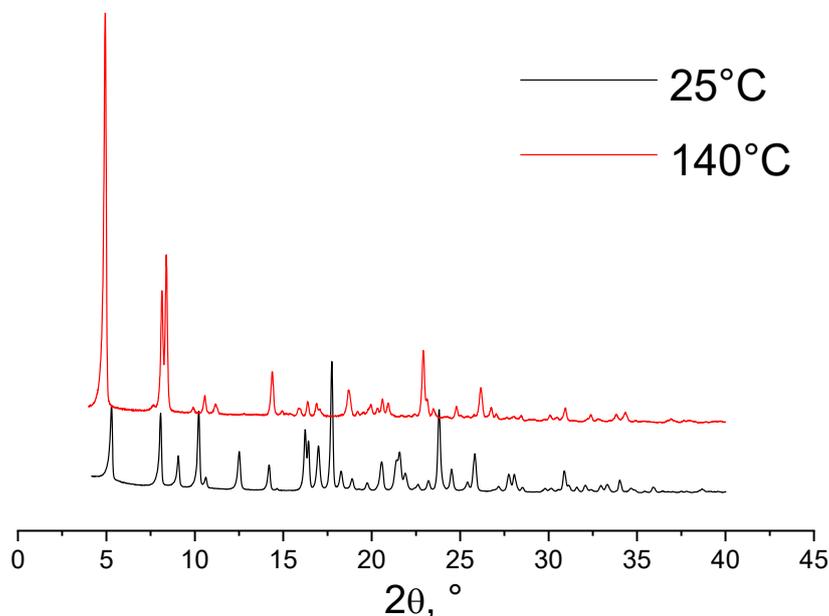


Рисунок 5.3.2.11. Сравнение дифрактограмм образца Ca(H₂cbzac)₂(DMF)₂, обработанного в вакууме при 25°C и 140°C.

Структура Ca(H₂cbzac)₂(DMF)₂ после термообработки в вакууме была установлена методом пРСА (рис. 5.3.2.11). Кристаллическая решетка является моноклинной с группой симметрии *P2₁/c* и следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 18.8910(16) \text{ \AA}$, $b = 4.9118(6) \text{ \AA}$, $c = 22.2940(18) \text{ \AA}$, $\beta = 110.190(19)^\circ$, $V = 1941.5 \text{ \AA}^3$. Симметрия ячейки и количество атомов Ca в ней не изменились по сравнению с исходным материалом Ca(H₂cbzac)₂(DMF)₂. По данным пРСА, новая структура представляет собой 3D каркас, содержащий 2D слои координационных полиэдров Ca²⁺, и имеет молекулярную формулу Ca(H₂cbzac)₂. Полученные данные свидетельствуют о том, что при термовакуумной обработке происходит частичная перестройка кристаллической структуры. Координационный полиэдр Ca²⁺ и его связи с карбоксилатными группами линкера не изменяются. В то же время, удаление молекул ДМФА приводит к образованию новой системы водородных связей в кристалле между Ag-COОН группами линкера, не связанными с катионами Ca²⁺ (рис. 5.3.2.12). Эта перестройка приводит к увеличению объема элементарной ячейки с 1830 до 1941 Å³ и увеличению объема пустот до 28% от общего объема ячейки. Новые пустоты в ячейке являются принципиально иными по

сравнению с исходным материалом $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$, поскольку остаточные молекулы растворителя, которые могут находиться в этих порах, не связаны с каркасом водородными связями и могут свободно «перемещаться» по пустотам. Анализ методом ПРСА показывает, что в порах полученного каркаса содержится около 0.2 моль остаточного растворителя (ДМФА) на 1 моль Ca^{2+} . Как видно из рисунка 5.3.2.13, удаление молекул растворителя в вакууме приводит к образованию в каркасе открытых цилиндрических пор.

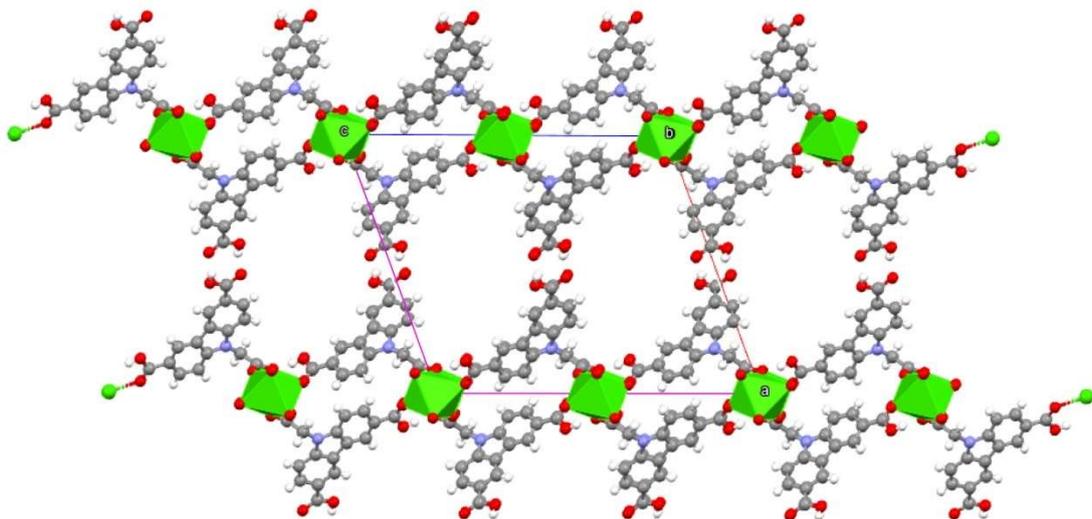


Рисунок 5.3.2.12. Кристаллическая структура $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$. Остаточные молекулы растворителя в порах не показаны.

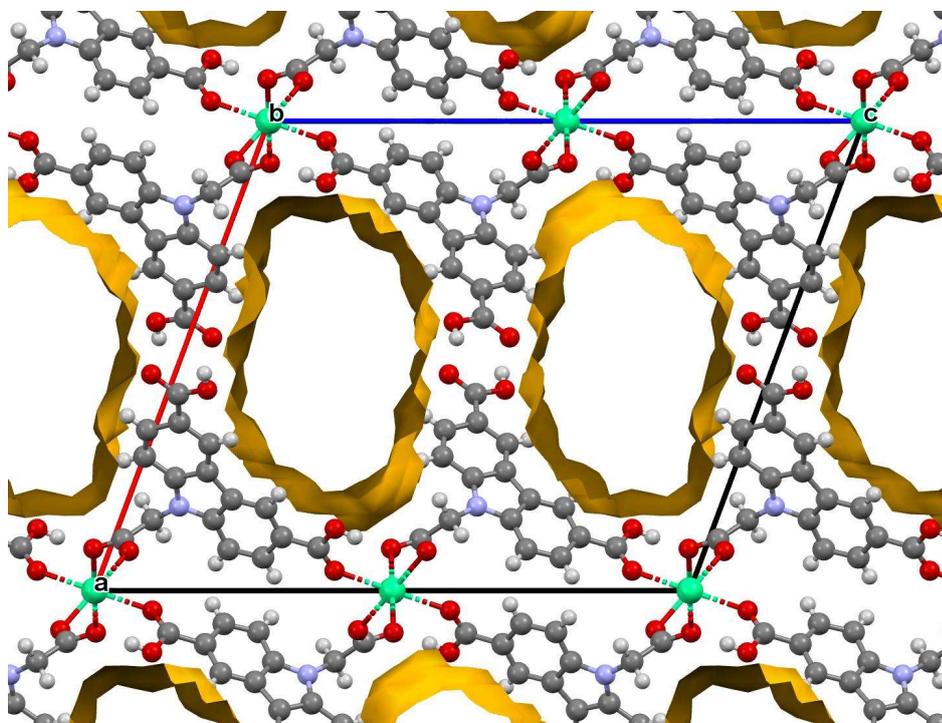


Рисунок 5.3.2.13. Пory в $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$. Проекция вдоль оси b . Рисунок построен с использованием программы Mercury.

Для нового материала $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$, обработанного в вакууме при 140°C , исследованы текстурные характеристики методом низкотемпературной адсорбции азота. Этот образец является микропористым и имеет удельную поверхность $\sim 524 \text{ м}^2/\text{г}$. Кроме того, кривые адсорбции и десорбции азота (рис. 5.3.2.14) практически совпадают, что свидетельствует о сохранении пористости материала (перманентной пористости). Эта величина удельной поверхности является наименьшей для образцов МОК, изученных в этой работе, и сопоставима с поверхностью наноматериала MIL-53(Al) ($633 \text{ м}^2/\text{г}$).

Таблица 5.3.2.1. Текстурные характеристики $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$.

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ.}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$	524	0.214	0.199	0.015	0.8-1.7

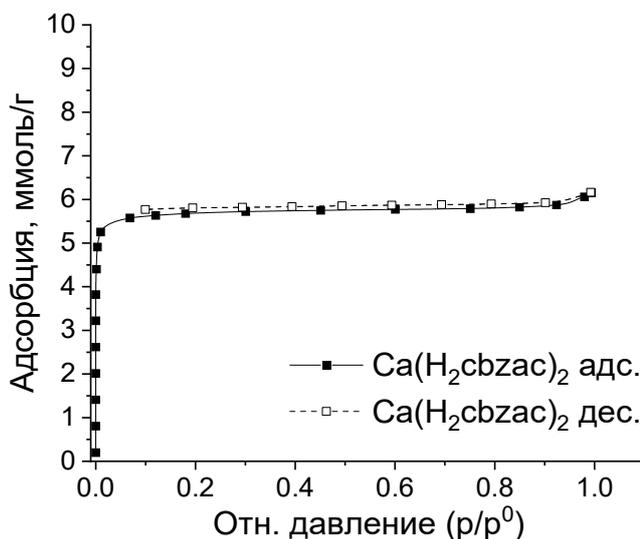


Рисунок 5.3.2.14. Изотерма низкотемпературной адсорбции азота на образце $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ (-196°C).

Для образца $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ изучена адсорбция метана и этана при 25°C (рис. 5.3.2.14, таблица 5.3.2.2).

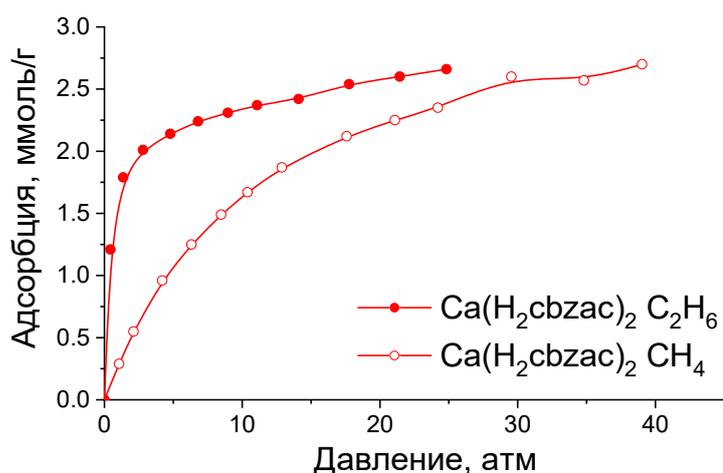


Рисунок 5.3.2.15. Изотермы адсорбции этана и метана на новом материале $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ (25°C). Закрашенные символы – адсорбция этана, пустые символы – адсорбция метана.

Таблица 5.3.2.2. Емкость по метану и этану для полученных адсорбентов (25°C).

Образец	$a(\text{C}_2\text{H}_6, 1$ атм), ммоль/г	$a(\text{CH}_4, 1$ атм), ммоль/г	$a(\text{C}_2\text{H}_6, 5$ атм), ммоль/г	$a(\text{CH}_4, 5$ атм), ммоль/г	$a(\text{C}_2\text{H}_6, 20$ атм), ммоль/г	$a(\text{CH}_4, 20$ атм), ммоль/г
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$	1.52	0.27	2.12	1.05	2.58	2.21

Несмотря на относительно небольшие величины адсорбции этана, изотерма его адсорбции выходит на плато при достаточно низких давлениях (около 8 атм), при этом адсорбция метана повышается с меньшей скоростью (рис. 5.3.2.14). Величины адсорбции метана и этана для материала $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ выше, чем для нового каркаса $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ (25°C). Они приближаются к адсорбционной емкости материалов вида MIL-53(Al). Таким образом, материал $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ обладает удовлетворительными адсорбционными характеристиками. Более подробное сравнение адсорбционных свойств полученных каркасов с другими известными МОК проведено в главе 7.

Заключение к главе 5

При проведении исследования обнаружено выраженное влияние как органического, так и неорганического структурного блока на адсорбционные свойства материалов МОК в отношении метана и этана. Так, показано, что введение ионов Co^{2+} в структуру ZIF способствует повышению емкости соответствующих адсорбентов по метану и этану по сравнению с цинк-содержащим материалом ZIF-8. Наиболее высокая IAST селективность достигается при использовании биметаллического образца ZIF-Zn/Co (9:1, 15 атм, 25°C). Результаты оценки теплот адсорбции на полученных материалах ZIF-8 и ZIF-67

свидетельствуют о том, что кобальт-содержащий образец ZIF-67 демонстрирует повышенную емкость в отношении метана и этана.

При изучении влияния природы органических линкеров в материалах вида MIL-53(Al) на адсорбцию метана и этана обнаружено, что с увеличением содержания в каркасе линкера bdc эффект «открытия» пор, связанный с обратимой перестройкой кристаллической структуры MIL-53(Al), становится более выраженным и наблюдается при более высоких давлениях. В случае адсорбции этана, аналогичный эффект проявляется не столь заметно. Особенности реализации такого обратимого фазового перехода приводит к значительному повышению селективности полученных адсорбентов.

На основе кислоты H_4tcm и катионов Ca^{2+} получен новый металл-органический каркас состава $Ca_2(tcm)(DMF)_2$, структура которого была установлена методом РСА. Обнаружено, что в каркасе полиэдры кальция (II) образуют бесконечные цепи Ca-O₃-Ca, соединенные между собой тремя мостиковыми атомами O, два из которых приходятся на карбоксильные группы, а один принадлежит молекуле ДМФА. Анализ данных ПРСА и низкотемпературной адсорбции азота показывает, что десольватация этого материала (удаление молекул ДМФА) при нагревании в вакууме приводит к разрушению его кристаллической структуры, поскольку атом кислорода, принадлежащий молекуле ДМФА, служит одним из координационных мостиков между атомами Ca.

Синтезирована новая кислота на основе карбазола – H_3cbzac . Путем самосборки линкера cbzac и катионов Ca^{2+} получен новый металл-органический каркас состава $Ca(H_2cbzac)_2(DMF)_2$. Обнаружено, что в координационный полиэдр атома кальция входят 6 атомов O, четыре из которых принадлежат четырем мостиковым N-CH₂-COO⁻ группам, а два других принадлежат группам Ar-COOH линкера. Материал $Ca(H_2cbzac)_2$ является микропористым адсорбентом, обладающим перманентной пористостью ($S_{БЭТ} = 524 \text{ м}^2/\text{г}$), и способен поглощать азот при -196°C , а также метан и этан при 25°C . После продолжительной обработки в вакууме при 140°C образец претерпевает структурные изменения, в том числе меняются параметры и объем элементарной ячейки.

Глава 6. Композиты на основе МОК

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

Модифицирование адсорбционных свойств пористых носителей в отношении некоторых газов возможно путем нанесения на их поверхность и в поры молекул каликс[4]аренов с различными заместителями в ареновой «корзине». Например, было показано [255], что модифицирование поверхности силикагеля нитро, амина и *трет*-бутил-производными каликс[4]арена приводит к повышению идеальной селективности для пары $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ в отношении метана. С учетом этих данных, исследована возможность повышения селективности в отношении этана каркаса $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ путем введения «гостевых» молекул каликс[4]аренов в его поры. В качестве модификаторов изучены замещенные каликс[4]арены с заместителями *трет*- C_4H_9 (t-Bu), $-\text{SO}_3\text{H}$ в ареновой «корзине» (рис. 6.1.1).

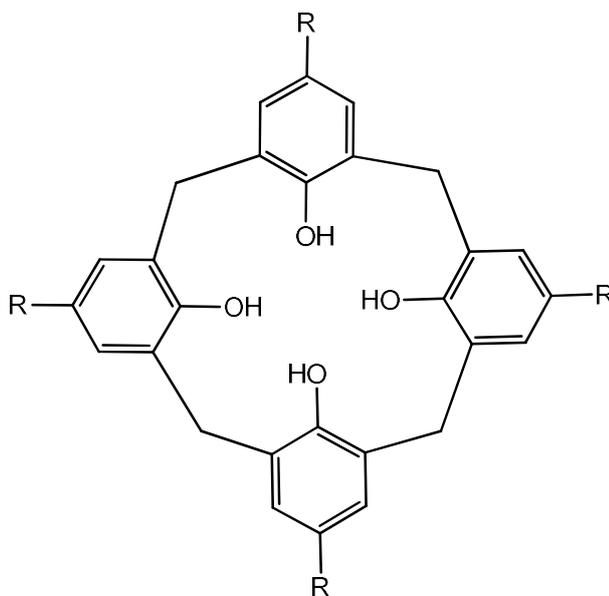


Рисунок 6.1.1. Структура гостевых молекул на основе каликс[4]арена. R = H, *трет*- C_4H_9 (t-Bu), $-\text{SO}_3\text{H}$.

Эти материалы были ранее получены нашей научной группой и охарактеризованы в работе [215]. Их текстурные свойства, массовая доля «гостевых» молекул и размер частиц приведены в таблице 6.1.1. Величина удельной поверхности для образца сравнения $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ совпадает с известной в литературе [55].

Таблица 6.1.1. Физико-химические характеристики композитов $K@NH_2$ -MIL-101 [215].

Образец	w(каликс.), %	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V, см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	Размер частиц, нм
NH₂-MIL-101(Al)	-	2895	1.333	1.072	0.261	100- 1000
K_{R=t-Bu}@NH₂-MIL-101(Al)	11.2	928	0.613	0.329	0.284	500-600
K_{R=H}@NH₂-MIL-101(Al)	16.9	1959	0.920	0.682	0.238	500-600
K_{R=SO₃H}@NH₂-MIL-101(Al)	13.4	923	0.453	0.362	0.091	500-600

По данным элементного анализа, содержание молекул каликс[4]аренов находится в пределах 11-17 вес. %. Величина удельной поверхности снижается для полученных композитов $K@NH_2$ -MIL-101, при этом наиболее высокая величина удельной поверхности наблюдается при использовании для модификации незамещенного каликс[4]арена (1959 м²/г). По-видимому, наличие заместителей в пара положении к ОН группе каликс[4]арена снижает доступный объем пор матрицы NH₂-MIL-101(Al) и приводит к снижению удельной поверхности соответствующих композитов.

Поскольку в литературе известны данные по адсорбции газов, например, паров иода на каликс[4]аренах с различными заместителями [256], предварительно были проведены эксперименты по адсорбции метана и этана на соответствующих молекулах каликс[4]аренов. Было обнаружено, что для исследуемых макроциклов адсорбция этих газов пренебрежимо мала и не превышает погрешность измерения (0.1 ммоль/г, 30 атм, 25°C).

На рисунке 6.1.2 представлены изотермы адсорбции метана и этана для полученных композитов $K@NH_2$ -MIL-101. Эти материалы демонстрируют близкие величины адсорбции метана и этана, несмотря на выраженные различия в удельной поверхности (табл. 6.1.1 и 6.1.2). Присутствие «гостевых» молекул приводит к значительному уменьшению адсорбционной емкости полученных композитов как по метану, так и по этану. При этом, наиболее высокая величина адсорбции этана наблюдается для материала NH₂-MIL-101(Al), содержащего каликс[4]арен с группами -SO₃H. Для данной «гостевой» молекулы возможно дополнительное взаимодействие «гость-хозяин» между аминогруппой

линкера и группой $-SO_3H$. В свою очередь, это взаимодействие, по-видимому, приводит к преимущественной локализации молекул каликс[4]арена в порах матрицы NH_2 -MIL-101(Al). В пользу этой гипотезы свидетельствует тот факт, что данный композит имеет наибольшую долю микропор. Увеличение доли микропор (рис. 6.1.2) для этого материала приводит к повышению адсорбции этана по сравнению с другими композитами, в которых подобное взаимодействие «гость-хозяин» не может реализоваться. Следовательно, адсорбция этана предпочтительна для микропористых адсорбентов благодаря эффекту «соразмерности».

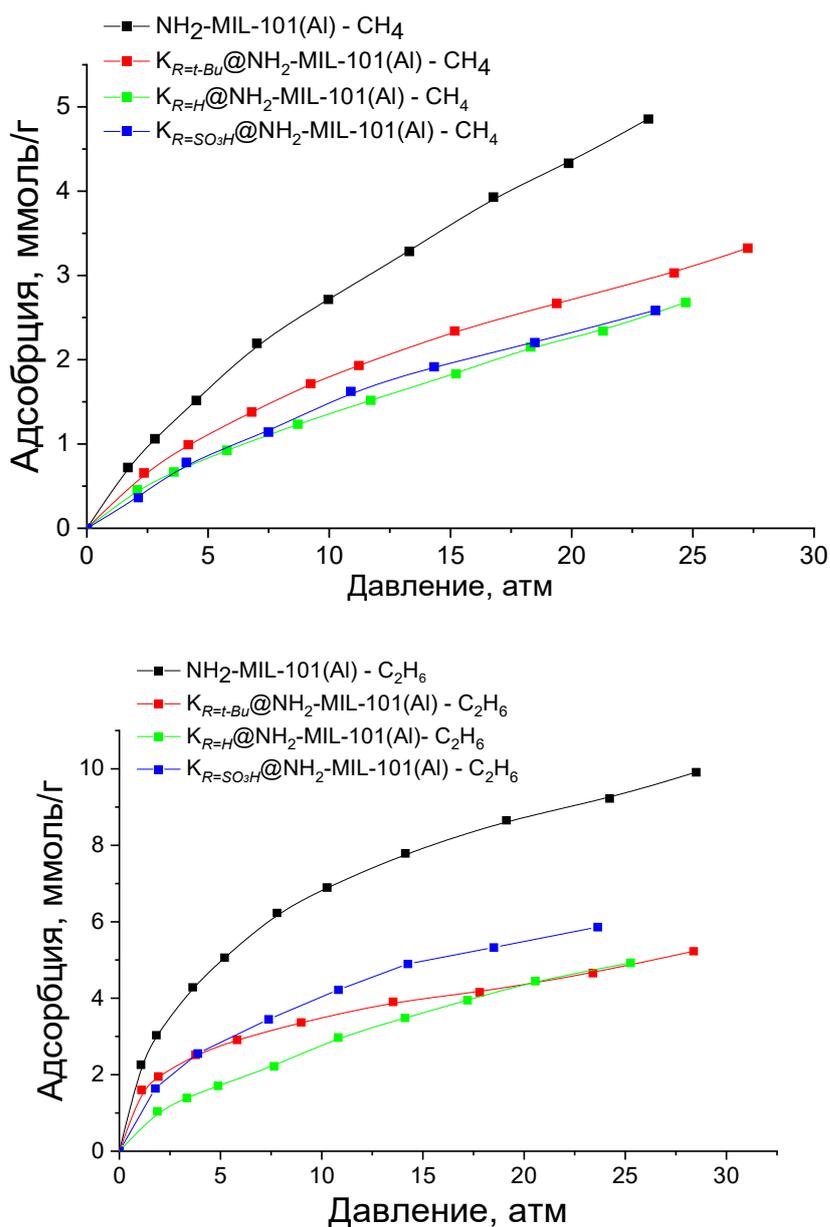


Рисунок 6.1.2. Изотермы адсорбции метана и этана для композитов $K@NH_2$ -MIL-101(Al) (25°C).

Таблица 6.1.2. Емкость по метану и этану для полученных адсорбентов (25°C).

Образец	a(C ₂ H ₆ , 1 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 1 атм), ммоль/г	a(C ₂ H ₆ , 5 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 5 атм), ммоль/г	a(C ₂ H ₆ , 20 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 20 атм), ммоль/г
NH₂-MIL-101(Al)	1.98	0.42	4.98	1.66	8.73	4.37
K_{R=t-Bu}@NH₂-MIL-101(Al)	1.34	0.27	2.74	1.11	4.33	2.71
K_{R=H}@NH₂-MIL-101(Al)	0.55	0.22	1.74	0.83	4.32	2.26
K_{R=SO₃H}@NH₂-MIL-101(Al)	0.92	0.17	2.85	0.86	5.50	2.32

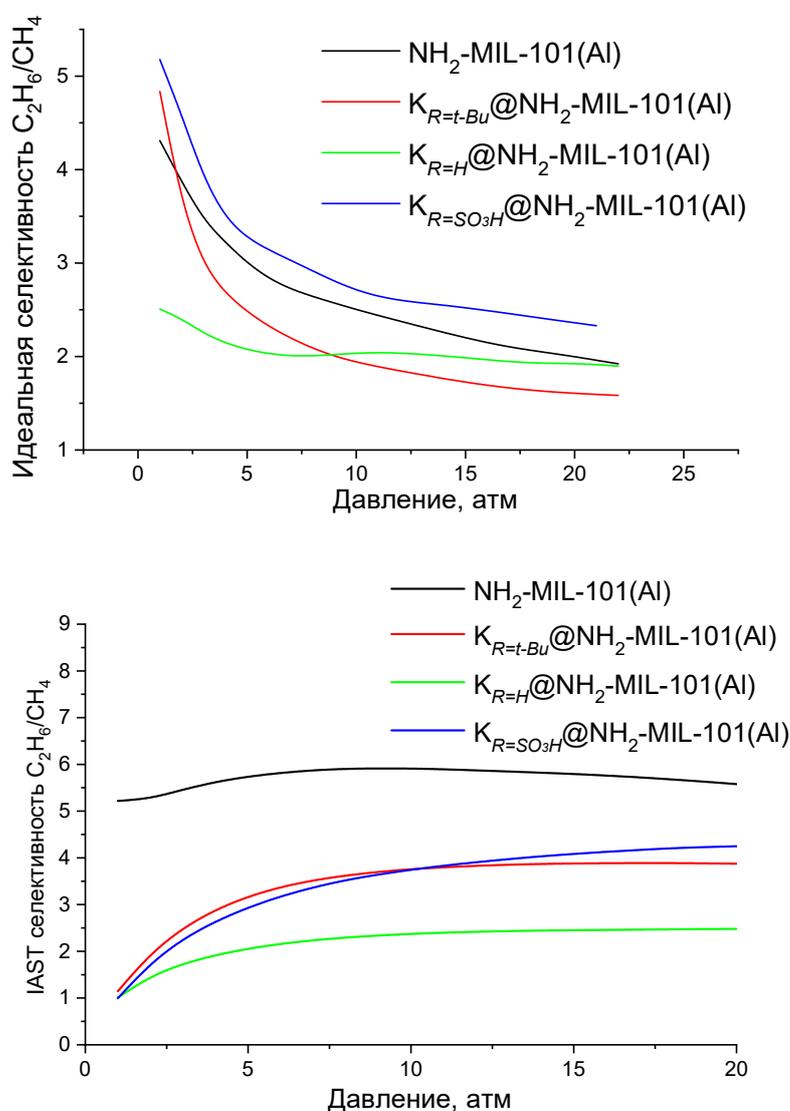


Рисунок 6.1.3. Зависимость идеальной и IAST селективности для пары C₂H₆/CH₄ от давления для полученных композитов на основе NH₂-MIL-101(Al) (25°C).

Таблица 5.1.3. Идеальная и IAST селективность для полученных композитов на основе NH₂-MIL-101(Al) (25°C).

Образец	Идеальная селективность			IAST селективность при $y(\text{CH}_4)=0.9$		
	C ₂ H ₆ :CH ₄ , P = 1 атм	C ₂ H ₆ :CH ₄ , P = 5 атм	C ₂ H ₆ :CH ₄ , P = 20 атм	C ₂ H ₆ :CH ₄ , P = 1 атм	C ₂ H ₆ :CH ₄ , P = 5 атм	C ₂ H ₆ :CH ₄ , P = 20 атм
NH₂-MIL-101(Al)	4.31	3.00	1.99	5.22	5.74	5.58
K_{R=t-Bu}@NH₂-MIL-101(Al)	4.84	2.48	1.92	1.15	3.17	3.88
K_{R=H}@NH₂-MIL-101(Al)	2.51	2.07	1.94	1.00	2.06	2.48
K_{R=SO₃H}@NH₂-MIL-101(Al)	5.18	3.27	2.36	1.00	2.94	4.25

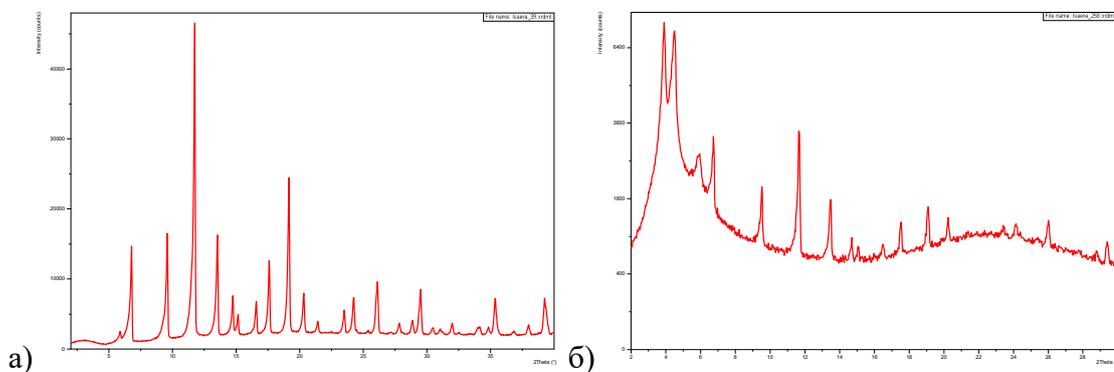
Для композитов K@NH₂-MIL-101(Al) впервые рассчитаны значения IAST и идеальной селективности для пары этан/метан в широком диапазоне давлений. Согласно полученным данным, наиболее высокая величина идеальной селективности для эквимольной смеси метана и этана достигается для образца K_{R=SO₃H}/NH₂-MIL-101(Al) (5.17 : 1, 1 атм, 25°C), что почти на 20% выше, чем для исходного каркаса NH₂-MIL-101(Al) (4.31 : 1, 1 атм, 25°C). По-видимому, введение молекул каликс[4]арена, содержащего в пара положении сульфогруппы, способствует повышению идеальной селективности в отношении этана благодаря модифицированию размера поры. Однако, для IAST селективности наблюдается обратная зависимость – полученные композиты демонстрируют сниженную селективность по сравнению с исходным каркасом.

6.2. Композиты на основе микропористого каркаса HKUST-1 и мезопористых кремнезёмов

Как было отмечено в литературном обзоре, в настоящее время получены различные композиты на основе МОК и мезопористых кремнезёмов (МОК@SiO_2), которые являются эффективными адсорбентами для разделения паров CO_2 и H_2O [182,183], однако данные по адсорбции метана и этана на этих материалах отсутствуют в литературе. Возможность применения адсорбентов этого вида для разделения компонентов природного газа изучена в настоящей работе. В качестве модельного материала МОК выбран каркас HKUST-1 (глава 4), а в качестве неорганического компонента исследованы мезопористый силикат MCM-41 и бипористый кремнезём (BPS).

Композиты HKUST-1@MCM-41 и HKUST-1@BPS получены согласно одностадийному подходу *in situ*, который заключается в формировании кристаллов HKUST-1 в порах кремнезёмов в сольвотермальных условиях. Параметры синтеза композитов были выбраны в соответствии с оптимизированными условиями получения материала HKUST-1, обеспечивающими его высокий выход. По данным элементного анализа содержание HKUST-1 составляет 19.8 мас. % для материала HKUST-1@MCM-41 и 26.3 мас. % для образца HKUST-1@BPS (табл. 6.2.1). Это различие можно объяснить размером пор матриц MCM-41 и BPS. Так, адсорбент BPS обладающий широкими порами (табл. 6.2.1) способен вмещать значительно большее количество кристаллов HKUST-1 по сравнению с его аналогом MCM-41 с более узкими порами. Содержание HKUST-1 в полученных композитах практически совпадает с расчетным. Это указывает на формирование частиц HKUST-1 в матрицах MCM-41 и BPS с выходом, близким к количественному.

Наличие кристаллической фазы HKUST-1 в полученных композитах было подтверждено результатами ПРСА (Рис. 6.2.1).



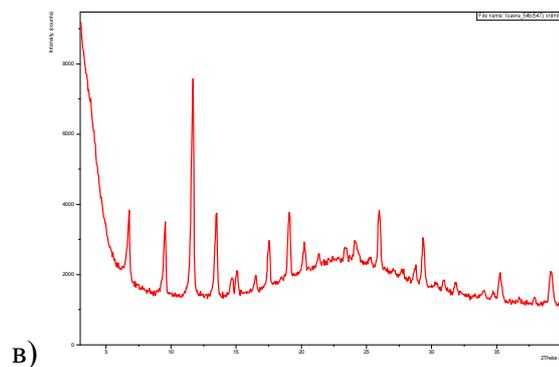


Рисунок 6.2.1. Экспериментальные дифрактограммы материала HKUST-1 (а) и композитов HKUST-1@MCM-41 (б) и HKUST-1@BPS (в).

Исследования методом РСА указывают на то, что почти все основные рефлексы, присутствующие на дифрактограммах композитов имеют сниженную интенсивность по сравнению с образцом сравнения HKUST-1 (рис. 6.2.1, а). Видно, что структура HKUST-1 в композитах не подвергается существенным изменениям. Несмотря на перераспределение интенсивностей основных рефлексов, вызванное небольшими изменениями в содержимом пор, параметр кубической ячейки a не изменяется, соответствуя $26.371(2)$ Å в образце сравнения HKUST-1 и $26.370(2)$ Å в композите HKUST-1@BPS.

Рефлексы в области углов 2θ $3-5^\circ$ на дифрактограмме материала HKUST-1@MCM-41 (см. рисунок 6.2.1, б) обусловлены мезопористой структурой высокоупорядоченной матрицы MCM-41. В случае рентгеноаморфного кремнезема BPS этих рефлексов на дифрактограмме композита на его основе не наблюдается (рис. 6.2.1, в).

В Таблице 6.2.1 приведены текстурные характеристики образцов сравнения HKUST-1, MCM-41, BPS, а также композитов HKUST-1@MCM-41 и HKUST-1@BPS. Видно, что бипористый кремнезем и MCM-41 обладают подобными величинами удельной поверхности, но значительно отличаются структурой пор. Доля мезопор в матрице BPS с бимодальным распределением пор по размеру существенно выше. Полученные композиты имеют удельную поверхность, сниженную по сравнению с материалом HKUST-1, при этом наблюдается корреляция величины снижения удельной поверхности с содержанием кристаллитов HKUST-1 в неорганической матрице. Тем не менее, доля мезо- и микропор в композитах существенно отличается. Так, материал HKUST-1@MCM-41 является мезопористым, а адсорбент HKUST-1@BPS имеет иерархическую структуру пор с практически одинаковым содержанием микро- и мезопор (табл. 1). В образце HKUST-1@BPS присутствуют два типа мезопор, соответствующих максимумам в распределении пор по диаметру при 1.7 и 17.6 нм, как и в исходной матрице BPS. В этом случае в композите имеются свободные микропоры. Напротив, доля микропор в композите HKUST-1@MCM-

41 чрезвычайно мала, и только мезопоры остаются свободными для адсорбции газа. Это явление может быть объяснено различиями в диаметрах мезопор обеих матриц кремнезема и специфическим расположением в них кристаллов HKUST-1. Вероятно, в материале BPS кристаллы HKUST-1 находятся, в основном, в крупных мезопорах (7-40 нм) и блокируют их (по крайней мере, частично) для «гостевых» молекул N₂. Так, можно было наблюдать образование новых микропор вместо мезопор. Это предположение подтверждается значительным уменьшением диаметра мезопор (примерно в 2-3 раза) по сравнению с исходной матрицей BPS. В частности, мезопоры диаметром 3.1 нм трансформируются в микропоры диаметром ~ 1.7 нм. В случае композита HKUST-1@MCM-41 на основе матрицы MCM-41, объем мезопор уменьшается не столь существенно по сравнению с образцом HKUST-1@BPS. Система HKUST-1@MCM-41 имеет микропоры диаметром 0.6-1.2 нм, такие же, как материал HKUST-1. В этом композите имеются мезопоры с размером 2-5 нм, который немного снижен по сравнению с исходной матрицей MCM-41. Можно предположить, что незначительная доля микропор в композите обеспечивается частицами HKUST-1, расположенными на поверхности, а доля мезопор соответствует присутствию компонента MCM-41. Таким образом, полученные данные указывают на предпочтительное расположение кристаллитов HKUST-1 внутри мезопор кремнезема.

Таблица 6.2.1. Текстуальные характеристики полученных образцов.

Образец	w(HKUST-1), %	$S_{БЭГ}$, м ² /г	$V_{общ.}$, см ³ /г	$V_{микро}$, см ³ /г	$V_{мезо}$, см ³ /г	$D_{пор}$, нм
HKUST-1	100	1648	0.816	0.714	0.102	0.6-1.2
MCM-41	-	1043	0.974	-	0.974	2.9-5
BPS	-	831	1.921	-	1.921	3.1, 7-40
HKUST-1@MCM-41	19.8	909	0.793	0.024	0.769	0.6-1.2; 2-5
HKUST-1@BPS	26.3	414	0.44	0.2	0.24	1.74; 17.6

Микрофотография СЭМ исходной матрицы BPS (рис. 6.2.2, а) подтверждает ее аморфную «природу». Видно (рис. 6.2.2, б), что образец HKUST-1, полученный сольвотермальным методом, состоит из крупных кристаллов со средним размером ~ 12 мкм. Для понимания морфологической эволюции кристаллов МОК в композитах и с учетом того, что системы HKUST@SiO₂ были получены путем предварительного совместного растирания H₃btc, соли Cu²⁺ и кремнезема с последующей сольвотермальной реакцией, синтезирован образец сравнения HKUST-1 по этой же методике, за исключением добавления неорганической матрицы. Микрофотография СЭМ показывает, что такая

предварительная обработка реагентов почти не влияет на средний размер кристаллов продукта MOF (~ 10 мкм, рис. 6.2.2, в).

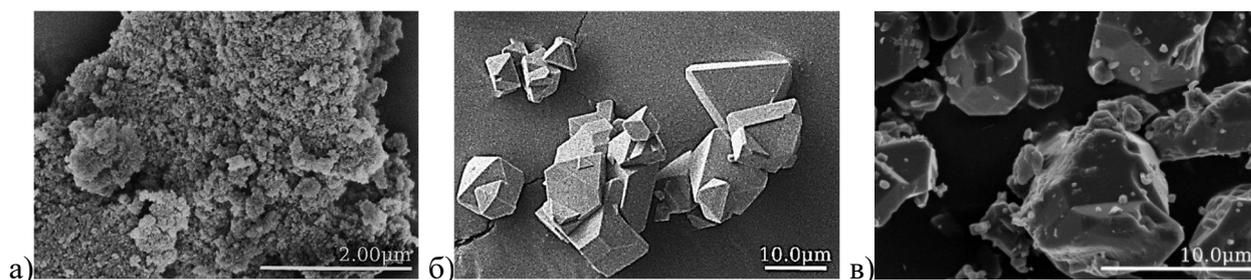


Рисунок 6.2.2. Микрофотографии СЭМ BPS (а), материала HKUST-1, синтезированного сольвотермальным методом (б), и образца сравнения HKUST-1, синтезированного аналогичным способом, но с предварительным растиранием реагентов (в).

Микрофотографии ПЭМ (рис. 6.2.3, а и б) показывают различия в микроструктурах кремнезёмов, в частности, крупные и мелкие мезопоры в матрице BPS и регулярную мезопористую структуру MCM-41 (рис. 6.2.3, б). В синтезированных композитах HKUST-1@MCM-41 и HKUST-1@BPS обнаружено равномерное распределение компонентов композита и, следовательно, образование однородных материалов (рис. 6.2.3, в и г). Средний размер частиц HKUST-1, внедренных в неорганические матрицы, значительно уменьшен (до ~ 5–10 нм) по сравнению с исходными образцами. Этот эффект объясняется «ограничивающим» действием неорганического каркаса [178].

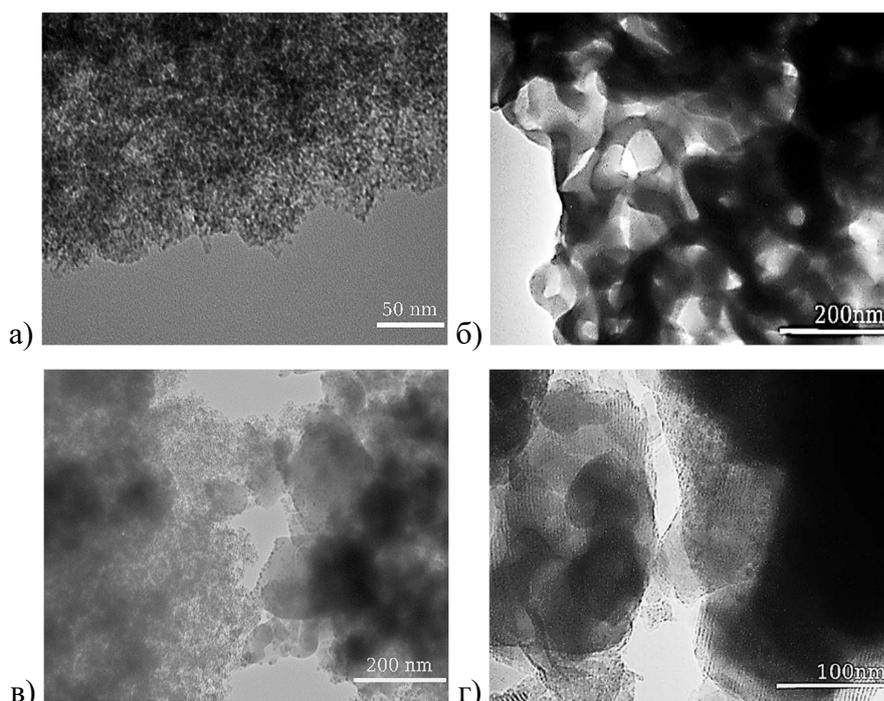


Рисунок 6.2.3. Микрофотографии ПЭМ материалов BPS (а), MCM-41 (б), HKUST-1@BPS (в) и HKUST-1@MCM-41 (г).

На рисунке 6.2.4 и в таблице 6.2.2 представлены изотермы адсорбции метана и этана в широком диапазоне давлений (25°C). Стоит отметить, что данные по адсорбции метана и этана на бипористом кремнеземе были получены впервые. Изотермы адсорбции обоих газов на MCM-41 практически совпадают с литературными данными [20]. Наибольшей емкостью для обоих газов обладает исходный каркас HKUST-1.

Для обоих газов величина адсорбции на MCM-41 превосходит аналогичные величины для BPS на 5-10%. Для этана разница между этими значениями более выражена, вероятно, из-за более узких пор MCM-41, обеспечивающих тесные контакты молекул этана со стенками кремнеземного каркаса, и, тем самым, более эффективное Ван-дер-Ваальсово взаимодействие адсорбент-адсорбат. Аналогичный эффект наблюдался и для материала MUF-15 при адсорбции этана [257].

Таблица 6.2.2. Адсорбционные емкости по метану и этану для полученных материалов при 25°C.

Материал	$a(\text{C}_2\text{H}_6, 1 \text{ атм}),$ ммоль/г	$a(\text{CH}_4, 1 \text{ атм}),$ ммоль/г	$a(\text{C}_2\text{H}_6, 5 \text{ атм}),$ ммоль/г	$a(\text{CH}_4, 5 \text{ атм}),$ ммоль/г	$a(\text{C}_2\text{H}_6, 20 \text{ атм}),$ ммоль/г	$a(\text{CH}_4, 20 \text{ атм}),$ ммоль/г
HKUST-1	5.65	0.74	8.15	2.73	9.11	7.03
MCM-41	0.52	0.12	2.10	0.51	6.13	1.70
BPS	0.53	0.11	1.76	0.5	4.80	1.51
HKUST-1@MCM-41	1.15	0.22	2.28	0.83	5.01	1.96
HKUST-1@BPS	1.08	0.23	2.35	0.85	5.05	1.99
HKUST-1 + BPS мех. смесь	0.94	0.29	2.37	0.99	5.80	2.15
HKUST-1 + MCM-41 мех. смесь	0.90	0.21	2.42	0.76	5.06	1.90

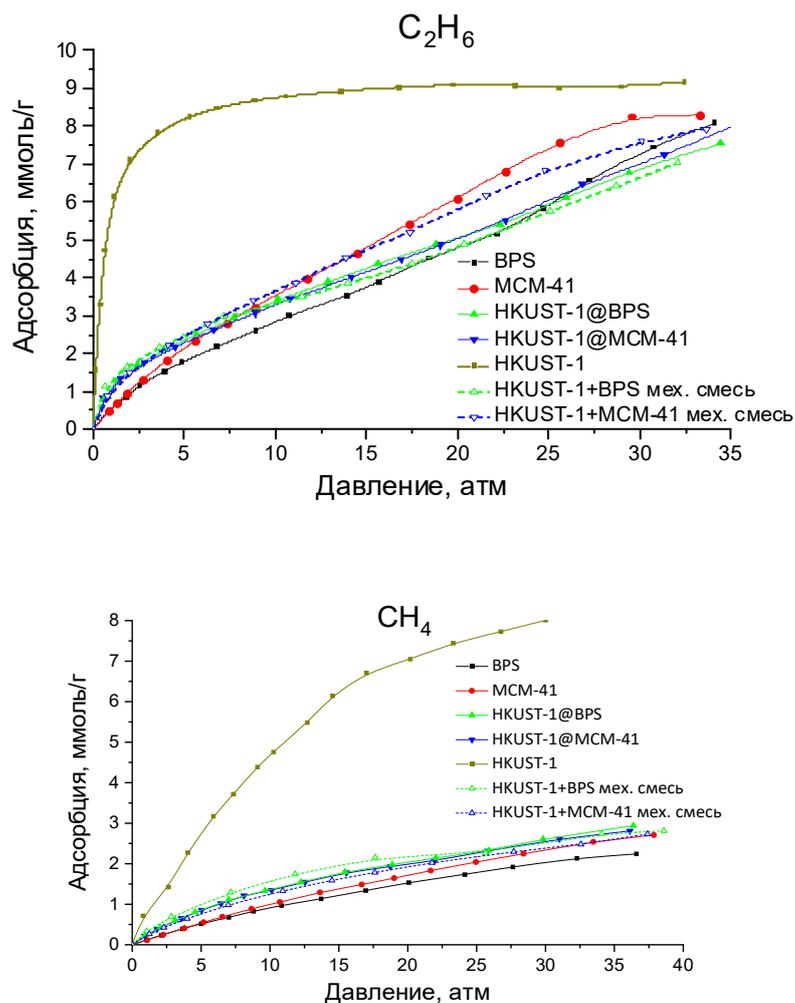


Рисунок 6.2.4. Изотермы адсорбции метана и этана на мезопористых кремнеземах, образце сравнения HKUST-1 и композитных материалах на их основе, а также изотермы адсорбции для механической смеси компонентов ($25^{\circ}C$).

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

Одним из наиболее существенных недостатков применения материалов МОК в виде порошков в качестве промышленных адсорбентов является ухудшение их текстурных свойств при прессовании или таблетировании [237]. В частности, как это было показано выше в главе 4, уменьшение удельной поверхности материала HKUST-1 при прессовании (50 атм) составляет более 50%. Для решения этой проблемы, в промышленности прибегают к введению специфических добавок, которые влияют на процесс гранулирования МОК и

повышают общую механическую прочность полученного композита. В данной работе роль таких добавок могут играть мезопористые кремнеземы. Для сравнения было также исследовано адсорбционное поведение механических смесей компонентов композита, взятых в количествах, воспроизводящих их содержание в композитах по данным таблицы 6.2.2. На рисунке 6.2.5 представлены изотермы для реальных механических смесей НКУСТ-1 и исследуемых кремнезёмов, а также теоретические изотермы для «идеальных» смесей, рассчитанные по изотермам адсорбции чистых компонентов композитов, полученных нами ранее (рис. 6.2.4).

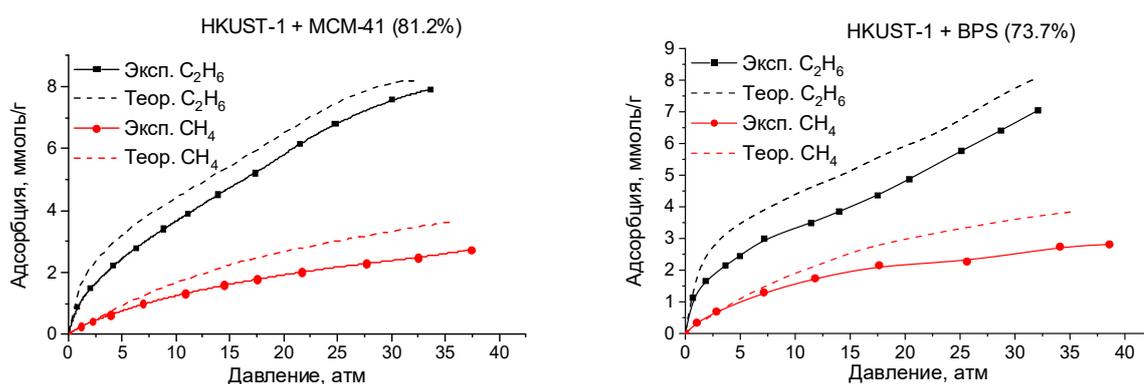


Рисунок 6.2.5. Изотермы адсорбции метана и этана для механических смесей НКУСТ-1 + МСМ-41 и НКУСТ-1 + ВРС в сравнении с соответствующими теоретическими изотермами (25°C).

Для обоих газов изотермы адсорбции композитов практически идентичны изотермам соответствующих механических смесей (рис. 6.2.4). В области низких давлений (1–5 атм) разница в адсорбции этана практически незначительна, а в области высоких давлений (15–25 атм) эта разница составляет около 10% для системы НКУСТ-1 + МСМ-41. Одновременно, для системы НКУСТ-1 + ВРС адсорбционное поведение механических смесей и композита практически идентично. Можно предположить, что адсорбционные свойства композитов отличаются от свойств механической смеси в случае силиката МСМ-41, что свидетельствует о наличии взаимодействий между частицами компонентов композита.

При сравнении теоретических изотерм механических смесей с экспериментальными видно (рис. 6.2.5), что теоретические кривые имеют более высокие (5–10%) значения адсорбции метана и этана по сравнению с реальными механическими смесями. Тем не менее, форма расчетных кривых очень близка к полученным экспериментальным изотермам механических смесей. Таким образом, построение «теоретических» изотерм для механической смесей НКУСТ-1 и кремнезёмов в некоторой степени способно предсказать

поведение реальной механической смеси, используя данные по изотермам адсорбции метана и этана для чистых компонентов.

Таблица 6.2.3. Идеальная и IAST селективность полученных материалов (25°C).

Материал	Идеальная селективность		Селективность IAST при $y(\text{CH}_4)=0.9$	
	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4, 1 \text{ атм}$	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4, 5 \text{ атм}$	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4, 1 \text{ атм}$	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4, 5 \text{ атм}$
HKUST-1	7.76	2.95	16.13	16.05
MCM-41	5.01	4.0	5.0	5.09
BPS	4.76	3.49	2.54	4.29
HKUST-1@MCM-41	4.47	2.67	10.08	11.1
HKUST-1@BPS	4.91	2.73	9.51	10.9
HKUST-1 + BPS мех. смесь	4.09	2.49	2.52	4.7
HKUST-1 + MCM-41 мех. смесь	4.44	3.21	14.2	7.71

В таблице 6.2.3 представлены величины идеальной селективности и IAST селективности для полученных материалов. Данные для MCM-41, рассчитанные методом IAST, достаточно близки к данным, полученным в работе [20], где для смеси, содержащей 95% CH_4 , селективность в отношении пары $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ составляла 7-10 в интервале давлений 1-30 атм (264.75 К). Селективность IAST в отношении пары $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ для MCM-41 практически не зависит от давления, тогда как для BPS с увеличением давления селективность также линейно растет. Наиболее высокие значения как идеальной селективности, так и IAST селективности были получены для образца HKUST-1. Селективность обоих кремнеземов при $p = 5$ атм оказывается практически идентичной. В случае композитов HKUST-1@MCM-41 и HKUST-1@BPS наблюдается достаточно сложный характер изменения селективности по сравнению с использованными при их синтезе кремнеземными матрицами. При $p = 1$ атм в случае композита HKUST-1@BPS наблюдается незначительное увеличение идеальной и IAST селективности. Для композита HKUST-1@MCM-41, в свою очередь, идеальная селективность уменьшается по сравнению с исходным носителем MCM-41, однако при этом его IAST селективность почти в 2 раза выше. При повышении давления до 5 атм, идеальная селективность для обоих материалов значительно уменьшается, а IAST селективность достигает максимума, что является характерным видом зависимости для адсорбента HKUST-1. Таким образом, разделительные свойства композитов отличаются от свойств исходного материала HKUST-1 и кремнеземов.

Адсорбционное поведение механических смесей HKUST-1 и кремнезёмов (MCM-41 и BPS) отличается от композитов на их основе. Например, значение селективности IAST для механической смеси HKUST-1 + MCM-41 довольно близко к этому значению для чистого HKUST-1 при $p = 1$ атм, но эта величина уменьшается при более высоких давлениях и приближается к селективности чистого кремнезёма. В свою очередь, значение селективности IAST для механической смеси HKUST-1 + BPS практически равно значению для чистого BPS и постепенно снижается с ростом давления. В отношении идеальной селективности обе смеси ведут себя практически так же, как и композиты на их основе (табл. 6.2.3).

Заключение к главе 6

Впервые в процессах адсорбции метана и этана исследованы композиты на основе $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ и введенных «гостевых» молекул каликс[4]арена с различными заместителями в пара-положении ($R = \text{H}, t\text{-Bu}, -\text{SO}_3\text{H}$). Установлено, что наиболее высокая адсорбционная емкость по этану достигается на материале $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$, содержащем введенные молекулы каликс[4]арена с группами $-\text{SO}_3\text{H}$ ($\text{K}_{R=\text{SO}_3\text{H}}@\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$). Этот композит демонстрирует наибольшую идеальную селективность для эквимольной смеси метана и этана ($5.17 : 1, 1$ атм, 25°C), что почти на 20% выше, чем для исходного материала $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ ($4.31 : 1, 1$ атм, 25°C). Таким образом, варьирование заместителя в структуре «гостевой» молекулы позволяет изменять физико-химические свойства композита под требуемую задачу.

Впервые исследована адсорбция метана и этана на композитах $\text{HKUST-1}@SiO_2$ на основе частиц HKUST-1 и мезопористых силикатов MCM-41 и бипористого силиката (BPS). Материалы $\text{HKUST-1}@MCM-41$ и $\text{HKUST-1}@BPS$ различаются системой пор, т. е. адсорбент $\text{HKUST-1}@MCM-41$ является мезопористым, а система $\text{HKUST-1}@BPS$ имеет иерархическую микромезоструктуру. Внедрение кристаллитов HKUST-1 заметно изменяет адсорбционные характеристики матриц мезопористого кремнезёма по отношению к паре этан/метан. При повышенных давлениях (>5 атм) значения селективностей IAST для композитных адсорбентов выше, чем полученные для исходных кремнезёмов (MCM-41 и BPS). Обнаружено, что теоретическое построение изотерм адсорбции механических смесей кремнезёмов и HKUST-1 методом аддитивности исходных изотерм адсорбции отдельных компонентов способно достаточно точно предсказывать характер кривой и величину адсорбции метана и этана в интервале давлений 1-30 атм.

Глава 7. Закономерности «структура-свойства» полученных гибридных материалов на основе МОК в отношении адсорбции метана и этана

7.1 Влияние текстурных свойств МОК на их адсорбционные характеристики (емкость, селективность) в отношении метана и этана

Проведенное в настоящей работе исследование по синтезу и детальной физико-химической характеристике представительной серии известных (ZIF-8, ZIF-67, HKUST-1, NH₂-MIL-101(Al), NH₂-MIL-53(Al), MIL-53(Al), Ni-DABCO) и новых металл-органических каркасов (Ca(H₂cbzac)₂ и Ca₂(tcm)(DMF)₂) позволило выявить на их примере ключевые закономерности «структура – функциональные свойства» в отношении адсорбционных характеристик по метану и этану.

Так, установлено влияние строительных блоков каркаса на адсорбционную емкость исследуемых материалов МОК. Изоструктурные каркасы ZIF-8 и ZIF-67, обладая практически идентичными текстурными свойствами (табл. 7.1.1), демонстрируют различные величины адсорбции обоих газов (различие составляет около 15%). Это явление обусловлено природой неорганического блока (глава 5). Так, катионы Co²⁺, образующие материал ZIF-67, способствуют повышению его адсорбционной емкости как по метану, так и по этану.

Другая пара изоструктурных материалов NH₂-MIL-53(Al) и MIL-53(Al) демонстрируют емкости как по этану, так и по метану, различающиеся более, чем на 40% (табл. 7.1.2 и раздел 5.2). Это различие можно объяснить природой органического блока (линкера), поскольку неорганический блок в этих каркасах имеет одинаковый состав Al(OH). Каркасы NH₂-MIL-53(Al) и MIL-53(Al) образованы линкерами abdc и bdc, соответственно, которые отличаются наличием NH₂-группы в бензольном ядре. Следовательно, ее присутствие уменьшает доступный объем пор для исследуемых газов, что приводит к снижению величины адсорбции.

Изучено возможное влияние текстурных свойств (удельная поверхность, доля микро- и мезопор) исследуемых адсорбентов МОК на адсорбционные параметры (емкость и селективность). Согласно таблице 7.1, полученные материалы отличаются текстурным разнообразием. Так, величина их удельной поверхности варьируется от 79 до 2895 м²/г. Кроме того, синтезированы как полностью микропористые структуры МОК (доля микропор >95%), так и адсорбенты с существенной фракцией мезопор (около 20% для матрицы NH₂-MIL-101(Al)). Образец NH₂-MIL-53(Al) демонстрирует крайне низкие

величины адсорбции азота при -196°C , что хорошо согласуется с литературными данными [244]. Подобное явление объясняется обратимым структурным переходом каркаса – кристаллическая фаза типа *op* (фаза с открытыми порами, open phase) \rightarrow *cp* (closed phase, фаза с закрытыми порами), который происходит, в частности, при низкой температуре. Этот эффект приводит к резкому снижению низкотемпературной адсорбции азота.

Мезопористый каркас $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ с ионами Al^{3+} и линкерами *abdc*, аналогичный материалу $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$, но не проявляющий подобных трансформаций вследствие иной структуры неорганического строительного блока, имеет наиболее высокую удельную поверхность ($2895 \text{ м}^2/\text{г}$).

Таблица 7.1.1. Текстуальные характеристики синтезированных материалов МОК.

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ.}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм
ZIF-8	1567	0.775	0.665	0.110	0.7-1.7
ZIF-67	1593	0.767	0.677	0.090	0.7-1.7
HKUST-1	1648	0.816	0.714	0.102	0.6-0.9
$\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$	2895	1.333	1.072	0.261	-
$\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$	79	0.113	0.037	0.076	-
MIL-53(Al)	633	0.479	0.278	0.201	0.7-1.0
Ni-DABCO	1688	0.705	0.668	0.037	0.7-1.7
MCM-41	1043	0.974	-	0.974	2.9-5
BPS	831	1.921	-	1.921	3.1, 7-40

Изучено влияние величины удельной поверхности на емкость исследуемых материалов МОК по метану и этану. Стоит отметить, что удельная поверхность вычисляется на основе данных по низкотемпературной адсорбции азота (-196°C), а адсорбция метана и этана измеряется при 25°C . Помимо этого, молекулы азота, метана и этана имеют различный кинетический диаметр ($\text{N}_2 - 3.46 \text{ \AA}$, $\text{CH}_4 - 3.758 \text{ \AA}$, $\text{C}_2\text{H}_6 - 4.443 \text{ \AA}$). Различие в температурных условиях проведения адсорбционного эксперимента, а также

кинетических диаметрах молекул исследуемых газов приводит к различиям в доступности пор образцов МОК и, следовательно, к вариациям в их адсорбционных свойствах.

Изотермы адсорбции метана и этана, измеренные при 25°C в широком интервале давлений для полученных материалов МОК, приведены на рисунке 7.1.1 и в таблице 7.1.2.

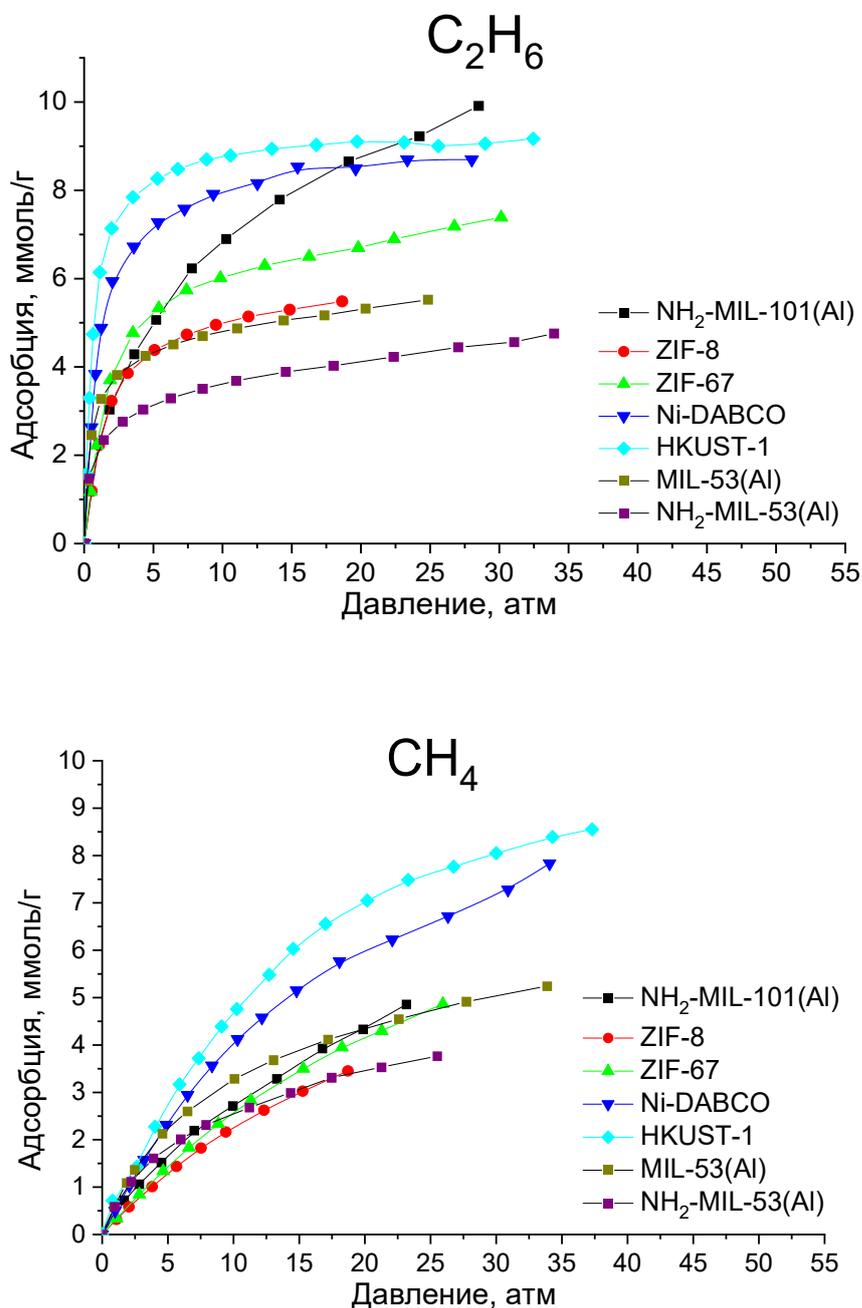


Рисунок 7.1.1. Изотермы адсорбции метана и этана для полученных материалов МОК (25°C).

Таблица 7.1.2. Емкость по метану и этану для исследуемых адсорбентов (25°C).

Образец	a(C ₂ H ₆ , 1 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 1 атм), ммоль/г	a(C ₂ H ₆ , 5 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 5 атм), ммоль/г	a(C ₂ H ₆ , 20 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 20 атм), ммоль/г
ZIF-8	2.03	0.30	4.32	1.29	5.54	3.46
ZIF-67	2.29	0.31	5.20	1.43	6.72	4.15
HKUST-1	5.74	0.74	8.1	2.75	9.12	7.07
NH ₂ -MIL- 101(Al)	1.98	0.42	4.98	1.66	8.73	4.37
NH ₂ -MIL- 53(Al)	2.04	0.60	3.12	1.82	4.14	3.45
MIL-53(Al)	3.04	0.65	4.31	2.23	5.31	4.33
Ni-DABCO	4.8	0.51	7.14	2.35	8.52	6.00
MCM-41	0.57	0.11	2.12	0.56	6.11	1.70
BPS	0.53	0.11	1.76	0.5	4.80	1.51

Для материалов (ZIF-8, ZIF-67, HKUST-1, NH₂-MIL-53(Al), MIL-53(Al), Ni-DABCO) наблюдается изотерма адсорбции для этана, которая относится к I типу по классификации IUPAC, характерному для микропористых адсорбентов. Для мезопористых материалов (NH₂-MIL-101(Al), MCM-41 и BPS) форма кривой адсорбции этана является близкой к кривой адсорбции метана и не имеет четко выраженного плато (рис. 7.1.2) по сравнению с микропористыми носителями, что связано с полимолекулярной адсорбцией [258]. Отсутствие «быстрого насыщения» по этану при низких давлениях приводит к тому, что величина селективности этих материалов в отношении этана для пары C₂H₆/CH₄ снижается. В свою очередь, изотермы адсорбции этана на полученных микропористых материалах достигают насыщения в интервале 5-10 атм, при этом адсорбция метана на них растет практически линейно во всем исследованном диапазоне давлений (рис. 7.1.1). Таким образом, максимальную идеальную селективность для пары этан-метан следует ожидать в интервале давлений 1-10 атм.

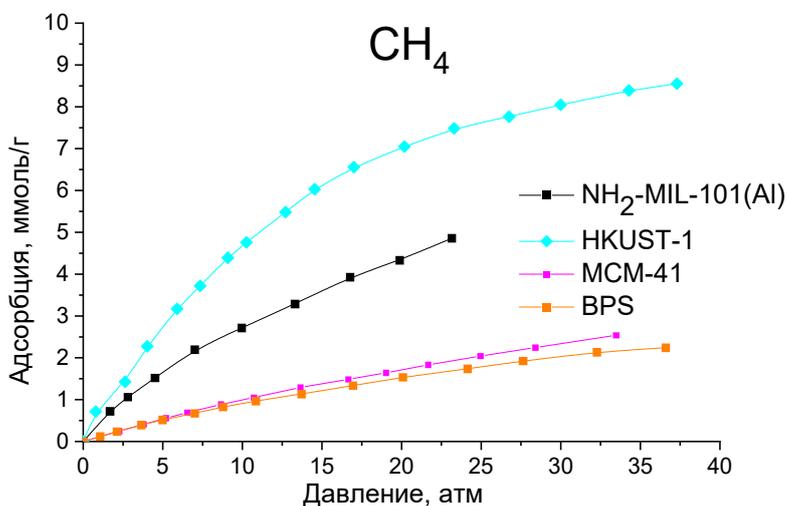
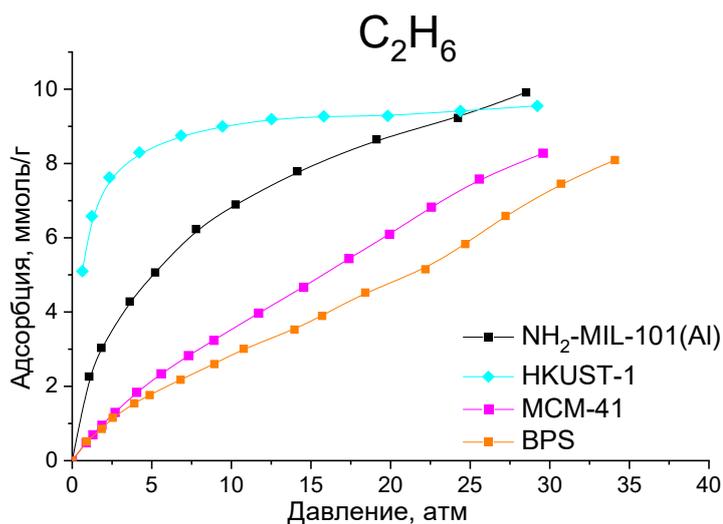


Рисунок 7.1.2. Сравнение адсорбции метана и этана на мезопористых материалах BPS, MCM-41, NH₂-MIL-101(Al) и микропористом носителе HKUST-1 (25°C).

На рисунке 7.1.3 представлено сравнение удельной поверхности и величин адсорбции метана или этана для полученных материалов. Стоит отметить, что какой-либо прямой корреляции $S_{БЭТ}$ и величины адсорбции обоих газов не обнаружено. Так, образец NH₂-MIL-53(Al) (79 м²/г) имеет наименьшую удельную поверхность по азоту, однако его емкость по метану и этану при этом оказывается практически идентичной с емкостью материала NH₂-MIL-101(Al), который имеет в 35 раз большую удельную поверхность (2895 м²/г). Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что положение точек на рисунках (рис. 7.1.2, а и б) для каждого материала относительно друг друга остается неизменным. То есть, наивысшие емкости как по метану, так и по этану достигаются для HKUST-1 (1648 м²/г), а наименьшие – на кремнеземах MCM-41 (1043 м²/г) и BPS (831 м²/г).

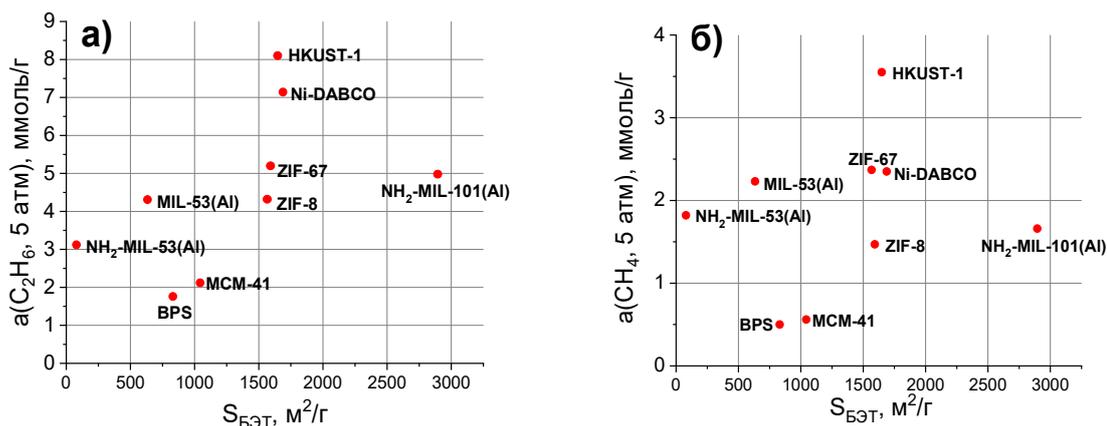


Рисунок 7.1.3. Сравнение удельной поверхности исследуемых материалов и величин адсорбции этана (а) или метана (б) (5 атм, 25°C).

Для того, чтобы ответить на вопрос, какой тип пор (микро или мезо) в матрицах МОК является предпочтительным при адсорбции метана и этана, были построены соответствующие графики зависимостей величин адсорбции метана или этана от доли микропор (%) и общего объема пор (cm^3/g) (рис. 7.1.4 а-г). Стоит отметить, что на рисунках 7.1.4 а и б положения точек друг относительно друга практически совпадают, за исключением материалов типов MIL. По сравнению с адсорбцией этана, материалы MIL-53(Al), NH₂-MIL-53(Al) и NH₂-MIL-101(Al) имеют повышенные величины адсорбции метана при 5 атм по сравнению с другими материалами при адсорбции этана. Однако, в целом, какой-либо корреляции между объемом пор и адсорбцией метана или этана не наблюдается. Адсорбент BPS ($1.921 \text{ см}^3/g$), обладая наибольшим объемом пор (мезопор), имеет наименьшие величины адсорбции как метана, так и этана.

С другой стороны, наблюдается линейная зависимость величины адсорбции CH_4 и C_2H_6 от доли микропор (рис. 7.1.7, в и г). Так, для мезопористых материалов BPS, MCM-41, NH₂-MIL-101(Al) адсорбция как метана, так и этана снижена, в то время как на микропористых адсорбентах типа HKUST-1, Ni-DABCO, ZIF-67 достигаются повышенные величины адсорбции этих газов.

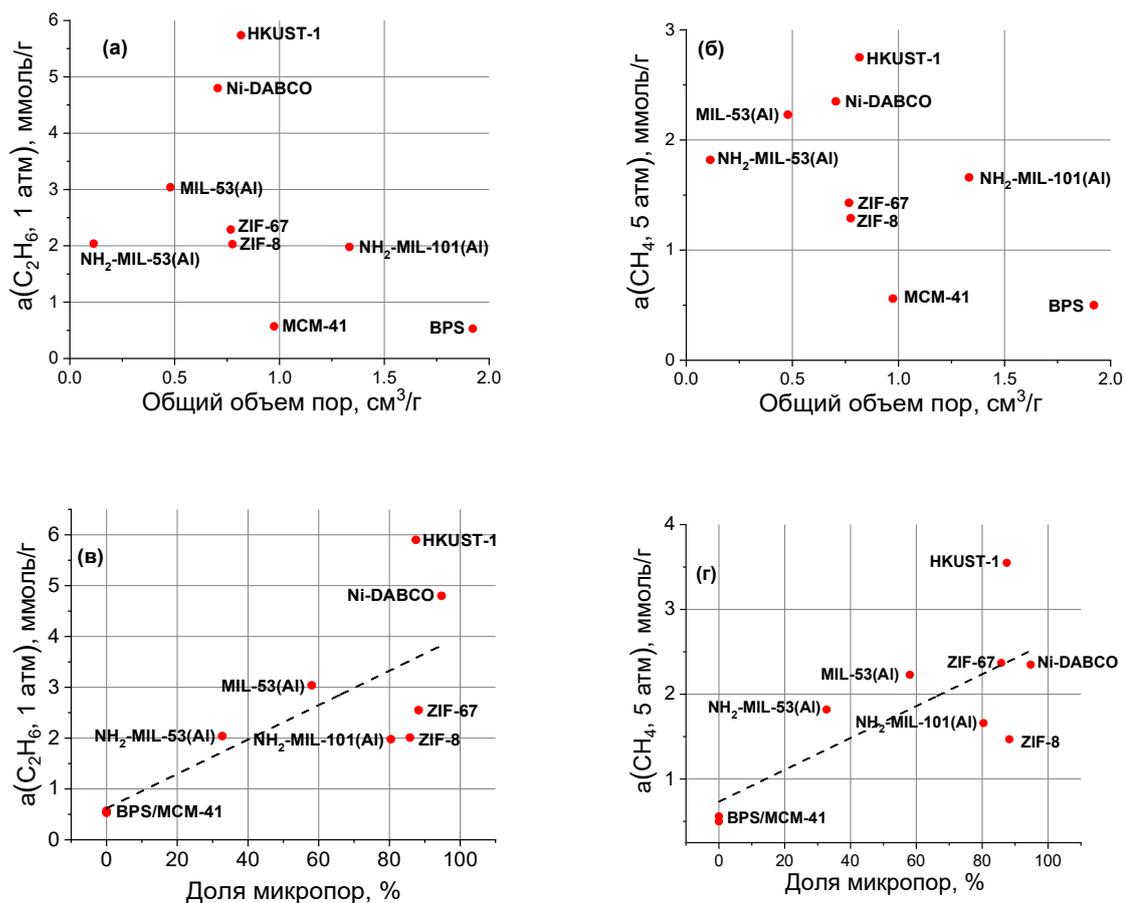


Рисунок 7.1.4. Графические представления сравнения общего объема пор и величин адсорбции этана (а) или метана (б) для исследуемых материалов (1 атм, 25°C – C₂H₆; 5 атм, 25°C – CH₄). Графическое представления сравнения доли микропор (%) в исследуемых материалах и величин адсорбции этана (в) или метана (г) при 25°C (1 атм, 25°C – C₂H₆; 5 атм, 25°C – CH₄).

Таким образом, обнаружено, что величина удельной поверхности не оказывает существенного влияния на адсорбционную емкость как по метану, так и по этану на исследуемых материалах. Кроме того, адсорбции обоих газов способствует наличие микропор, а не мезопор. Этот эффект, возможно, обусловлен реализацией «соразмерной» адсорбции в микропористых матрицах МОК [259].

Обратная картина наблюдается при изучении влияния текстурных свойств адсорбентов на основе МОК на селективность адсорбции пары газов этан/метан. Для этого на основе полученных изотерм адсорбции метана и этана (рис. 7.1.1) построены зависимости идеальной селективности (для эквимольной пары C₂H₆/CH₄) и IAST селективности от давления (рис. 7.1.5, 7.1.6, табл. 7.1.3).

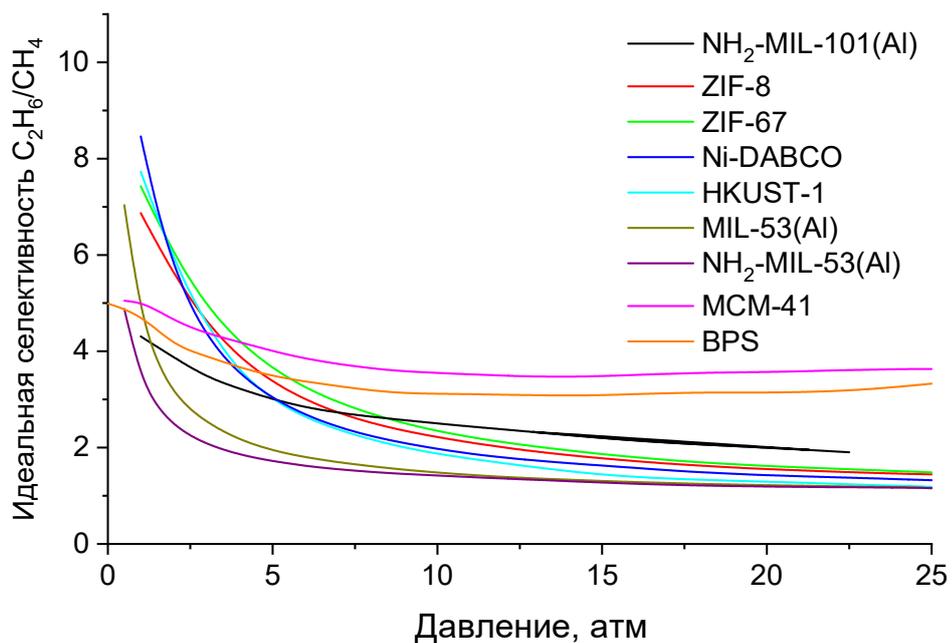


Рисунок 7.1.5. Зависимость идеальной селективности для пары C_2H_6/CH_4 от давления для полученных материалов (25°C).

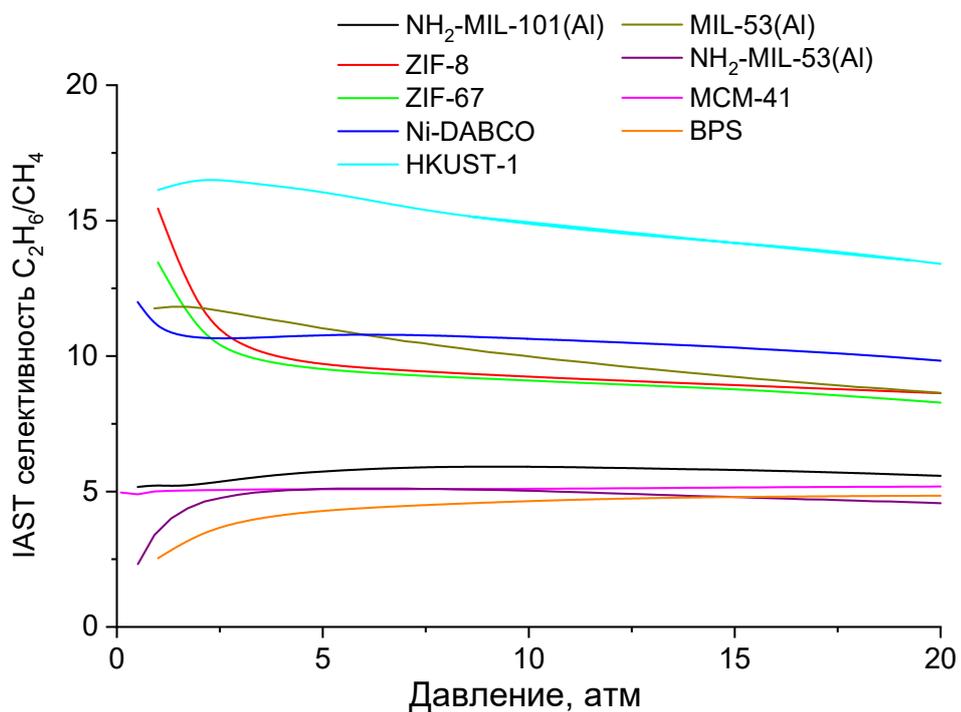


Рисунок 7.1.6. Зависимость IAST селективности для пары C_2H_6/CH_4 от давления для полученных материалов (25°C).

Таблица 7.1.3. Идеальная и IAST селективность для полученных адсорбентов (25°C).

Образец	Идеальная селективность			IAST селективность при $y(\text{CH}_4)=0.9$		
	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 1 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 5 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 20 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 1 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 5 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 20 атм
ZIF-8	6.87	3.36	1.55	15.45	9.69	8.63
ZIF-67	7.43	3.64	1.62	13.45	9.51	8.28
HKUST-1	7.76	2.95	1.30	16.13	16.05	13.40
NH₂-MIL-101(Al)	4.31	3.00	1.99	5.22	5.74	5.58
NH₂-MIL-53(Al)	4.88	1.63	1.17	3.20	4.95	4.57
MIL-53(Al)	7.04	1.94	1.17	12.01	11.13	8.64
Ni-DABCO	8.46	3.04	1.43	11.05	10.83	9.83
MCM-41	5.01	5.04	5.18	5.01	5.09	5.19
BPS	4.76	3.49	3.14	2.54	4.29	4.84

Наибольшую идеальную селективность для пары $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ демонстрируют материалы HKUST-1 (7.8 : 1, 1 атм, 25°C), Ni-DABCO (8.5:1, 1 атм, 25°C) и ZIF-67 (7.9 : 1, 1 атм, 25°C). Это обусловлено наиболее высокими показателями емкости по этану для этих адсорбентов по сравнению с емкостью других исследуемых образцов. С увеличением давления значения идеальной селективности экспоненциально уменьшаются для всех микропористых материалов, поскольку при высоких давлениях величина адсорбции метана оказывается практически идентичной величине адсорбции этана. Для мезопористых материалов, таких как $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$, MCM-41 и BPS, величина идеальной селективности почти не зависит от давления и в области 10–20 атм является наибольшей среди исследуемых носителей. Аналогичное явление наблюдается и для зависимости IAST селективности от давления в интервале 1-20 атм. Этот показатель практически одинаков для мезопористых материалов разной природы – кремнезема MCM-41 (5.0 : 1, 1 атм, 25°C) и металл-органического каркаса $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ (5.2 : 1, 1 атм, 25°C). Возможно, эту особенность (независимость величины IAST или идеальной селективности от давления) в дальнейшем можно использовать в качестве «признака» мезопористого носителя в отношении адсорбции метана и этана.

Для материала MIL-53(Al) (7.0 : 1, 1 атм, 25°C) значение идеальной селективности выше, чем для его изоструктурного аналога $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ на основе линкеров abdc (4.9 : 1, 1 атм, 25°C) на 40%. Также как и в случае идеальной селективности, величина IAST селективности значительно снижается для материала $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ (12 : 1, 1 атм, 25°C)

по сравнению с его аналогом MIL-53(Al) (3.2 : 1, 1 атм, 25°C), не содержащим группу -NH₂. Следовательно, введение амино-группы в состав линкера приводит к значительному снижению и селективности, и емкости по обоим исследуемым газам.

Для изоструктурных каркасов ZIF-8 и ZIF-67 наблюдаются практически идентичные величины как идеальной, так и IAST селективности во всем диапазоне исследуемых давлений. Следовательно, в этом случае селективность разделения метана и этана определяется структурой их органического блока (2-метилимидазолат), а не природой ионов металла. В разделе 5.2 показано, что введение ионов Co²⁺ в структуру ZIF не приводит к уменьшению или увеличению селективности материала, в отличие от адсорбционной емкости по метану.

Наибольшую величину IAST селективности имеет материал HKUST-1. В этом случае, максимум селективности соответствует 16.1 : 1 при давлении 2.5 атм (рисунок 7.1.6). Такая величина селективности IAST сопоставима с селективностью, рассчитанной в [18] для материала SBMOF-2 (22 : 1, 1 бар, 25°C), который, как было отмечено в литературном обзоре, продемонстрировал высокие показатели при разделении эквимольной смеси метана и этана в эксперименте по измерению времени проскока газа. Тем не менее, важно указать на тот факт, что в [18] не проводились измерения адсорбции при давлениях выше 1 бар. Для материалов Ni-DABCO и ZIF-67, которые также имеют высокие показатели IAST селективности при 1 атм, зависимость IAST селективности от давления имеет экспоненциальный вид, тогда как для адсорбента HKUST-1 она практически линейна и мало изменяется в интервале 1-20 атм.

На рисунке 7.1.7 представлено сравнение идеальной селективности и IAST селективности от величины удельной поверхности. Стоит отметить, что так же, как и в случае емкости по метану или этану (рис. 7.1.3, а и б), положения точек относительно друг друга для исследуемых материалов оказываются практически одинаковыми. Следовательно, теорию IAST можно использовать как приблизительную оценку идеальной селективности для материалов типа МОК и кремнезёмов.

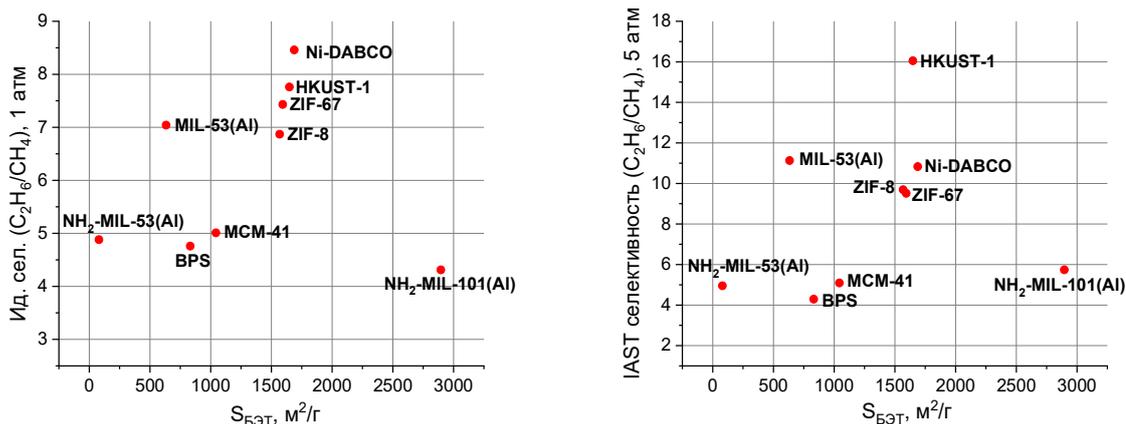


Рисунок 7.1.7. Зависимость идеальной селективности (1 атм) и IAST селективности (5 атм), от величины удельной поверхности для полученных материалов (25°C).

Какой-либо явной зависимости селективностей обоих типов от величины удельной поверхности не обнаружено. Например, материалы NH₂-MIL-53(Al), BPS, MCM-41 и NH₂-MIL-101(Al) имеют практически идентичные как идеальные селективности, так и IAST селективности, несмотря на существенную разницу в их удельной поверхности. Стоит отметить, что материал HKUST-1 имеет одну из наибольших величин как идеальной селективности среди исследуемых материалов, так и IAST селективности.

На рисунке 7.1.7 представлено сравнение доли микропор в исследуемых материалах и их показатели идеальной селективности и IAST селективности.

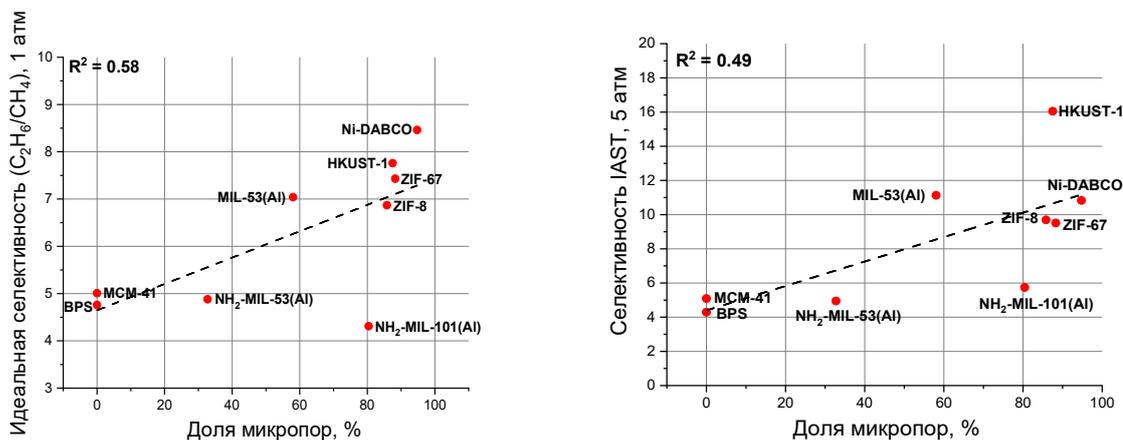


Рисунок 7.1.7. Зависимость идеальной селективности (1 атм) и IAST селективности (5 атм), от доли микропор в исследуемых материалах (25°C).

Как и в случае величины удельной поверхности, нет какой-либо явной корреляции между селективностью адсорбентов и долей микропор в них. Так, микропористый материал NH₂-MIL-53(Al) и мезопористый носитель NH₂-MIL-101(Al) имеют практически идентичные величины обеих типов селективностей.

Среди всех полученных материалов в данной работе наибольшую емкость по метану и этану имеет материал HKUST-1 **5mw** (табл. 7.1.4 и главу 4), полученный в среде OMIM OTf в условиях СВЧ-активации. Этот адсорбент имеет на 25% большие емкости как по метану, так и по этану по сравнению с образцом сравнения **1solv**, который был приготовлен по известной литературной методике (рис. 7.1.8). Кроме того, этот образец имеет существенно большие емкости по сравнению с материалами типа ZIF, MIL и Ni-DABCO (табл. 7.1.2 и 7.1.4).

Таблица 7.1.4. Емкость по метану и этану для исследуемых адсорбентов (25°C).

Образец	a(C ₂ H ₆ , 1 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 1 атм), ммоль/г	a(C ₂ H ₆ , 5 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 5 атм), ммоль/г	a(C ₂ H ₆ , 20 атм), ммоль/г	a(CH ₄ , 20 атм), ммоль/г
HKUST-1 1solv	5.74	0.74	8.1	2.75	9.12	7.07
HKUST-1 5mw	7.15	1.05	10.6	4.14	11.97	9.84
Ni-DABCO	4.8	0.51	7.14	2.35	8.52	6.00

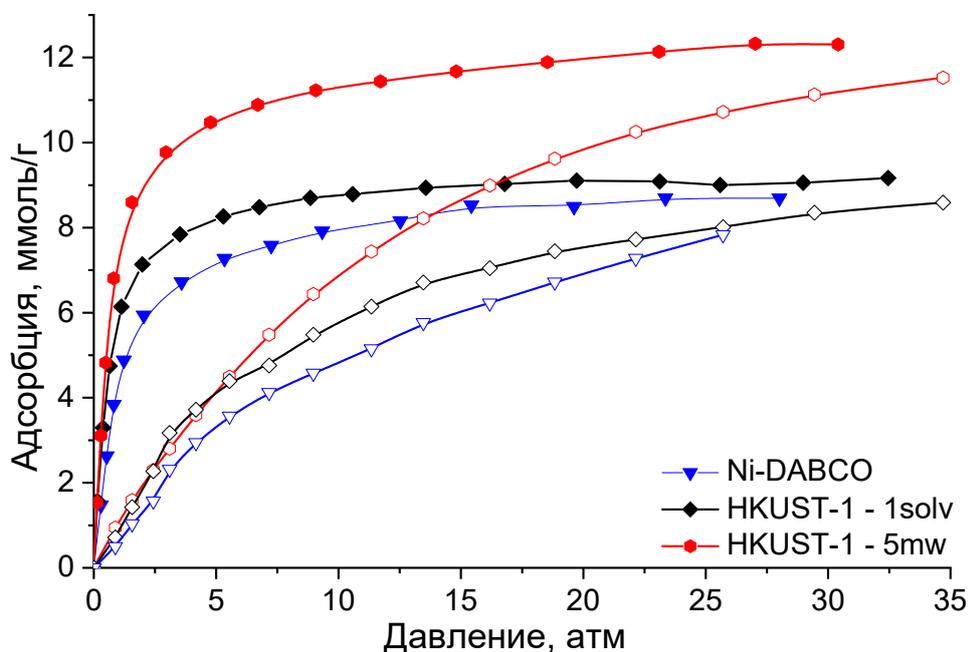


Рисунок 7.1.8. Изотермы адсорбции метана и этана, измеренные для образцов Ni-DABCO и HKUST-1 (**1solv** и **5mw**) (25°C). Пустые символы – адсорбция метана, закрашенные символы – адсорбция этана.

Среди всех полученных в данной работе материалов наибольшую идеальную селективность и IAST селективность в отношении этана демонстрирует материал MIL-53(Al) со смешанными линкерами abdc и bdc в мольном соотношении 82 : 18 (рис. 7.1.9 и 7.1.10). Из таблицы 7.1.5 видно, что материал $abdc_{0.82}/bdc_{0.18}$ обладает практически в 3 раза большей идеальной селективностью (27 : 1, 1 атм, 25°C), чем другие носители, и почти на порядок большей IAST селективностью (157.1 : 1, 1 атм, 25°C). Это значение практически в 2 раза превосходит аналогичную величину известную для SBMOF-1 (75 : 1, 1 бар, 25°C [198]) и сопоставимо с данными для La-MOF (110 : 1, 1 бар, -78°C [203]). Столь большое различие связано прежде всего с пренебрежимо малой адсорбцией метана на этом материале в интервале давлений 1-20 атм, что обусловлено, как это было отмечено в главе 5.2, структурным переходом $np \rightarrow lp$ (эффектом «дыхания» каркаса).

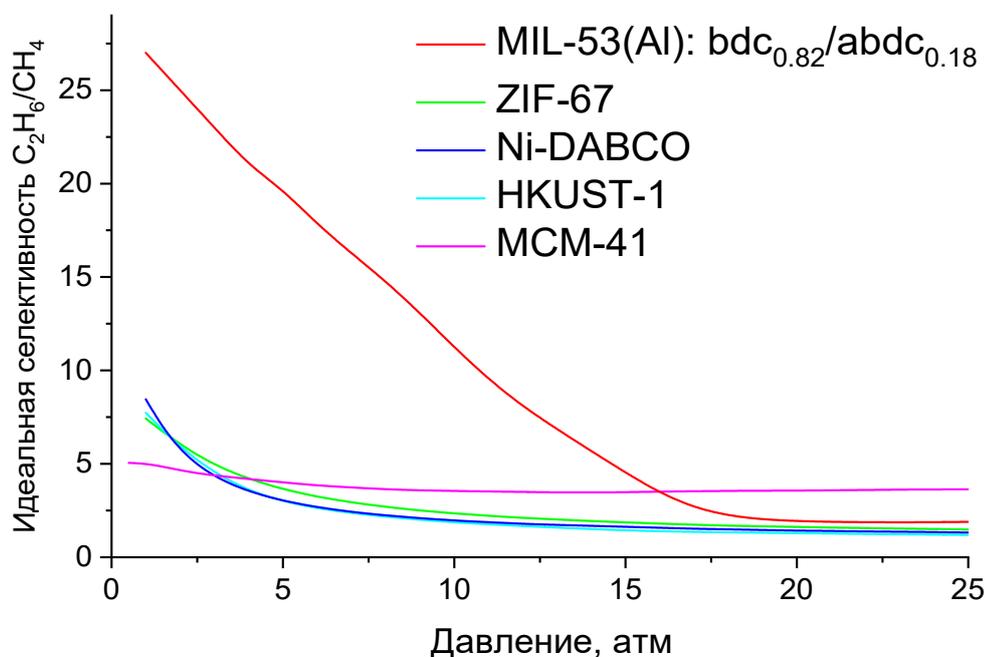


Рисунок 7.1.9. Зависимость идеальной селективности для пары C_2H_6/CH_4 от давления для полученных материалов (25°C).

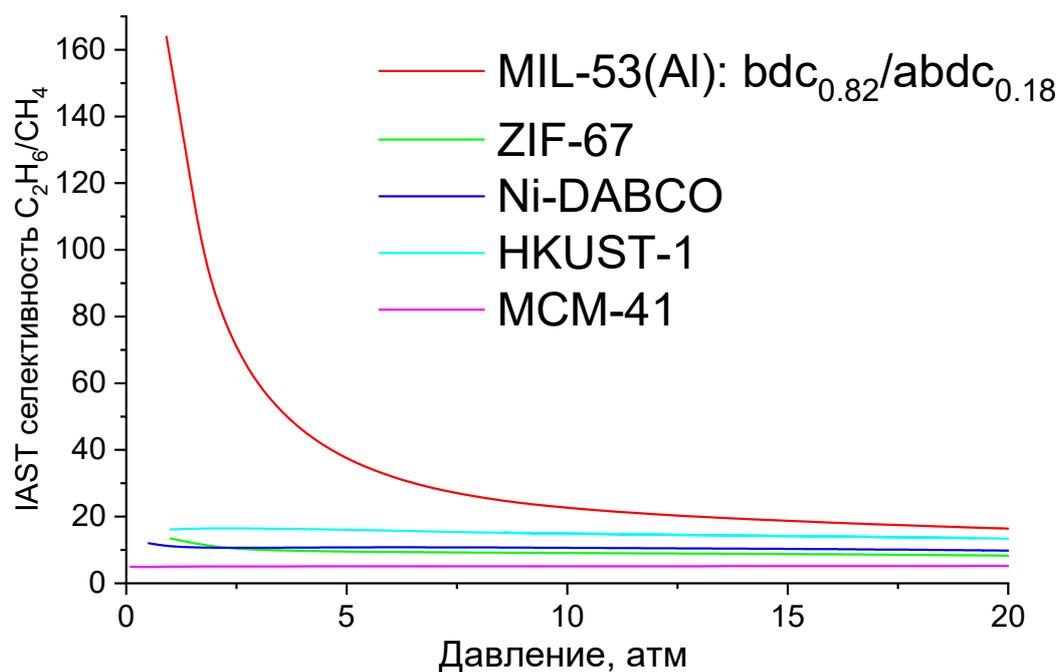


Рисунок 7.1.10. Зависимость IAST селективности для пары C₂H₆/CH₄ от давления для полученных материалов (25°C).

Таблица 7.1.5. Идеальная и IAST селективность для полученных адсорбентов (25°C).

Образец	Идеальная селективность			IAST селективность при $y(\text{CH}_4)=0.9$		
	C ₂ H ₆ :CH ₄ , P = 1 атм	C ₂ H ₆ :CH ₄ , P = 5 атм	C ₂ H ₆ :CH ₄ , P = 20 атм	C ₂ H ₆ :CH ₄ , P = 1 атм	C ₂ H ₆ :CH ₄ , P = 5 атм	C ₂ H ₆ :CH ₄ , P = 20 атм
bdc_{0.82}/abdc_{0.18}	27.01	19.65	1.95	157.13	37.74	16.39
ZIF-67	7.43	3.64	1.62	13.45	9.51	8.28
HKUST-1	7.76	2.95	1.30	16.13	16.05	13.40
Ni-DABCO	8.46	3.04	1.43	11.05	10.83	9.83
MCM-41	5.01	5.04	5.18	5.01	5.09	5.19

7.2. Сравнение разделительных свойств новых адсорбентами МОК, полученных в диссертационной работе, с материалами известной структуры

Проведено сравнение адсорбционных параметров новых МОК (емкость и селективность) с известными материалами (раздел 7.1). На рисунке 7.2.1 и в таблице 7.2.1 представлены изотермы адсорбции метана и этана на полученных в этой работе новых металл-органических материалах $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ и $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$. Из анализа изотерм следует, что эти адсорбенты демонстрируют существенно меньшие емкости по метану и этану, чем другие изученные в данной работе носители на основе МОК. Однако их емкость приближается к емкости носителей другой природы – кремнезёмов (MCM-41 и BPS) и полимера (Hayesep Q) в интервале давлений 1-10 атм. По-видимому, столь низкие величины адсорбции для образцов $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ и $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ связаны, прежде всего, с наличием катиона Ca^{2+} в их структуре (который не отличается адсорбционной активностью). В дальнейшем, планируется исследовать их адсорбционные свойства в отношении других газов, например, CO_2 , для которых могут ожидать более эффективные хемосорбционные взаимодействия с катионами Ca^{2+} и органическими линкерами каркасов.

Таблица 7.2.1. Емкость по метану и этану для исследуемых адсорбентов (25°C).

Образец	$\text{a}(\text{C}_2\text{H}_6, 1$ атм), ммоль/г	$\text{a}(\text{CH}_4, 1$ атм), ммоль/г	$\text{a}(\text{C}_2\text{H}_6, 5$ атм), ммоль/г	$\text{a}(\text{CH}_4, 5$ атм), ммоль/г	$\text{a}(\text{C}_2\text{H}_6,$ 20 атм), ммоль/г	$\text{a}(\text{CH}_4, 20$ атм), ммоль/г
ZIF-8	2.03	0.30	4.32	1.29	5.54	3.46
ZIF-67	2.29	0.31	5.20	1.43	6.72	4.15
HKUST-1	5.74	0.74	8.1	2.75	9.12	7.07
NH₂-MIL-101(Al)	1.98	0.42	4.98	1.66	8.73	4.37
NH₂-MIL-53(Al)	2.04	0.60	3.12	1.82	4.14	3.45
MIL-53(Al)	3.04	0.65	4.31	2.23	5.31	4.33
Ni-DABCO	4.8	0.51	7.14	2.35	8.52	6.00
MCM-41	0.57	0.11	2.12	0.56	6.11	1.70
BPS	0.53	0.11	1.76	0.5	4.80	1.51
Hayesep Q	0.69	0.10	2.03	0.54	4.38	1.42
Ca₂(tcm)(DMF)₂	0.78	0.17	1.32	0.43	2.28	0.99
Ca(H₂cbzac)₂	1.53	0.27	2.15	1.06	2.58	2.21

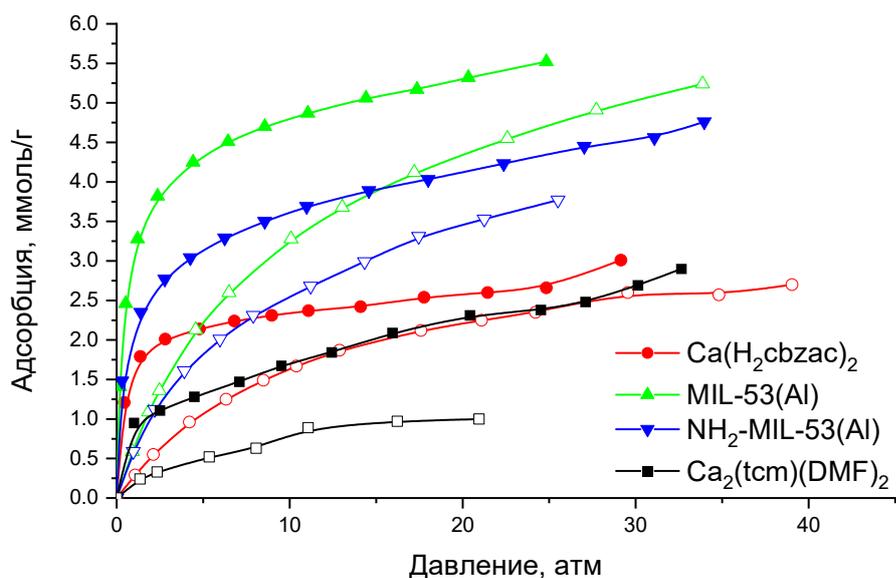


Рисунок 7.2.1. Изотермы адсорбции этана и метана на новых материалах $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$, $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ и других полученных в этой работе носителей МОК (25°C). Закрашенные символы – адсорбция этана, пустые символы – адсорбция метана.

Из полученных изотерм рассчитаны величины идеальной селективности и IAST селективности для новых носителей $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ в интервале 1-20 атм (рис. 7.2.2 и 7.2.3). Интересно отметить, что несмотря на невысокие показатели адсорбции метана и этана, оба материала демонстрируют относительно высокую идеальную селективность при 1 атм (5.7 : 1 для $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ и 4.54 : 1 для $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$), которая сопоставима с идеальной селективностью каркасов типа MIL-53 (табл. 7.2.2). При этом также, как и в случае изученных в данной работе других МОК, при повышении давления величина идеальной селективности полученных носителей стремится к единице. Для обоих материалов на кривой зависимости IAST селективности от давления наблюдается выраженный максимум в области давлений около 7-10 атм. Максимальная величина IAST селективности для $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ составляет 7.8 : 1 (7 атм, 25°C), а для $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ – 5.7 : 1 (10 атм, 25°C). Эти показатели превышают таковые для материалов $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$, $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ и носителей другой природы – кремнеземов (MCM-41 и BPS) и полимера (Hayesep Q).

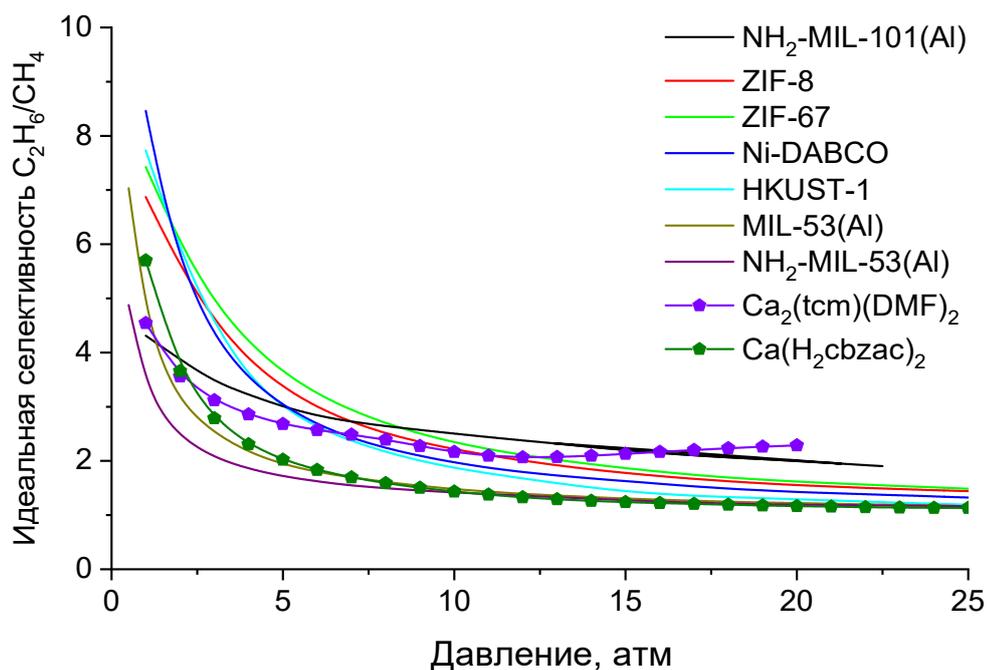


Рисунок 7.2.2. Зависимость идеальной селективности для пары C_2H_6/CH_4 от давления для полученных материалов ($25^\circ C$).

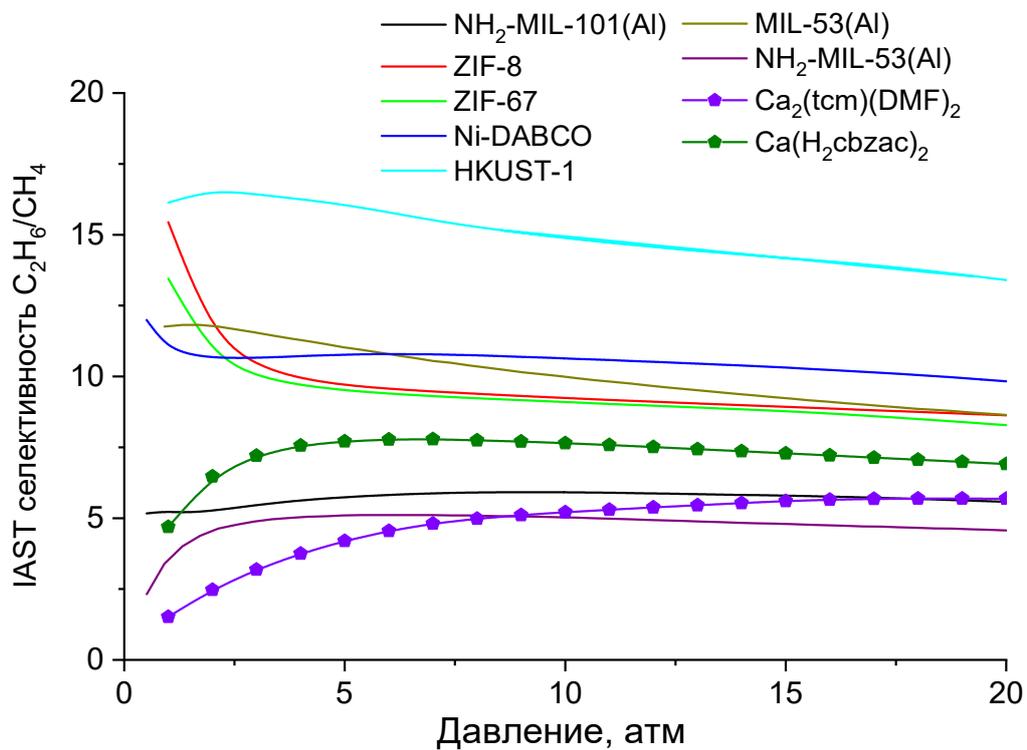


Рисунок 7.2.3. Зависимость IAST селективности для пары C_2H_6/CH_4 от давления для полученных материалов ($25^\circ C$).

Таблица 7.2.2. Идеальная селективность и IAST селективность для полученных адсорбентов (25°C).

Образец	Идеальная селективность			IAST селективность при $y(\text{CH}_4)=0.9$		
	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 1 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 5 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 20 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 1 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 5 атм	$\text{C}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$, P = 20 атм
ZIF-8	6.87	3.36	1.55	15.45	9.69	8.63
ZIF-67	7.43	3.64	1.62	13.45	9.51	8.28
HKUST-1	7.76	2.95	1.30	16.13	16.05	13.40
NH₂-MIL-101(Al)	4.31	3.00	1.99	5.22	5.74	5.58
NH₂-MIL-53(Al)	4.88	1.63	1.17	3.20	4.95	4.57
MIL-53(Al)	7.04	1.94	1.17	12.01	11.13	8.64
Ni-DABCO	8.46	3.04	1.43	11.05	10.83	9.83
Ca₂(tcm)(DMF)₂	4.54	2.68	2.29	1.52	4.20	5.68
Ca(H₂cbzac)₂	5.70	2.31	1.17	4.69	7.71	6.91
MCM-41	5.01	5.04	5.18	5.01	5.09	5.19
BPS	4.76	3.49	3.14	2.54	4.29	4.84
Hayesep Q	4.98	3.98	3.55	2.98	5.07	5.18

Таким образом, новые материалы $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ и $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ обладают удовлетворительными разделительными свойствами в отношении этана для смеси $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$, однако, их емкости по обоим исследуемым газам существенно ниже емкостей других материалов, изученных в рамках данной работы.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что параметры синтеза, включая способ активации реакционной массы (сольтотермальные условия, СВЧ-метод), время реакции и состав системы растворителей, существенным образом влияют на фазовую чистоту, кристалличность, размер кристаллитов и текстурные свойства формируемых образцов металл-органического каркаса HKUST-1. Обнаружено, что использование ионных жидкостей (ИЖ) в качестве среды реакции позволяет эффективно контролировать размер кристаллитов HKUST-1 в нанодиапазоне по сравнению с образцами этого каркаса, полученными в молекулярных растворителях (ДМФА, ТЭГ, вода, этанол). Методом ЯМР ^1H показано, что использованные ИЖ остаются стабильными в условиях СВЧ-синтеза и могут быть повторно использованы в качестве растворителя в данном синтезе. Образцы HKUST-1, синтезированные в оптимизированных условиях, демонстрируют емкость по метану и этану, которая на $\sim 25\%$ превышает емкость аналогичных материалов HKUST-1, приготовленного по литературным методикам.
2. На примере гибридных материалов на основе цеолитоподобных имидазолатных каркасов (ZIF) выявлено определяющее влияние природы неорганического структурного блока на адсорбцию метана и этана. Так, показано, что введение катионов Co^{2+} в структуру ZIF приводит к увеличению емкости по метану и этану синтезированных адсорбентов. Анализ зависимостей идеальной селективности и IAST селективности от давления демонстрирует, что замещение Zn^{2+} на Co^{2+} в матрицах ZIF практически не влияет на селективность полученных адсорбентов. Результаты оценки теплот адсорбции метана и этана на материалах ZIF-8(Zn) и ZIF-67(Co) свидетельствуют о том, что они определяются составом органического линкера (2-метилимидазолат).
3. На примере каркасов типа MIL-53(Al) со смешанными линкерами обнаружено, что с увеличением содержания в каркасе линкера bdc эффект «открытия» пор, связанный с обратимой перестройкой кристаллической структуры MIL-53(Al), становится более выраженным и наблюдается при более высоких давлениях при адсорбции метана. Для материала вида MIL-53(Al) со смешанными линкерами, содержащего 82 моль. % abdc и 18 моль. % bdc, достигнуты рекордные значения как идеальной селективности (27 : 1, 1 атм, 25°C), так и IAST селективности (157.1 : 1, 1 атм, 25°C). Эти показатели превосходят селективность материалов, исследованных в данной работе, а также известных из литературы.
4. Синтезирован новый металл-органический каркас состава $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$, структура которого установлена методом РСА. Новый материал демонстрирует величины адсорбции метана и этана, сравнимые с мезопористыми кремнеземами BPS и MCM-41, а рассчитанные

для него величины идеальной и IAST селективности сопоставимы с материалами MIL-53(Al).

5. Впервые синтезирована кислота на основе карбазола – H_3cbzac , структура которой установлена методом ПРСА. С использованием этой кислоты и катионов Ca^{2+} получен новый металл-органический каркас $Ca(H_2cbzac)_2(DMF)_2$. Показано, что после термообработки в вакууме ($140^\circ C$) образец претерпевает структурные изменения, связанные с перестройкой системы водородных связей. В результате вакуумирования образуется новый металл-органический каркас $Ca(H_2cbzac)_2$. Полученный материал является микропористым адсорбентом, обладающим перманентной пористостью ($S_{БЭТ} = 524 \text{ м}^2/\text{г}$). Рассчитанные для него величины идеальной селективности ($5.7 : 1, 1 \text{ атм}, 25^\circ C$) и IAST селективности ($7.8 : 1, 7 \text{ атм}, 25^\circ C$) сопоставимы с селективностью материалов типа ZIF и MIL-53.

6. На примере композитов на основе матрицы $NH_2\text{-MIL-101(Al)}$, содержащей молекулы каликс[4]аренов с различными заместителями в ареновой «корзине» ($R = H, t\text{-Bu}, -SO_3H$), показано, что варьирование заместителя в структуре «гостевой» молекулы позволяет регулировать адсорбционные свойства композитов $K@NH_2\text{-MIL-101(Al)}$ в отношении метана и этана. Так, обнаружено, что наиболее высокая величина идеальной селективности достигается для образца $K_{R=SO_3H}@NH_2\text{-MIL-101(Al)}$, содержащего молекулы сульфonatoкаликс[4]арена с группами $-SO_3H$, что почти на 20% выше, чем для исходного каркаса $NH_2\text{-MIL-101(Al)}$.

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

8. Проведено сравнительное изучение металл-органических материалов HKUST-1, ZIF-8, ZIF-67, $NH_2\text{-MIL-101(Al)}$, $NH_2\text{-MIL-53(Al)}$, MIL-53(Al), Ni-DABCO в процессах селективной адсорбции метана и этана в интервале давлений 1-30 атм ($25^\circ C$). Обнаружено, что емкость этих материалов не зависит от их величины удельной поверхности. Показано, что микропористые адсорбенты являются предпочтительными при разделении метана и этана, благодаря их существенно большей емкости по сравнению с мезопористыми носителями вследствие реализации эффекта «соразмерности». Показано, что селективность исследуемых носителей зависит не от текстурных свойств (удельной поверхности или доли пор), а определяется исключительно их химическим составом. Обнаружено, что наибольшими величинами идеальной и IAST селективностей обладают микропористые адсорбенты (в частности, HKUST-1).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит своего научного руководителя д.х.н., в.н.с. Исаеву В. И. за помощь и поддержку, оказанные в ходе выполнения работы. Также автор выражает признательность н.с. Глухову Л. М. за ценные советы, помощь в сборке адсорбционных установок и разработку программ для описания изотерм. Автор благодарит д.х.н. Мишина И. В., к.х.н. Ниссенбаум В. Д., к.х.н. Ткаченко О. П., к.х.н. Капустина Г. И., к.х.н. Красовского В. Г. за помощь в исследовании синтезированных образцов. Автор выражает благодарность Отделу структурных исследований ИОХ РАН и лично к.х.н. А. И. Самигуллиной за определение структуры нового МОК методом РСА. Также автор благодарит д.ф.-м.н. Чернышева В. В. за установление структуры полученных образцов методом пРСА. Отдельно автор благодарит к.х.н. Иванова А. В. за вдохновение и помощь в области органического синтеза. Также автор выражает искреннюю признательность своей жене Дейко Ю. А. за редакторскую правку.

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

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи в журналах из перечня ВАК:

1. **Deyko G. S.**, Isaeva V. I., Kustov L. M., New Molecular Sieve Materials: Composites Based on Metal–Organic Frameworks and Ionic Liquids // *Petroleum Chemistry*. — 2019. — №59 — P.770-787.
2. **Дейко Г. С.**, В. И. Исаева, Л. М. Кустов, А. Л. Тарасов. Гидроаминирование фенилацетилена на золотосодержащих каталитических системах, нанесенных на подложки, модифицированные ионными жидкостями, в условиях СВЧ-активации // *Ж. Физ. Хим.* — 2021. — №93. — С.414-417.
3. **Deyko G. S.**, Isaeva V. I., Parathanasiou K., Chernyshev V. V., Glukhov L. M., Bisht K. K., Tkachenko O. P., Savilov S. V., Davshan N. A., Kustov L. M. Hydroamination of Phenylacetylene with Aniline over Gold Nanoparticles Embedded in the Boron Imidazolate Framework BIF-66 and Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-67 // *ACS Applied Mat. & Int.* — 2021. — №13. — P.59803-59819.
4. **Deyko G. S.**, Abramenko N., Abkhalimov E., Isaeva V. I., Pelgunova L., Krysanov E., Kustov L. M. Acute Toxicity of Cu-MOF Nanoparticles (nanoHKUST-1) towards Embryos and Adult Zebrafish // *Int. J. Molec. Sci.* — 2021. — №22. — P.5568-5579.
5. **Deyko G. S.**, Glukhov L. M., Isaeva V. I., Vergun V. V., Chernyshev V. V., Kapustin G. I., Kustov L. M. Adsorption of Methane and Ethane on HKUST-1 Metal Organic Framework and Mesoporous Silica Composites // *Mend. Comm.* — 2023. — №33. — P.1-4.
6. **Deyko G. S.**, Glukhov L. M., Isaeva V. I., Vergun V. V., Archipov A. A., Tkachenko O. P., Nissenbaum V. D., Chernyshev V. V., Kapustin G. I., Kustov L. M. Modifying HKUST-1 Crystals for Selective Ethane Adsorption Using Ionic Liquids as Synthesis Media // *Crystals*. — 2022. — №12. — P.279-295.
7. **Дейко Г. С.**, Кравцов Л. А., Давшан Н. А., Исаева В. И., Кустов Л. М. Сорбция ионов свинца на композитах на основе цеолитоподобных имидазолатных каркасов ZIF-8 и ZIF-67 и альгината кальция // *Журн. Физ. Хим.* — 2022. — №96. — С.1180-1187.

Тезисы и материалы докладов конференций:

1. **Deyko G. S.**, Glukhov L. M., Isaeva V. I., Kustov L. M. The synthesis of the HKUST-1 material for selective ethane adsorption using MW activation and ionic liquids as a reaction medium // 8th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds 4 - 7 сентября 2022, Германия, Дрезден
2. **Дейко Г. С.**, Глухов Л. М., Исаева В. И., Кустов Л. М. Изучение влияния условий синтеза HKUST-1 с использованием различных систем растворителей на основе

гликолей и ионных жидкостей в условиях СВЧ-активации на селективность адсорбции метана и этана // Всероссийский симпозиум с международным участием «Актуальные физикохимические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов» 17-21 октября 2022 ИФХЭ РАН, Москва, Россия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rozhnyatovsky G.I., Nurzhits S.I., Khakimov A.R. Russian gas processing industry, analysis and development prospects // *Oil & Gas Chemistry*. — 2020. — V. 2. — P. 47–54.
2. Kutcherov V., Morgunova M., Bessel V., Lopatin A. Russian natural gas exports: An analysis of challenges and opportunities // *Energy Strategy Reviews*. — 2020. — V. 30. — P. 100511.
3. Dudley B. BP Statistical Review of World Energy 2015 // London — 2015. P.1–48.
4. Holz F., Richter P.M., Egging R. A Global Perspective on the Future of Natural Gas: Resources, Trade, and Climate Constraints // *Rev Environ Econ Policy*. — 2015. — V. 9. — № 1. — P. 85–106.
5. Moniz E., Jacoby H., Meggs A. The Future of Natural Gas. massachusetts: MIT, 2022. — 308 p.
6. Faramawy S., Zaki T., Sakr A.A.-E. Natural gas origin, composition, and processing: A review // *J Nat Gas Sci Eng*. — 2016. — V. 34. — P. 34–54.
7. Gold T. The Origin of Natural Gas and Petroleum, and the Prognosis for Future Supplies // *Annual Review of Energy*. — 1985. — V. 10. — № 1. — P. 53–77.
8. Переработка природного и попутного газа. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС-50-2017. Москва: Бюро НДТ, 2017. — 213 с.
9. Luyben W.L. NGL Demethanizer Control // *Ind Eng Chem Res*. — 2013. — V. 52. — № 33. — P. 11626–11638.
10. Wang T., el Ahmar E., Coquelet C. Alkane solubilities in aqueous alkanolamine solutions with CPA EoS // *Fluid Phase Equilib*. — 2017. — V. 434. — P. 93–101.
11. Hadj-Kali M.K., Mokraoui S., Baudouin O., Duval Q., Richon D. Modeling of gaseous hydrocarbons solubility in aqueous-amine systems by VTPR model // *Fluid Phase Equilib*. — 2016. — V. 427. — P. 539–548.
12. Haddadnia A., Sadeghi Yamchi H., Zirrahi M., Hassanzadeh H., Abedi J. New Solubility and Viscosity Measurements for Methane-, Ethane-, Propane-, and Butane-Athabasca Bitumen Systems at High Temperatures up to 260°C // *J Chem Eng Data*. — 2018. — V. 63. — № 9. — P. 3566–3571.
13. Jacquemin J., Costa Gomes M.F., Husson P., Majer V. Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283K and 343K and at pressures close to atmospheric // *J Chem Thermodyn*. — 2006. — V. 38. — № 4. — P. 490–502.
14. Dmitrievskii A.N., Skibitskaya N.A., Vul'fson A.N., Zekel L.A., Pribylov A.A. Sorption of methane and ethane high-molecular tars at supercritical temperatures in the Henry region // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. — 2007. — V. 81. — № 5. — P. 773–778.
15. Berlier K., Olivier M.-G., Jadot R. Adsorption of methane, ethane, and ethylene on zeolite // *J Chem Eng Data*. — 1995. — V. 40. — № 6. — P. 1206–1208.

16. Choi B.-U., Choi D.-K., Lee Y.-W., Lee B.-K., Kim S.-H. Adsorption Equilibria of Methane, Ethane, Ethylene, Nitrogen, and Hydrogen onto Activated Carbon // *J Chem Eng Data*. — 2003. — V. 48. — № 3. — P. 603–607.
17. Reich R., Ziegler W.T., Rogers K.A. Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene Gases and Their Binary and Ternary Mixtures and Carbon Dioxide on Activated Carbon at 212–301 K and Pressures to 35 Atmospheres // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. — 1980. — V. 19. — № 3. — P. 336–344.
18. Walton K.S., Cavalcante Jr. C.L., LeVan M.D. Adsorption of light alkanes on coconut nanoporous activated carbon // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. — 2006. — V. 23. — № 4. — P. 555–561.
19. Choudhary V.R., Mayadevi S. Adsorption of methane, ethane, ethylene, and carbon dioxide on silicalite-1 // *Zeolites*. — 1996. — V. 17. — № 5–6. — P. 501–507.
20. Yun J.-H., Düren T., Keil F.J., Seaton N.A. Adsorption of Methane, Ethane, and Their Binary Mixtures on MCM-41: Experimental Evaluation of Methods for the Prediction of Adsorption Equilibrium // *Langmuir*. — 2002. — V. 18. — № 7. — P. 2693–2701.
21. Newalkar B.L., Choudary N. V., Kumar P., Komarneni S., Bhat T.S.G. Exploring the Potential of Mesoporous Silica, SBA-15, as an Adsorbent for Light Hydrocarbon Separation // *Chemistry of Materials*. — 2002. — V. 14. — № 1. — P. 304–309.
22. Golipour H., Mokhtarani B., Mafi M., Moradi A., Godini H.R. Experimental Measurement for Adsorption of Ethylene and Ethane Gases on Copper-Exchanged Zeolites 13X and 5A // *J Chem Eng Data*. — 2020. — V. 65. — № 8. — P. 3920–3932.
23. Bakhtyari A., Mofarahi M. Pure and Binary Adsorption Equilibria of Methane and Nitrogen on Zeolite 5A // *J Chem Eng Data*. — 2014. — V. 59. — № 3. — P. 626–639.
24. Bezus A.G., Kiselev A. v., Sedlaček Z., Du P.Q. Adsorption of ethane and ethylene on X-zeolites containing Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+ cations // *Trans. Faraday Soc.* — 1971. — V. 67. — № 0. — P. 468–482.
25. Zhang S.Y., Talu O., Hayhurst D.T. High-pressure adsorption of methane in zeolites NaX, MgX, CaX, SrX and BaX // *J Phys Chem*. — 1991. — V. 95. — № 4. — P. 1722–1726.
26. Kinoshita Y., Matsubara I., Higuchi T., Saito Y. The Crystal Structure of Bis(adiponitrilo)copper(I) Nitrate // *Bull Chem Soc Jpn.* — 1959. — V. 32. — № 11. — P. 1221–1226.
27. Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C. Metal–Organic Frameworks for Separations // *Chem Rev.* — 2012. — V. 112. — № 2. — P. 869–932.
28. Zhou H.-C., Long J.R., Yaghi O.M. Introduction to Metal–Organic Frameworks // *Chem Rev.* — 2012. — V. 112. — № 2. — P. 673–674.
29. Chung Y.G., Haldoupis E., Bucior B.J., Haranczyk M., Lee S., Zhang H., Vogiatzis K.D., Milisavljevic M., Ling S., Camp J.S., Slater B., Siepmann J.I., Sholl D.S., Snurr R.Q. Advances, Updates, and Analytics for the Computation-Ready, Experimental Metal–Organic Framework Database: CoRE MOF 2019 // *J Chem Eng Data*. — 2019. — V. 64. — № 12. — P. 5985–5998.
30. Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks // *Science*. — 2013. — V. 341. — № 6149.

31. Kondo M., Yoshitomi T., Matsuzaka H., Kitagawa S., Seki K. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: $\{[M_2(4, 4'-bpy)_3(NO_3)_4] \cdot xH_2O\}_n$ ($M = Co, Ni, Zn$) // *Angewandte Chemie International Edition in English*. — 1997. — V. 36. — № 16. — P. 1725–1727.
32. Li H., Eddaoudi M., Groy T.L., Yaghi O.M. Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate) // *J Am Chem Soc.* — 1998. — V. 120. — № 33. — P. 8571–8572.
33. Li H., Eddaoudi M., O’Keeffe M., Yaghi O.M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework // *Nature*. — 1999. — V. 402. — № 6759. — P. 276–279.
34. Chae H.K., Siberio-Pérez D.Y., Kim J., Go Y., Eddaoudi M., Matzger A.J., O’Keeffe M., Yaghi O.M. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals // *Nature*. — 2004. — V. 427. — № 6974. — P. 523–527.
35. Yang S., Lin X., Lewis W., Suyetin M., Bichoutskaia E., Parker J.E., Tang C.C., Allan D.R., Rizkallah P.J., Hubberstey P., Champness N.R., Mark Thomas K., Blake A.J., Schröder M. A partially interpenetrated metal–organic framework for selective hysteretic sorption of carbon dioxide // *Nat Mater.* — 2012. — V. 11. — № 8. — P. 710–716.
36. Furukawa H., Ko N., Go Y.B., Aratani N., Choi S.B., Choi E., Yazaydin A.Ö., Snurr R.Q., O’Keeffe M., Kim J., Yaghi O.M. Ultrahigh Porosity in Metal–Organic Frameworks // *Science*. — 2010. — V. 329. — № 5990. — P. 424–428.
37. Farha O.K., Eryazici I., Jeong N.C., Hauser B.G., Wilmer C.E., Sarjeant A.A., Snurr R.Q., Nguyen S.T., Yazaydin A.Ö., Hupp J.T. Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? // *J Am Chem Soc.* — 2012. — V. 134. — № 36. — P. 15016–15021.
38. Rowsell J.L.C., Spencer E.C., Eckert J., Howard J.A.K., Yaghi O.M. Gas Adsorption Sites in a Large-Pore Metal–Organic Framework // *Science*. — 2005. — V. 309. — № 5739. — P. 1350–1354.
39. Furukawa H., Go Y.B., Ko N., Park Y.K., Uribe-Romo F.J., Kim J., O’Keeffe M., Yaghi O.M. Isoreticular Expansion of Metal–Organic Frameworks with Triangular and Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals // *Inorg Chem.* — 2011. — V. 50. — № 18. — P. 9147–9152.
40. Deng H., Grunder S., Cordova K.E., Valente C., Furukawa H., Hmadeh M., Gándara F., Whalley A.C., Liu Z., Asahina S., Kazumori H., O’Keeffe M., Terasaki O., Stoddart J.F., Yaghi O.M. Large-Pore Apertures in a Series of Metal–Organic Frameworks // *Science*. — 2012. — V. 336. — № 6084. — P. 1018–1023.
41. Farha O.K., Özgür Yazaydin A., Eryazici I., Malliakas C.D., Hauser B.G., Kanatzidis M.G., Nguyen S.T., Snurr R.Q., Hupp J.T. De novo synthesis of a metal–organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities // *Nat Chem.* — 2010. — V. 2. — № 11. — P. 944–948.
42. Stoeck U., Senkovska I., Bon V., Krause S., Kaskel S. Assembly of metal–organic polyhedra into highly porous frameworks for ethene delivery // *Chemical Communications*. — 2015. — V. 51. — № 6. — P. 1046–1049.

43. Sadakiyo M., Yamada T., Kitagawa H. Rational Designs for Highly Proton-Conductive Metal–Organic Frameworks // *J Am Chem Soc.* — 2009. — V. 131. — № 29. — P. 9906–9907.
44. Narayan T.C., Miyakai T., Seki S., Dincă M. High Charge Mobility in a Tetrathiafulvalene-Based Microporous Metal–Organic Framework // *J Am Chem Soc.* — 2012. — V. 134. — № 31. — P. 12932–12935.
45. Saravanan K., Nagarathinam M., Balaya P., Vittal J.J. Lithium storage in a metal organic framework with diamondoid topology – a case study on metal formates // *J Mater Chem.* — 2010. — V. 20. — № 38. — P. 8329.
46. Vinu M., Lin W.-C., Han J.-L., Lin C.-H. Microwave-Assisted Synthesis of Nanoporous Aluminum-Based Coordination Polymers as Catalysts for Selective Sulfoxidation Reaction // *Polymers (Basel).* — 2017. — V. 9. — № 10. — P. 498.
47. Wu M.-X., Yang Y.-W. Metal-Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy // *Advanced Materials.* — 2017. — V. 29. — № 23. — P. 1606134.
48. Kalmutzki M.J., Hanikel N., Yaghi O.M. Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs // *Sci Adv.* — 2018. — V. 4. — № 10.
49. Diercks C., Kalmutzki M., Yaghi O. Covalent Organic Frameworks—Organic Chemistry Beyond the Molecule // *Molecules.* — 2017. — V. 22. — № 9. — P. 1575.
50. Liu Y., Ma Y., Yang J., Diercks C.S., Tamura N., Jin F., Yaghi O.M. Molecular Weaving of Covalent Organic Frameworks for Adaptive Guest Inclusion // *J Am Chem Soc.* — 2018. — V. 140. — № 47. — P. 16015–16019.
51. Choi J.-Y., Jung S.-H., Kim H.-K., Chang J.-S., Chae H.K. Microwave Synthesis of a Porous Metal-Organic Framework, Zinc Terephthalate MOF-5 // *Bull Korean Chem Soc.* — 2006. — V. 27. — № 10. — P. 1523–1524.
52. Isaeva V.I., Saifutdinov B.R., Chernyshev V. v., Vergun V. v., Kapustin G.I., Kurnysheva Y.P., Ilyin M.M., Kustov L.M. Impact of the Preparation Procedure on the Performance of the Microporous HKUST-1 Metal-Organic Framework in the Liquid-Phase Separation of Aromatic Compounds // *Molecules.* — 2020. — V. 25. — № 11. — P. 2648.
53. Kida K., Okita M., Fujita K., Tanaka S., Miyake Y. Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution // *CrystEngComm.* — 2013. — V. 15. — № 9. — P. 1794.
54. Duan C., Yu Y., Hu H. Recent progress on synthesis of ZIF-67-based materials and their application to heterogeneous catalysis // *Green Energy & Environment.* — 2022. — V. 7. — № 1. — P. 3–15.
55. Babar M., Mubashir M., Mukhtar A., Saqib S., Ullah S., Bustam M.A., Show P.L. Sustainable functionalized metal-organic framework NH₂-MIL-101(Al) for CO₂ separation under cryogenic conditions // *Environmental Pollution.* — 2021. — V. 279. — P. 116924.
56. Bolino L., Kundu T., Wang X., Wang Y., Hu Z., Koh K., Zhao D. Breathing-induced new phase transition in an MIL-53(Al)–NH₂ metal–organic framework under high methane pressures // *Chemical Communications.* — 2017. — V. 53. — № 58. — P. 8118–8121.

57. Silva P., Vilela S.M.F., Tomé J.P.C., Almeida Paz F.A. Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications // *Chem Soc Rev.* — 2015. — V. 44. — № 19. — P. 6774–6803.
58. Qiu S., Zhu G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal–organic frameworks with multifunctional properties // *Coord Chem Rev.* — 2009. — V. 253. — № 23–24. — P. 2891–2911.
59. Hoffmann H., Debowski M., Müller P., Paasch S., Senkowska I., Kaskel S., Brunner E. Solid-State NMR Spectroscopy of Metal–Organic Framework Compounds (MOFs) // *Materials.* — 2012. — V. 5. — № 12. — P. 2537–2572.
60. Khan N.A., Kang I.J., Seok H.Y., Jhung S.H. Facile synthesis of nano-sized metal-organic frameworks, chromium-benzenedicarboxylate, MIL-101 // *Chemical Engineering Journal.* — 2011. — V. 166. — № 3. — P. 1152–1157.
61. Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O’Keeffe M., Yaghi O.M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage // *Science.* — 2002. — V. 295. — № 5554. — P. 469–472.
62. Kim D., Lee T.B., Choi S.-H., Choi S.B., Yoon J., Kim J. Quantitative Structure-Uptake Relationship of Metal-Organic Frameworks as Hydrogen Storage Material // *MRS Proceedings.* — 2006. — V. 927. — P. 0927-EE03-15.
63. Serre C., Millange F., Thouvenot C., Noguès M., Marsolier G., Louër D., Férey G. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}_x \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$ // *J Am Chem Soc.* — 2002. — V. 124. — № 45. — P. 13519–13526.
64. Stavitski E., Goesten M., Juan-Alcañiz J., Martinez-Joaristi A., Serra-Crespo P., Petukhov A. v., Gascon J., Kapteijn F. Kinetic Control of Metal-Organic Framework Crystallization Investigated by Time-Resolved In Situ X-Ray Scattering // *Angewandte Chemie International Edition.* — 2011. — V. 50. — № 41. — P. 9624–9628.
65. Serra-Crespo P., Ramos-Fernandez E. v., Gascon J., Kapteijn F. Synthesis and Characterization of an Amino Functionalized MIL-101(Al): Separation and Catalytic Properties // *Chemistry of Materials.* — 2011. — V. 23. — № 10. — P. 2565–2572.
66. Boutin A., Couck S., Coudert F.-X., Serra-Crespo P., Gascon J., Kapteijn F., Fuchs A.H., Denayer J.F.M. Thermodynamic analysis of the breathing of amino-functionalized MIL-53(Al) upon CO_2 adsorption // *Microporous and Mesoporous Materials.* — 2011. — V. 140. — № 1–3. — P. 108–113.
67. Boutin A., Springuel-Huet M.-A., Nossov A., Gédéon A., Loiseau T., Volkringer C., Férey G., Coudert F.-X., Fuchs A.H. Breathing Transitions in MIL-53(Al) Metal-Organic Framework Upon Xenon Adsorption // *Angewandte Chemie International Edition.* — 2009. — V. 48. — № 44. — P. 8314–8317.
68. Chui S.S.-Y., Lo S.M.-F., Charmant J.P.H., Orpen A.G., Williams I.D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ // *Science.* — 1999. — V. 283. — № 5405. — P. 1148–1150.
69. Min Wang Q., Shen D., Bülow M., Ling Lau M., Deng S., Fitch F.R., Lemcoff N.O., Semanscin J. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification // *Microporous and Mesoporous Materials.* — 2002. — V. 55. — № 2. — P. 217–230.

70. Kim J., Kim S.-H., Yang S.-T., Ahn W.-S. Bench-scale preparation of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ by ethanol reflux: Synthesis optimization and adsorption/catalytic applications // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2012. — V. 161. — P. 48–55.
71. Tian Y.-Q., Cai C.-X., Ji Y., You X.-Z., Peng S.-M., Lee G.-H. $[\text{Co}_5(\text{im})_{10}\cdot 2\text{MB}]_\infty$: A Metal-Organic Open-Framework with Zeolite-Like Topology // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2002. — V. 41. — № 8. — P. 1384–1386.
72. Banerjee R., Phan A., Wang B., Knobler C., Furukawa H., O’Keeffe M., Yaghi O.M. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO_2 Capture // *Science*. — 2008. — V. 319. — № 5865. — P. 939–943.
73. Park K.S., Ni Z., Côté A.P., Choi J.Y., Huang R., Uribe-Romo F.J., Chae H.K., O’Keeffe M., Yaghi O.M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2006. — V. 103. — № 27. — P. 10186–10191.
74. Anisi M., Ghoreyshi A.A., Mehrvarz E., Rahimpour A. Synthesize optimization, characterization, and application of ZIF-8 adsorbent for elimination of olive oil from aqueous solution // *Environmental Science and Pollution Research*. — 2021. — V. 28. — № 10. — P. 12725–12739.
75. Cravillon J., Münzer S., Lohmeier S.-J., Feldhoff A., Huber K., Wiebcke M. Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework // *Chemistry of Materials*. — 2009. — V. 21. — № 8. — P. 1410–1412.
76. Wu H., Zhou W., Yildirim T. Hydrogen Storage in a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework-8 // *J Am Chem Soc*. — 2007. — V. 129. — № 17. — P. 5314–5315.
77. Tran U.P.N., Le K.K.A., Phan N.T.S. Expanding Applications of Metal–Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction // *ACS Catal*. — 2011. — V. 1. — № 2. — P. 120–127.
78. Isaeva V.I., Kustov L.M. Microwave activation as an alternative production of metal-organic frameworks // *Russian Chemical Bulletin*. — 2016. — V. 65. — № 9. — P. 2103–2114.
79. Park S.-E., Chang J.-S., Hwang Y.K., Kim D.S., Jung S.H., Hwang J.S. Supramolecular Interactions and Morphology Control in Microwave Synthesis of Nanoporous Materials // *Catalysis Surveys from Asia*. — 2004. — V. 8. — № 2. — P. 91–110.
80. Jung S.-H., Lee J.-H., Chang J.-S. Microwave Synthesis of a Nanoporous Hybrid Material, Chromium Trimesate // *Bull Korean Chem Soc*. — 2005. — V. 26. — № 6. — P. 880–881.
81. Jung S.H., Chang J.-S., Hwang J.S., Park S.-E. Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2003. — V. 64. — № 1–3. — P. 33–39.
82. Kang K., Park C., Ahn W. Microwave preparation of a titanium-substituted mesoporous molecular sieve // *Catal Letters*. — 1999. — V. 59. — № 1. — P. 45–49.
83. Jung S.H., Chang J.-S., Park S.-E., Forster P.M., Férey G., Cheetham A.K. Template-Free Synthesis of the Nanoporous Nickel Phosphate VSB-5 under Microwave Irradiation // *Chemistry of Materials*. — 2004. — V. 16. — № 8. — P. 1394–1396.

84. Hwang Y.K., Chang J.-S., Park S.-E., Kim D.S., Kwon Y.-U., Jung S.H., Hwang J.-S., Park M.S. Microwave Fabrication of MFI Zeolite Crystals with a Fibrous Morphology and Their Applications // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2005. — V. 44. — № 4. — P. 556–560.
85. Kerner R., Palchik O., Gedanken A. Sonochemical and Microwave-Assisted Preparations of PbTe and PbSe. A Comparative Study // *Chemistry of Materials*. — 2001. — V. 13. — № 4. — P. 1413–1419.
86. Xu Y.-P., Tian Z.-J., Wang S.-J., Hu Y., Wang L., Wang B.-C., Ma Y.-C., Hou L., Yu J.-Y., Lin L.-W. Microwave-Enhanced Ionothermal Synthesis of Aluminophosphate Molecular Sieves // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2006. — V. 45. — № 24. — P. 3965–3970.
87. Jung S.H., Lee J.-H., Yoon J.W., Serre C., Férey G., Chang J.-S. Microwave Synthesis of Chromium Terephthalate MIL-101 and Its Benzene Sorption Ability // *Advanced Materials*. — 2007. — V. 19. — № 1. — P. 121–124.
88. Choi J.-S., Son W.-J., Kim J., Ahn W.-S. Metal–organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2008. — V. 116. — № 1–3. — P. 727–731.
89. Aguiar L.W., Otto G.P., Kupfer V.L., Fávares S.L., Silva C.T.P., Moisés M.P., de Almeida L., Guilherme M.R., Radovanovic E., Giroto E.M., Rinaldi A.W. Simple, fast, and low-cost synthesis of MIL-100 and MIL-88B in a modified domestic microwave oven // *Mater Lett*. — 2020. — V. 276. — P. 128127.
90. García Márquez A., Demessence A., Platero-Prats A.E., Heurtaux D., Horcajada P., Serre C., Chang J., Férey G., de la Peña-O’Shea V.A., Boissière C., Grosso D., Sanchez C. Green Microwave Synthesis of MIL-100(Al, Cr, Fe) Nanoparticles for Thin-Film Elaboration // *Eur J Inorg Chem*. — 2012. — V. 2012. — № 32. — P. 5165–5174.
91. Mahmoud Y. Zorainy, Serge Kaliaguine, Mohamed Gobara, Sherif Elbasuney, Daria C. Boto. Microwave-Assisted Synthesis of the Flexible Iron-Based MIL-88B Metal-Organic Framework for Advanced Energetic Systems // *J Inorg Organomet Polym Mater*. — 2021. — V. 5. — № 4. — P. 1–30.
92. Dong W., Liu X., Shi W., Huang Y. Metal–organic framework MIL-53(Fe): facile microwave-assisted synthesis and use as a highly active peroxidase mimetic for glucose biosensing // *RSC Adv*. — 2015. — V. 5. — № 23. — P. 17451–17457.
93. Li Y., Hou G., Yang J., Xie J., Yuan X., Yang H., Wang M. Facile synthesis of MOF 235 and its superior photocatalytic capability under visible light irradiation // *RSC Adv*. — 2016. — V. 6. — № 20. — P. 16395–16403.
94. Zou F., Yu R., Li R., Li W. Microwave-Assisted Synthesis of HKUST-1 and Functionalized HKUST-1-@H₃PW₁₂O₄₀: Selective Adsorption of Heavy Metal Ions in Water Analyzed with Synchrotron Radiation // *ChemPhysChem*. — 2013. — V. 14. — № 12. — P. 2825–2832.
95. McKinstry C., Cussen E.J., Fletcher A.J., Patwardhan S. v., Sefcik J. Scalable continuous production of high quality HKUST-1 via conventional and microwave heating // *Chemical Engineering Journal*. — 2017. — V. 326. — P. 570–577.
96. Tari N.E., Tadjarodi A., Tamnanloo J., Fatemi S. Facile and fast, one pot microwave synthesis of metal organic framework copper terephthalate and study CO₂ and CH₄

- adsorption on it // *Journal of Porous Materials*. — 2015. — V. 22. — № 5. — P. 1161–1169.
97. Pereira da Silva C.T., Safadi B.N., Moisés M.P., Meneguín J.G., Arroyo P.A., Fávoro S.L., Giroto E.M., Radovanovic E., Rinaldi A.W. Synthesis of Zn-BTC metal organic framework assisted by a home microwave oven and their unusual morphologies // *Mater Lett*. — 2016. — V. 182. — P. 231–234.
 98. Li Z.-Q., Yang J.-C., Sui K.-W., Yin N. Facile synthesis of metal-organic framework MOF-808 for arsenic removal // *Mater Lett*. — 2015. — V. 160. — P. 412–414.
 99. Park J.-H., Park S.-H., Jhung S.-H. Microwave-Syntheses of Zeolitic Imidazolate Framework Material, ZIF-8 // *Journal of the Korean Chemical Society*. — 2009. — V. 53. — № 5. — P. 553–559.
 100. Zhang H., Zhong J., Zhou G., Wu J., Yang Z., Shi X. Microwave-Assisted Solvent-Free Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-67 // *J Nanomater*. — 2016. — V. 2016. — P. 1–9.
 101. Tranchemontagne D.J., Hunt J.R., Yaghi O.M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0 // *Tetrahedron*. — 2008. — V. 64. — № 36. — P. 8553–8557.
 102. Zhuang J.-L., Ceglarek D., Pethuraj S., Terfort A. Rapid Room-Temperature Synthesis of Metal-Organic Framework HKUST-1 Crystals in Bulk and as Oriented and Patterned Thin Films // *Adv Funct Mater*. — 2011. — V. 21. — № 8. — P. 1442–1447.
 103. Calleja G., Botas J.A., Orcajo M.G., Sánchez-Sánchez M. Differences between the isostructural IRMOF-1 and MOCP-L porous adsorbents // *Journal of Porous Materials*. — 2010. — V. 17. — № 1. — P. 91–97.
 104. Li Z.-Q., Qiu L.-G., Xu T., Wu Y., Wang W., Wu Z.-Y., Jiang X. Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework Cu₃(BTC)₂ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method // *Mater Lett*. — 2009. — V. 63. — № 1. — P. 78–80.
 105. Klimakow M., Klobes P., Thünemann A.F., Rademann K., Emmerling F. Mechanochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas // *Chemistry of Materials*. — 2010. — V. 22. — № 18. — P. 5216–5221.
 106. Dai S., Tissot A., Serre C. Metal-Organic Frameworks: From Ambient Green Synthesis to Applications // *Bull Chem Soc Jpn*. — 2021. — V. 94. — № 11. — P. 2623–2636.
 107. Rosi N.L., Eckert J., Eddaoudi M., Vodak D.T., Kim J., O’Keeffe M., Yaghi O.M. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks // *Science*. — 2003. — V. 300. — № 5622. — P. 1127–1129.
 108. Millward A.R., Yaghi O.M. Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature // *J Am Chem Soc*. — 2005. — V. 127. — № 51. — P. 17998–17999.
 109. He C.-T., Jiang L., Ye Z.-M., Krishna R., Zhong Z.-S., Liao P.-Q., Xu J., Ouyang G., Zhang J.-P., Chen X.-M. Exceptional Hydrophobicity of a Large-Pore Metal-Organic Zeolite // *J Am Chem Soc*. — 2015. — V. 137. — № 22. — P. 7217–7223.

110. Duan C., Li F., Xiao J., Liu Z., Li C., Xi H. Rapid room-temperature synthesis of hierarchical porous zeolitic imidazolate frameworks with high space-time yield // *Sci China Mater.* — 2017. — V. 60. — № 12. — P. 1205–1214.
111. Loiseau T., Serre C., Huguenard C., Fink G., Taulelle F., Henry M., Bataille T., Férey G. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration // *Chemistry - A European Journal.* — 2004. — V. 10. — № 6. — P. 1373–1382.
112. Sánchez-Sánchez M., Getachew N., Díaz K., Díaz-García M., Chebude Y., Díaz I. Synthesis of metal–organic frameworks in water at room temperature: salts as linker sources // *Green Chemistry.* — 2015. — V. 17. — № 3. — P. 1500–1509.
113. Seo Y.-K., Yoon J.W., Lee J.S., Lee U.-H., Hwang Y.K., Jun C.-H., Horcajada P., Serre C., Chang J.-S. Large scale fluorine-free synthesis of hierarchically porous iron(III) trimesate MIL-100(Fe) with a zeolite MTN topology // *Microporous and Mesoporous Materials.* — 2012. — V. 157. — P. 137–145.
114. Yuan B., Wang X., Zhou X., Xiao J., Li Z. Novel room-temperature synthesis of MIL-100(Fe) and its excellent adsorption performances for separation of light hydrocarbons // *Chemical Engineering Journal.* — 2019. — V. 355. — P. 679–686.
115. Zhang L., Wang J., Du T., Zhang W., Zhu W., Yang C., Yue T., Sun J., Li T., Wang J. NH₂-MIL-53(Al) Metal–Organic Framework as the Smart Platform for Simultaneous High-Performance Detection and Removal of Hg²⁺ // *Inorg Chem.* — 2019. — V. 58. — № 19. — P. 12573–12581.
116. Huang L., Cai J., He M., Chen B., Hu B. Room-Temperature Synthesis of Magnetic Metal–Organic Frameworks Composites in Water for Efficient Removal of Methylene Blue and As(V) // *Ind Eng Chem Res.* — 2018. — V. 57. — № 18. — P. 6201–6209.
117. Alvarez E., Guillou N., Martineau C., Bueken B., Van de Voorde B., Le Guillouzer C., Fabry P., Nouar F., Taulelle F., de Vos D., Chang J.-S., Cho K.H., Ramsahye N., Devic T., Daturi M., Maurin G., Serre C. The Structure of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520 // *Angewandte Chemie International Edition.* — 2015. — V. 54. — № 12. — P. 3664–3668.
118. Feng D., Liu T.-F., Su J., Bosch M., Wei Z., Wan W., Yuan D., Chen Y.-P., Wang X., Wang K., Lian X., Gu Z.-Y., Park J., Zou X., Zhou H.-C. Stable metal-organic frameworks containing single-molecule traps for enzyme encapsulation // *Nat Commun.* — 2015. — V. 6. — № 1. — P. 5979.
119. Morris R.E. Ionothermal synthesis—ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials // *Chemical Communications.* — 2009. № 21. — P. 2990.
120. Cota I., Fernandez Martinez F. Recent advances in the synthesis and applications of metal organic frameworks doped with ionic liquids for CO₂ adsorption // *Coord Chem Rev.* — 2017. — V. 351. — P. 189–204.
121. Xu L., Yan S., Choi E.-Y., Lee J.Y., Kwon Y.-U. Product control by halide ions of ionic liquids in the ionothermal syntheses of Ni–(H)BTC metal–organic frameworks // *Chemical Communications.* — 2009. № 23. — P. 3431.
122. Lin Z., Li Y., Slawin A.M.Z., Morris R.E. Hydrogen-bond-directing effect in the ionothermal synthesis of metal coordination polymers // *Dalton Transactions.* — 2008. № 30. — P. 3989.

123. Li S.-Y., Liu Z.-H. Synthesis, Structure and Property of a 3D Heterometallic Complex Constructed by Trinuclear $[\text{In}_2\text{Co}(\text{OH})_2(\text{COO})_4]$ Cluster and BTC Ligand // *J Clust Sci.* — 2015. — V. 26. — № 6. — P. 1959–1970.
124. Feng H.-J., Xu L., Liu B., Jiao H. Europium metal–organic frameworks as recyclable and selective turn-off fluorescent sensors for aniline detection // *Dalton Transactions.* — 2016. — V. 45. — № 43. — P. 17392–17400.
125. Fujie K., Yamada T., Ikeda R., Kitagawa H. Introduction of an Ionic Liquid into the Micropores of a Metal–Organic Framework and Its Anomalous Phase Behavior // *Angewandte Chemie International Edition.* — 2014. — V. 53. — № 42. — P. 11302–11305.
126. Kinik F.P., Uzun A., Keskin S. Ionic Liquid/Metal–Organic Framework Composites: From Synthesis to Applications // *ChemSusChem.* — 2017. — V. 10. — № 14. — P. 2842–2863.
127. Ban Y., Li Z., Li Y., Peng Y., Jin H., Jiao W., Guo A., Wang P., Yang Q., Zhong C., Yang W. Confinement of Ionic Liquids in Nanocages: Tailoring the Molecular Sieving Properties of ZIF-8 for Membrane-Based CO_2 Capture // *Angewandte Chemie International Edition.* — 2015. — V. 54. — № 51. — P. 15483–15487.
128. Xu L., Liu B., Liu S.-X., Jiao H., de Castro B., Cunha-Silva L. The influence of 1-alkyl-3-methyl imidazolium ionic liquids on a series of cobalt-1,4-benzenedicarboxylate metal–organic frameworks // *CrystEngComm.* — 2014. — V. 16. — № 46. — P. 10649–10657.
129. Khan N.A., Hasan Z., Jhung S.H. Ionic Liquids Supported on Metal–Organic Frameworks: Remarkable Adsorbents for Adsorptive Desulfurization // *Chemistry - A European Journal.* — 2014. — V. 20. — № 2. — P. 376–380.
130. Luo Q., Song X., Ji M., Park S.-E., Hao C., Li Y. Molecular size- and shape-selective Knoevenagel condensation over microporous $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ immobilized amino-functionalized basic ionic liquid catalyst // *Appl Catal A Gen.* — 2014. — V. 478. — P. 81–90.
131. Wan H., Chen C., Wu Z., Que Y., Feng Y., Wang W., Wang L., Guan G., Liu X. Encapsulation of Heteropolyanion-Based Ionic Liquid within the Metal–Organic Framework MIL-100(Fe) for Biodiesel Production // *ChemCatChem.* — 2015. — V. 7. — № 3. — P. 441–449.
132. Wu J., Gao Y., Zhang W., Tan Y., Tang A., Men Y., Tang B. Deep desulfurization by oxidation using an active ionic liquid-supported Zr metal–organic framework as catalyst // *Appl Organomet Chem.* — 2015. — V. 29. — № 2. — P. 96–100.
133. Sezginel K.B., Keskin S., Uzun A. Tuning the Gas Separation Performance of CuBTC by Ionic Liquid Incorporation // *Langmuir.* — 2016. — V. 32. — № 4. — P. 1139–1147.
134. Luo Q., An B., Ji M., Park S.-E., Hao C., Li Y. Metal–organic frameworks HKUST-1 as porous matrix for encapsulation of basic ionic liquid catalyst: effect of chemical behaviour of ionic liquid in solvent // *Journal of Porous Materials.* — 2015. — V. 22. — № 1. — P. 247–259.
135. Chen C., Wu Z., Que Y., Li B., Guo Q., Li Z., Wang L., Wan H., Guan G. Immobilization of a thiol-functionalized ionic liquid onto HKUST-1 through thiol compounds as the chemical bridge // *RSC Adv.* — 2016. — V. 6. — № 59. — P. 54119–54128.

136. Ma J., Ying Y., Guo X., Huang H., Liu D., Zhong C. Fabrication of mixed-matrix membrane containing metal–organic framework composite with task-specific ionic liquid for efficient CO₂ separation // *J Mater Chem A Mater.* — 2016. — V. 4. — № 19. — P. 7281–7288.
137. Li H., Tuo L., Yang K., Jeong H.-K., Dai Y., He G., Zhao W. Simultaneous enhancement of mechanical properties and CO₂ selectivity of ZIF-8 mixed matrix membranes: Interfacial toughening effect of ionic liquid // *J Memb Sci.* — 2016. — V. 511. — P. 130–142.
138. Han M., Gu Z., Chen C., Wu Z., Que Y., Wang Q., Wan H., Guan G. Efficient confinement of ionic liquids in MIL-100(Fe) frameworks by the “impregnation-reaction-encapsulation” strategy for biodiesel production // *RSC Adv.* — 2016. — V. 6. — № 43. — P. 37110–37117.
139. Silva F.W.M. da, Magalhães G.M., Jardim E.O., Silvestre-Albero J., Sepúlveda-Escribano A., de Azevedo D.C.S., de Lucena S.M.P. CO₂ Adsorption on Ionic Liquid—Modified Cu-BTC: Experimental and Simulation Study // *Adsorption Science & Technology.* — 2015. — V. 33. — № 2. — P. 223–242.
140. Kinik F.P., Altintas C., Balci V., Koyuturk B., Uzun A., Keskin S. [BMIM][PF₆] Incorporation Doubles CO₂ Selectivity of ZIF-8: Elucidation of Interactions and Their Consequences on Performance // *ACS Appl Mater Interfaces.* — 2016. — V. 8. — № 45. — P. 30992–31005.
141. Nasrollahpour A., Moradi S.E. Hexavalent chromium removal from water by ionic liquid modified metal-organic frameworks adsorbent // *Microporous and Mesoporous Materials.* — 2017. — V. 243. — P. 47–55.
142. Koyuturk B., Altintas C., Kinik F.P., Keskin S., Uzun A. Improving Gas Separation Performance of ZIF-8 by [BMIM][BF₄] Incorporation: Interactions and Their Consequences on Performance // *The Journal of Physical Chemistry C.* — 2017. — V. 121. — № 19. — P. 10370–10381.
143. Nasrollahpour A., Moradi S.E., Baniamerian M.J. Vortex-Assisted Dispersive Solid-Phase Microextraction Using Ionic Liquid-Modified Metal-Organic Frameworks of PAHs from Environmental Water, Vegetable, and Fruit Juice Samples // *Food Anal Methods.* — 2017. — V. 10. — № 8. — P. 2815–2826.
144. Abednatanzi S., Abbasi A., Masteri-Farahani M. Immobilization of catalytically active polyoxotungstate into ionic liquid-modified MIL-100(Fe): A recyclable catalyst for selective oxidation of benzyl alcohol // *Catal Commun.* — 2017. — V. 96. — P. 6–10.
145. Abednatanzi S., Leus K., Derakhshandeh P.G., Nahra F., de Keukeleere K., van Hecke K., van Driessche I., Abbasi A., Nolan S.P., der Voort P. van. POM@IL-MOFs – inclusion of POMs in ionic liquid modified MOFs to produce recyclable oxidation catalysts // *Catal Sci Technol.* — 2017. — V. 7. — № 7. — P. 1478–1487.
146. Hassan H.M.A., Betiha M.A., Mohamed S.K., El-Sharkawy E.A., Ahmed E.A. Stable and recyclable MIL-101(Cr)–Ionic liquid based hybrid nanomaterials as heterogeneous catalyst // *J Mol Liq.* — 2017. — V. 236. — P. 385–394.
147. Fujie K., Ikeda R., Otsubo K., Yamada T., Kitagawa H. Lithium Ion Diffusion in a Metal–Organic Framework Mediated by an Ionic Liquid // *Chemistry of Materials.* — 2015. — V. 27. — № 21. — P. 7355–7361.

148. Dhumal N.R., Singh M.P., Anderson J.A., Kiefer J., Kim H.J. Molecular Interactions of a Cu-Based Metal–Organic Framework with a Confined Imidazolium-Based Ionic Liquid: A Combined Density Functional Theory and Experimental Vibrational Spectroscopy Study // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2016. — V. 120. — № 6. — P. 3295–3304.
149. Sun X.-L., Deng W.-H., Chen H., Han H.-L., Taylor J.M., Wan C.-Q., Xu G. A Metal–Organic Framework Impregnated with a Binary Ionic Liquid for Safe Proton Conduction above 100 °C // *Chemistry - A European Journal*. — 2017. — V. 23. — № 6. — P. 1248–1252.
150. Xin Y., Wang C., Wang Y., Sun J., Gao Y. Encapsulation of an ionic liquid into the nanopores of a 3D covalent organic framework // *RSC Adv*. — 2017. — V. 7. — № 3. — P. 1697–1700.
151. Li Z., Wang W., Chen Y., Xiong C., He G., Cao Y., Wu H., Guiver M.D., Jiang Z. Constructing efficient ion nanochannels in alkaline anion exchange membranes by the in situ assembly of a poly(ionic liquid) in metal–organic frameworks // *J Mater Chem A Mater*. — 2016. — V. 4. — № 6. — P. 2340–2348.
152. Khan N.A., Hasan Z., Jhung S.H. Ionic liquid@MIL-101 prepared via the ship-in-bottle technique: remarkable adsorbents for the removal of benzothiophene from liquid fuel // *Chemical Communications*. — 2016. — V. 52. — № 12. — P. 2561–2564.
153. Luo Q., Ji M., Lu M., Hao C., Qiu J., Li Y. Organic electron-rich N-heterocyclic compound as a chemical bridge: building a Brønsted acidic ionic liquid confined in MIL-101 nanocages // *J Mater Chem A Mater*. — 2013. — V. 1. — № 22. — P. 6530.
154. Aijaz A., Akita T., Yang H., Xu Q. From ionic-liquid@metal–organic framework composites to heteroatom-decorated large-surface area carbons: superior CO₂ and H₂ uptake // *Chemical Communications*. — 2014. — V. 50. — № 49. — P. 6498.
155. Stock N., Biswas S. Synthesis of Metal–Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites // *Chem Rev*. — 2012. — V. 112. — № 2. — P. 933–969.
156. Chen Z., Wasson M.C., Drout R.J., Robison L., Idrees K.B., Knapp J.G., Son F.A., Zhang X., Hierse W., Kühn C., Marx S., Hernandez B., Farha O.K. The state of the field: from inception to commercialization of metal–organic frameworks // *Faraday Discuss*. — 2021. — V. 225. — P. 9–69.
157. Gaab M., Trukhan N., Maurer S., Gummaraju R., Müller U. The progression of Al-based metal-organic frameworks – From academic research to industrial production and applications // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2012. — V. 157. — P. 131–136.
158. Zhao T., Jeremias F., Boldog I., Nguyen B., Henninger S.K., Janiak C. High-yield, fluoride-free and large-scale synthesis of MIL-101(Cr) // *Dalton Transactions*. — 2015. — V. 44. — № 38. — P. 16791–16801.
159. Ryu U., Jee S., Rao P.C., Shin J., Ko C., Yoon M., Park K.S., Choi K.M. Recent advances in process engineering and upcoming applications of metal–organic frameworks // *Coord Chem Rev*. — 2021. — V. 426. — P. 213544.
160. Thomas-Hillman I., Laybourn A., Dodds C., Kingman S.W. Realising the environmental benefits of metal–organic frameworks: recent advances in microwave synthesis // *J Mater Chem A Mater*. — 2018. — V. 6. — № 25. — P. 11564–11581.

161. Batchelor A.R., Buttress A.J., Jones D.A., Katrib J., Way D., Chenje T., Stoll D., Dodds C., Kingman S.W. Towards large scale microwave treatment of ores: Part 2 – Metallurgical testing // *Miner Eng.* — 2017. — V. 111. — P. 5–24.
162. Taddei M., Casati N., Steitz D.A., Dümbgen K.C., van Bokhoven J.A., Ranocchiari M. In situ high-resolution powder X-ray diffraction study of UiO-66 under synthesis conditions in a continuous-flow microwave reactor // *CrystEngComm.* — 2017. — V. 19. — № 23. — P. 3206–3214.
163. Aryanejad S., Bagherzade G., Moudi M. Green synthesis and characterization of novel Mn-MOFs with catalytic and antibacterial potentials // *New Journal of Chemistry.* — 2020. — V. 44. — № 4. — P. 1508–1516.
164. Vaitis C., Sourkouni G., Argirusis C. Metal Organic Frameworks (MOFs) and ultrasound: A review // *Ultrason Sonochem.* — 2019. — V. 52. — P. 106–119.
165. Yao B., Lua S.-K., Lim H.-S., Zhang Q., Cui X., White T.J., Ting V.P., Dong Z. Rapid ultrasound-assisted synthesis of controllable Zn/Co-based zeolitic imidazolate framework nanoparticles for heterogeneous catalysis // *Microporous and Mesoporous Materials.* — 2021. — V. 314. — P. 110777.
166. Hajra S., Sahu M., Padhan A.M., Lee I.S., Yi D.K., Alagarsamy P., Nanda S.S., Kim H.J. A Green Metal–Organic Framework-Cyclodextrin MOF: A Novel Multifunctional Material Based Triboelectric Nanogenerator for Highly Efficient Mechanical Energy Harvesting // *Adv Funct Mater.* — 2021. — V. 31. — № 28. — P. 2101829.
167. He Q., Zhan F., Wang H., Xu W., Wang H., Chen L. Recent progress of industrial preparation of metal–organic frameworks: synthesis strategies and outlook // *Materials Today Sustainability.* — 2022. — V. 17. — P. 100104.
168. Assche T.R.C., Campagnol N., Muselle T., Terryn H., Fransaeer J., Denayer J.F.M. On controlling the anodic electrochemical film deposition of HKUST-1 metal–organic frameworks // *Microporous and Mesoporous Materials.* — 2016. — V. 224. — P. 302–310.
169. Wei J.-Z., Wang X.-L., Sun X.-J., Hou Y., Zhang X., Yang D.-D., Dong H., Zhang F.-M. Rapid and Large-Scale Synthesis of IRMOF-3 by Electrochemistry Method with Enhanced Fluorescence Detection Performance for TNP // *Inorg Chem.* — 2018. — V. 57. — № 7. — P. 3818–3824.
170. Wei J.-Z., Gong F.-X., Sun X.-J., Li Y., Zhang T., Zhao X.-J., Zhang F.-M. Rapid and Low-Cost Electrochemical Synthesis of UiO-66-NH₂ with Enhanced Fluorescence Detection Performance // *Inorg Chem.* — 2019. — V. 58. — № 10. — P. 6742–6747.
171. Wilmer C.E., Leaf M., Lee C.Y., Farha O.K., Hauser B.G., Hupp J.T., Snurr R.Q. Large-scale screening of hypothetical metal–organic frameworks // *Nat Chem.* — 2012. — V. 4. — № 2. — P. 83–89.
172. Zhu Q.-L., Xu Q. Metal–organic framework composites // *Chem. Soc. Rev.* — 2014. — V. 43. — № 16. — P. 5468–5512.
173. He L., Liu Y., Liu J., Xiong Y., Zheng J., Liu Y., Tang Z. Core-Shell Noble-Metal@Metal-Organic-Framework Nanoparticles with Highly Selective Sensing Property // *Angewandte Chemie International Edition.* — 2013. — V. 52. — № 13. — P. 3741–3745.

174. Luo S., Zeng Z., Zeng G., Liu Z., Xiao R., Chen M., Tang L., Tang W., Lai C., Cheng M., Shao B., Liang Q., Wang H., Jiang D. Metal Organic Frameworks as Robust Host of Palladium Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis: Synthesis, Application, and Prospect // *ACS Appl Mater Interfaces*. — 2019. — V. 11. — № 36. — P. 32579–32598.
175. Sabo M., Henschel A., Fröde H., Klemm E., Kaskel S. Solution infiltration of palladium into MOF-5: synthesis, physisorption and catalytic properties // *J Mater Chem*. — 2007. — V. 17. — № 36. — P. 3827.
176. Zlotea C., Campesi R., Cuevas F., Leroy E., Dibandjo P., Volkringer C., Loiseau T., Férey G., Latroche M. Pd Nanoparticles Embedded into a Metal-Organic Framework: Synthesis, Structural Characteristics, and Hydrogen Sorption Properties // *J Am Chem Soc*. — 2010. — V. 132. — № 9. — P. 2991–2997.
177. Han T., Li C., Guo X., Huang H., Liu D., Zhong C. In-situ synthesis of SiO₂@MOF composites for high-efficiency removal of aniline from aqueous solution // *Appl Surf Sci*. — 2016. — V. 390. — P. 506–512.
178. Isaeva V.I., Chernyshev V.V., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Veselovsky V.V., Kapustin G.I., Sokolova N.A., Kustov L.M. Preparation of novel hybrid catalyst with an hierarchical micro-/mesoporous structure by direct growth of the HKUST-1 nanoparticles inside mesoporous silica matrix (MMS) // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2020. — V. 300. — P. 110136.
179. Yan X., Hu X., Komarneni S. Facile synthesis of mesoporous MOF/silica composites // *RSC Adv*. — 2014. — V. 4. — № 101. — P. 57501–57504.
180. Ehrling S., Kutzscher C., Freund P., Müller P., Senkovska I., Kaskel S. MOF@SiO₂ core-shell composites as stationary phase in high performance liquid chromatography // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2018. — V. 263. — P. 268–274.
181. Schell J., Casas N., Blom R., Spjelkavik A.I., Andersen A., Cavka J.H., Mazzotti M. MCM-41, MOF and UiO-67/MCM-41 adsorbents for pre-combustion CO₂ capture by PSA: adsorption equilibria // *Adsorption*. — 2012. — V. 18. — № 3–4. — P. 213–227.
182. Sorribas S., Zornoza B., Serra-Crespo P., Gascon J., Kapteijn F., Téllez C., Coronas J. Synthesis and gas adsorption properties of mesoporous silica-NH₂-MIL-53(Al) core-shell spheres // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2016. — V. 225. — P. 116–121.
183. Ulker Z., Erucar I., Keskin S., Erkey C. Novel nanostructured composites of silica aerogels with a metal organic framework // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2013. — V. 170. — P. 352–358.
184. Uma K., Pan G.-T., Yang T.C.-K. The Preparation of Porous Sol-Gel Silica with Metal Organic Framework MIL-101(Cr) by Microwave-Assisted Hydrothermal Method for Adsorption Chillers // *Materials*. — 2017. — V. 10. — № 6. — P. 610.
185. Mazaj M., Čendak T., Buscarino G., Todaro M., Zabukovec Logar N. Confined crystallization of a HKUST-1 metal-organic framework within mesostructured silica with enhanced structural resistance towards water // *J. Mater. Chem. A*. — 2017. — V. 5. — № 42. — P. 22305–22315.
186. Saedirad R., Taghvaei Ganjali S., Bazmi M., Rashidi A. Effective mesoporous silica-ZIF-8 nano-adsorbents for adsorptive desulfurization of gas stream // *J Taiwan Inst Chem Eng*. — 2018. — V. 82. — P. 10–22.

187. Zhang S., Zhang J., Zhang Y., Deng Y. Nanoconfined Ionic Liquids // *Chem Rev.* — 2017. — V. 117. — № 10. — P. 6755–6833.
188. Zeeshan M., Nozari V., Yagci M.B., Isik T., Unal U., Ortalan V., Keskin S., Uzun A. Core–Shell Type Ionic Liquid/Metal Organic Framework Composite: An Exceptionally High CO₂/CH₄ Selectivity // *J Am Chem Soc.* — 2018. — V. 140. — № 32. — P. 10113–10116.
189. Lin J.-B., Nguyen T.T.T., Vaidhyanathan R., Burner J., Taylor J.M., Durekova H., Akhtar F., Mah R.K., Ghaffari-Nik O., Marx S., Fylstra N., Iremonger S.S., Dawson K.W., Sarkar P., Hovington P., Rajendran A., Woo T.K., Shimizu G.K.H. A scalable metal-organic framework as a durable physisorbent for carbon dioxide capture // *Science.* — 2021. — V. 374. — № 6574. — P. 1464–1469.
190. Wang H., Liu Y., Li J. Designer Metal–Organic Frameworks for Size-Exclusion-Based Hydrocarbon Separations: Progress and Challenges // *Advanced Materials.* — 2020. — V. 32. — № 44. — P. 2002603.
191. Yang L., Qian S., Wang X., Cui X., Chen B., Xing H. Energy-efficient separation alternatives: metal–organic frameworks and membranes for hydrocarbon separation // *Chem Soc Rev.* — 2020. — V. 49. — № 15. — P. 5359–5406.
192. Lan T., Li L., Chen Y., Wang X., Yang J., Li J. Opportunities and critical factors of porous metal–organic frameworks for industrial light olefins separation // *Mater Chem Front.* — 2020. — V. 4. — № 7. — P. 1954–1984.
193. Tang F.-S., Lin R.-B., Lin R.-G., Zhao J.C.-G., Chen B. Separation of C₂ hydrocarbons from methane in a microporous metal-organic framework // *J Solid State Chem.* — 2018. — V. 258. — P. 346–350.
194. Xiang H., Ameen A., Gorgojo P., Siperstein F.R., Holmes S.M., Fan X. Selective adsorption of ethane over ethylene on M(bdc)(ted)_{0.5} (M = Co, Cu, Ni, Zn) metal-organic frameworks (MOFs) // *Microporous and Mesoporous Materials.* — 2020. — V. 292. — P. 109724.
195. Mishra P., Edubilli S., Mandal B., Gumma S. Adsorption of CO₂, CO, CH₄ and N₂ on DABCO based metal organic frameworks // *Microporous and Mesoporous Materials.* — 2013. — V. 169. — P. 75–80.
196. Hamon L., Jolimaître E., Pirngruber G.D. CO₂ and CH₄ Separation by Adsorption Using Cu-BTC Metal–Organic Framework // *Ind Eng Chem Res.* — 2010. — V. 49. — № 16. — P. 7497–7503.
197. Chuah C.Y., Samarasinghe S.A.S.C., Li W., Goh K., Bae T.-H. Leveraging Nanocrystal HKUST-1 in Mixed-Matrix Membranes for Ethylene/Ethane Separation // *Membranes (Basel).* — 2020. — V. 10. — № 4. — P. 74.
198. Plonka A.M., Chen X., Wang H., Krishna R., Dong X., Banerjee D., Woerner W.R., Han Y., Li J., Parise J.B. Light Hydrocarbon Adsorption Mechanisms in Two Calcium-Based Microporous Metal Organic Frameworks // *Chemistry of Materials.* — 2016. — V. 28. — № 6. — P. 1636–1646.
199. Awadallah-F A., Hillman F., Al-Muhtaseb S.A., Jeong H.-K. Adsorption Equilibrium and Kinetics of Nitrogen, Methane and Carbon Dioxide Gases onto ZIF-8, Cu_{10%}/ZIF-8, and Cu_{30%}/ZIF-8 // *Ind Eng Chem Res.* — 2019. — V. 58. — № 16. — P. 6653–6661.

200. James J.B., Wang J., Meng L., Lin Y.S. ZIF-8 Membrane Ethylene/Ethane Transport Characteristics in Single and Binary Gas Mixtures // *Ind Eng Chem Res.* — 2017. — V. 56. — № 26. — P. 7567–7575.
201. Awadallah-F A., Hillman F., Al-Muhtaseb S.A., Jeong H.-K. Adsorption of Carbon Dioxide, Methane, and Nitrogen Gases onto ZIF Compounds with Zinc, Cobalt, and Zinc/Cobalt Metal Centers // *J Nanomater.* — 2019. — V. 2019. — P. 1–11.
202. He Y., Zhang Z., Xiang S., Fronczek F.R., Krishna R., Chen B. A Microporous Metal-Organic Framework for Highly Selective Separation of Acetylene, Ethylene, and Ethane from Methane at Room Temperature // *Chemistry - A European Journal.* — 2012. — V. 18. — № 2. — P. 613–619.
203. Duan J., Higuchi M., Horike S., Foo M.L., Rao K.P., Inubushi Y., Fukushima T., Kitagawa S. High CO₂/CH₄ and C₂ Hydrocarbons/CH₄ Selectivity in a Chemically Robust Porous Coordination Polymer // *Adv Funct Mater.* — 2013. — V. 23. — № 28. — P. 3525–3530.
204. Li J., Chen S., Jiang L., Wu D., Li Y. Pore Space Partitioning of Metal–Organic Framework for C₂H_x Separation from Methane // *Inorg Chem.* — 2019. — V. 58. — № 9. — P. 5410–5413.
205. Maurer R. Separation of ethane from methane by pressure swing adsorption: pat. EP0512170A1 USA // USA — 1991.
206. Chen X., Plonka A.M., Banerjee D., Krishna R., Schaef H.T., Ghose S., Thallapally P.K., Parise J.B. Direct Observation of Xe and Kr Adsorption in a Xe-Selective Microporous Metal–Organic Framework // *J Am Chem Soc.* — 2015. — V. 137. — № 22. — P. 7007–7010.
207. Banerjee D., Chen X., Lobanov S.S., Plonka A.M., Chan X., Daly J.A., Kim T., Thallapally P.K., Parise J.B. Iodine Adsorption in Metal Organic Frameworks in the Presence of Humidity // *ACS Appl Mater Interfaces.* — 2018. — V. 10. — № 13. — P. 10622–10626.
208. Wang T., Chang M., Yan T., Ying Y., Yang Q., Liu D. Calcium-Based Metal–Organic Framework for Efficient Capture of Sulfur Hexafluoride at Low Concentrations // *Ind Eng Chem Res.* — 2021. — V. 60. — № 16. — P. 5976–5983.
209. Huang Y., Qiu P., Zeng H., Liu H., Luo D., Li Y.Y., Lu W., Li D. Tuning the C₂/C₁ Hydrocarbon Separation Performance in a BioMOF by Surface Functionalization // *Eur J Inorg Chem.* — 2019. — V. 2019. — № 39–40. — P. 4205–4210.
210. Li H.-P., Dou Z.-D., Wang Y., Xue Y.Y., Li Y.P., Hu M.-C., Li S.-N., Jiang Y.-C., Zhai Q.-G. Tuning the Pore Surface of an Ultramicroporous Framework for Enhanced Methane and Acetylene Purification Performance // *Inorg Chem.* — 2020. — V. 59. — № 22. — P. 16725–16736.
211. Peng Y., Krungleviciute V., Eryazici I., Hupp J.T., Farha O.K., Yildirim T. Methane Storage in Metal–Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges // *J Am Chem Soc.* — 2013. — V. 135. — № 32. — P. 11887–11894.
212. Policicchio A., Filosa R., Abate S., Desiderio G., Colavita E. Activated carbon and metal organic framework as adsorbent for low-pressure methane storage applications: an overview // *Journal of Porous Materials.* — 2017. — V. 24. — № 4. — P. 905–922.

213. Floris B., Sabuzi F., Galloni P., Conte V. The Beneficial Synergy of MW Irradiation and Ionic Liquids in Catalysis of Organic Reactions // *Catalysts*. — 2017. — V. 7. — № 9. — P. 261.
214. Taylor M.K., Runčevski T., Oktawiec J., Bachman J.E., Siegelman R.L., Jiang H., Mason J.A., Tarver J.D., Long J.R. Near-Perfect CO₂/CH₄ Selectivity Achieved through Reversible Guest Templating in the Flexible Metal–Organic Framework Co(bdp) // *J Am Chem Soc.* — 2018. — V. 140. — № 32. — P. 10324–10331.
215. Isaeva V.I., Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Lukoyanov I.A., Chernyshev V. V., Kapustin G.I., Davshan N.A., Kustov L.M. Design of novel catalysts for synthesis of 1,5-benzodiazepines from 1,2-phenylenediamine and ketones: NH₂-MIL-101(Al) as integrated structural scaffold for catalytic materials based on calix[4]arenes // *J Catal.* — 2019. — V. 369. — P. 60–71.
216. Kachala V. V, Khemchyan L.L., Kashin A.S., Orlov N. V, Grachev A.A., Zalesskiy S.S., Ananikov V.P. Target-oriented analysis of gaseous, liquid and solid chemical systems by mass spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy and electron microscopy // *Russian Chemical Reviews*. — 2013. — V. 82. — № 7. — P. 648–685.
217. Kashin A.S., Ananikov V.P. A SEM study of nanosized metal films and metal nanoparticles obtained by magnetron sputtering // *Russian Chemical Bulletin*. — 2011. — V. 60. — № 12. — P. 2602–2607.
218. Vercher E., Llopis F.J., González-Alfaro V., Miguel P.J., Martínez-Andreu A. Refractive Indices and Deviations in Refractive Indices of Trifluoromethanesulfonate-Based Ionic Liquids in Water // *J Chem Eng Data*. — 2011. — V. 56. — № 12. — P. 4499–4504.
219. Mazan V., Boltoeva M. Insight into the ionic interactions in neat ionic liquids by Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance // *J Mol Liq.* — 2017. — V. 240. — P. 74–79.
220. Qian J., Sun F., Qin L. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals // *Mater Lett.* — 2012. — V. 82. — P. 220–223.
221. Isaeva V.I., Eliseev O.L., Kazantsev R. v., Chernyshev V. v., Tarasov A.L., Davydov P.E., Lapidus A.L., Kustov L.M. Effect of the support morphology on the performance of Co nanoparticles deposited on metal–organic framework MIL-53(Al) in Fischer–Tropsch synthesis // *Polyhedron*. — 2019. — V. 157. — P. 389–395.
222. Isaeva V.I., Tarasov A.L., Starannikova L.E., Yampol'skii Yu.P., Alent'ev A.Yu., Kustov L.M. Microwave-assisted synthesis of mesoporous metal-organic framework NH₂—MIL-101(Al) // *Russian Chemical Bulletin*. — 2015. — V. 64. — № 12. — P. 2791–2795.
223. Isaeva V.I., Vedenyapina M.D., Kulaishin S.A., Lobova A.A., Chernyshev V. V., Kapustin G.I., Tkachenko O.P., Vergun V. V., Arkhipov D.A., Nissenbaum V.D., Kustov L.M. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in an aqueous medium on nanoscale MIL-53(Al) type materials // *Dalton Transactions*. — 2019. — V. 48. — № 40. — P. 15091–15104.
224. Chen Y., Shi X., Han B., Qin H., Li Z., Lu Y., Wang J., Kong Y. The Complete Control for the Nanosize of Spherical MCM-41 // *J Nanosci Nanotechnol.* — 2012. — V. 12. — № 9. — P. 7239–7249.
225. Pan Y., Sun K., Liu S., Cao X., Wu K., Cheong W.-C., Chen Z., Wang Y., Li Y., Liu Y., Wang D., Peng Q., Chen C., Li Y. Core–Shell ZIF-8@ZIF-67-Derived CoP Nanoparticle-

- Embedded N-Doped Carbon Nanotube Hollow Polyhedron for Efficient Overall Water Splitting // *J Am Chem Soc.* — 2018. — V. 140. — № 7. — P. 2610–2618.
226. Сычев В. В., Вассерман А. А., Загорученко В. А., Козлов А. Д., Спиридонов Г. А., Цымарный В. А. Термодинамические свойства метана. Москва: Издательство стандартов, 1979. — 351 с.
227. Сычев В. В., Вассерман А. А., Загорученко В. А., Козлов А. Д., Спиридонов Г. А., Цымарный В. А. Термодинамические свойства этана. Москва: Издательство стандартов, 1982. — 305 с.
228. Kim J., Yang S.-T., Choi S.B., Sim J., Kim J., Ahn W.-S. Control of catenation in CuTATB-n metal–organic frameworks by sonochemical synthesis and its effect on CO₂ adsorption // *J Mater Chem.* — 2011. — V. 21. — № 9. — P. 3070.
229. Pugh T.L., Heller W. Density of polystyrene and polyvinyltoluene latex particles // *J Colloid Sci.* — 1957. — V. 12. — № 2. — P. 173–180.
230. Киселев А.В., Древинг В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Москва: Издательство Московского Университета, 1973. — 447 с.
231. Myers A.L., Prausnitz J.M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption // *AIChE Journal.* — 1965. — V. 11. — № 1. — P. 121–127.
232. Fraux G., Boutin A., Fuchs A.H., Coudert F.-X. On the use of the IAST method for gas separation studies in porous materials with gate-opening behavior // *Adsorption.* — 2018. — V. 24. — № 3. — P. 233–241.
233. Chowdhury P., Bikkina C., Meister D., Dreisbach F., Gumma S. Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes // *Microporous and Mesoporous Materials.* — 2009. — V. 117. — № 1–2. — P. 406–413.
234. Liu J., Culp J.T., Natesakhawat S., Bockrath B.C., Zande B., Sankar S.G., Garberoglio G., Johnson J.K. Experimental and Theoretical Studies of Gas Adsorption in Cu₃(BTC)₂: An Effective Activation Procedure // *The Journal of Physical Chemistry C.* — 2007. — V. 111. — № 26. — P. 9305–9313.
235. Pawley G.S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans // *J Appl Crystallogr.* — 1981. — V. 14. — № 6. — P. 357–361.
236. Vaid T.P., Kelley S.P., Rogers R.D. Structure-directing effects of ionic liquids in the ionothermal synthesis of metal–organic frameworks // *IUCrJ.* — 2017. — V. 4. — № 4. — P. 380–392.
237. Peterson G.W., DeCoste J.B., Glover T.G., Huang Y., Jasuja H., Walton K.S. Effects of pelletization pressure on the physical and chemical properties of the metal–organic frameworks Cu₃(BTC)₂ and UiO-66 // *Microporous and Mesoporous Materials.* — 2013. — V. 179. — P. 48–53.
238. Fujiwara A., Watanabe S., Miyahara M.T. Flow Microreactor Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF)@ZIF Core–Shell Metal–Organic Framework Particles and Their Adsorption Properties // *Langmuir.* — 2021. — V. 37. — № 13. — P. 3858–3867.
239. Isaeva V.I., Papathanasiou K., Chernyshev V. V., Glukhov L., Deyko G., Bisht K.K., Tkachenko O.P., Savilov S. V., Davshan N.A., Kustov L.M. Hydroamination of Phenylacetylene with Aniline over Gold Nanoparticles Embedded in the Boron

- Imidazolate Framework BIF-66 and Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-67 // *ACS Appl Mater Interfaces*. — 2021. — V. 13. — № 50. — P. 59803–59819.
240. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Thermodynamics of Adsorption at the Gas/Solid Interface // *Adsorption by Powders and Porous Solids*.— 2014. — P. 25–56.
 241. Wu Y., Chen H., Liu D., Qian Y., Xi H. Adsorption and separation of ethane/ethylene on ZIFs with various topologies: Combining GCMC simulation with the ideal adsorbed solution theory (IAST) // *Chem Eng Sci*. — 2015. — V. 124. — P. 144–153.
 242. Ethiraj J., Palla S., Reinsch H. Insights into high pressure gas adsorption properties of ZIF-67: Experimental and theoretical studies // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2020. — V. 294. — P. 109867.
 243. Castro A., Jardim E., Reguera E. CH₄ and CO₂ Adsorption Study in ZIF-8 and Al-BDC MOFs // *IX Congreso de Ciencias, Tecnología e Innovación Química QUIMICUBA*. Habana, Cuba — 2015. — P. 1–20.
 244. de Smedt C., Spanoghe P., Biswas S., Leus K., van der Voort P. Comparison of different solid adsorbents for the removal of mobile pesticides from aqueous solutions // *Adsorption*. — 2015. — V. 21. — № 3. — P. 243–254.
 245. Camblor M.A., Corma A., Valencia S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 1998. — V. 25. — № 1–3. — P. 59–74.
 246. Lescouet T., Kockrick E., Bergeret G., Pera-Titus M., Aguado S., Farrusseng D. Homogeneity of flexible metal–organic frameworks containing mixed linkers // *J Mater Chem*. — 2012. — V. 22. — № 20. — P. 10287.
 247. Yue S., Oh C., Nandy A., Terrones G.G., Kulik H.J. Effects of MOF linker rotation and functionalization on methane uptake and diffusion // *Mol Syst Des Eng*. — 2023. — V. 8. — № 4. — P. 527–537.
 248. Oike H., Imamura H., Imaizumi H., Tezuka Y. Tailored Synthesis of Branched and Network Polymer Structures by Electrostatic Self-Assembly and Covalent Fixation with Telechelic Poly(THF) Having *N*-Phenylpyrrolidinium Salt Groups // *Macromolecules*. — 1999. — V. 32. — № 15. — P. 4819–4825.
 249. Kim T.K., Suh M.P. Selective CO₂ adsorption in a flexible non-interpenetrated metal–organic framework // *Chemical Communications*. — 2011. — V. 47. — № 14. — P. 4258.
 250. Liu T.-F., Lü J., Tian C., Cao M., Lin Z., Cao R. Porous Anionic, Cationic, and Neutral Metal-Carboxylate Frameworks Constructed from Flexible Tetrapodal Ligands: Syntheses, Structures, Ion-Exchanges, and Magnetic Properties // *Inorg Chem*. — 2011. — V. 50. — № 6. — P. 2264–2271.
 251. Liang L.-L., Ren S.-B., Zhang J., Li Y.-Z., Du H.-B., You X.-Z. Two unprecedented NLO-active coordination polymers constructed by a semi-rigid tetrahedral linker // *Dalton Transactions*. — 2010. — V. 39. — № 33. — P. 7723.
 252. Dang S., Ma E., Sun Z.-M., Zhang H. A layer-structured Eu-MOF as a highly selective fluorescent probe for Fe³⁺ detection through a cation-exchange approach // *J Mater Chem*. — 2012. — V. 22. — № 33. — P. 16920.
 253. Liang L.-L., Zhang J., Ren S.-B., Ge G.-W., Li Y.-Z., Du H.-B., You X.-Z. Rational synthesis of a microporous metal–organic framework with PtS topology using a semi-rigid tetrahedral linker // *CrystEngComm*. — 2010. — V. 12. — № 7. — P. 2008.

254. Mallick A., Kundu T., Banerjee R. Correlation between coordinated water content and proton conductivity in Ca–BTC-based metal–organic frameworks // *Chemical Communications*. — 2012. — V. 48. — № 70. — P. 8829.
255. Taghizadeh F., Mokhtarani B., Zadmand R., Jalali M.R. Highly selective CO₂ uptake in Calix[4]arene compounds immobilized on silica gel // *Chemical Engineering Journal*. — 2021. — V. 417. — P. 128115.
256. Ferreri L., Rapisarda M., Leanza M., Munzone C., D'Antona N., Consoli G.M.L., Rizzarelli P., Spina E.T.A. Calix[4]arene Derivative for Iodine Capture and Effect on Leaching of Iodine through Packaging // *Molecules*. — 2023. — V. 28. — № 4. — P. 1869.
257. Qazvini O.T., Babarao R., Shi Z.-L., Zhang Y.-B., Telfer S.G. A Robust Ethane-Trapping Metal–Organic Framework with a High Capacity for Ethylene Purification // *J Am Chem Soc*. — 2019. — V. 141. — № 12. — P. 5014–5020.
258. Schlumberger C., Thommes M. Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review // *Adv Mater Interfaces*. — 2021. — V. 8. — № 4. — P. 2002181.
259. Wu H., Gong Q., Olson D.H., Li J. Commensurate Adsorption of Hydrocarbons and Alcohols in Microporous Metal Organic Frameworks // *Chem Rev*. — 2012. — V. 112. — № 2. — P. 836–868.