

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Лукоянов Иван Андреевич

**Цеолитоподобные имидазолатные каркасы как катализаторы синтеза
пропиленкарбоната из пропиленоксида и CO₂:
исследование физико-химических и каталитических свойств**

1.4.14 «Кинетика и катализ»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Тимофеева Мария Николаевна

Новосибирск – 2023

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	9
1.1 Металл-органические каркасы. Строение и их структурное многообразие	9
1.2 Цеолитоподобные имидазолатные каркасы	11
1.2.1 Синтез, особенности строения и физико-химические свойства ЦИК	11
1.2.1.1 Сольвотермический метод синтеза	19
1.2.1.2 Гидротермальный метод синтеза.....	19
1.2.1.3 Ультразвуковой метод синтеза	23
1.2.1.4 Механохимический метод синтеза	24
1.2.2 Природа кислотно-основных центров ЦИК	25
1.2.3 Исследование ЦИК методом ИК спектроскопии.....	32
1.2.4 Применение ЦИК в катализе.....	37
1.2.4.1 Реакция Кнёвенагеля.....	37
1.2.4.2 Реакция Фридлендера	42
1.2.4.3 Каскадные процессы, включающие межмолекулярный вариант [3+3] циклоприсоединения.....	43
1.2.4.4 Синтез 1-метоксипропанола-2	45
1.2.4.5 Переэтерификации винилацетата гексанолам.....	48
1.3 Синтез циклических карбонатов в присутствии ЦИК из эпоксидов и CO ₂	49
1.4 Заключение к литературному обзору	55
Глава 2. Экспериментальная часть	56
2.1 Материалы и реактивы	56
2.1.1 Синтез цеолитоподобных имидазолатных каркасов	56
2.2 Физико-химические методы исследования каталитических систем.....	60
2.3 Методика проведения каталитических испытаний.....	62
Глава 3. Закономерности влияния размера частиц и химического состава цеолитоподобных имидазолатных каркасов на их текстурные, физико-химические и каталитические свойства....	63
3.1 Закономерности влияния размера частиц ЦИК на их текстурные и физико-химические свойства.....	63
3.1.1 Исследование текстурных и физико-химических свойств MAF-6.....	63
3.1.2. Исследование текстурных и физико-химических свойств ZIF-8	72
3.2. Закономерности влияния химического состава ЦИК на их текстурные и физико- химические свойства.....	77

3.2.1. Исследование текстурных и физико-химических свойств ZIF-8/ZIF-67 материалов	77
3.2.2. Исследование текстурных и физико-химических свойств MAF-6 и MAF-5 материалов	80
3.3 Исследование основных свойств ЦИК.....	82
3.4 Заключение к главе 3	85
Глава 4. Исследование каталитических свойств цеолитоподобных имидазолатных каркасов....	86
4.1. Закономерности влияния размера частиц ЦИК на их каталитические свойства.....	86
4.2 Закономерности влияния химического состава ЦИК на их каталитические свойства	90
4.3 Закономерности влияния структуры ЦИК на их каталитические свойства.....	93
4.4 Эффективность изученных систем.....	94
4.5 Заключение к главе 4	97
Выводы	98
Список публикаций по теме диссертации	100
Список сокращений и условных обозначений	102
Список литературы	104

Введение

Актуальность темы исследования

В последние годы значительное внимание уделяется созданию и исследованию высокоупорядоченных гибридных материалов – металл-органических каркасов (МОКП, metal-organic frameworks, MOFs), образованных ионами или малыми металл-кислородными кластерами (неорганическими узлами), которые связаны с полидентатными органическими лигандами (линкерами). Возможность направленного дизайна структур путём варьирования металлического центра и органических лигандов открывает практически неограниченные перспективы получения функциональных материалов, обладающих управляемыми сорбционными и каталитическими свойствами. МОКП уже нашли применение в различных областях человеческой деятельности. Их применяют для хранения, разделения и очистки газов, адсорбции органических веществ, адресной доставки лекарственных препаратов и др.

Металл-органические каркасные структуры также считаются перспективным материалом для катализа. Благодаря наличию как кислых, так и основных центров МОКП могут быть использованы в качестве кислотных, окислительных или бифункциональных катализаторов. Стоит отметить, что несмотря на огромное разнообразие МОКП в катализе чаще всего используют материалы преимущественно на основе ароматических ди- и поликарбоновых кислот в качестве лигандов. Для этих материалов уже определены закономерности влияния химического состава и структуры на их физико-химические и каталитические свойства. Однако также перспективными, но изученными в меньшей степени, являются цеолитоподобные имидазолатные каркасы (ЦИК), образованные N-донорными лигандами. Эти материалы по своей структуре и каталитическому поведению во многом схожи с цеолитами, но литературные данные подтверждают, что каталитическая активность ЦИК нередко превосходит активность цеолитов. Так, несмотря на то, что бета цеолит является эффективным катализатором синтеза циклических карбонатов, в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпихлоргидрину при 70 °C он существенно уступал ZIF-8, а цеолиты TS-1, HY и SBA-15 были малоактивными даже при 80 °C. Причина столь сильных различий в активностях может быть связана как с влиянием структуры ЦИК, так и его химического состава на активацию реагентов. Поэтому, для того чтобы успешно решить вопрос выбора наиболее активного и эффективного катализатора в ряду ЦИК, необходимо более детальное изучение их физико-химических и каталитических свойств. Настоящая работа направлена на получение ЦИК различного химического состава и структуры, систематическое исследование их физико-химических и каталитических свойств в реакции синтеза пропиленкарбоната (ПК) из пропиленоксида (ПО) и CO_2 .

Степень разработанности темы исследования

Исследование каталитических свойств ЦИК в реакции синтеза циклических карбонатов в настоящее время является «горячей точкой» современной химии. Данной тематике посвящено большое количество статей в высоко цитируемых журналах. Основное внимание в этих статьях уделяется влиянию природы лиганда на их свойства. Постоянно растущее количество публикаций свидетельствует о том, что данное направление имеет большой научный потенциал как в получении новых данных об основных факторах, влияющих на активность ЦИК, так и в плане выяснения их закономерностей.

В литературе есть всего несколько примеров, исследований влияния размера кристаллов и химического состава на каталитические свойства ЦИК. Эти работы указывают на необходимость более детального исследования корреляции между химическим составом, структурой, физико-химическими и каталитическими свойствами, поскольку это позволит в дальнейшем ускорить создание еще более активных и селективных материалов на основе ЦИК.

Целью данной работы является установление основных закономерностей каталитического действия цеолитоподобных имидазолатных каркасов в реакции синтеза циклических карбонатов с использованием CO_2 . Для достижения данной цели в рамках настоящей работы решались следующие **задачи**:

- Синтез цеолитоподобных имидазолатных каркасов (ZIF-8, ZIF-67, MAF-5, MAF-6, ZIF-90 и смешанных Zn,Co-ZIF) на основе катионов Zn^{2+} , Co^{2+} и линкеров, содержащих имидазолатный фрагмент (2-mIm, 2-eIm, Ica) с различными функциональными группами;
- Анализ структуры и морфологии частиц полученных ЦИК комплексом физико-химических методов таких как, как метод низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ);
- Исследование природы активных центров полученных ЦИК спектральными методами (электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО), ИК-спектроскопия (ИК) и ИК-спектроскопия с использованием CDCl_3 в качестве молекулы зонда);
- Исследование каталитических свойств полученных ЦИК в реакции синтеза пропиленкарбоната из пропиленоксида и CO_2 ;
- Установление взаимосвязей между морфологией, строением, физико-химическими и каталитическими свойствами полученных ЦИК.

Научная новизна работы

Синтезированы и охарактеризованы комплексом физико-химических методов цеолитоподобные имидазолатные каркасы MAF-6 и ZIF-8 с разным размером частиц. Впервые выявлены взаимосвязи между условиями синтеза и их текстурными, кислотно-основными и

каталитическими свойствами. Установлены основные закономерности, позволяющие прогнозировать стабильность и активность данных систем.

Проведено систематическое исследование влияние каркасо-образующих катионов Zn^{2+} и Co^{2+} на физико-химические и каталитические свойства ЦИК. Показано, что замещение Zn^{2+} на Co^{2+} приводит к росту количества дефектов в структуре и снижению каталитической активности.

Изучено влияние функциональной группы в структуре линкера ($-CH_3$, C_2H_5 и $-CHO$) на структурные, кислотно-основные и каталитические свойства ЦИК. Продемонстрирована возможность прогнозирования каталитической активности ЦИК. Найдена взаимосвязь между каталитической активностью ЦИК, природой функциональной группы и силой основных центров.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты данной работы являются важным вкладом в фундаментальные знания в области неорганической и супрамолекулярной химии. Полученные данные важны для понимания механизма действия ЦИК в кислотном катализе, в том числе и в реакции синтеза циклических карбонатов.

Спектральными методами изучены кислотно-основные свойства ряда ЦИК (Zn, Co -ZIF, ZIF-8, ZIF-67, MAF-6(Zn и Co), MAF-5(Zn и Co) и ZIF-90). Показано, что кислотно-основные свойства материалов зависят не только от химического состава и структуры, но и от размера кристаллов.

Системный подход к изучению текстурных, кислотно-основных и каталитических свойств ЦИК, использованный в данной работе, позволил сформулировать некоторые правила регулирования их каталитической активности и получить представление о фундаментальных принципах, определяющих взаимосвязь между структурой материала и его свойствами. Это понимание может быть распространено не только на ЦИК, но на композиты на их основе. Полученные в рамках данной работы результаты демонстрируют значительный потенциал ЦИК для их практического применения в катализе.

Методология и методы исследования

Данная работа выполнена на стыке нескольких областей наук: металл-органической химии, физической химии и катализа. Значительная часть исследования посвящена синтезу ЦИК и исследованию их физико-химических свойств. Для подтверждения их фазового и химического состава были использованы рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения и элементный анализ. Текстуальные характеристики образцов были изучены методом низкотемпературной адсорбции азота.

Исследование основных свойств ЦИК проведено методом ИК-спектроскопии с использованием CDCl_3 в качестве молекулы-зонда. Каталитические свойства ЦИК изучены в реакции синтеза пропиленкарбоната из пропиленоксида и CO_2 . Для исследования кинетики реакции и идентификации продуктов реакции использовали газовую хроматографию (ГХ) и газовую хроматографию (ГХ-МС) с масс-спектрометрическим детектором.

Положения, выносимые на защиту:

- Способ приготовления цеолитоподобных имидазолатных каркасов с разным размером частиц и результаты исследования влияния размера частиц на их текстурные, кислотно-основные и каталитические свойства в реакции синтеза пропиленкарбоната из CO_2 и пропиленоксида;
- Способ приготовления цеолитоподобных имидазолатных каркасов с одинаковой цеолитной топологией и отличающихся каркасо-образующим катионом металла (Zn^{2+} и Co^{2+}) и результаты исследования влияния химического состава на их текстурные, кислотно-основные и каталитические свойства в реакции синтеза пропиленкарбоната из CO_2 и пропиленоксида;
- Зависимость физико-химических и каталитических свойства цеолитоподобных имидазолатных каркасов от их структуры.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность результатов проведенных исследований основывается на применении современных физико-химических методов исследования, воспроизводимости и согласованности экспериментальных данных между собой. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, что свидетельствует о признании их достоверности научным сообществом.

Апробация работы

Результаты, полученные в рамках работы по теме диссертации, докладывались автором на международных и всероссийских конференциях: 4th International Conference on Bioresources, Energy, Environment, and Materials Technology, (2020, Incheon); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», (2020, Москва); Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» (2021, Пермь); 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (2021, Новосибирск); 2st International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (2021, Budapest); IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (2021, Казань); VI Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (2022, Красноярск); XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых

«Перспективы развития фундаментальных наук», (2023, Томск); 1 доклад отмечен дипломом II степени за лучший устный доклад.

Публикации

Результаты работы изложены в 4 статьях, опубликованных в научных изданиях, рекомендованных ВАК, а также в 8 тезисах на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора

Автор принимал активное участие в поиске и анализе научной литературы по теме диссертации, разработке плана исследования, самостоятельно проводил все описанные в экспериментальной части синтеза и каталитические испытания полученных образцов. Съёмка и интерпретация ИК спектров и спектров диффузного отражения проводилась совместно с к.х.н. В.Н. Панченко. Рентгеноструктурный анализ выполнен к.х.н. К.И. Шефер. Обсуждение результатов и подготовка публикаций велись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Структура диссертации

Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 37 рисунков, 11 схем и 31 таблицу. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3, глава 4), выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы (179 ссылок).

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (проекты № АААА-А17-117041710082-8, АААА-А21-121011390055-8 и № АААА-А21-121011390007-7).

Благодарности

Соискатель выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н., Тимофеевой Марии Николаевне за неоценимую помощь в получении новых навыков экспериментальной работы и интерпретации результатов, ценные научные комментарии и оказываемое в ходе выполнения и написания диссертационной работы наставничество.

Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. Панченко Валентине Николаевне за ценные советы и консультации в области спектральных методов анализа.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Металл-органические каркасы. Строение и их структурное многообразие

Современная химическая наука поражает количеством разнообразных разделов, которые входят в ее состав. Но одними из основных разделов по-прежнему остаются неорганическая и органическая химии. Это абсолютно разные разделы одной дисциплины; однако на их стыке существует междисциплинарный раздел – металл-органическая химия, а именно химия соединений, в которых присутствует связь металл-углерод.

За начало истории химии этих соединений принято считать 1995 г. год, в котором Заворотко (Zaworotko) и соавт. [1] сообщили о металл-органическом координационном полимере общей формулы $[Zn(4,4'\text{-bpy})_2]SiF_6$ с большими каналами, сравнимым с размером пор цеолитов. С этого момента количество новых структур увеличивалось в геометрической прогрессии, а также расширялась сфера их возможного применения. В настоящее время в Кембриджском кристаллографическом центре (Cambridge Crystallographic Data Centre¹) зарегистрировано более чем 20 000 металл-органических каркасов. Каждый год регистрируется более 6 000 новых МОКП (Рисунок 1). В основном две трети всех вновь зарегистрированных структур МОКП образованы линкерами содержащими карбоксильную группу.



Рисунок 1 – Металл-органические каркасные структуры (1D, 2D и 3D), представленные в Кембриджском кристаллографическом центре с 1971 по 2020 гг.

Структура МОКП образована двумя строительными единицами: ионами металла или металл-кислородными кластерами (SBU, secondary building unit) и органическими молекулами (линкерами). Органические строительные единицы, как правило, являются моно-, ди-, три- или

¹ <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>

четырёхдентатными лигандами. Выбранный металл и линкер определяют структуру и свойства МОКП. Предпочтительная координация металла влияет на размер и форму пор, определяя, сколько лигандов может связываться с металлом и в какой пространственной ориентации.

МОКП обладают уникальными структурными, текстурными и физико-химическими свойствами, которые можно варьировать в широких пределах изменяя природу неорганической и органической частей. Большинство МОКП являются высокопористыми соединениями с очень низкой кристалличностью. Свободный внутренний объем МОКП определяется полостями и связанными между собой каналами. Это обеспечивает высокую удельную поверхность (500-5000 м²/г) [2] и объем пор, превосходящий более чем в 2 раза объем пор многих цеолитов. Свободное пространство может варьироваться от 55 до 91% от общего объема МОКП [3]. Кроме того, МОКП обладают большой плотностью и равномерным распределением активных центров. Варьирование природы каркасообразующих ионов металлов и/или функциональных групп, «пришитых» к органическому лиганду, а также структуры металлического кластера позволяет управлять физико-химическими свойствами МОКП, что очень важно для их применения.

Важно подчеркнуть, что термическая стабильность МОКП обычно ограничивается температурами ниже 500°C, что несколько снижает их потенциал в отношении применений при высоких температурах. Термическая и химическая стабильности, а также соотношение эффективность/стоимость имеют решающее значение при изучении МОКП для каталитических целей.

Металл-органические координационные полимеры можно условно разделить на четыре группы:

- 1) Соединения, образованные металл-кислородными кластерами и ароматическими ди- и поликарбоновыми кислотами в качестве лигандов;
- 2) Ковалентные органические каркасы — двух- или трехмерные пористые полимерные материалы (англ. Covalent Organic Frameworks, COFs);
- 3) Цеолитоподобные имидазолятные каркасы — соединения, образованные ионами металлов (Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}) и линкерами содержащим имидазолатный фрагмент (англ. Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIFs);
- 4) Борорганические имидазолятные каркасы — соединения, образованные ионами бора и имидазолатными линкерами (англ. Boron-Organic Imadazolate Frameworks, BIFs).

В настоящее время наиболее подробно изучены МОКП образованные металл-кислородными кластерами и ароматическими ди- и поликарбоновыми кислотами в качестве лигандов [4, 5]. Установленные корреляции между химическим составом, структурой и физико-химическими свойствами существенно упрощают их выбор для практических целей. В тоже

время сделать это для ЦИК достаточно сложно, поскольку эти материалы получены сравнительно недавно [6] и пока еще идет только накопление информации об их свойствах.

1.2 Цеолитоподобные имидазолатные каркасы

1.2.1 Синтез, особенности строения и физико-химические свойства ЦИК

Впервые о синтезе ЦИК было сообщено в 2002 г. [6]. В настоящее время уже получено более 200 структур, в том числе имеющих различного типа функциональные группы. Структура ЦИК образована $[M(\text{Im})_4]$ тетраэдрами, в которых M – металл (Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и др.), а Im – связывающий фрагмент имидазолатного типа. Их структура во многом похожа на структуру цеолитов, поскольку угол, образованный связью метилимидазолат (Im) – металл (145°), подобен углу Si-O-Si между связями в большинстве цеолитов (Рисунок 2) [7, 8]. Сравнение их свойств приведено в Таблице 1. В Таблице 2 приведена структура некоторых ЦИК с различной цеолитной топологией образованных ионами Zn^{2+} или Co^{2+} и линкерами содержащими имидазолатный фрагмент.

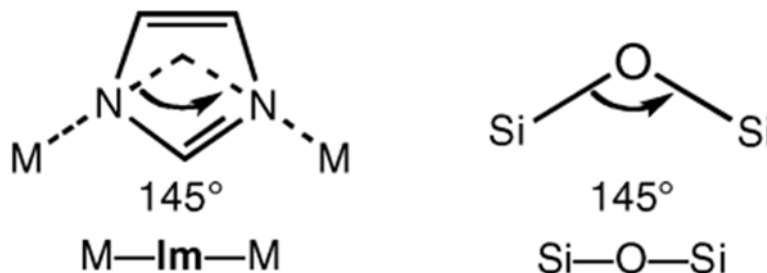


Рисунок 2 – Угол соединения в ЦИК (слева) и цеолитах (справа) [7]

В настоящее время разработано большое количество различных методов синтеза ЦИК от которых зависит текстурные, структурные и физико-химические свойства. Хронология развития методов синтеза ЦИК показана на Рисунке 3. Чаще всего для из синтеза используют гидротермальный метод, который позволяет варьировать морфологию и размер частиц, изменяя природу растворителя (Таблица 3). В литературе наиболее подробно изучен ZIF-8.



Рисунок 3 – Хронология развития методов синтеза СЦК [9, 10]

Таблица 1 – Сравнение свойств ЦИК с цеолитами

Параметр	Цеолиты	ЦИК
Химический состав	Неорганические материалы на основе атомов Si, Al, O	Металл-органические материалы на основе Zn, Co, C, N, H и др.
Структурная формула	$[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$	$\text{M}(\text{Im})_2$
Количество топологий	~200	> 105 и их число продолжает расти
Термическая стабильность	Высокая и зависит от соотношения Si/Al	до 500 °C
Химическая стабильность	Структура стабильна в водной и органической среде	
Природа активных центров	Кислотно-основные свойства зависят от соотношения Si/Al	Кислотно-основные свойства зависят от структуры, метода синтеза, типа металла и линкера
Стоимость	Низкая, производится в промышленности в больших количествах	В данный момент высокая, есть потенциал для применения в промышленности

Таблица 2 – Структура некоторых ЦИК [7, 8]

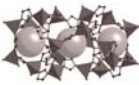
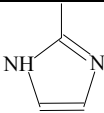
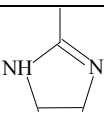
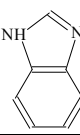
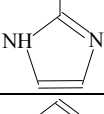
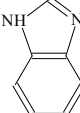
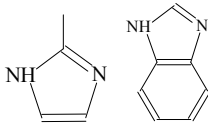
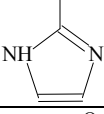
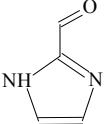
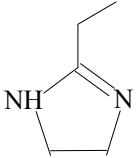
ЦИК	Молекулярная структура	Линкер	Размер канала (Å)
топология CAG			
ZIF-4	$\text{Zn}(2\text{-mIm})_2$		2.0
топология MER			
ZIF-10	$\text{Zn}(2\text{-mIm})_2$		8.2
топология SOD			
ZIF-7	$\text{Zn}(\text{bIm})_2$		2.9
ZIF-8	$\text{Zn}(2\text{-mIm})_2$		3.4
ZIF-9	$\text{Co}(\text{bIm})_2$		< 3.0
ZIF-9/67	$\text{Co}(2\text{-mIm})(\text{bIm})$		< 3.4
ZIF-67	$\text{Co}(2\text{-mIm})_2$		2.9
ZIF-90	$\text{Zn}(\text{Ica})_2$		3.5
топология ANA			
ZIF-14 (MAF-5)	$\text{Zn}(2\text{-eIm})_2$		2.2

Таблица 2 (Продолжение)

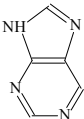
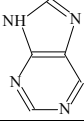
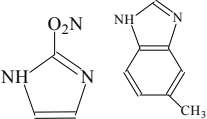
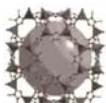
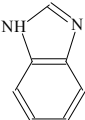
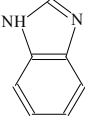
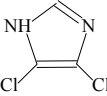
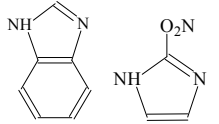
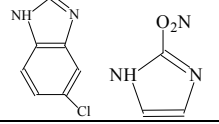
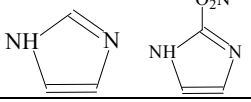
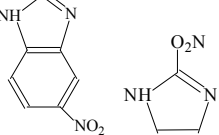
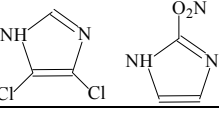
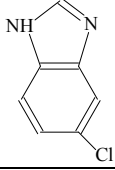
ЦИК	Молекулярная структура	Линкер	Размер канала (Å)
топология LTA			
ZIF-20	Zn(pur) ₂		2.8
ZIF-21	Co(pur) ₂		2.9
ZIF-22	Zn(abIm) ₂		3.0
ZIF-75	Co(nIm)(mbIm)		1.2
топология RHO			
ZIF-11	Zn(bIm) ₂		3.0
ZIF-12	Co(bIm) ₂		3.0
ZIF-71	Zn(dcIm) ₂		4.2

Таблица 2 (Продолжение)

ЦИК	Молекулярная структура	Линкер	Размер канала (Å)
топология GME			
ZIF-68	$\text{Zn}(\text{bIm})(\text{nIm})$		7.5
ZIF-69	$\text{Zn}(\text{cbIm})(\text{nIm})$		4.4
ZIF-70	$\text{Zn}(\text{Im})_{1.13}(\text{nIm})_{0.87}$		13.1
ZIF-78	$\text{Zn}(\text{nbIm})(\text{nIm})$		3.8
ZIF-80	$\text{Zn}(\text{dcIm})(\text{nIm})$		9.8
топология POZ			
ZIF-95	$\text{Zn}(\text{cbIm})_2$		3.7

Im – имидазол, 2-mIm – 2-метиимидазол, 2-eIm – 2-этиимидазол, Ica – имидазол-2-карбоксияльдегид, pur – пурилат, bIm – бензимидазол, nIm – 2-нитроимидазол, dcIm – 4,5-дихлориимидазол, cbIm – 5-хлорбензимидазол, nbIm – 5-нитробензимидазол, abIm – 5-азабензимидазол; mbIm-1-метилбензимидазол.

Таблица 3 – Синтез ZIF-8 различными методами

Метод синтеза	Растворитель	Условия		Основные характеристики		Ссылка
		Температура (°C)	Время (мин)	Размер кристаллов (нм)	S _{ВЕТ} (м ² /г)	
Ионотермический с MW-излучением	тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия	140	10-60	300-500	471	[11]
Сольвотермический метод с СВЧ излучением	ДМФА	140-180	180-1440	10-120·10 ³	646-409	[12]
Гидротермальный / сольвотермический	мочевина-хлорид холина (эвтектическая смесь)	100	10	50-300	-	[13]
	MeOH	50	300	0.5-1.5·10 ³		[14]
	MeOH	22	1440	28	1904	[15]
	ДМФА	140	1440	-	1501	[16]
	H ₂ O	22	5	85	1079	[17]
	NH ₃ (водн.)/MeOH	22	2880	-	1368	[18]
Распылительная сушка	H ₂ O	120	1440	-	1470	[19]
Механохимический	без растворителя	22	240-14400	-	390-1480	[20]
Электрохимический	ДМФА, MeOH, EtOH, H ₂ O	22	10	-	1262-1695	[21]

Физико-химические свойства ЦИК в значительной степени зависят от типа металла, структуры линкера и условий их синтеза [22, 23, 24]. В отличие от цеолитов они имеют гораздо большую степень разнообразия в типах своих строительных единиц. Это позволяет регулировать их пористость и удельную поверхность в широких пределах. Поскольку ЦИК имеют кристаллический цеолитоподобный каркас, их термическая и химическая стабильность в некоторых случаях может быть выше, чем у других МОКП. Еще одним важным параметром являются гидрофобно-/гидрофильные свойства, которые можно регулировать, изменяя топологию, геометрию и химический состав линкера (Таблица 4, Рисунок 4) [25]. Так, благодаря наличию гидрофильной группы $-\text{CHO}$ в структуре линкера ZIF-90 является полностью гидрофильным. В то же время введение $-\text{CH}_3$ и $-\text{C}_2\text{H}_5$ групп в структуру линкера приводит к тому, что ZIF-8, MAF-5 и MAF-6 проявляют гидрофобные свойства. В работе [26] авторы получили из высокофторированного оксида графена (HFGO) и нанокристаллического ЦИК ZIF-8 гидрофобные композиты HFGO@ZIF-8 (Рисунок 5). Благодаря гидрофобности ЦИК по своим каталитическим свойствам превосходят некоторые цеолиты и цеолитоподобные материалы в реакциях с участием полярных соединений. Преимущество ЦИК по сравнению с цеолитами в таких реакциях связано с тем, что полярные реагенты (спирты, альдегиды и др.), а также выделяющаяся в ходе реакции вода, могут блокировать активные центры за счет взаимодействия через водородные связи с гидрофильными группами катализатора и, таким образом, снижать скорость реакции.

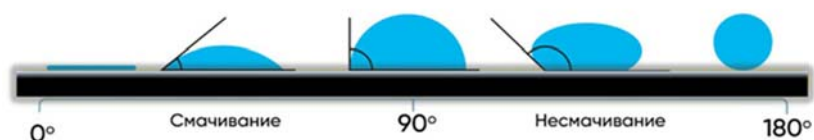


Рисунок 4 – Изображение возможных краевых углов смачивания между твердой поверхностью и каплей жидкости в точке контакта трех фаз – твердой, жидкой и газообразной

Таблица 4 – Гидрофобные/гидрофильные свойства ЦИК [27, 28, 29, 30]

	$a_{\text{H}_2\text{O}}$ (мг/г)	Угол смачивания (°)
ZIF-90	331 ($p/p_0 = 0.97$)	71.1
ZIF-8	9 ($p/p_0 = 0.97$)	142
MAF-6	16.2 ($p/p_0 = 0.97$)	143

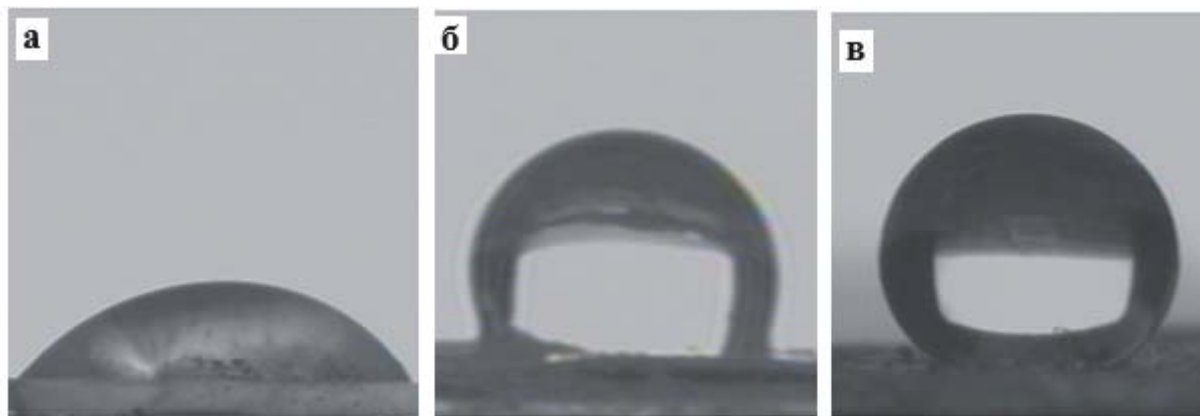


Рисунок 5 – Демонстрация гидрофобности ZIF-8 с углом смачивания 56° (а) HFGO углом смачивания 125° (б), а также супергидрофобность гибрида HFGO@ZIF-8 с углом смачивания 162° (в)

1.2.1.1 Сольвотермический метод синтеза

В отличие от гидротермального метода, в сольвотермическом методе (Solv) в качестве реакционной среды используют различные органические растворители (N,N-диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) и др.). Например, Парк (Park) и соавт. [7] для синтеза ZIF-8 применяли ДМФА, N,N-диэтилформамид и N-метилпирролидон (Рисунок 6). Для дальнейшего использования ZIF-8, полученного в этих растворителях, необходима дополнительная обработка с целью удаления молекул растворителя, находящихся в его порах. Удаление ДМФА путем его вымывания метанолом достаточно сложно, поскольку размер молекулы ДМФА больше размера содалитовой клетки [31]. Многочисленные исследования показали, что подходящей альтернативой ДМФА является метанол, который может быть легко удален из пор ZIF-8 благодаря меньшему кинетическому диаметру в отличие от ДМФА [31]. Для получения ZIF-8 могут быть использованы и другие органические растворители, такие как изопропиловый спирт [32] и этанол [33].

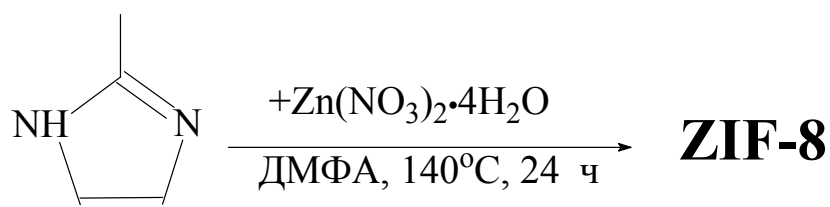


Рисунок 6 – Синтез ZIF-8 сольвотермическим методом

1.2.1.2 Гидротермальный метод синтеза

Органические растворители, используемые в сольвотермических методах синтеза, огнеопасны, дороги и вредны для окружающей среды. Чтобы избавиться от этих недостатков используются водные растворы. Однако, этот метод имеет недостаток. Так, в ходе синтеза ZIF-8

в водных растворах могут образовываться структуры без пористого каркаса. Систематическое исследование методов синтеза ZIF-8 [17, 34] установило, что эта проблема исчезает, если использовать избыток 2-mIm по отношению к ионам Zn^{2+} ($2\text{-mIm}/Zn^{2+}$ в диапазоне от 100 до 20). Оптимальное $2\text{-mIm}/Zn^{2+}$ отношение 20 [31]. Влияние отношения $2\text{-mIm}/Zn^{2+}$ на рост кристаллов связано с механизмом формирования кристаллов. Добавление избытка 2-mIm в раствор приводит к высокой скорости зародышеобразования на ранних стадиях синтеза и, таким образом, к быстрому росту кристаллов. При низких $2\text{-mIm}/Zn^{2+}$ отношениях на формирование роста кристаллов можно влиять изменением pH раствора или введением депротонирующих агентов, таких как триэтанолламин, $NH_3(\text{водн.})$ или NaOH. Например, Гросс (Gross) и соавт. [35] успешно синтезировали ZIF-8 в водном растворе при комнатной температуре с добавлением триэтанолламина при молярном соотношении между 2-mIm и ионами Zn^{2+} 4:1. В дальнейшем Ванг (Wang) и соавт. [36] синтезировала ZIF-8 в концентрированных водных растворах аммиака при молярном отношении $2\text{-mIm}/Zn^{2+}$ равном 2:1. Было показано что, регулируя концентрацию раствора аммиака, можно изменять структуру, размер частиц и текстурные свойства ZIF-8 (Рисунок 7).

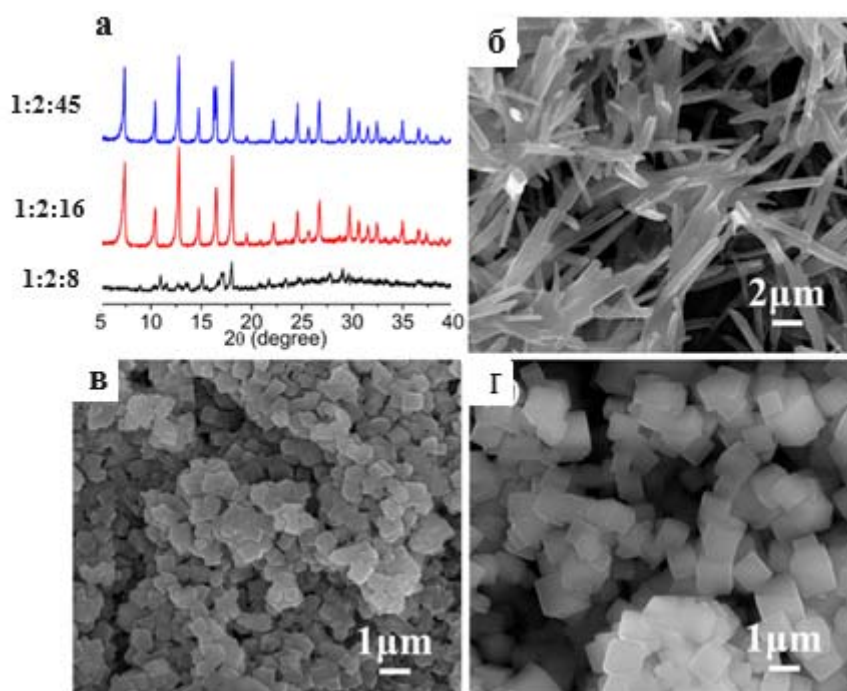


Рисунок 7 – РФА образцов с различным соотношением $Zn^{2+}:2\text{-mIm}:NH_3(\text{водн.})$ (а) и СЭМ-изображения образца ZIF-8, приготовленного при различных молярных соотношениях $Zn^{2+}:2\text{-mIm}:NH_3(\text{водн.})$: 1:2:8 (б), 1:2:16 (в) и 1:2:45 (г)

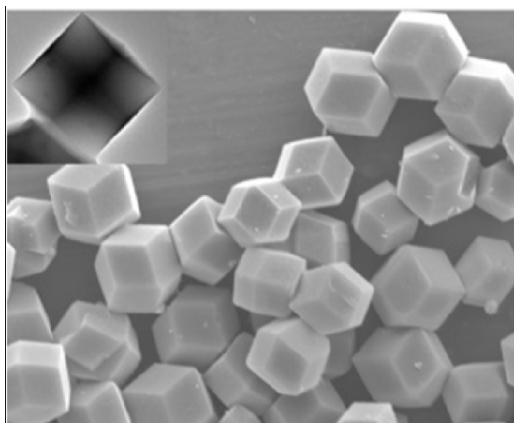
При добавлении $NH_3(\text{водн.})$ в молярном отношении $NH_3(\text{водн.})/Zn^{2+}$ 8:1 наблюдается стержнеподобная структура (Рисунок 7б). Увеличение количества $NH_3(\text{водн.})$ до молярного отношения $NH_3(\text{водн.})/Zn^{2+}$ 16:1 приводит к образованию кристаллов ZIF-8 кубической формы

(Рисунок 7в). Стоит отметить, что размер кристаллов меньше, чем у ZIF-8, приготовленного при мольном отношении $\text{NH}_3(\text{водн.})/\text{Zn}^{2+}$ 32:1. Крупные и хорошо диспергированные частицы ZIF-8 образуются при дальнейшем увеличении мольного отношения $\text{NH}_3(\text{водн.})/\text{Zn}^{2+}$ до 45:1 (Рисунок 7г). Полученный результат объясняется тем, что увеличение основности раствора смещает равновесие реакции между Zn^{2+} и 2-mIm, тем самым ускоряя депротонирование линкера, что приводит к росту кристаллов во всех направлениях и дает более крупные кристаллы.

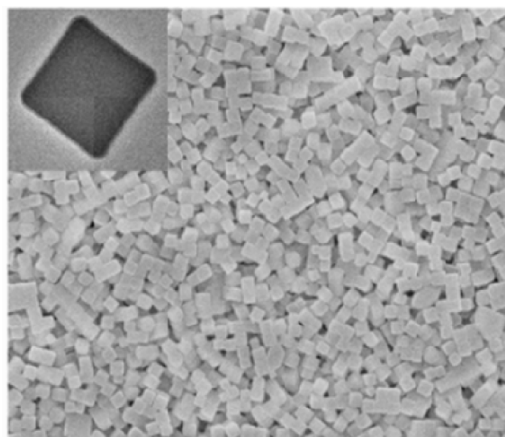
Структуру кристаллов можно изменять с помощью добавки ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ). В работе [37] были синтезированы монодисперсные нанокристаллы ZIF-8 с пятью различными морфологиями: ромбический додекаэдр (RD), (б) нанокубы (NC), (в) октагональные пластины (OP), (г) двойной взаимопроникающий тетраэдр (IT) и (д) наностержень (NR) (Рисунок 8), включая анизотропные формы. Морфология ромбододекаэдр (RD) ZIF-8 со средним размером ~ 2 мкм была получена, используя ацетат цинка в качестве источника металла, 2-mIm в качестве органического лиганда и воду в качестве растворителя при 120°C в течение 24 ч (Рисунок 8а).

В присутствии небольшого количества ЦТАБ (0.08 мас.%) образовались монодисперсные нанокубы ZIF-8 со средним размером 200 нм (Рисунок 8б). Увеличение количества ЦТАБ до 0.16 мас.% приводило к образованию октагональных пластин со средним поперечным размером 1.2 мкм и средней толщиной 200 нм (Рисунок 8в). Как показано на Рисунках 8г и д, при дальнейшем увеличении содержания ЦТАБ до 0.24 и 0.35 мас.%, соответственно, приводил к получению однородных кристаллов ZIF-8 с формами двойной взаимопроникающий тетраэдр и наностержней. Размер частиц IT колебался от 1 до 1.8 мкм, а средний размер кристаллов составляет 1.2 мкм. Для кристаллов NR средняя длина и ширина кристаллов были 1.2 мкм и 200 нм, среднее соотношение сторон 6. Рентгенофазовый анализ показывал, что все синтезированные образцы представляют собой чистофазную структуру ZIF-8 с высокой кристалличностью (Рисунок 8е). Стоит отметить, что в литературе редко сообщалось о получении нанокристаллов ZIF-8 с морфологией OP, IT и NR. Авторами дополнительно исследована область морфологически контролируемого синтеза кристаллов ZIF-8 путем оценки влияния добавки ЦТАБ в процессе синтеза. На Рисунке 9 представлена морфологическая карта зависимости концентрации ЦТАБ от молярного отношения растворителя к лиганду ($\text{H}_2\text{O}/2\text{-mIm}$). Морфологическая чистота образцов в каждой области составляла выше 95%. Без ЦТАБ однородные кристаллы ZIF-8 с формой RD получались при молярном соотношении $\text{H}_2\text{O}/2\text{-mIm}$ ниже 100. При постепенном увеличении количества ЦТАБ в растворе кристаллы ZIF-8 с морфологией NC, NP, IT и NR образовывались последовательно.

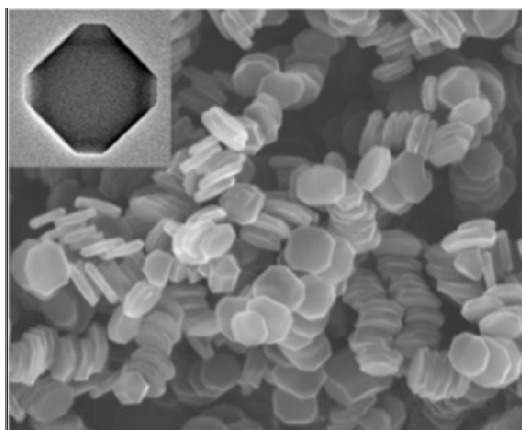
а) Без добавления ЦТАБ



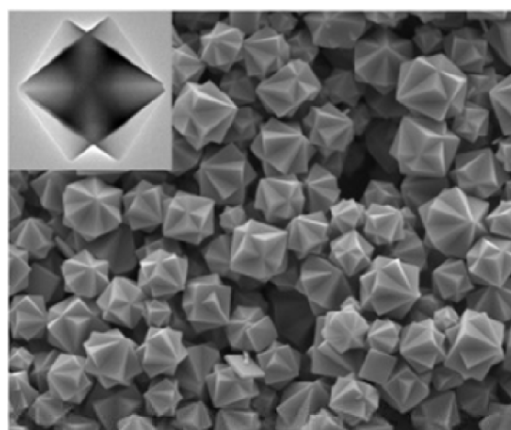
б) 0.08 мас.% ЦТАБ



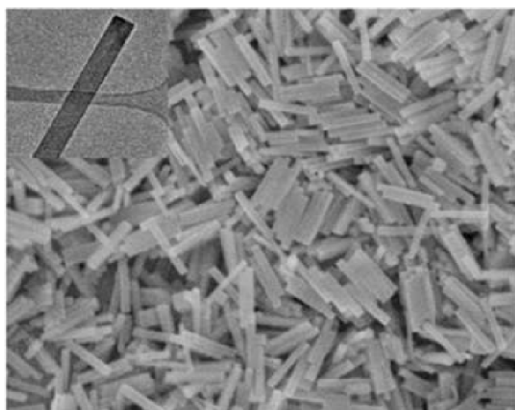
в) 0.16 мас.% ЦТАБ



г) 0.24 мас.% ЦТАБ



д) 0.35 мас.% ЦТАБ



е) Рентгенограммы кристаллов

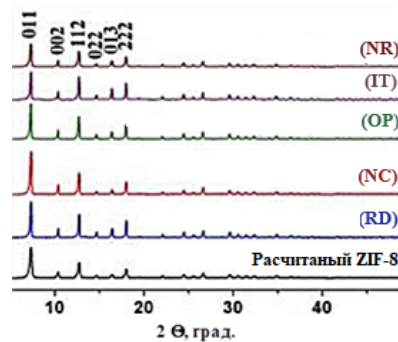


Рисунок 8 – СЭМ-изображения (а-д) и рентгенограммы (е) кристаллов ZIF-8 с различной морфологией: ромбический додекаэдр (RD) (а), нанокубы (NR) (б), октагональные пластины (OP) (в), двойной взаимопроникающий тетраэдр (IT) (г) и наностержень (NR) (д)

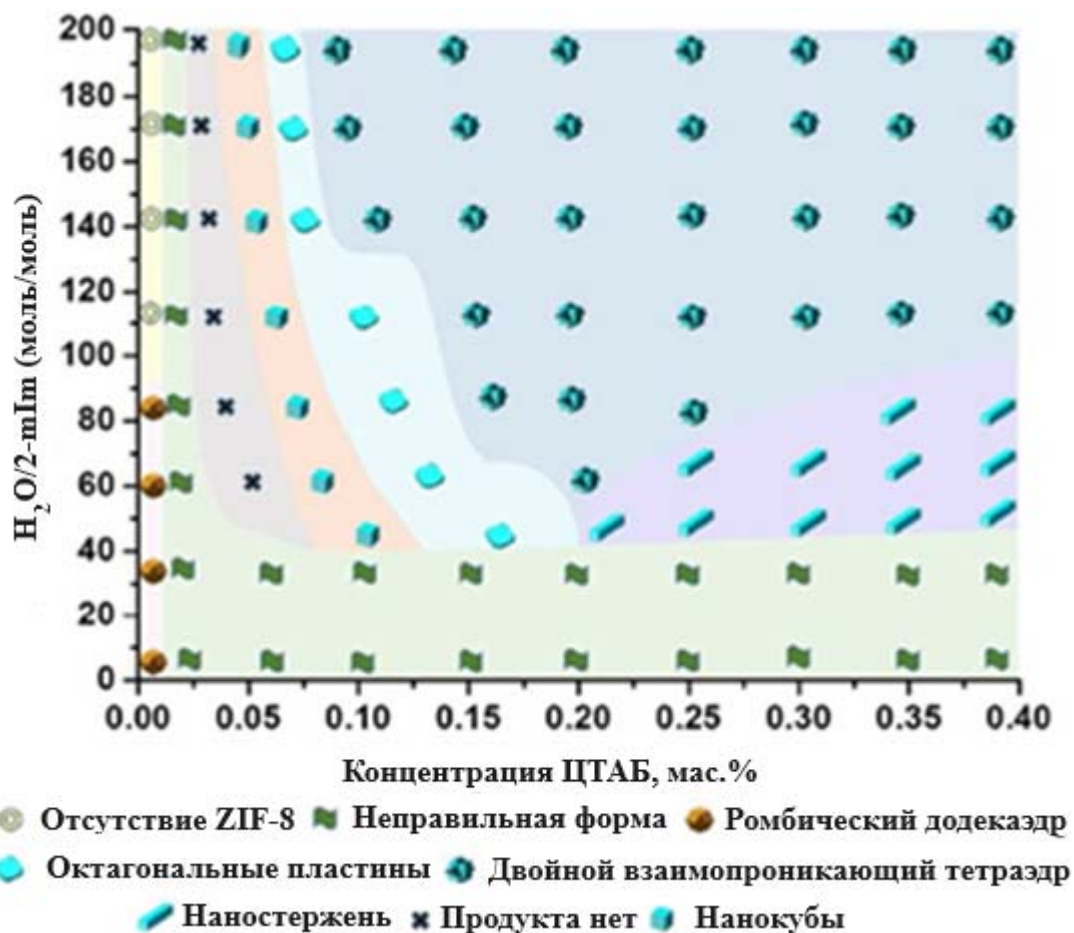


Рисунок 9 – Карта образования кристаллов ZIF-8 и морфология образующихся частиц в зависимости от содержания ЦТАБ в растворе и мольного отношения $H_2O/2-mIm$. (Условия синтеза: ацетат цинка, 120 °С, 24 ч) [37]

1.2.1.3 Ультразвуковой метод синтеза

ЦИК (ZIF-8, ZIF-7, ZIF-11 и ZIF-20) могут быть получены ультразвуковым методом (Ultras) [38]. Примечательно, что время их синтеза по сравнению с традиционным сольвотермическим методом значительно меньше (Таблица 5). Это обусловлено тем, что воздействие Ultras излучения связано, в первую очередь, с развитием такого эффекта, как акустическая кавитация, возникающего в среде при распространении ультразвука и представляющего собой эффективное средство превращения энергии звуковой волны низкой плотности в энергию высокой плотности, связанную с пульсациями и захлопыванием кавитационных пузырьков [39]. В отличие от традиционного нагрева для синтеза ZIF-8, ультразвуковой метод ускоряет зарождение частиц, равномерно распределенных в растворах [40]. Кроме того, размер частиц ZIF-8, полученного таким методом, меньше по сравнению с размером частиц ZIF-8, полученного традиционным сольвотермическим способом [35, 38].

Чо (Cho) и соавт. [41] показали, что применение этого метода позволяет получать ZIF-8 в больших количествах с высокой эффективностью при высокой концентрации субстрата (Zn^{2+} : ДМФА = 1:9.3) и введение в раствор NaOH и ТЭА для регулирования pH.

Таблица 5 – Условия синтеза материалов ZIF-8, ZIF-7, ZIF-11 и ZIF-20 [38]

	Метод синтеза	Температура синтеза (°C)	Время синтеза (ч)
ZIF-8	Ultras	45	4, 6, 9
	Solv	140	24
ZIF-7	Ultras	60	3
ZIF-11	Ultras	60	6, 9, 12
	Solv	100	96
ZIF-20	Ultras	45	3, 6, 9, 12
	Solv	65	72

1.2.1.4 Механохимический метод синтеза

Механохимия, являясь экологически чистой и эффективной стратегией, продемонстрировала значительный потенциал для получения ZIF-8 [42]. Благодаря отказу от использования растворителей в процессе синтеза, механохимический метод позволяет снизить загрязнение окружающей среды и уменьшить встраивание примесей в кристаллическую решетку. Так, ЦИК был получен путем ручного измельчения ZnO с большим количеством 2-mIm [43] или с помощью механохимического метода с использованием ZnCl_2 [44]. Для преодоления окисления, вызванного сухим измельчением во время синтеза ZIF-8 были предложены процессы жидкостного или ионно-ассистированного измельчения [45]. Жидкая фаза может повысить подвижность этих частиц. Кроме того, солевые добавки могут способствовать образованию ZIF-8. Также сообщалось о механохимическом сухом превращении ZnO в ZIF-8 без использования растворителей и добавок [20]. Механизм механохимического синтеза ZIF-8 представлен на Рисунке 10. Наноразмерные частицы ZnO со средним размером 24 нм и 2-mIm смешиваются и размалываются при скорости вращения 100 об/мин. В процессе измельчения частицы смеси сначала размалываются на мелкие кусочки. Затем 2-mIm и ZnO вступают в реакцию с образованием ZIF-8. Наконец, полученные наночастицы ZIF-8 реагируют друг с другом. Размер частиц ZIF-8 и их морфология зависят от размера частиц ZnO. Так, частицы ZnO с малым размером полностью превращаются в наночастицы ZIF-8 (Рисунок 10, случай 1). В тоже время крупные частицы ZnO могут входить в состав наночастиц ZIF-8 (Рисунок 10, случай 2).

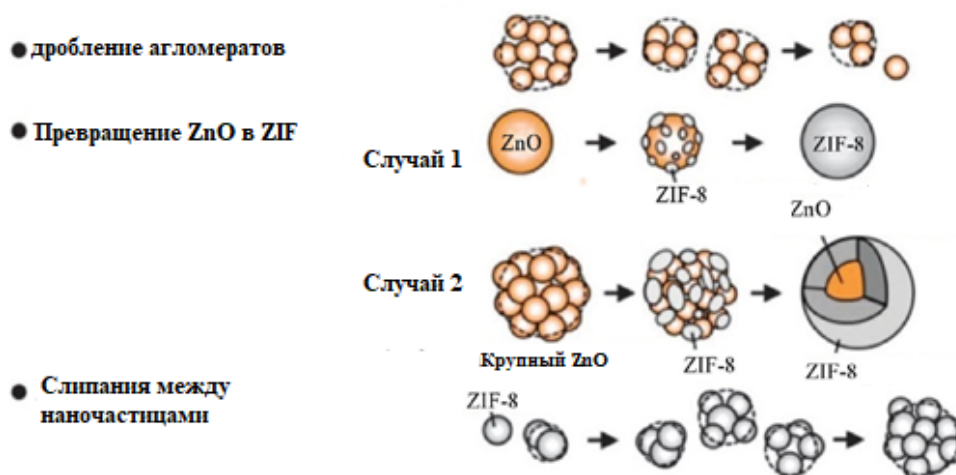


Рисунок 10 – Механохимический синтез материалов ZIF-8 [20]

Поскольку при механохимической сухой конверсии преобладает поверхностная реакция, предлагается использовать наноразмерные частицы ZnO для получения ZIF-8. В методах механохимического синтеза Цао (Cao) и др. [46] заявили о быстрой аморфизации ZIF-8 с помощью шарового размола. Полученный аморфный ZIF-8 имел непрерывную случайную топологию кристаллов, обладал меньшей пористостью и большей плотностью, чем его кристаллический аналог.

1.2.2 Природа кислотно-основных центров ЦИК

В литературе кислотно-основные свойства ЦИК изучены мало. Среди ЦИК наиболее подробно изучен ZIF-8. Чизалет (Chizallet) и соавт. [47], основываясь на данных ИК спектроскопии с использованием CO в качестве молекулы-зонда и квантово-химических расчетов показали, что ZIF-8 представляет собой бифункциональный катализатор, содержащий как основные, так и кислые центры. Было высказано предположение о том, что на внешней поверхности ZIF-8 находятся Льюисовские кислые центры (ЛКЦ), образованные низкокоординированными ионами Zn^{2+} (без одного (Zn-L3), двух (Zn-L2) линкеров или (реже) трёх линкеров (Zn-L1), Бренстедовские кислотные центры (группы NH-линкера) (БКЦ) и основные центры (группы Zn-OH и свободные N-фрагменты, принадлежащими линкерам) (ОЦ) (Рисунок 11).

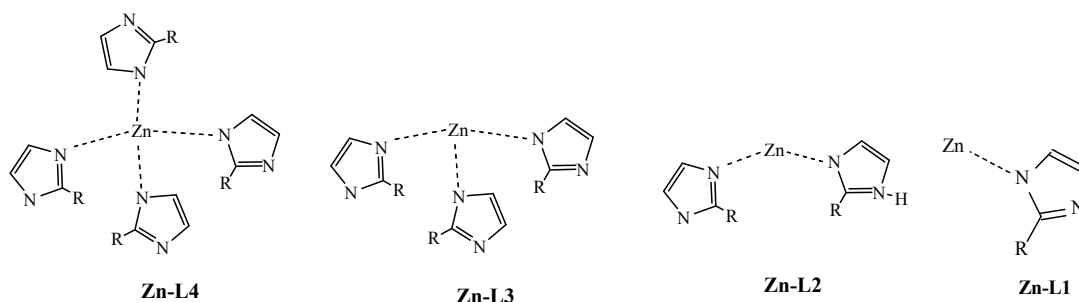


Рисунок 11 – Предполагаемые структуры активных центров

В работе [47] была изучена адсорбция CO на ZIF-8. Согласно DFT (density functional theory) расчетам взаимодействие CO с ZIF-8 может образовывать C-аддукты, O-аддукты и боковые аддукты. Их образование подтверждается данными ИК спектроскопии (Таблица 6).

За исключением Zn-L2 и Zn-L1, где могут адсорбироваться несколько молекул CO, центры, взаимодействующие с CO, хорошо разделены. Эта специфика позволяет удобно определять кислотно-основную принадлежность исследуемых областей.

Применение температурно-программируемой десорбции (ТПД) NH_3 и CO_2 является одним из методов определения количества и силы кислых и основных центров, соответственно. Силу кислых центров можно определить по температуре пика десорбции NH_3 . ТПД метод достаточно активно используется для анализа природы центров оксидов металлов и цеолитов. Этот метод применяется и для анализа кислотно-основных свойств МОКП [48], однако, достоверность полученных результатов для МОКП с низкой термической стабильностью (ниже 473 K) вызывает сомнение.

В Таблице 7 приведены результаты измерения количества кислотных и основных центров методом ТПД с использованием аммиака и CO_2 . Хорошо видно, что исследованные ZIF-8 и ZIF-90 имеют кислые центры слабой и средней силы. Кроме того, по данным температурно-программируемой десорбции CO_2 [49, 50, 51] ZIF-8 имеет два типа ОЦ, такие как слабые ОЦ (температура десорбции, 323-478K) и сильные ОЦ (температура десорбции, 450-673 K) (Таблица 7). Как видно из данных, приведенных в Таблицах 7-8, количество ОЦ зависит от условий синтеза ZIF-8. Увеличение мольного отношения 2-mIm/MeOH с 7.9/86.7 до 7.9/1002.0 моль/моль приводит к снижению количества ОЦ с 0.70 до 0.32 ммоль/г благодаря уменьшению размера частиц ZIF-8 с 250 до 40 нм [52].

Тип растворителя, используемый для синтеза ЦИК, так же влияет на количество ОЦ. Из Таблицы 8 видно, что в образцах ZIF-8, синтезированных в трех растворителях, таких как, водный раствор с небольшими добавками триэтиламина (ТЭА), MeOH и ДМФА, количество ОЦ было 5.64-8.05, 0.7 и 0.1 ммоль/г соответственно. Это различие связано с блокировкой ОЦ молекулами растворителя.

Таблица 6 – Данные ИК спектроскопии и DFT расчётов адсорбции CO на ZIF-8.

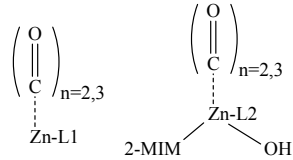
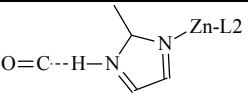
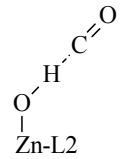
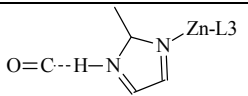
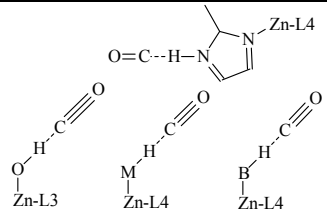
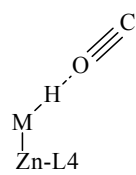
Данные ИК спектроскопии ^a	DFT расчёты				
	ЛКЦ		БКЦ		
$\Delta\nu_{\text{co}}$ (cm^{-1})	С-аддукт	О-аддукт	С-аддукт	О-аддукт	Боковой аддукт
+82		-	-	-	-
+62	-	-		-	-
+40	-	-		-	-
+27	-	-		-	-
+12		-			

Таблица 6 – (Продолжение)

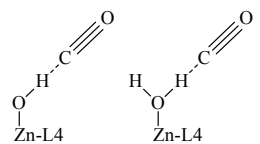
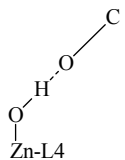
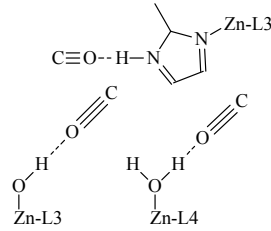
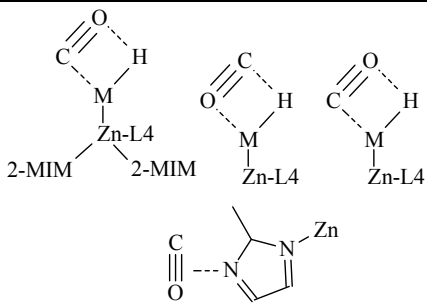
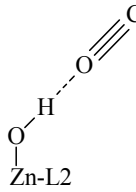
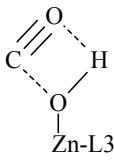
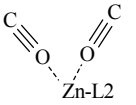
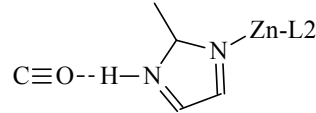
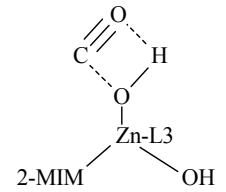
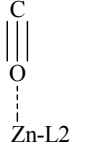
Данные ИК спектроскопии	DFT расчёты				
	ЛКЦ		БКЦ		
	С-аддукт	О-аддукт	С-аддукт	О-аддукт	Боковой аддукт
+4	-				
-6	-	-	-		
-27	-	-	-		

Таблица 6 – (Продолжение)

Данные ИК спектроскопии	DFT расчёты				
	ЛКЦ		БКЦ		
	С-аддукт	О-аддукт	С-аддукт	О-аддукт	Боковой аддукт
$\Delta\nu_{\text{co}}$ (cm^{-1})					
-43	-		-		
-53	-		-	-	-

^a Относительно полосы поглощения (п.п.) 2143 cm^{-1} (газовой фазы CO)

Расчеты DFT показывают, что на внешней поверхности ZIF-8 можно ожидать большое разнообразия частиц: ионы Zn-L3 и Zn-L2, N-фрагменты немостиковых линкеров, группы OH и NH, а также гидрокарбонаты (монодентаты МН или бидентаты ВН).

Не только природа растворителя, но и количество введенных в раствор добавок основного характера, может влиять на количество ОЦ. Так, увеличение мольного отношения ТЭА/(Zn(NO₃)₂+2-mIm) с 0.001 до 0.004 моль/моль приводит к увеличению количества ОЦ с 5.64 до 8.09 ммоль/г, однако избыточное использование ТЭА (0.006 моль/моль) во время синтеза уменьшает его количество (7.17 ммоль/г). Обработка аммиаком ZIF-8(ДМФА) также приводит к увеличению количества ОЦ с 0.1 до 0.482 ммоль/г, однако, основность снижается после прокаливания образцов ZIF-8/NH₃(водн.) при 300 °С из-за удаления добавки аммиака (Таблица 8). Аналогичное влияние растворителя на количество основных центров также было продемонстрировано и для ZIF-90. Количества ОЦ в ZIF-90, синтезированного в диметилформамиде [53, 54], ниже, чем в образце, полученном в трет-бутаноле [55] (Таблица 7-8).

Согласно Мусави (Mousavi) и соавт. [22] образцы ZIF-8, полученные сольватермическим методом и методом распылительной сушки (SP), имеют разное количество кислых и основных центров. Общее количество центров в образце ZIF-8(SP) больше, чем в ZIF-8(Solv) (Таблица 8).

Химический состав ЦИК также влияет на количество ОЦ. Так, согласно Джоу (Zhou) и соавт. [49, 54] замещение половины Zn²⁺ на Co²⁺ в каркасе ZIF-8 повышает количество ОЦ с 4.99 до 7.27 ммоль/г (Таблица 8). Модифицирование линкера имидазол-2-карбоксиальдегида йодидом аминопиридина (Схема 1) приводит к снижению активных центров (Таблица 7-8) [55]. Это может быть связано не только с изменением количества ОЦ, но и изменением взаимодействия CO₂ как гостевой молекулы из-за появления стерических ограничений для ее адсорбции. Это предположение согласуется с DFT-расчетами энергии взаимодействия, изменения дипольного момента и разности плотности заряда для адсорбции молекулы диоксида углерода на ZIF (ZIF - n, n = 1-4 и 6-10) [56]. Следовательно, корреляция между энергией адсорбции CO₂ и объемом полости ЦИК зависит от формы и размера пор ЦИК.

Таблица 7 – Количество кислых и основных центров в ЦИК и МОКП по данным температурно-программируемой десорбции NH₃ и CO₂

Катализатор	NH ₃ -ТПД		CO ₂ -ТПД		Ссылка
	Слабые	Сильные	Слабые	Сильные	
ZIF-8	0.5 ^{а,б}	0.5 ^{а,б}	10.3 ^{а,в}	42.9 ^{а,в}	[50]
ZIF-90 (ДМФА)	10.06 ^{г,д}	34.43 ^{г,д}	3.14 ^{д,е}	1.91 ^{д,е}	[53]
ZIF-90 (t-BuOH)	0.30 ^{г,д}	1.84 ^{г,д}	6.17 ^{д,е}	79.20 ^{д,е}	[55]
IL/ZIF-90	0.91 ^{г,д}	0.40 ^{г,д}	8.30 ^{д,е}	30.81 ^{д,е}	[54]
NH ₂ -IRMOF-3(Zn)	0.0 ^{а,б}	0.0 ^{а,б}	37.6 ^{а,в}	105.2 ^{а,в}	[57]
NH ₂ -UiO-66(Zr)	8.2 ^{а,б}	2.0 ^{а,б}	60.1 ^{а,в}	47.7 ^{а,в}	[57]
UiO-66(Zr)	9.8 ^{а,б}	4.9 ^{а,б}	2.0 ^{а,в}	34.4 ^{а,в}	[57]
MOF-74(Mg)	15.8 ^{а,б}	2.0 ^{а,б}	5.6 ^{а,в}	15.1 ^{а,в}	[58]
MIL-101(Cr)	5.5 ^{а,б}	9.9 ^{а,б}	0.2 ^{а,в}	12.1 ^{а,в}	[59]
Cu ₂ (BTC) ₃	4.4 ^{а,б}	2.3 ^{а,б}	0.1 ^{а,в}	0.1 ^{а,в}	[60]

^а Количество центров приведено в относительных единицах, для этого интегральная интенсивность сигналов нормировалась на массу образцов; ^б Слабые кислые центры были определены при 50-320 °С, сильные кислые центры были определены при 320-400 °С; ^в Слабые ОЦ были определены при 50-177 °С, сильные ОЦ были определены при 177-400 °С; ^г Слабые кислые центры были определены при 85-201 °С, сильные кислые центры были определены при 201-278 °С; ^д Количество центров ммоль/г; ^е Слабые ОЦ были определены при 78-197 °С, сильные ОЦ были определены при 197-280 °С.

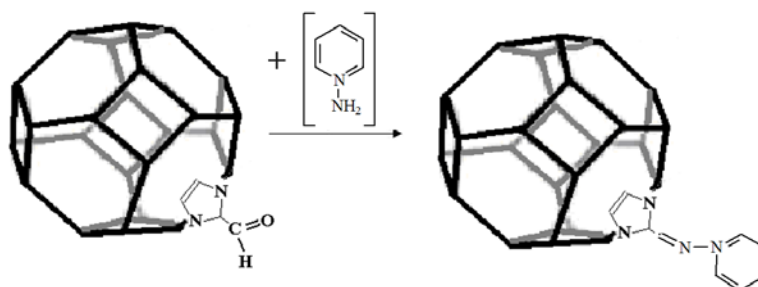


Схема 1 – Реакция модификации ZIF-90 йодидом аминопиридина [55]

Таблица 8 – Количество кислых и основных центров в ЦИК по данным температурно-программируемой десорбции NH_3 и CO_2

	Растворитель	Размер частиц (нм)	$\Sigma_{\text{AS}}^{\text{NH}_3\text{-ТПД}}$ (ммоль/г)	$\Sigma_{\text{BS}}^{\text{CO}_2\text{-ТПД}}$ (ммоль/г)	Ссылка
ZIF-8	MeOH	40	-	0.32	[49]
ZIF-8	MeOH	66	-	0.63	[52]
ZIF-8	MeOH	80	0.40	4.99	[49]
ZIF-8	MeOH	250	-	0.70	[49]
ZIF-8	$\text{H}_2\text{O} + \text{ТЭА}$	177	-	5.64	[51]
ZIF-8	$\text{H}_2\text{O} + \text{ТЭА}$	112	-	8.09	[51]
ZIF-8	$\text{H}_2\text{O} + \text{ТЭА}$	77	-	7.17	[51]
ZIF-8	ДМФА (Solv)	-	0.19	0.003	[22]
ZIF-8	H_2O (SP)	-	0.91	0.011	[22]
ZIF-8	ДМФА	-	0.512	0.100	[61]
A-ZIF-8	ДМФА/ $(\text{NH}_3(\text{водн.}))^{\text{a}}$	-	0.107	0.482	[22]
H-ZIF-8	ДМФА/ $(\text{NH}_3(\text{водн.})-\text{H}_2)^{\text{a}}$	-	0.294	0.384	[22]
N-ZIF-8(	ДМФА/ $(\text{NH}_3(\text{водн.})-\text{N}_2)^{\text{a}}$	-	0.430	0.289	[22]
ZIF-67	MeOH	350	0.315	5.26	[49]
ZIF-8/ZIF-67 (1/1)	MeOH	150	0.281	7.27	[49]
ZIF-90	ДМФА	-	44.49	5.05	[55]
ZIF-90	t-BuOH	-	2.14	85.37	[54,55]
IL/ZIF-90		-	1.31	39.11	[54]

^a A-ZIF-8, N-ZIF-8 и H-ZIF-8 были получены из ZIF-8, модифицированного пропиткой аммиаком и термической обработкой в атмосфере N_2 или H_2 . Синтез ZIF-8 был проведен в растворе ДМФА.

1.2.3 Исследование ЦИК методом ИК спектроскопии

ЦИК – это вещества, образованы органическими и неорганическими строительными единицами, поэтому в их ИК спектрах можно выделить 3 вида п.п.: колебания неорганических вторичных строительных единиц (катион металла), колебания органических строительных единиц (линкер) и колебания возникающие между линкером и катионом металла. ИК спектроскопия традиционно используется как метод для анализа образования структуры ЦИК.

Так, в работе [62] был изучен процесс формирования ZIF-8 (Рисунок 12). В ИК спектре 2-mIm наблюдались сильная и широкая п.п. в области 2200-3400 см^{-1} с максимумом примерно при 2600 и 1843 см^{-1} (Рисунок 12). Эти полосы были отнесены к водородной связи $\nu(\text{N-H}\cdots\text{N})$, резонансному колебанию, возникающему в результате взаимодействия "внеплоскостного деформационного" колебания $\gamma_{(\text{N-H}\cdots\text{N})}$ и валентного колебания $\nu_{(\text{N-H})}$. При образовании ZIF-8 эти полосы исчезают и появляются новые 420, 2933, 3138 см^{-1} , характеризующие валентное колебания $\nu_{(\text{Zn-N})}$ и валентные колебания $\nu_{(\text{C-H})}$ метильных групп в 2-mIm (Рисунок 12). Появление п.п. $\nu_{(\text{C-H})}$ свидетельствует о полном депротонировании 2-mIm в процессе формирования структуры ZIF-8, а появление п.п. $\nu_{(\text{Zn-N})}$ - о взаимодействии 2-mIm через атом азота с ионом Zn^{2+} .

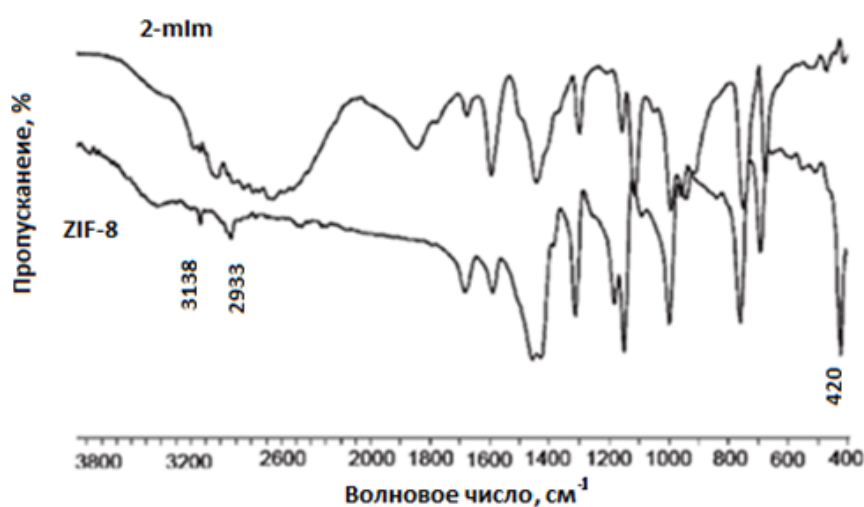


Рисунок 12 – ИК спектры 2-mIm и ZIF-8

Состояние 2-mIm в структуре ZIF-8 также можно характеризовать п.п. ароматического кольца 3138 см^{-1} ($\nu_{(\text{CH})}$), 1585 см^{-1} ($\nu_{(\text{C=N})}$) и 900-1350 см^{-1} (внеплоскостные и плоскостные колебания) (Таблица 9) [63].

Таблица 9 – Отнесение полос поглощения в ИК спектре ZIF-8

Полоса, (см^{-1})	Характеристика	Полоса, (см^{-1})	Характеристика
694, 762	деформационное колебание C-H	1456	валентное колебание C=C
995	плоскостное колебание =C-H	1585	валентное колебание C=N
1147, 1179	плоскостное деформационное колебание =C-H	2931	валентное симметричное колебание C-H
1313	вверное колебание CH_2	3137	валентное колебание =C-H
1384	маятниковое колебание CH_3	1850	H-N...H
1427	ножничное колебание CH_2		

В спектры MAF-5(Zn) (линкер 2-eIm) [64] наблюдаются полосы 1046, 1457 и 1570 см^{-1} , относящиеся к колебаниям C–N, C=N и C=C, соответственно, а также широкая полоса в области 2500-3150 см^{-1} (N–H). В спектре MAF-5(Co) наблюдаются аналогичные полосы 1050, 1450 и 1570 см^{-1} . Однако в спектре MAF-5(Co) интенсивность полосы валентного колебания N–H сильно снижается, и, кроме того, появляется сильная полоса 610 см^{-1} , которую относят к валентным колебаниям Co–N за счет образования координационной связи Co–N.

На образование структуры ЦИК в результате взаимодействия линкера с ионом металла может указывать полоса ниже 500 см^{-1} (Таблица 10).

Таблица 10 – Положение полосы, относящейся к M-N связи в ИК спектрах различных ЦИК

№	ЦИК	M-N связь	Полоса (см^{-1})	Литература
1	ZIF-67	Co-N	428	[65]
2	ZIF-8	Zn-N	420-421	[66]
		Zn-N	423	[65]
3	ZIF-8	Zn-N	420	[67]
4	ZIF-8(Cu)	Cu-N	511	
5	Смешанные ZIF-8/ZIF-90	Zn-N	423	[68]
6	ZIF-4, ZIF-7, ZIF-8	Zn-N	325-265	[69]
7	Смешанные $\text{Zn}_x\text{Co}_y\text{-ZIF}$	M-N	420	[70]

Наличие функциональной группы в структуре ЦИК также можно подтвердить методом ИК спектроскопии. Например, в ИК спектре ZIF-71 (с 4,5-дихлоримидазольным линкером)

присутствуют полосы 665 и 1055 см^{-1} , относящиеся к колебаниям C-Cl и C-N имидазольного кольца, соответственно [71].

Известно [72, 73], что ЦИК имеет гибкий каркас благодаря подвижности линкера. Гибкость может быть вызвана различными внешними воздействиями: «гостевыми» молекулами, механическими воздействиями и т.п. Небольшие изменения каркаса в результате внешних воздействий могут наблюдаться в ИК спектрах. Например, в работе [74] было показано, что в результате механического ударного сжатия с давлением $\sim 2.5 \cdot 10^3$ МПа, кристаллы ZIF-8 могут сохранять свою кристаллическую структуру, на это указывает метод РФА, и в ИК спектре не наблюдаются изменения (Рисунок 13). При повышении механической нагрузки до $\sim 5 \cdot 10^3$ МПа, по данным РФА ZIF-8 теряют дальний кристаллический порядок и претерпевают морфологические изменения и фрагментацию. При этом небольшие изменения начинают проявляться в ИК спектре ZIF-8. Дальнейшее повышение механической нагрузки $\sim 8 \cdot 10^3$ МПа, приводит к полному разрушению структуры. В ИК спектре ZIF-8 появляются новые полосы 1608 , 1510 , 1257 , 1040 и 830 см^{-1} (Рисунок 13), указывающие на изменение координационного окружения лигандов и потере симметрии ZIF-8.

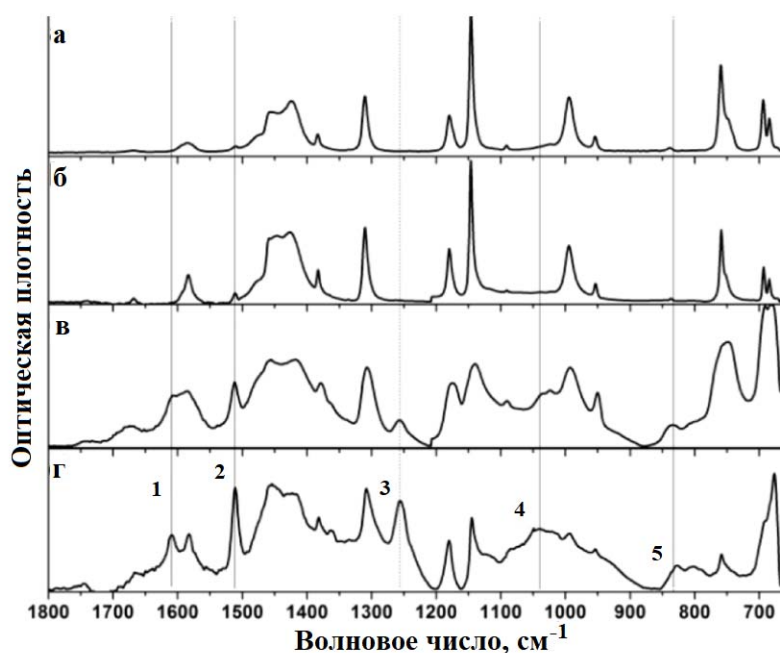


Рисунок 13 – ИК спектры ZIF-8 (а) до и после ударного сжатия при (б) $2.5 \cdot 10^3$ МПа, (в) $5 \cdot 10^3$ МПа, (г) $8 \cdot 10^3$ МПа. Вертикальные линии указывают на новые пики, возникающие при ударном сжатии. Пики 1, 2 3, 4 и 5 связаны с пониженной симметрией 2-mIm

На структуру ZIF-8 при высоком давлении может также влиять и гостевые молекулы. Так, в работе [75] методом ИК спектроскопии изучено влияние давления на стабильность структуры ZIF-8 в отсутствии и присутствии CO_2 . При исследовании ZIF-8 в условиях высоких давлений наблюдалось искажение тетраэдра $[\text{Zn-L}_4]$, а также необратимые разрушения каркаса,

о чем свидетельствует расщепление и уширение полосы валентного колебания Zn-N (Рисунок 14). Кроме того, полоса 1584 см^{-1} (C=N) была очень чувствительна к сжатию каркаса (Рисунок 15). Во-первых, при давлении ниже $1.6 \cdot 10^3$ МПа наблюдался сильный красный сдвиг, а при более высоких давлениях это смещение ослабевало, что указывало на искажение имидазольного кольца. В тоже время, когда смесь ZIF-8 и CO_2 сжимали до более высоких давлений (например, $2.65 \cdot 10^3$ МПа, Рисунок 15), никаких явных изменений в ИК спектре не наблюдалось, что сильно контрастировало с влиянием давления на каркас ZIF-8 в отсутствие гостевой молекулы CO_2 (Рисунок 15). Почти нулевое изменение положения полосы C=N в зависимости от давления CO_2 и её постоянная интенсивность, указывало на то, что введение CO_2 в каркас линкер кольца гораздо меньше деформируются, то есть жесткость всего каркаса существенно повышается.

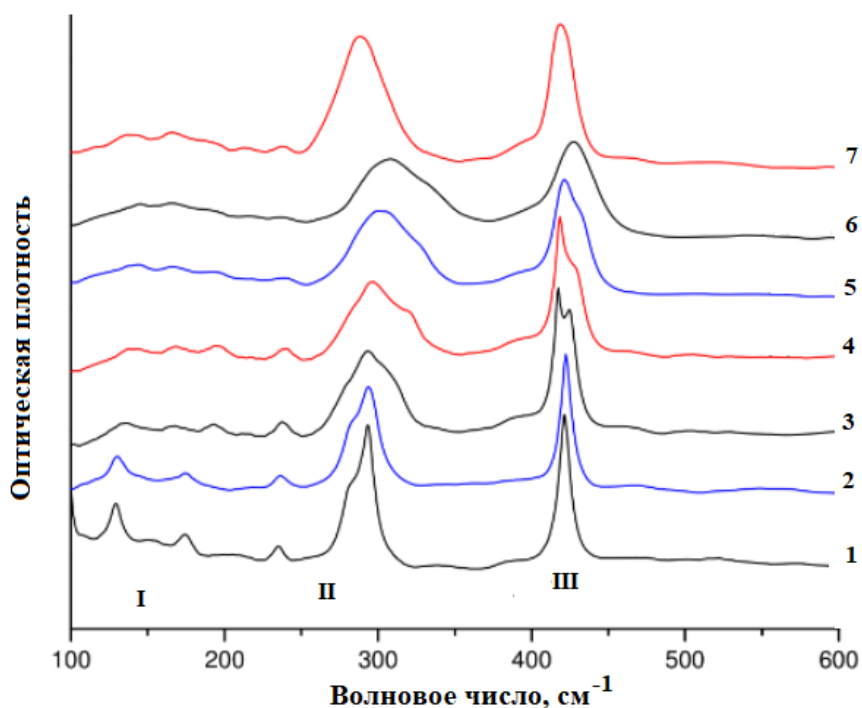


Рисунок 14 – ИК спектры исходного ZIF-8 (1), при давлениях $0.23 \cdot 10^3$ -(2), $0.46 \cdot 10^3$ -(3), $0.64 \cdot 10^3$ -(4), $1.38 \cdot 10^3$ -(5), $2.61 \cdot 10^3$ -(6) МПа и декомпрессии (7) до атмосферного давления.

(I-колебания решетки, II-деформационные колебания Zn-N, III-валентные колебания Zn-N)

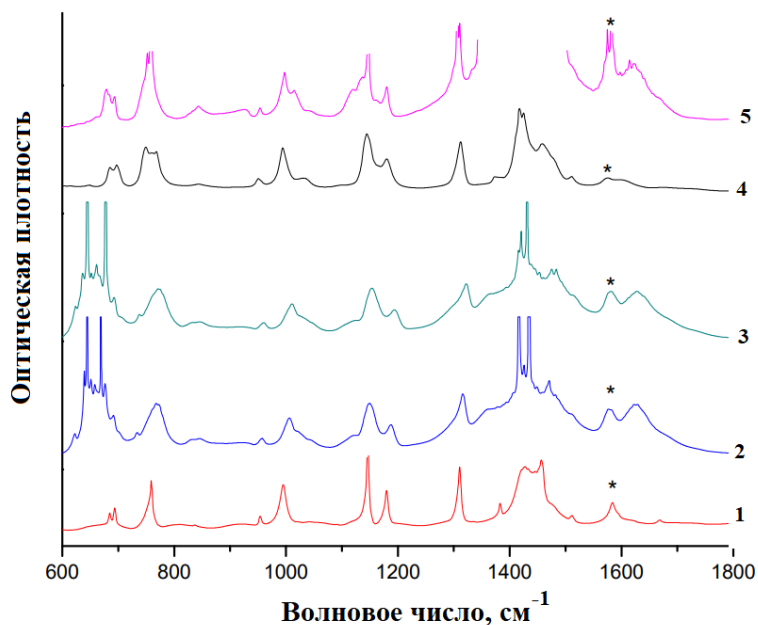


Рисунок 15. ИК спектры смеси ZIF-8 + CO₂ при давлениях $0.78 \cdot 10^3$ -(2), $2.65 \cdot 10^3$ -(3), $2.7 \cdot 10^3$ (4) МПа и декомпрессии (5) до атмосферного давления в сравнении со спектрами чистого ZIF-8 (1). (*C=N)

1.2.4 Применение ЦИК в катализе

Благодаря наличию кислых и основных центров эти материалы все больше стали применяться в катализе в качестве кислотно-основных катализаторов. В настоящее время основные исследования обращены на изучение влияния текстурных, структурных и физико-химических параметров ЦИК на их каталитические свойства. К сожалению, в литературе количество работ по их применению в катализе пока еще существенно меньше по сравнению с МОКП [76, 77, 78]. Ниже рассмотрены некоторые реакции, в которых наиболее подробно изучены каталитические свойства ЦИК.

1.2.4.1 Реакция Кнёвенагеля

В качестве катализаторов реакции конденсации альдегидов с соединениями, содержащими активные метиленовые группы (Схема 2), могут быть использованы азотсодержащие органические соединения, например, аминифункциональный мезопористый оксид кремния [79], диаминофункциональный мезополимер [80], аминифункционализированный мезопористый цирконий [81], NH₂-содержащие МОКП [82, 83] и ЦИК [84, 85, 86]. В отличие от МОКП (NH₂-UiO-66, Cu(BTC)₂ и MIL-100(Fe)), в присутствии которых реакция протекает при температуре выше 80 °С, применение ЦИК позволяет проводить эту реакцию при комнатной температуре.

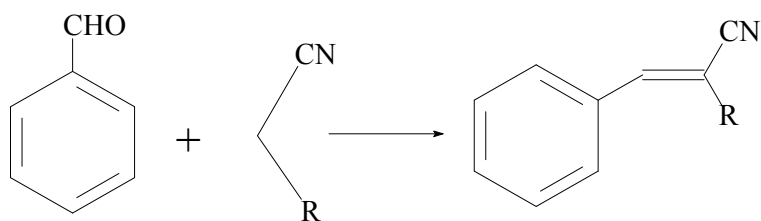


Схема 2 – Реакция конденсации бензальдегида (БА) с малонитрилом и этилцианацетатом

Природа растворителя (полярность и акцепторные свойства) является важным параметром, влияющим на каталитические свойства Zn-ЦИК. В работе [86] показано, что скорость реакции конденсации БА с малонитрилом в присутствии ZIF-9 снижается в ряду растворителей:

Тetraгидрофуран (ТГФ) > толуол > этилацетат > 1,2-дихлорэтан (ДХЭ).

В ТГФ (полярном апротонном растворителе) 99% конверсия БА наблюдается через 2 ч реакции. В толуоле (неполярном растворителе) требовалось 4 ч для достижения аналогичной конверсии. Отметим, что конверсия БА в этилацетате и ДХЭ через 6 ч достигала 88 и ~50%, соответственно. Эти данные согласуются с изменением электроноакцепторной способностью растворителей, которая снижается в ряду (AN, (acceptor number) акцепторное число):

дихлорметан (20.4) > этилацетат (9.2) > тетрагидрофуран (8).

Известно, что высокая активность различных каталитических систем связана со структурой активного центра, который представляет собой пару «ЛКЦ – ОЦ», (Zn^{2+} – N пара). На ОЦ происходит адсорбция малонитрила с образованием карбониевого аниона в результате отщепления протона от активной метиленовой группы (Схема 3, стадия (I)). Полученный карбанион затем атакует атом углерода карбоксильной группы бензальдегида с образованием интермедиата (Схема 3, стадия (II)), который после внутримолекулярной перегруппировки и отщепления воды превращается в бензилиден малонитрил (Схема 3, стадия (III)) [87]. Таким образом, в присутствии ЦИК растворитель с высоким AN в результате сильного взаимодействия с ОЦ будет подавлять стадию активации малонитрила и, таким образом, снижать скорость реакции.

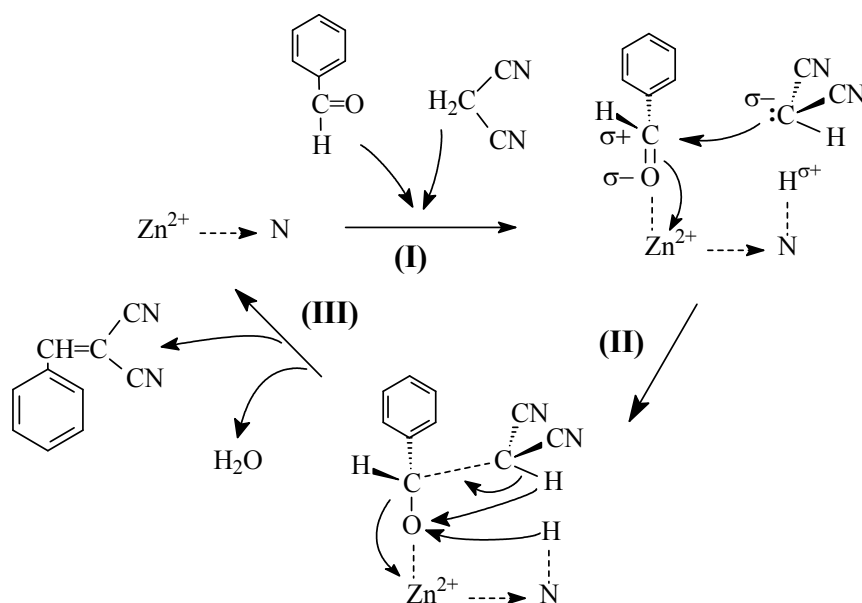


Схема 3 – Предполагаемый механизм реакции конденсации бензальдегида с малонитрилом в присутствии ZIF-8

Обратный эффект наблюдается в реакции конденсации БА с этилцианоацетатом (ЭЦА) [86] (Схема 2). В этой реакции конверсия БА возрастала с ростом величины АН и дипольного момента растворителя, как в случае неполярных, так и полярных апротонных растворителей (Таблица 11) [85]. Можно предположить, что наличие атомов кислорода рядом с активной метиленовой группой в ЭЦА влияет на характер его взаимодействия с растворителем и основным центром ЦИК. Колмыков (Kolmykov) и соавт. [84] показали, что изменяя тип растворителя в реакции конденсации 2-гидроксиароматических альдегидов с ЭЦА в присутствии ZIF-8 со средним размером частиц 355 нм, можно изменять направление протекания процесса. При проведении реакции конденсации 2-гидроксибензальдегида с ЭЦА в этаноле (протонном растворителе) в присутствии ZIF-8 при комнатной температуре за 13 ч основными продуктами реакции с выходом 90% являются α,β -ненасыщенные цианоэфиры (Схема 4). Введение электроноакцепторных или электронодонорных групп в пара-положение бензольного кольца альдегида незначительно влияет на выход продукта. Стоит отметить, что в ДМФА (апротонном полярном растворителе) при температуре 80 °С реакция протекает по двухстадийному механизму: (1) образование α,β -ненасыщенного цианоэфира и (2) последующая его внутренняя циклизация с образованием 3-цианокумаринов с выходом 89-95%.

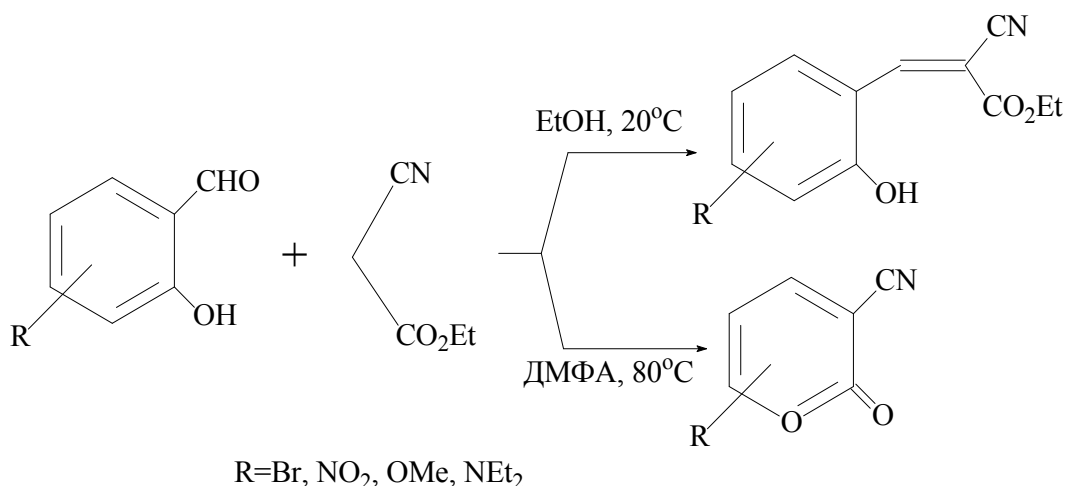


Схема 4 – Реакция конденсации орто-гидроксibenзальдегида с этилцианоацетатом

Таблица 11 – Влияние растворителя на активность ZIF-8 в реакции конденсации бензальдегида с этилцианоацетатом ^a

	AN	Дипольный момент, D	Конверсия БА (%) [85]
Протонные растворители			
Вода	54.8	1.85	82
Этанол	37.9	1.69	82
Неполярные растворители			
Гексан	0	0	7
Толуол	0	0.36	32
Полярные апротонные растворители			
ТГФ	8	1.63	65
Этилацетат	9.3	1.78	49
ДМФА	16.0	3.82	97
ДМСО	19.3	3.96	92

^a Условия реакции: 25 мг ZIF-8, 5 мл растворителя, 4 ммоль ЭЦА, 3.5 ммоль БА, 80 °С, 30 мин.

Нгуен (Nguyen) и соавт. [88] исследовали активность ZIF-8, ZIF-9 и ZIF-10 в реакции конденсации бензальдегида с малонитрилом. Было показано, что она коррелирует с их основностью и изменяется в ряду:



Этот ряд не изменялся и при проведении реакции, как в полярных, так и неполярных растворителях (Рисунок 16).

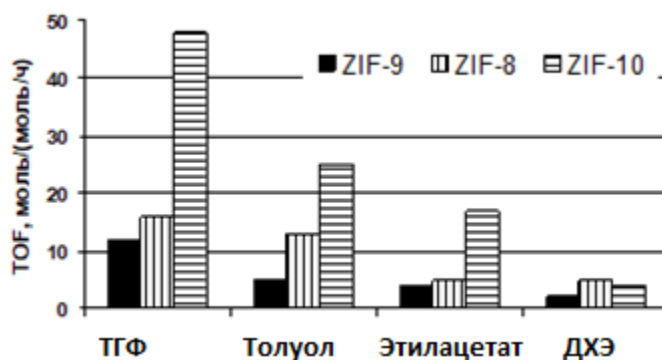


Рисунок 16 – Влияние растворителя на активность ZIF-8, ZIF-9 и ZIF-10 в реакции конденсации бензальдегида с малонитрилом

Влияние структуры Zn-ЦИК на скорость реакции конденсации БА с ЭЦА было продемонстрировано в работе [86]. Было показано, что активность трех цеолитоподобных имидазолатных каркасов ZIF-8 (SOD), ZIF-9 (SOD) и ZIF-10 (MER) снижается в ряду:

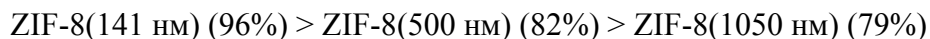
$$\text{ZIF-10 (8.2 \AA)} > \text{ZIF-8 (3.4 \AA)} > \text{ZIF-9 (2.9 \AA)},$$

Причину высокой активности ZIF-10 авторы не объяснили. Однако, можно предположить, что это связано с ростом диффузионных ограничений и снижением доступности активных центров для реагентов, поскольку в этом же порядке изменяется диаметр пор Zn-ЦИК [8].

В работе [89] изучено влияние размера кристаллов ZIF-8 на скорость реакции конденсации БА с ЭЦА. Zn-ЦИК с размерами частиц 100 нм (ZIF-8(MeOH)) и 3-20 мкм (ZIF-8(ДМФА)) были синтезированы в растворах MeOH и ДМФА, соответственно, из $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и 2-mlm. Согласно данным текстурного анализа удельная поверхность ($S_{\text{вн}}$), внешняя поверхность ($S_{\text{вн}}$) и объем микропор (V_{μ}) образца ZIF-8(MeOH) были 1279 м²/г, 42 м²/г и 0.604 см³/г, соответственно, а ZIF-8(ДМФА) - 1415 м²/г, 3 м²/г и 0.642 см³/г, соответственно. Исследование каталитических свойств, полученных образцов показало, что в присутствии ZIF-8(ДМФА) конверсия БА примерно в 3 раза выше, чем ZIF-8(MeOH). Авторы не объяснили причину такого различия. Однако, можно предположить, что это связано с различием морфологии кристаллов, поскольку согласно данным сканирующей электронной микроскопии ZIF-8(MeOH) имели кубическую морфологию кристаллов, а ZIF-8(ДМФА) - усеченных ромбододекаэдров.

Влияние размера кристаллов на каталитические свойства ZIF-8 так же продемонстрировано в реакции конденсации 4-бромбензальдегида (Br-БА) с малонитрилом [90]. В отличие от работы [89] синтез образцов проводился в растворе метанола, а варьирование размера и морфологии кристаллов достигалось за счет использования в качестве источника цинка различных солей: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ и ZnBr_2 . Согласно данным СЭМ и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) кристаллы ZIF-8, полученные из $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, имеют форму усеченного ромбододекаэдра со средним размером 141 ± 48 нм, а кристаллы ZIF-

8, полученные из $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, – форму ромбододекаэдра со средним размером 500 нм. Образование больших нанокристаллов (~1050 нм), имеющих как форму куба, так и ромбододекаэдра, наблюдалось в случае ZnBr_2 . Это влияло на каталитические свойства ZIF-8. Конверсия Br-БА за 30 мин реакции снижалась в ряду:



Снижение каталитической активности авторы объясняли снижением количества доступных активных центров из-за уменьшения площади внешней поверхности кристаллов ZIF-8.

1.2.4.2 Реакция Фридлендера

Влияние размера кристаллов ZIF-8, приготовленных с использованием $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ и ZnBr_2 было также показано в реакции конденсации между 2-аминобензофеноном и ацетилацетон (реакция Фридлендера) (Схема 5) [90]. Эта реакция имеет важное значение, поскольку позволяет получать производные хинолина, представляющие собой важный класс гетероциклов, обладающих широким спектром фармацевтических и биологических активностей. В литературе описаны примеры, в которых в качестве катализаторов успешно использовались МОК, такие как $\text{Cu}(\text{BDC})$ и $\text{Cu}(\text{BTC})$ (BDC = 1,4-бензолдикарбоновая кислота, BTC = 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота) [91, 92, 93] и ZIF-8 [90].

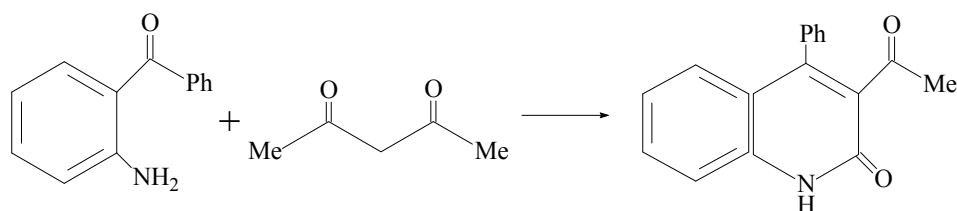
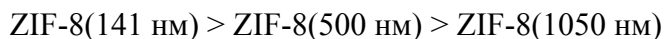


Схема 5 – Реакция Фридлендера

Шейн (Schejn) и соавт. [90] показали, что в присутствии ZIF-8 реакция протекает в мягких условиях при 90 °С. Скорость реакции и выход 2-хинолонового производного зависели от размера кристаллов и снижались в ряду:

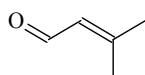
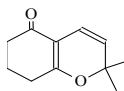
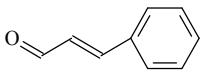
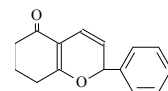
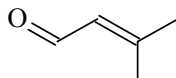
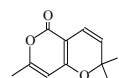
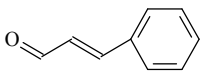
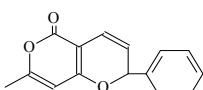


Максимальный выход продукта (96%) был получен в присутствии катализатора ZIF-8(141 нм), имеющего самый малый размер кристаллов. Поскольку реагенты имеют большой кинетический диаметр (например, кинетический диаметр 4-метилхинолина равен 7.3 Å [94]) по сравнению с диаметром пор ZIF-8 (3.4 Å), то авторы предположили, что реакция может протекать, главным образом, на внешней поверхности. Основываясь на этом, увеличение каталитической активности с уменьшением размера кристаллов авторы объясняли ростом площади внешней поверхности кристаллов с уменьшением размера кристаллов, а также увеличением количества доступных ЛКЦ и ОЦ, образованных дефектами Zn-L3, Zn-L2 и N-фрагментами линкера, соответственно (Рисунок 11).

1.2.4.3 Каскадные процессы, включающие межмолекулярный вариант [3+3] циклоприсоединения

Каскадные процессы, включающие межмолекулярный вариант [3+3] циклоприсоединения, позволяют с высокой эффективностью получать гетероциклические соединения с 2Н-пирановым структурным мотивом (Схема 6), которые используются для синтеза фармацевтических препаратов и функциональных органических материалов [95]. В работах [95, 96] показана возможность получения данного типа соединений с селективностью до 99% в присутствии ZIF-8 при 20 °С (Схема 6). Согласно Чжан (Zhang) и соавт. [95] скорость реакции зависела от размера частиц ZIF-8 (Таблица 12). Конверсия α,β -ненасыщенных альдегидов была выше в присутствии ZIF-8(S) с размером частиц около 60 нм по сравнению с ZIF-8(L) с размером частиц >3 $\mu\text{м}$, что авторы связывали с различием количества активных центров.

Таблица 12 – Каталитические свойства ZIF-8 с разным размером кристаллов в каскадном процессе, включающем межмолекулярный вариант [3+3] циклоприсоединения ^a

№	ЦИК ^в	S _{ВЕТ} (м ² /Г)	Альдегид	Продукт ^б	Конверсия (%)
	1,3-циклогександион				
1	ZIF-8(L)	1017			73.2
	ZIF-8(S)	1003			81.0
2	ZIF-8(L)	1017			32.8
	ZIF-8(S)	1003			57.2
	4-пиран-3,6-дион				
3	ZIF-8(L)	1017			73.5
	ZIF-8(S)	1003			55.7
4	ZIF-8(L)	1017			47.5
	ZIF-8(S)	1003			23.9

^a Экспериментальные условия: 50 мг катализатора, 1 ммоль 1,3-циклогександиона, 1 ммоль альдегида, 5 мл CH₂Cl₂, 20 °С, 24 ч. ^б Селективность 99%. ^в Размер частиц образцов ZIF-8(L) и ZIF-8(S) равен > 3000 нм и 60 нм, соответственно [95]

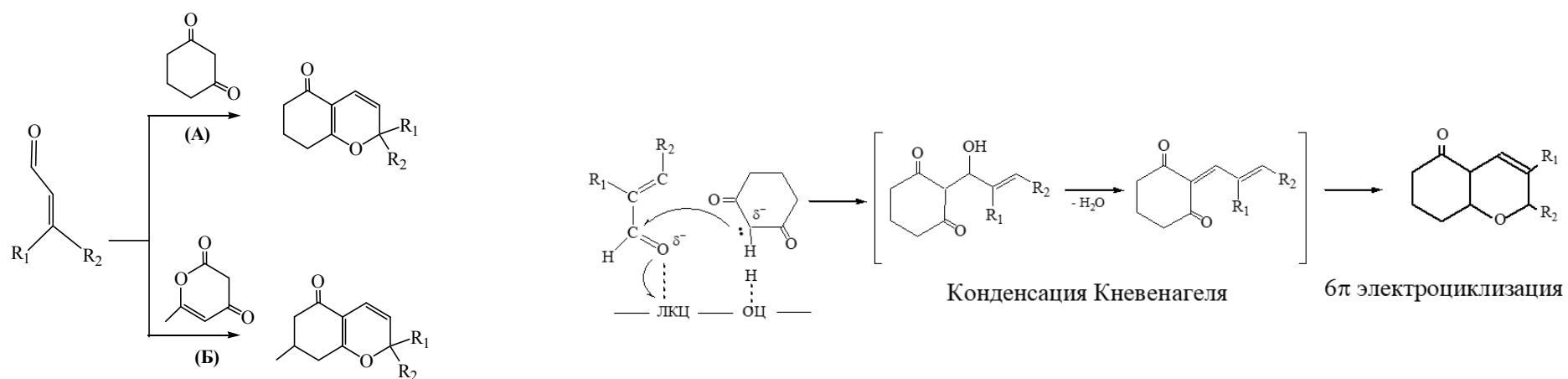


Схема 6 – Реакции [3+3] циклизации между α,β -ненасыщенными альдегидами и 1,3-циклогександионом (А) и 4-пиран-3,6-дионом (Б)

1.2.4.4 Синтез 1-метоксипропанола-2

Гликолевые эфиры на основе алкиловых эфиров этиленоксида (простые эфиры серии Е) или пропиленоксида (простые эфиры серии Р) известны с 1930-х годов, но только с 1970-х годов наблюдается их широкое применение в самых различных областях химической промышленности [97]. Одним из простых эфиров серии Р является метиловый эфир пропиленгликоля (1-метокси-2-пропанол, 1-МР), который широко используется в качестве растворителя при производстве лаков и красок, в качестве антифриза в промышленных двигателях, а также как интермедиат для синтеза ацетата монометилового эфира пропиленгликоля и пестицида (S)-метолахлора.

В промышленности 1-МР получают по реакции пропиленоксида с метанолом в присутствии щелочных катализаторов (Схема 7). Данная реакция имеет не только промышленное, но и научное значение. Природа центров катализатора влияет на тип образующегося продукта. В присутствии катализаторов, содержащих кислые центры (BF_3 , H_2SO_4), в основном образуется первичный спирт (2-метокси-1-пропанол, 2-МР), тогда как в присутствии катализаторов, имеющих ОЦ или активные центры «ЛКЦ-ОЦ», основной продукт – вторичный спирт (1-МР). Влияние природы центров на активность и селективность реакции хорошо изучено в присутствии МОКП [98]. Было показано что, изменяя тип активных центров, можно управлять скоростью и селективностью процесса. Например, блокировка ОЦ в $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$, образованных $-\text{NH}_2$ группами, после добавления двухкратного избытка AcOH приводит к увеличению конверсии ПО с 42.5 до 52.8% и снижению селективности по 1-МР с 62.3 до 42.7% (Таблица 13).

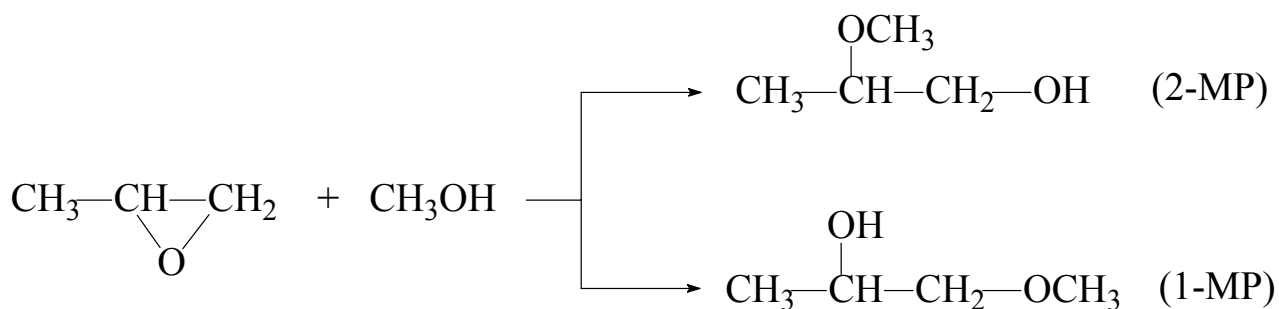


Схема 7 – Реакция пропиленоксида с метанолом

Цеолитоподобные имидазолатные каркасы, такие как ZIF-8, MAF-5 и MAF-6, так же могут быть использованы в качестве катализаторов данной реакции [98, 99]. Их применение позволяет получать 1-МР с селективностью 81.9-92.6% в мягких условиях (110 °C) (Таблица 13). Образование побочного продукта 1,2-пропандиола наблюдается в следовых количествах. Высокая активность и селективность реакции в их присутствии, вероятно, можно объяснить несколькими причинами. Прежде всего, это может быть связано с низкой адсорбционной

способностью этих ЦИК по отношению к воде и высокой по отношению к органическим молекулам, включая метанол [25, 100]. Другим объяснением, может быть влияние основности этих ЦИК на их каталитические свойства. Согласно работе [98] с уменьшением силы ОЦ (РА, протонное сродство) конверсия ПО снижается (Таблица 14). Исследование механизма реакции в присутствии ZIF-8 и MAF-5 методом ИК спектроскопии показали [98, 99], что на активном центре, образованном парой «ЛКЦ – ОЦ» ($\text{Zn}^{2+}\text{-N}$), протекает физическая адсорбция ПО и диссоциативная адсорбция MeOH с образованием CH_3O^- . Затем анион CH_3O^- атакует атом углерода C(1) в эпоксидном кольце с образованием 1-МР. Основываясь на механизме реакции можно утверждать, что сила основных центров этих ЦИК влияет на активацию MeOH и, следовательно, на скорость реакции. Высокая активность MAF-5 по сравнению с MAF-6 и ZIF-8 связана с наличием более сильных ОЦ. Сила основных центров MAF-5 (РА = 884 кДж/моль) выше по сравнению с ZIF-8 (РА = 858 кДж/моль) и MAF-6 (РА = 872 кДж/моль) (Таблица 14). Стоит отметить, что структура ЦИК так же имеет важное значение для данной реакции, поскольку увеличение размера канала в структуре будет способствовать снижению стерических ограничений и, таким образом, приводить к образованию объемной 1-МР молекулы. Это согласуется с экспериментальными данными, согласно которым селективность по 1-МР снижается с уменьшением размера канала этих ЦИК (Таблица 14).

Таблица 13 – Каталитические свойства МОКП и ЦИК в реакции синтеза 1-МР [98, 99]

	D ^a (нм)	РА (кДж/моль)	Конверсия ПО ^б (%)	Селективность, (%)		
				2-МР	1-МР	Другие продукты ^в
UiO-66	-	839	52.4	54.2	44.2	1.6
NH ₂ -UiO-66	-	867	42.5	36.6	62.3	1.1
NH ₂ -UiO-66/AcOH ^г	-	-	52.8	55.1	42.7	2.2
ZIF-8(L)	610	858	18.1	17.0	83.0	<1
ZIF-8(M)	225	858	25.4	18.1	81.9	<1
ZIF-8(S)	125	858	54.4	6.2	93.8	<1
MAF-6	190	872	88.8	7.9	92.1	<1
MAF-5	205	884	90.3	7.4	92.6	<1

^a D - Средний размер частиц. ^б Условия реакции: 7.4 ммоль ПО, MeOH/ПО 8 моль/моль, 1.85 мас.% катализатора, 110 °С, 5 ч.

^в 1,2-пропандиол. ^г 0.26 μмоль AcOH было добавлено к 50 мг NH₂-UiO-66 (AcOH:NH₂-групп = 2:1 моль/моль)

Таблица 14 – Сила основных центров и размер каналов ЦИК, селективность по 1-МР и конверсия ПО в реакции синтеза 1-МР [98, 102]

	MAF-5	MAF-6	ZIF-8
РА, (кДж/моль)	884	872	858
Размер канала, (Å)	5.8	7.6	3.4
Селективность 1-МР, (%)	7.4	7.9	6.2
Конверсия ПО, (%)	90.3	88.8	54.4

Размер частиц ZIF-8 так же влияет на его каталитические свойства. Согласно данным работы [99] с уменьшением среднего размера частиц с 610 нм (ZIF-8(L)) до 125 нм (ZIF-8(S)) конверсия ПО за 5 ч реакции возрастает с 18.1 до 54.4% (Таблица 13). Одновременно возрастает селективность по 1-МР с 83.0 до 93.8%. Основываясь на данных метода ИК спектроскопии с использованием CDCl_3 в качестве молекулы-зонда, авторы объяснили изменения каталитических свойств ZIF-8 изменением природы и доступности активных центров.

1.2.4.5 Переэтерификации винилацетата гексанолам

Реакция переэтерификации или, другими словами, реакция обмена структурных элементов сложных эфиров и гидроксильных групп спиртов, широко используется для получения биотоплива, а также как процесс в пищевой промышленности для снижения температуры плавления жиров, повышения их пластичности и стабильности к окислению кислородом воздуха. Данная реакция может протекать как в присутствии кислот, так и оснований. Линдер-Паттон (Linder-Patton) и соавт. [101] продемонстрировали возможность применения ZIF-8 в качестве катализатора реакции переэтерификации винилацетата гексанолам (Схема 8). В присутствии ZIF-8 реакция протекала в мягких условиях при температуре 65 °С. За 6 ч реакции конверсия винилацетата достигала 90%. Гексилацетат (ГА) был основным продуктом реакции с селективностью 99%. Образующийся виниловый спирт быстро подвергался таутомеризации с образованием ацетальдегида, который, реагируя со спиртом, образовывал полуацеталь (Схема 8).

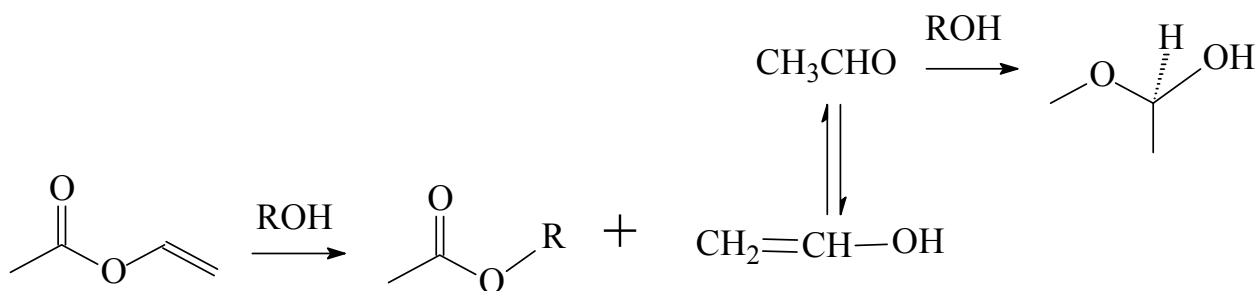


Схема 8 – Реакция переэтерификации винилацетата спиртами

Исследования влияния размера и морфологии частиц ZIF-8 на скорость и селективность реакции гексанола с винилацетатом показали, что с увеличением размера кристаллов с 50 нм (ZIF-8(S)) до 100 мкм (ZIF-8(M)) выход ГА за 6 ч реакции снижался с 154 до 82 ммоль (конверсия винилацетата 10%), соответственно. Дальнейшее увеличение размера кристаллов до 500 мкм (ZIF-8(L)) не влияло на выход ГА. Основываясь на том, что размер реагирующих молекул больше размера пор ZIF-8 (3.4 Å), падение активности авторы объясняли снижением числа активных центров (ЛКЦ), расположенных на поверхности кристалла и в местах его дефектов.

Как и в случае реакции Кнёвенагеля стабильность ZIF-8 зависела от размера частиц. Разрушение крупных кристаллов за счет выщелачивания ионов Zn^{2+} в ходе реакции было незначительным. Так, с образца ZIF-8(S) выщелачивается 16% Zn^{2+} , что существенно выше по сравнению с ZIF-8(M) (2%).

1.3 Синтез циклических карбонатов в присутствии ЦИК из эпоксидов и CO_2

Применение CO_2 в качестве сырья для получения циклических карбонатов – еще один пример проявления МОКП и ЦИК как перспективных каталитических материалов [102]. Реакция циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам позволяет получать соединения (Схема 9), широко востребованные как электролиты литий-ионных батарей, «зеленые» апротонные растворители, а также в качестве химических интермедиатов для синтеза биоразлагаемых полимеров. В подавляющем большинстве случаев скорость реакции присоединения CO_2 к эпоксидам, катализируемая кислотами Льюиса или Бренстеда, резко увеличивается в присутствии добавок нуклеофилов (Nu), таких как неорганические и органические галогениды, амины и т.п.

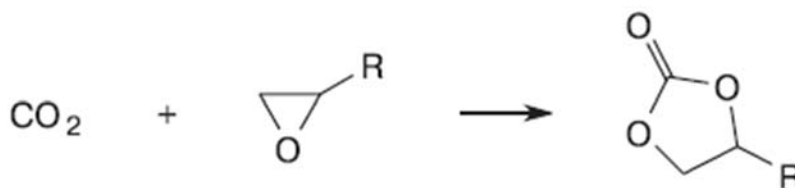
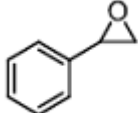


Схема 9 – Реакция получения циклических карбонатов из эпоксидов и CO_2

В Таблице 15 приведены эпоксиды используемые в реакции с CO_2 для получения циклических карбонатов в присутствии МОКП и ЦИК. Как видно из Таблицы 15, МОКП и ЦИК широко применяются в этой реакции, а некоторые каталитические системы позволяют проводить реакцию в мягких условиях и с высоким выходом.

Таблица 15 – Получение циклических карбонатов из эпоксидов и CO₂ в присутствии МОКП и ЦИК

Катализатор	Температура °C	Давление (МПа)	Время (ч)	Выход %	Ссылка
Эпихлоргидрин (ЭХГ) 					
ZIF-8	80	0.7	4	44	[103]
NR ₂ -ZIF-8	80	0.7	4	73	[103]
Пропиленкарбонат 					
MOF-5	50	6	4	98	[104]
ZIF-90	90	1.2	8	11	[53]
	120	1.2	8	81	
ZIF-23	140	3	24	70.3	[105]
ZIF-8	110	1	3	< 5	[106]
ZIF-90	120	1	3	49.0	[55]
F-ZIF-90	120	1.2	6	87.8	[107]
ZIF-95	80	1.2	24	90	[108]
CoZn-ZIF	100	0.7	4	99	[109]
Стиролоксид 					
ZIF-8	100	0.7	5	54	[110]
	100	2	4	11	[50]
ZIF-68	120	1	12	93	[111]
Ti-ZIF	100	1	8	>99	[112]

Нгуен (Nguyen) и соавт. [113] изучили влияние замещения 2-mIm на 3-амино-1,2,4-триазол (Atz) (Схема 10 на каталитические свойства смешанного Zn,Co-ZIF (Zn/Co - 1/1 моль/моль) в реакции циклоконденсации CO₂ с эпихлоргидрином. Постсинтетическую модификацию Zn,Co-ZIF с Atz проводили в течение 0, 6, 12 и 24 ч. Было показано, что время в реакции замещения 2-mIm на Atz влияет на количество Atz в Zn,Co-ZIF. Каталитические свойства полученных материалов были изучены при 0.1 МПа CO₂, 80 °С, в отсутствии добавки и растворителя. Наибольшее содержание Atz (32% Atz) было в образце после 24 ч модификации. Содержание Atz в Zn,Co-ZIF влияло на конверсию ЭХГ (Таблица 16). Уменьшение содержания Atz благоприятствует увеличению конверсии ЭХГ. Zn,Co-ZIF-Atz(24 ч) демонстрировал самую высокую активность. В присутствии Zn,Co-ZIF-Atz(24 ч) конверсия ЭХГ и селективность по отношению к хлорпропенкарбонату (ХПК) были 99.1% и 99%, соответственно, через 24 ч реакции. Было сделано предположение, что изменение каталитических свойств вызвано введением основных аминных групп (-NH₂) из Atz и сочетанием с синергетическим биметаллическим (Zn/Co) эффектом. Аналогичный эффект был обнаружен для ZIF-8 (Таблица 16). Конверсия ЭХГ улучшилась после частичного замещения 2-mIm на Atz.

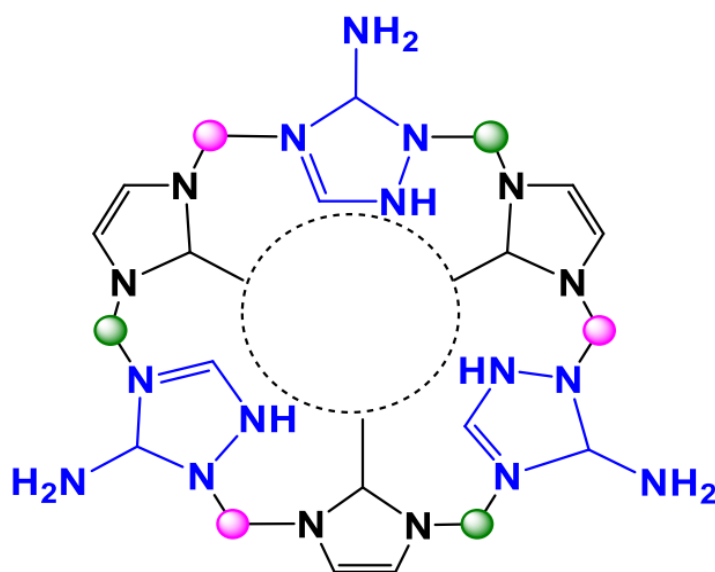


Схема 10 – Структура Zn,Co-ZIF-Atz

Таблица 16 – Реакция между ЭХГ и CO₂ в присутствии ZIF-8 и Zn,Co-ЦИК [78]

	Конверсия ЭХГ ^a (%)	Селективность ХПК (%)
ZIF-8	65.4	> 98
ZIF-8-Atz(12 ч)	85.4	> 99
ZIF-8-Atz(24 ч)	90.1	> 99
Zn,Co-ZIF	69.4	> 99
Zn,Co-ZIF-Atz(6 ч)	90.1	> 99
Zn,Co-ZIF-Atz(12 ч)	95.2	> 99
Zn,Co-ZIF-Atz(24 ч)	99.1	> 99

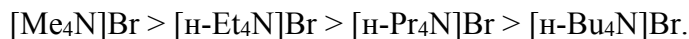
^a Экспериментальные условия: 25 ммоль ЭХГ, 50 мг катализатора, 80 °С, 0.1 МПа CO₂, 24 ч.

Циклоприсоединение CO₂ к пропиленоксиду позволяет получать пропиленкарбонат (см. Схему 9, R = CH₃). Согласно данным отраслевой исследовательской фирмы, занимающейся глобальными исследованиями рынка (Market Research Future (MRFR)), объем рынка пропиленкарбоната в 2022 году оценивался в 0.42 миллиарда долларов США. По их прогнозам, производство пропиленкарбоната вырастет с 0.45 млрд долларов США в 2023 году до 0.62 млрд долларов США к 2030 году, демонстрируя совокупный годовой темп роста в размере 5.05% в течение прогнозируемого периода (2023-2030) [114].

На данный момент, в промышленности ПК получают из пропиленоксида методом химической активации CO₂ при 150-200 °С и высоком давлении (10.5 МПа) в присутствии гомогенных катализаторов (галогенидов щелочных металлов). В литературе было предложено множество различных типов гомогенных и гетерогенных катализаторов для синтеза ПК. Так, Яно (Yano) и соавт. [115] показали, что использование коммерческого MgO позволяет получать ПК с выходом 41% при 135 °С и 2 МПа CO₂ за 12 ч в растворителе ДМФА. Согласно [116], каталитическая эффективность MgO была выше по сравнению с ZnO, ZrO₂, La₂O₃, CeO₂, CaO и Al₂O₃. В присутствии MgO выход ПК составил 32% при селективности 92% при 150 °С и 8 МПа CO₂ в течение 15 ч. В то же время, в присутствии La₂O₃ наблюдался более высокий выход ПК 54% и более низкая селективность (75%). Эти различия объяснялись большим количеством основных центров в MgO.

Согласно литературным данным [105, 117, 118] ЦИК являются эффективными катализаторами рассматриваемой реакции. В их присутствии процесс реализуется в мягких условиях при температуре 25-120 °С и давлении CO₂ 1.0-1.2 МПа с селективностью 95-99% по циклическому карбонату. Их каталитическая активность обусловлена высокой адсорбционной

способностью CO_2 на активных центрах, которые обусловлены дефектами внутри или на поверхности материалов. Согласно [104], добавление четвертичных аммониевых солей к MOF-5 приводит к увеличению выхода ПК. В присутствии бинарной системы выход ПК увеличивается с длиной алкильной цепи в следующем порядке:



В оптимальных условиях эксперимента (6 МПа, 50 °C, 4 ч) выход ПК составил 95.5% в присутствии MOF-5/ $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{Br}$. Примечательно, что эта бинарная система может быть использована в течение 3 циклов без потери активности.

Аналогичный эффект был показан и для ЦИК [108]. Так бинарная система ZIF-95/ $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ позволяет получить конверсию ПО 83.2% и селективность пропиленкарбоната более чем 99% при тех же мягких условиях. Испытания, проведенные с ZIF-95, $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ и реагентами из которых получают ZIF-95, показаны в Таблице 17. Видно, что смесь Zn^{2+} - $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ дала более низкую конверсию (39.5%), чем бинарная ZIF-95/ $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, это доказывает значимость пористого каркаса ZIF-95 в качестве катализатора. Несмотря на то, что использование чистого ZIF-95 показало незначительную активность при 80 °C и 2 ч, однако конверсия ПО с ZIF-95 увеличилась до 91.0% при 120 °C и 24 ч. В таблице 18 также приведены другие бинарные системы ЦИК и МОКП.

Таблица 17 – Синтез пропиленкарбоната из пропиленоксида и CO₂ в присутствии бинарных систем ZIF/[н-Bu₄N]Br

			Экспериментальные условия				Каталитические испытания		Ссылка
	(ммоль) ^a	[н-Bu ₄ N]Br (ммоль) ^a	ПО (ммоль)	P _{CO2} МПа	T (°C)	Время (ч)	Конверсия ПО (%)	Выход ПК (%)	
ZIF-95	0.4	0.4	18.6	1.2	80	2	83.2	84.0,	[108]
	0.4	0.4	18.6	1.2	120	24	91	90.1	
Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.4	0.4	18.6	1.2	80	2	39.5	40.2	
ZIF-23	0.8	0.8	42.9	1.2	80	6	55.6	55	[105]
	0.8	0.8	42.9	1.2	100	6	58.8	58.2	
	0.8	0.8	42.9	1.2	120	6	61.9	61.3	
MOF-5	2.5	2.5	20.0	6	50	4	-	97.6	[104]
UMCM-1-NH ₂	0.64	0.64	42.8	1.2	25	24	90	90	[119]

^a Количество катализатора и [н-Bu₄N]Br рассчитанного на ПО

1.4 Заключение к литературному обзору

Анализ литературы показал возможность применение ЦИК в качестве катализаторов для производства циклических карбонатов из эпоксидов и CO_2 . Эти структуры обладают уникальным сочетанием текстурных и физико-химических свойств, которые могут быть настроены изменением химического состава.

На данный момент в литературе имеется мало информации о влиянии химического состава ЦИК (типы металлов и природы лигандов) на их физико-химические (кислотно-основные свойства) и каталитические свойства. Строительные единицы ЦИК отличаются большим разнообразием, что позволяет в широких пределах изменять их текстурные свойства (пористость и удельная поверхность). Кроме того, топология, геометрия и химический состав линкера могут влиять на гидрофобные-/гидрофильные свойства (сродство к полярным молекулам), благодаря чему они, по своим каталитическим свойствам, превосходят цеолиты в реакциях с участием полярных реагентов. Таким образом установление влияния химического состава ЦИК на их свойства является важной задачей, поскольку это позволит регулировать скорость и селективность реакции.

Еще одним не мало важным фактором, играющим важную роль в определении каталитических свойств ЦИК является размер их частиц. Частицы меньшего размера обычно имеют большую площадь поверхности и улучшенный массоперенос, что приводит к улучшению доступности реагентов и повышению каталитической активности. Анализ литературы по исследованию каталитических свойств ЦИК указывает на широкий круг потенциально перспективных применений ЦИК в качестве катализаторов. Однако необходимо размер частиц ЦИК может влиять на их эффективность каталитического действия. С помощью изменения размера кристаллов ЦИК можно управлять скоростью реакции, а в некоторых случаях и её селективностью.

Рассмотренный пример в литературном обзоре указывает на большой потенциал применения ЦИК в качестве катализаторов для получения циклических карбонатов из эпоксидов и CO_2 . На данный момент факторы, позволяющие регулировать каталитические свойства ЦИК изучены слабо. Дальнейшие исследования в этой области будут способствовать более глубокому пониманию взаимосвязи структура-активность и разработке эффективных и стабильных ЦИК для синтеза циклических карбонатов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и реактивы

В работе использовали метанол (Aldrich), гидроксид натрия «ч.д.а», $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99 %), 2-метилимидазол (Sigma-Aldrich, 99 %), 2-этилимидазол (Sigma-Aldrich, 98 %), аммиак водный (25 %) «о.с.ч.», циклогексан (Acros Organics, 99 %), этанол (Acros Organics, 99.5 %), имидазол-2-карбоксальдегид (Ica) (Acros Organics, 98 %), триэтиламин ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 99,5%), пропиленоксид (> 98 %, Acros Organics), стиролоксид (> 99 %, Acros Organics), бромид тетра-н-бутиламмония ($[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{Br}$) (Sigma-Aldrich), Натрия формиат (Acros Organics, 99%), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%) (Sigma-Aldrich), NH_3 (водн.) х.ч., бензол х.ч.

2.1.1 Синтез цеолитоподобных имидазолатных каркасов

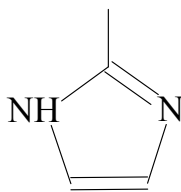
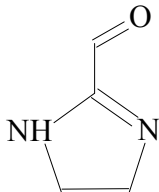
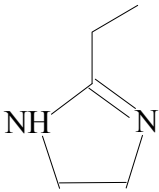
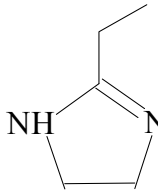
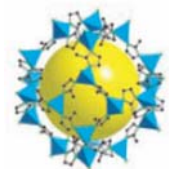
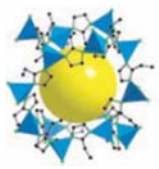
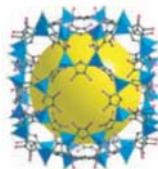
Синтезированные для исследования ЦИК приведены в Таблице 18.

Образец ZIF-8(S) (100–150 нм) был приготовлен по методике, описанной в работе [31]. 0.74 г (2.48 ммоль) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 12 мл метанола и 1.66 г (20.4 ммоль) 2-метилимидазола растворяли в 24 мл метанола (мольное соотношение $\text{Zn}^{2+}/2\text{-mIm}/\text{MeOH}$ равно 1:8.2:358.4) были смешанными. Реакционную смесь перемешивали при 60 °C в течение 1 ч. Образовавшийся продукт отделяют центрифугированием, промывают метанолом (3×10 мл), сушат на воздухе и под вакуумом при 60 °C в течение 2 ч

Образец ZIF-8(M) (190–260 нм) был приготовлен согласно методике, описанной в работе [120]. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.549 г, 2.5 ммоль) и 2-метилимидазол (20.525 г, 250 ммоль) растворяли в воде (90 мл) и полученную смесь перемешивали при 40 °C в течение 24 ч. Образовавшийся продукт отделяли центрифугированием, промывали водой (4×20 мл), затем этанолом (10 мл), сушили на воздухе и под вакуумом при 60 °C в течение 2 ч

Образец ZIF-8(L) (550-770 нм) приготовили с использованием MW-излучения по оригинальной методике в воде. Реагенты, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.549 г, 2.5 ммоль) и 2-метилимидазол (20.525 г, 250 ммоль), растворяли в воде (90 мл), полученную смесь переносили в стеклянную ампулу и нагревали при атмосферном давлении в камере MW-печи «Вигор» (200 Вт, 30 мин, 125 °C). Образовавшийся продукт отделяли центрифугированием, промывали водой (4×20 мл), затем этанолом (10 мл), сушили на воздухе и под вакуумом при 60 °C в течение 2 ч

Таблица 18 – Структурные свойства изученных ЦИК

	ZIF-8 ZIF-67	ZIF-90	MAF-5(Zn) MAF-5(Co)	MAF-6(Zn) MAF-6(Co)
Формула	$[\text{Zn}(\text{mIm})_2]$ $[\text{Co}(\text{mIm})_2]$	$[\text{Zn}(\text{Ica})_2]$	$[\text{Zn}(\text{eIm})_2]$ $[\text{Co}(\text{eIm})_2]$	$[\text{Zn}(\text{eIm})_2]$ $[\text{Co}(\text{eIm})_2]$
Линкер				
Цеолитная топология	SOD		ANA	RHO
3D структура				
Размер полости, (Å)	11.6 11.4	11.2	7×10	18.7
Размер каналов, (Å)	3.4×3.4 3.3×3.3	3.5×3.5	4.0×5.8	7.6×7.6

Синтез смешанных Zn,Co-ZIF. Образцы были получены по методике, описанной в работе [49]. 20 мл метанольного раствора, содержащего соли $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ или смесь солей (общее содержание солей составляло 2.5 ммоль) медленно приливали к 20 мл раствора метанола, содержащего 20.2 ммоль 2-mIm (Таблица 19). Полученную смесь выдерживали в течение 1 ч при 60 °С. Образовавшийся продукт отделяли центрифугированием, промывали метанолом (3×10 мл), сушили на воздухе и под вакуумом при 60 °С в течение 2 ч

Синтез MAF-5(Zn). MAF-5(Zn) был получен согласно методике, описанной в работе [121]. К 20 мл метанольного раствора, содержащего 0.41 г (1.89 ммоль) и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, приливали 20 мл метанольного раствора, содержащего 0.46 г (4.16 ммоль) 2-этилимидазола. Мольное отношение $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2/2\text{-eIm/MeOH}$ равно 1:4:700. Полученную смесь выдерживали в течение 1 ч при комнатной температуре. Образовавшийся MAF-5(Zn) отделяли центрифугированием, промывали метанолом (2×10 мл), сушили на воздухе и под вакуумом при 60 °С в течение 2 ч.

Синтез MAF-5(Co). MAF-5(Co) был синтезирован из 2-eIm и $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ согласно методике, описанной в работе [121]. К 25 мл водного раствора, содержащего 2 ммоль $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, приливали 50 мл смешанного раствора (вода/бензол 90/10 об./об. и 16 ммоль ТЭА), содержащего 16 ммоль 2-eIm. Полученную смесь выдерживали в течение 1 ч при комнатной температуре. Образовавшийся MAF-5(Co) отделяли центрифугированием, промывали метанолом (2×10 мл), сушили в эксикаторе и затем под вакуумом при 100 °С в течение 2 ч.

Синтез ZIF-90. ZIF-90 был получен согласно методике, описанной в работе [122]. 0.296 г (1 ммоль) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0.384 г (4 ммоль) имидазол-2-карбоксиальдегида 0.068 г (1 ммоль) формиата натрия растворяли в 40 мл метанола. Полученную смесь переносили в автоклав и выдерживали в течение 24 ч при 85 °С. Образовавшийся ZIF-90 отделяли центрифугированием, промывали метанолом (3×10 мл), сушили на воздухе и под вакуумом в течение 24 ч при комнатной температуре.

Таблица 19 – Условия синтеза ZIF-8, ZIF-67 и смешанных Zn,Co-ZIF образцов ^a

ZIF-8/ZIF-67	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		2-mIm (г)	2-mIm/ $\Sigma(\text{Co}^{2+}+\text{Zn}^{2+})$ (моль/моль)
	(г)	(ммоль)	(г)	(ммоль)		
ZIF-8	0.74	2.50	0.00	0.00	1.66	8.08
Zn,Co-ZIF(0.75/0.25)	0.55	1.87	0.18	0.63	1.66	8.08
Zn,Co-ZIF(0.5/0.5)	0.37	1.25	0.37	1.27	1.66	8.02
Zn,Co-ZIF(0.25/0.75)	0.18	0.62	0.55	1.91	1.66	7.98
ZIF-67	0.00	0.00	0.74	2.54	1.66	7.95

^a Общее содержание солей составляло 2.5 ммоль

Синтез MAF-6(Zn). MAF-6(Zn) был синтезирован из 2-eIm и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ согласно методике, описанной в работе [121]. К 300 мл смешанного раствора (спирт/циклогексан (Таблица 20)), содержащего 3.84 г (40 ммоль) 2-eIm, прибавляли 400 мл аммиачного раствора (25%), содержащего 1.998 г (20 ммоль) $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Полученную смесь выдерживали в течение 0.5 ч при комнатной температуре. Образовавшийся MAF-6(Zn) отделяли центрифугированием, промывали метанолом (2×10 мл), сушили на воздухе и затем под вакуумом при 60 °C в течение 2 ч.

Таблица 20 – Условия синтеза MAF-6(Zn)

№		Экспериментальные условия			Размер кристаллов ^б (нм)
		Растворитель		α ^а	
			(об./об.)		
1	MAF-6(S)	PrOH/циклогексан	28.5 : 1.5	0.84	190±20
2	MAF-6(M)	EtOH/циклогексан	28 : 2	0.86	360±30
3	MAF-6(L)	MeOH/циклогексан	27 : 3	0.98	810±30

^а α – Акцепторное число растворителя; Значение α для циклогексана равно 0, ^б Данные электронной микроскопии

Синтез MAF-6(Co). MAF-6(Co) был синтезирован из 2-eIm и $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, согласно методу, описанного в работе [121]. К 50 мл этанольного раствора, содержащего 2 ммоль $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, приливали 50 мл смешанного раствора (вода/бензол 90/10 об./об. и 16 ммоль ТЭА), содержащего 16 ммоль 2-eIm. Полученную смесь выдерживали в течение 0.5 ч при комнатной температуре. Образовавшийся MAF-6(Co) отделяли центрифугированием, промывали метанолом (2×10 мл), сушили в эксикаторе и затем под вакуумом при 60 °C в течение 2 ч.

2.2 Физико-химические методы исследования каталитических систем

Текстурные характеристики образцов определялись по изотерме адсорбции N_2 при температуре -196 °C на приборе Micromeritics ASAP 2400. Перед анализом все образцы подвергались термообработке при 150°C в вакууме в течение суток. Общий объем пор оценивали по правилу Гурвича [123] из адсорбционного поглощения при $p/p^\circ = 0.98$ (соответствует размеру пор 100 нм и менее), объем микропор - по t-методу Липпенса-де Бура [124], удельную площадь поверхности рассчитывали по методу, разработанному Мельгуновым М.С и Аюповым А.Б. [125].

Химический анализ образцов был проведён методом атомно-эмиссионной спектроскопии индукционно-связанной плазмы. Элементный анализ выполнялся на анализаторах EURO EA 3000 и Carlo Erba mod.1106.

Рентгенофазовый анализ был сделан на рентгеновском дифрактометре Thermo ARL с излучением Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)¹. Область когерентного рассеивания (ОКР) в образцах рассчитывали по уравнению Дебая-Шеррера (Уравнение (1)) [126, 127]:

$$D_{XRD} = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta} \quad (1)$$

где D_{XRD} – ОКР (нм),

β – полуширина на половине максимума пика (радиан),

Θ – угол Брэгга дифракционного пика (град),

λ – длина волны рентгеновского излучения CuK α (1.5418 Å).

Инфракрасные спектры были записаны на BOMEM-MB - 102 спектрометре в диапазоне 250-4000 см⁻¹ диапазоне с разрешением 4 см⁻¹. Спектры диффузного отражения регистрировали на UV-2501 PC Shimadzu спектрометре с приставкой IRS-250A в диапазоне 190-900 нм с шагом 2 нм. BaSO₄ был использован в качестве стандарта².

Поверхностная основность образцов была изучена методом ИК спектроскопии с использованием CDCl₃ в качестве молекул-зондов². Образец запрессовывали в таблетку плотностью 10-25 мг/см², помещали в специальную ИКС кювету, позволяющую проводить адсорбцию CDCl₃ и измерение ИК спектров, и прокачивали 1 ч при 100 °С в вакууме. Затем образец охлаждали и регистрировали исходный ИК спектр. После этого дозами напускали пары CDCl₃ и регистрировали ИК спектр на спектрометре Shimadzu FTIR-8300S с приставкой DRS-8000 в области 400-63000 см⁻¹ с шагом 4 см⁻¹. Силу основных центров (РА) рассчитывали по Уравнению 2 [128]:

$$\log \nu_{C-D} = 0.0066 \cdot PA - 4.36 \quad (2)$$

где ν_{C-D} – величина смещения полосы относительно полосы CDCl₃, наблюдаемой в газовой фазе (2268 см⁻¹);

РА – протонное сродство, кДж/моль.

Структура образцов была изучена с помощью просвечивающей электронной спектроскопии высокого разрешения (HRTEM) на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL,

¹ Анализ был сделан к.х.н. К.И. Шефер

² Анализ был сделан к.х.н. В.Н. Панченко

Japan) с разрешением по полосам решетки 0.14 нм и точкам 0.194 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ¹. Изображения периодических структур высокого разрешения анализировались методом Фурье. Образцы для исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения готовили на перфорированной углеродной пленке, закрепленной на медной сетке.

Хроматографический анализ был проведен на хроматографе Agilent 7820 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP-5 25 м.

2.3 Методика проведения каталитических испытаний

Реакцию проводили в стальном автоклаве (внутренний объем 30 мл). Катализаторы перед экспериментом прокаливали на воздухе при 150 °С в течение 2 ч для удаления адсорбированной воды и охлаждали в эксикаторе. В автоклав загружали рассчитанное количество пропиленоксида или стиролоксида, катализатор, [n-Bu₄N]Br в качестве добавки и для удаления воздуха из системы автоклав дважды опрессовывали Ar, после чего, напускали CO₂ (5-8 МПа), нагревали до необходимой температуры (50 °С - 120 °С) и выдерживали при перемешивании в течении 5-24 ч. По окончании реакции автоклав охлаждали, избыточное давление CO₂ пропускали через раствор толуола. Реакционную смесь разбавляли толуолом и анализировали методом ГХ.

¹ Анализ был сделан к.ф.-м.н. Е. Ю. Герасимовым

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ ИМИДАЗОЛАТНЫХ КАРКАСОВ НА ИХ ТЕКСТУРНЫЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В настоящей главе представлены результаты исследования влияния размера частиц и химического состава на текстурные и физико-химические свойства цеолитоподобных имидазолатных каркасов. Наиболее значимые результаты этих исследований изложены в 4-х статьях [98, 102, 118, 129].

3.1 Закономерности влияния размера частиц ЦИК на их текстурные и физико-химические свойства

3.1.1 Исследование текстурных и физико-химических свойств MAF-6

Для исследования влияния размера частиц на текстурные и физико-химические свойства ЦИК нами было синтезировано из $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и 2-eIm три образца MAF-6 с размером частиц 190 ± 20 , 360 ± 30 и 810 ± 30 нм, далее, как MAF-6(S), MAF-6(M) и MAF-6(L), соответственно. Регулирование размера частиц достигалась изменением природы растворителя (Таблица 20). Согласно данным СЭМ (Рисунок 17), размер кристаллов в зависимости от природы спирта снижается в ряду:



Ранее для ZIF-8 было показано аналогичное влияние растворителя на скорость кристаллизации и размер кристалла [7, 130, 130]. Как и в наших результатах, было показано, что размер кристалла ZIF-8 уменьшается в следующем порядке:



Полученная корреляция объяснялась действием растворителя как структурообразующего агента путем его включения в каркас за счет не ковалентных взаимодействий.

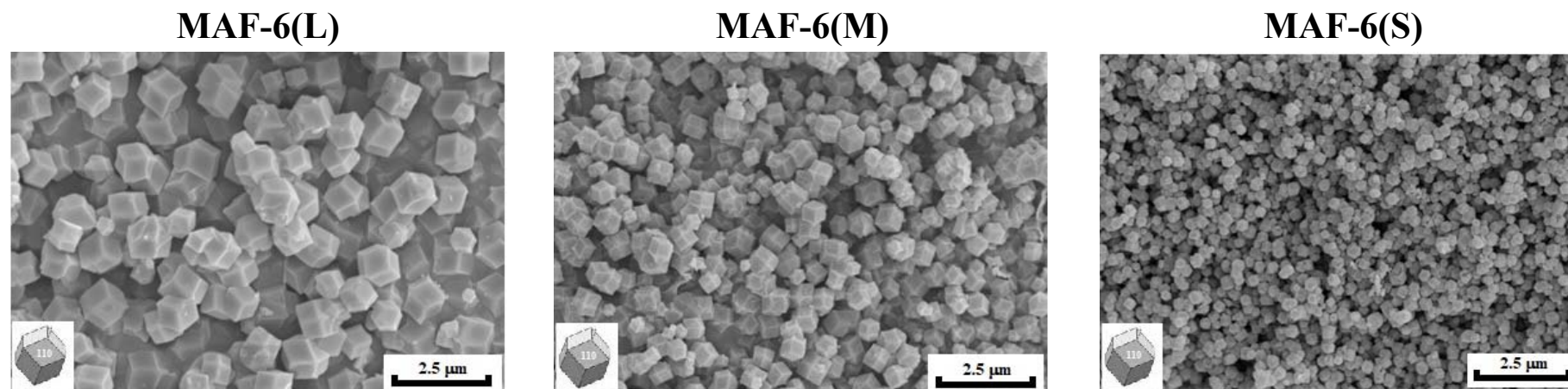


Рисунок 17 – СЭМ изображения MAF-6 образцов

Во всех образцах независимо от типа растворителя кристаллы имеют структуру ромбического додекаэдра {110} и однородное распределение частиц по размерам (Рисунок 17). Рентгенограммы образцов MAF-6 с разным размером частиц показаны на Рисунке 18. Дифракционные пики при углах дифракции (2θ) 5.90, 7.28, 8.44 и 9.44° характерны для структуры RHO [131, 132, 133]. Наличие рефлекса (211) свидетельствует о высокой кристалличности материалов MAF-6. Область когерентного рассеивания (ОКР, $D_{РФА}$), характеризующая качественно средний размер кристаллов, была рассчитана по уравнению Дебая-Шеррера (Уравнение 1). Значения ОКР приведены в Таблице 21.

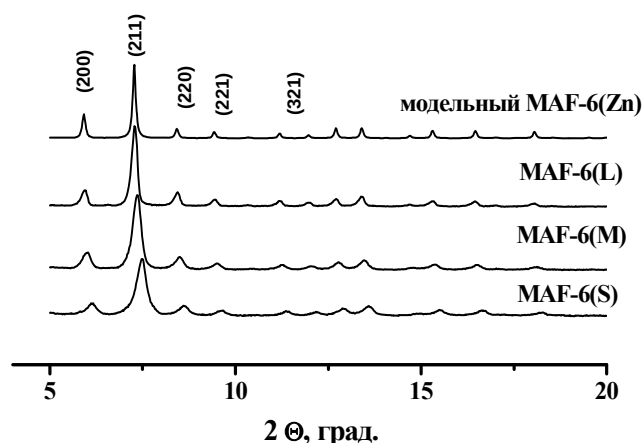


Рисунок 18 – Рентгенограммы MAF-6 образцов

Таблица 21 – Величины области когерентного рассеивания для MAF-6 образцов

№		Данные РФА				$\frac{D_{СЭМ}}{D_{РФА}}$
		Размер частиц, нм			$D_{РФА}$ (нм)	
		d_{200}	d_{211}	d_{220}		
1	MAF-6(L)	38	38	32	36±2	23
2	MAF-6(M)	27	32	27	29±2	12
3	MAF-6(S)	24	24	25	24±1	10

Согласно полученным данным, значение D_{XRD} для MAF-6 изменяется в следующем порядке:

$$\text{MAF-6(L)} (36\pm2 \text{ нм}) > \text{MAF-6(M)} (29\pm2 \text{ нм}) > \text{MAF-6(S)} (24\pm1 \text{ нм}).$$

Если предположить, что частицы MAF-6 состоят из доменов, а область ОКР характеризует размер домена, то отношение $D_{СЭМ}/D_{РФА}$ можно рассматривать как параметр, указывающий на связь между упорядоченными и не упорядоченными (дефектными) структурными областями в объеме частицы MAF-6 (Таблица 21). Уменьшение отношения $D_{СЭМ}/D_{РФА}$ может указывать на изменение количества дефектов в структуре MAF-6. Полученные результаты свидетельствуют

о том, что размер неупорядоченных структурных областей увеличивается с уменьшением размера частиц и изменяется в ряду:

$$\text{MAF-6(L)} (23) < \text{MAF-6(M)} (12) < \text{MAF-6(S)} (10).$$

Текстурные свойства образцов MAF-6 представлены в Таблице 22. Хорошо видно, что удельная поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$) и отношения объёма микропор к суммарному объёму пор образцов (V_{μ}/V_{Σ}) MAF-6 увеличиваются с увеличением размера кристаллов. Это явление можно объяснить влиянием природы спиртов, используемых в синтезе, на формирование пористой структуры. Депротонирование линкера, скорость зарождения и рост кристаллов зависят от основности растворителя. Кроме того, молекулы спирта могут включаться в структуру MAF-6 и заполнять внутреннее пространство, поскольку кинетические диаметры спиртов (MeOH 3.8 Å, EtOH 4.30 Å и n-PrOH 4.7 Å [134]) меньше, чем размер пор MAF-6 (теоретический размер пор: 7.6 Å [135]).

Таблица 22 – Текстурные свойства образцов MAF-6 с разным размером частиц

№		Размер кристаллов (нм)	Текстурные свойства			
			$S_{\text{ВЕТ}}$ (м ² /г)	V_{Σ} (см ³ /г)	V_{μ} (см ³ /г)	V_{μ}/V_{Σ}
1	MAF-6(S)	190±20	1258	0.59	0.43	0.73
2	MAF-6(M)	360±30	1395	0.71	0.58	0.82
3	MAF-6(L)	810±30	1579	0.68	0.63	0.93

Природа активных центров

Природа и структура активных центров исследовались различными спектральными методами, такими как ЭСДО, ИК-спектроскопия и ИК-спектроскопия с использованием CDCl₃ в качестве молекулы зонда.

ИК-спектроскопия. ИК спектры образцов MAF-6 с частицами разного размера показаны на Рисунке 19. В спектрах всех образцов наблюдаются п.п. в областях 410-440, 770-790, 1143,1152, 1172, 1300-1330, 1454, 1470, 1550-1650, 2800-3150 и 3300-3650 см⁻¹. Отнесения наблюдаемых полос приведено в Таблице 23.

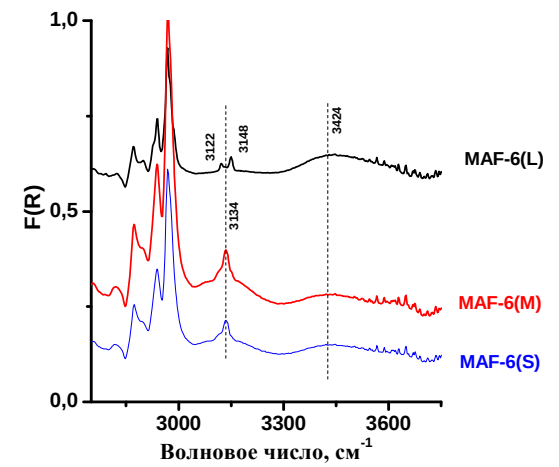
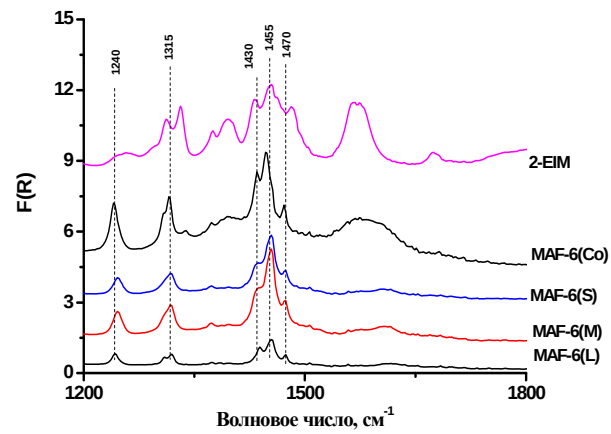
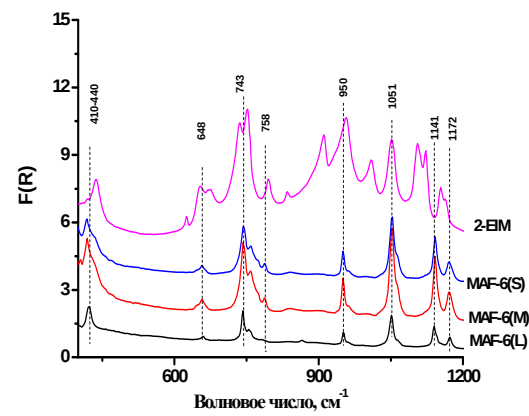


Рисунок 19 – ИК спектры MAF-6 образцов

Таблица 23 – Отнесения полос поглощения, наблюдаемые в ИК спектрах MAF-6

п.п. (см^{-1})	Отнесение п.п.	Ссылка
418-435	Валентные колебания Zn-N	[65, 136]
743	Внеплоскостные деформационные колебания C-H	[65]
760	Внеплоскостные деформационные колебания кольца	[65]
770-790	Внеплоскостные деформационные колебания -ОН группы	[137]
1052, 1152	Маятниковые деформационные колебания $\rho(\text{CH}_2)$	[65]
1143, 1172	Плоскостные и внеплоскостные веерные деформационные колебания $\omega(\text{CH}_3)$	[65]
1300-1330	Внутриплоскостные деформационные колебания -ОН группы	[65]
1582	Деформационные колебания C = N	[65]
1550-1650 (широка п.п.)	Деформационные (δ) колебания молекул воды и спирта	[138, 139, 140]
2800-3150	Симметричные и асимметричные валентные колебания CH_3 и CH_2 групп	[65]
3300-3650	Валентные колебания водородно-связанных -NH и -ОН групп	[138, 139, 140]

Среди всех наблюдаемых полос особое внимание заслуживает полоса в области 410-440 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связи $\text{Zn}^{2+}\text{-N}$, то есть связи между ионом Zn^{2+} и атомом азота 2-этилимидазола [141]. Как видно из Рисунка 19, в спектре MAF-6(L) наблюдается симметричная полоса 423 см^{-1} . В то же время эта полоса расщепляется на две полосы 418 и 434 см^{-1} в спектрах MAF-6(M) и MAF-6(S). Можно предположить, что полоса при 434 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи Zn-O, которая образуется в результате взаимодействия ионов Zn^{2+} с атомом кислорода спирта [98, 99]. На взаимодействие спирта с ионами Zn^{2+} указывает также изменение характера полос в области 1300-1330 см^{-1} , относящаяся к внутриплоскостным деформационным колебаниям -ОН группы.

Электронная спектроскопия диффузного отражения. Спектры диффузного отражения MAF-6 образцов приведены на Рисунке 20А. В спектрах образцов наблюдаются два типа полос:

- (1) Полоса перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ в области 205-235 нм [142, 143];
- (2) Полоса переноса заряда лиганд-металл (LMCT) $n \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ (низкокоординированный атом цинка $n_{1\text{EmIm}} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ (λ_{max} 300 нм) и высококоординированный атом цинка $n_{2\text{EmIm}} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ (λ_{max} 360 нм)) в области 250–400 нм.

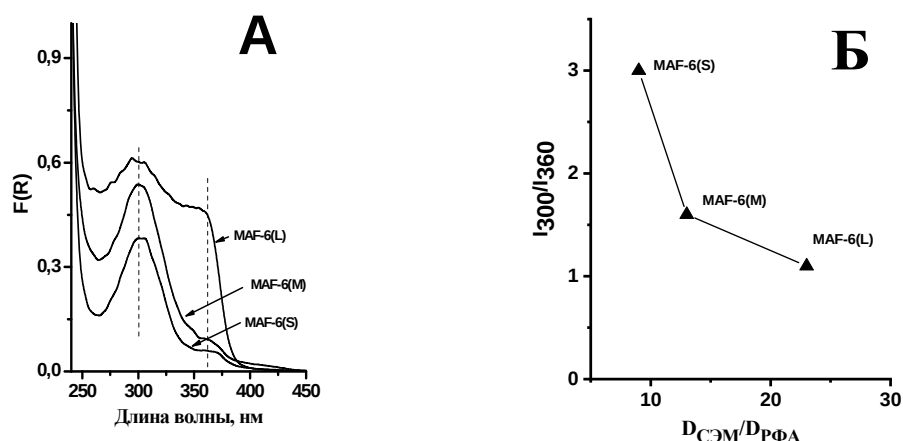


Рисунок 20 – (А) Электронные спектры диффузного отражения MAF-6. (Б) Корреляция между отношением интенсивностей полос I_{300}/I_{360} и D_{SEM}/D_{RFA}

В идеальной структуре цеолитоподобного имидазолатного каркаса ион Zn^{2+} связывается с четырьмя лигандами через атомы азота (высококоординированные ионы $Zn-L4$). Однако, как показали DFT расчеты для ZIF-8 [47, 144], в структуре могут быть также ионы Zn^{2+} без одного или двух линкеров (низкокоординированные ионы Zn^{2+} , $Zn-L3$ и $Zn-L4$). Их присутствие приводит к появлению на внешней поверхности свободных N-фрагментов, принадлежащих линкерам. Принимая во внимание возможность существования как высоко ($Zn-L4$), так и низко ($Zn-L2$ и $Zn-L3$) координированных ионов Zn^{2+} , было предположено, что полоса λ_{300} может характеризовать низкокоординированные ионы Zn^{2+} , в полоса λ_{360} – высококоординированные ионы Zn^{2+} . Это предположение следует из того, что интенсивность полосы λ_{300} возрастает после добавления влажного воздуха к образцу, предварительно прогретому в вакууме при 150 °C в течение 6 ч.

Основываясь на полученных данных, нами была построена корреляция между интенсивностями полос λ_{300} и λ_{360} (I_{300}/I_{360}) и размером кристаллитов, определенных СЭМ и РФА (D_{SEM}/D_{XRD}) (Рисунок 20Б). Хорошо видно, что отношение I_{300}/I_{360} уменьшается с увеличением D_{SEM}/D_{XRD} , т.е. с увеличением размера регулярных структурных областей. Полученная корреляция может указывать на то, что ЛКЦ образованы низкокоординированными ионами Zn^{2+} ($Zn-L2$ и $Zn-L3$).

Основные свойства MAF-6. Влияние размера частиц на основные свойства MAF-6 было изучено методом ИК спектроскопии с использованием $CDCl_3$ в качестве C-H-кислотного зонда (DRIFT- $CDCl_3$). ИК спектры $CDCl_3$, адсорбированного на MAF-6 с частицами разного размера, показаны на Рисунке 21А. В ИК спектрах всех образцов можно выделить две полосы 2242 и 2250 cm^{-1} , которые можно отнести к взаимодействию $CDCl_3$ с основными центрами. Поскольку положение полос не изменяется с изменением размера кристаллов, то можно

утверждать, что сила основных центров практически не зависит от этого параметра. В тоже время, хорошо видно, что размер кристаллитов влияет на количество и доступность ОЦ. Так, сравнивая скорость адсорбции CDCl_3 на MAF-6, можно легко увидеть влияние размера частиц на доступность ОЦ (Рисунок 21Б). При уменьшении размера частиц скорость адсорбции CDCl_3 возрастает, т.е. образец с более мелкими частицами быстрее адсорбирует CDCl_3 . Скорость адсорбции зависит не только от размера частиц, но и от V_μ/V_Σ (Таблица 22), которая влияет на диффузию молекул CDCl_3 внутри пористой частицы MAF-6. На Рисунке 21В приведена корреляция между I_{300}/I_{360} , числом основных центров (I_{2242}) и размером частиц MAF-6. Видно, что с уменьшением размера частиц MAF-6 возрастает как количество основных центров, так и отношение I_{300}/I_{360} отнесенного к количеству кислых центров.

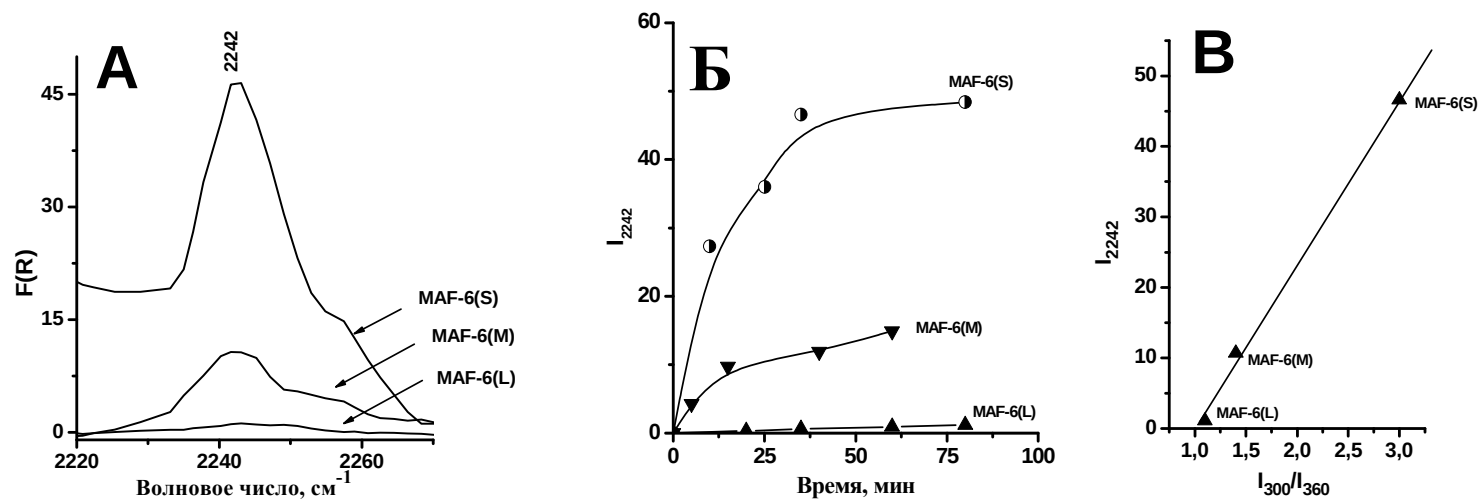


Рисунок 21 – (А) ИК спектры CDCl_3 , адсорбированного на MAF-6 с частицами разного размера. (Б) Кинетика изменения интенсивности полосы 2242 cm^{-1} в процессе адсорбции CDCl_3 . (В) Корреляция между I_{300}/I_{360} , числом основных центров (I_{2242}) и размером частиц MAF-6

3.1.2. Исследование текстурных и физико-химических свойств ZIF-8

В работе было изучено влияние размера частиц ZIF-8 на текстурные и физико-химические свойства. Для этого было получено три образца с размерами кристаллов 100-150, 190-260 и 550-770 нм (Таблица 24).

Таблица 24 – Текстурные свойства образцов ZIF-8 с разным размером кристаллов

	Условия синтеза		Размер кристаллов (нм)	Текстурные свойства			
	Источник Zn	Растворитель		$S_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	V_{Σ} ($\text{см}^3/\text{г}$)	V_{μ} ($\text{см}^3/\text{г}$)	V_{μ}/V_{Σ}
ZIF-8(S)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	MeOH	100-150	1439	0.582	0.413	70.7
ZIF-8(M)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	H_2O	190-260	1567	0.775	0.662	80.2
ZIF-8(L)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	H_2O (MW)	550-770	1572	0.727	0.673	92.6

Дифрактограммы, полученных образцов, указывают на образование чистой фазы ZIF-8 с параметром кубической элементарной ячейки $a = 17.011(1) \text{ \AA}$ и пространственной группы $I-43m$ (Рисунок 22). Во всех рентгенограммах наблюдаются пики, соответствующие структуре SOD [145]. Пик в области ниже 10° (2Θ) указывает на высокую кристалличность данных материалов.

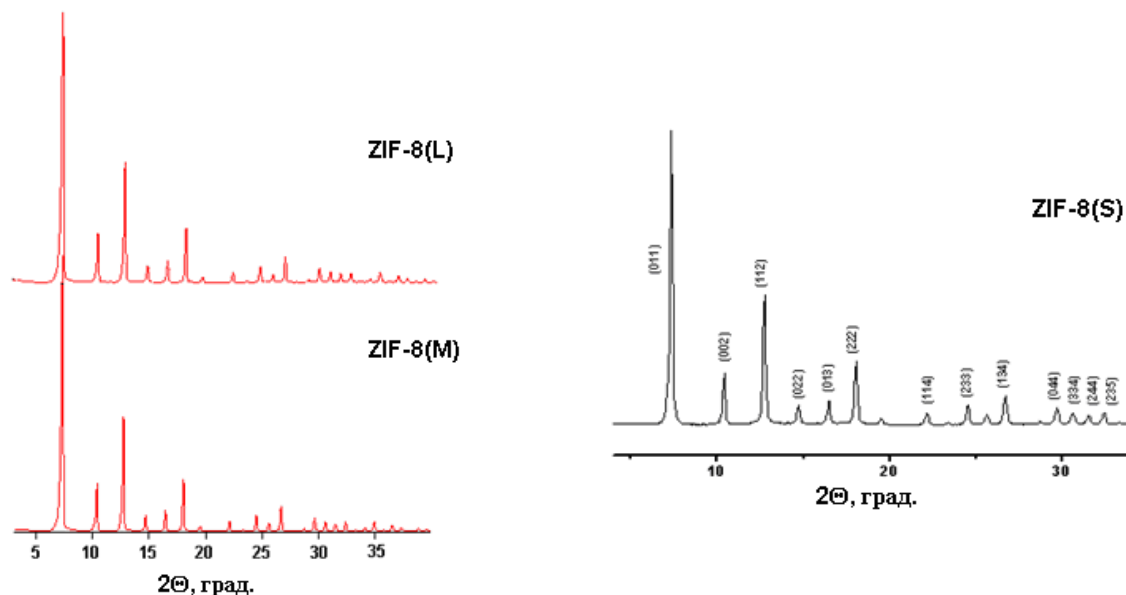


Рисунок 22 – Рентгенограммы ZIF-8 с разным размером кристаллов

На образование структуры ZIF-8 указывают так же данные ИК спектроскопии. ИК спектры ZIF-8 образцов показаны на Рисунке 23. Во всех спектрах образцов наблюдается полоса при 420 см^{-1} характеризующая валентные колебания $\text{Zn}^{2+}\text{-N}$ связи. Кроме того, в спектрах имеются полосы 1313 см^{-1} (C-H колебания метильных групп в органическом линкере),

1582 cm^{-1} (деформационные колебания группы C=N) и полосы в области 1360-1540 cm^{-1} (деформационные колебания группы C-N и C=N групп) [31, 146].

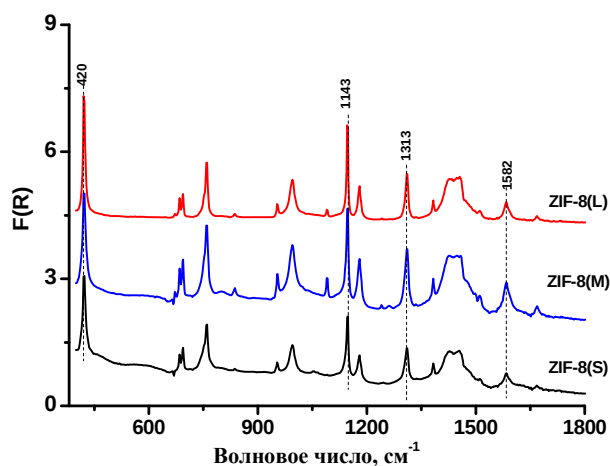


Рисунок 23 – ИК спектры ZIF-8 с разным размером кристаллов

Согласно данным СЭМ (Рисунок 24), распределение частиц во всех образцах однородное. Морфология и размер частиц ZIF-8 определяются методом синтеза. В образце, полученном в растворе метанола при 40 °C, форма частиц близка к кубической со средним размером 100-150 нм (образец ZIF-8(S)). В тоже время в образцах, полученных в водном растворе, образуются крупные кристаллы, имеющие гексагональную форму (образцы ZIF-8(M) и ZIF-8(L)). Следует отметить, что в этих образцах присутствует небольшая доля и кубических частиц. Образец ZIF-8(L), полученный с использованием MW-излучения, имеет наибольший размер частиц, варьирующийся в широком диапазоне 550-770 нм, по сравнению с материалами ZIF-8(S) и ZIF-8(M).

Текстурные свойства ZIF-8 с разным размером кристаллов были изучены методом низкотемпературной адсорбции азота. Согласно полученным данным все образцы являются микропористыми материалами с высокой удельной поверхностью (Таблица 24). Хорошо видно, что с увеличением размера кристаллов с 100-150 нм до 550-770 нм возрастает $S_{\text{вет}}$ и V_{μ}/V_{Σ} образца с 1439 до 1572 $\text{m}^2/\text{г}$ и с 70.7 до 92.6, соответственно.

Методом ИК спектроскопии с использованием CDCl_3 в качестве молекулы-зонда изучено влияние размера кристаллов на основные свойства. В ИК спектре адсорбированного CDCl_3 на ZIF-8 было обнаружено две п.п. 2253 cm^{-1} и 2245 cm^{-1} (Рисунок 25А), которые указывали на присутствие двух типов основных центров разной силы (812 и 858 кДж/моль, соответственно).

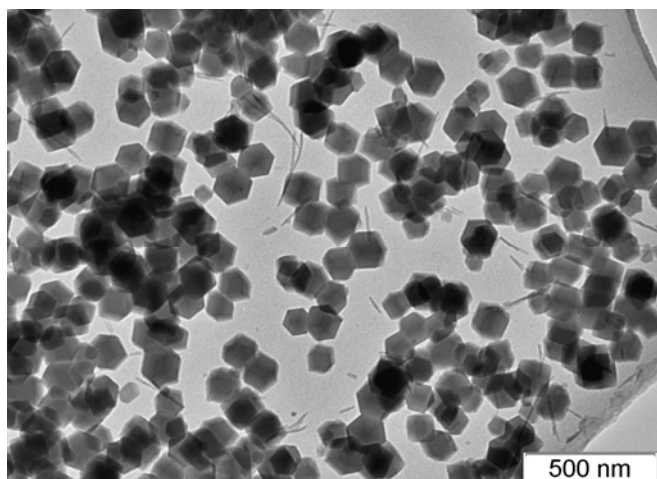
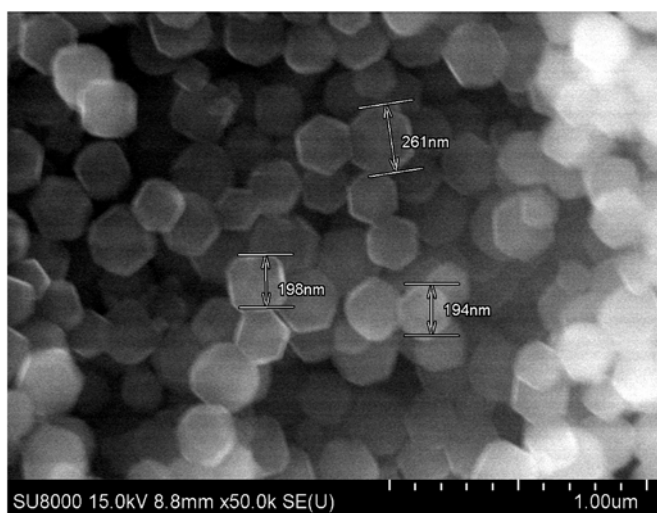
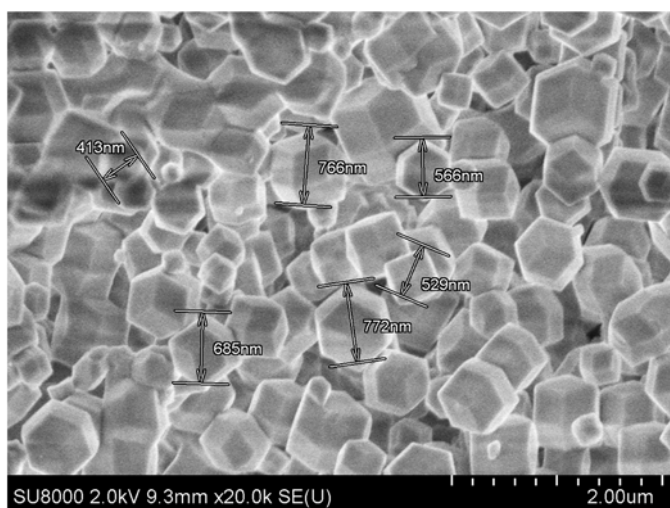
Размер частиц**ZIF-8(S)****100-150 нм****ZIF-8(M)****190-260 нм****ZIF-8(L)****550-770 нм**

Рисунок 24 – СЭМ изображения образцов ZIF-8

Эти данные согласуются с данными ^1H ЯМР (MAS) и DFT расчетов [147, 148], согласно которым в структуре ZIF-8 существует два типа основных центров, которые расположены в микропоре рядом с $-\text{CH}_3$ группой и C-H связью имидазольного кольца. Кроме того, методом термопрограммируемой десорбции CO_2 также было показано присутствие в структуре ZIF-8 двух типов ОЦ разной силы [50]. Отношение количества слабых ОЦ (температура десорбции CO_2 323-450 K) к количеству сильных ОЦ (температура десорбции CO_2 450-673 K) было 10.3/42.9. Рассчитав отношение интенсивностей полос, обнаруженных в ИК спектрах адсорбированного CDCl_3 на ZIF-8 (I_{2245}/I_{2253}), было установлено, что оно зависит от размера частиц ZIF-8 (Рисунок 25Б). Отношение I_{2245}/I_{2253} возрастало с ростом размера частиц, то есть ростом доли сильных ОЦ. Полученную корреляцию можно объяснить влиянием диффузионных ограничений с изменением размера кристаллов. Недавние исследования показали, что размер кристалла влияет на адсорбцию, десорбцию и диффузию гостевых молекул (N_2 , Ar, н-бутанол) в матрицу ZIF-8 [149, 150]. Мониторинг изменения ИК спектра в процессе адсорбции CDCl_3 на ZIF-8(S) показывает увеличение отношения I_{2245}/I_{2253} во времени (Рисунок 25В). Эта тенденция может свидетельствовать о том, что заполнение начинается с внутрикристаллических пор (сетка пор). Уменьшение размера кристалла должно приводить к увеличению внешней поверхности и снижению количества микропор, что увеличивает доступность активных центров. Отметим, что аналогичный эффект был продемонстрирован для матрицы цеолита ZSM-5 [151]. На Рисунке 25 Г приведена зависимость микропористости от размера частиц ZIF-8.

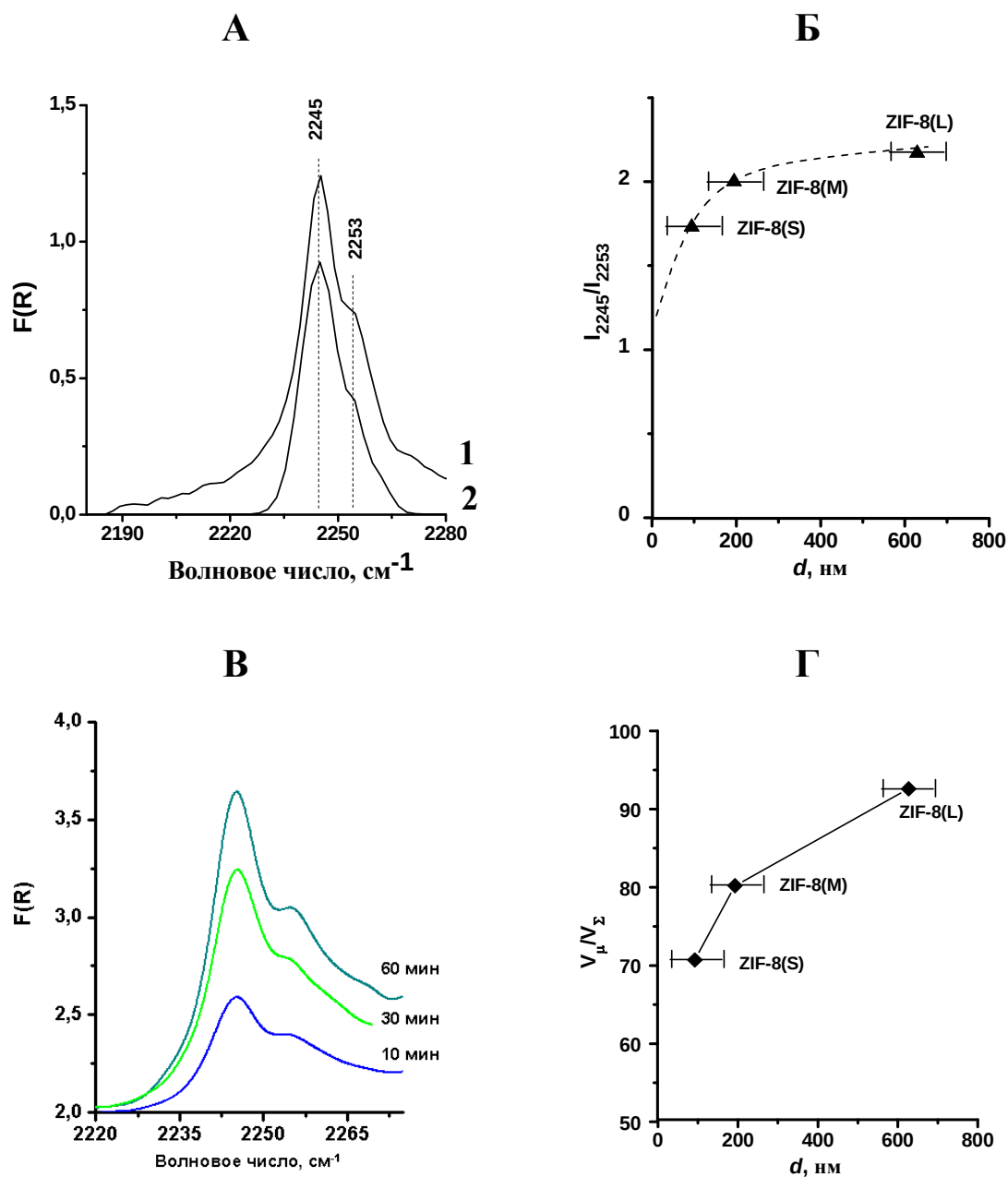


Рисунок 25 – (А) ИК спектры адсорбированного CDCl_3 на ZIF-8(S) (1) и ZIF-8(L) (2). ИК спектры представлены в единицах функции Кубелки-Мунка ($F(R) = (1 - R)^2/2R$, где R - коэффициент отражения). (Б) Корреляция между размером кристаллов ZIF-8 и отношением полос I_{2245}/I_{2253} в спектре адсорбированного CDCl_3 на ZIF-8. (В) Изменение ИК спектра с увеличением времени адсорбции CDCl_3 на ZIF-8(S). (Г) Корреляция между размером кристаллов ZIF-8 и V_{μ}/V_{Σ} ZIF-8

3.2. Закономерности влияния химического состава ЦИК на их текстурные и физико-химические свойства

3.2.1. Исследование текстурных и физико-химических свойств ZIF-8/ZIF-67 материалов

С целью исследования влияния химического состава на текстурные и физико-химические свойства нами были синтезированы смешанные образцы Zn,Co-ZIF с различным атомным соотношением Zn/Co в метаноле при 60 °С. На Рисунке 26 представлены рентгенограммы синтезированных Zn,Co-ZIF образцов. Хорошо видно, что рентгенограммы Zn,Co-ZIF образцов идентичны. Наблюдаемые дифракционные пики при (2 θ): 7.3, 10.4, 12.7, 14.8, 16.4 и 18.0° характерны для плоскостей (011), (002), (112), (002), (013) и (222), соответственно [152, 153, 154].

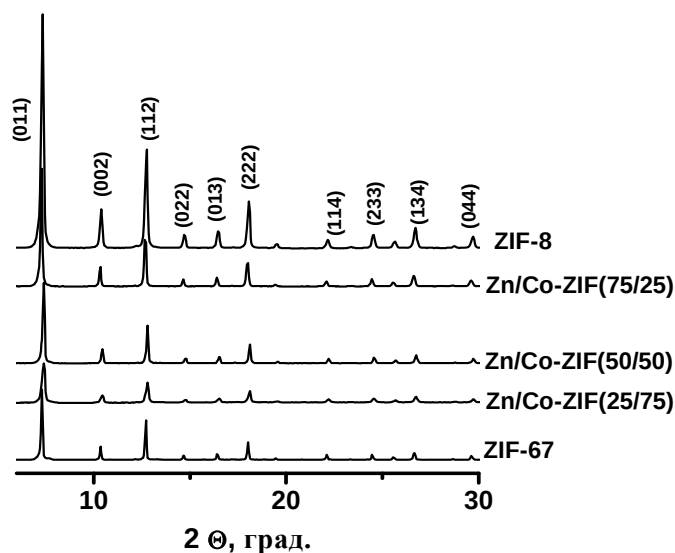
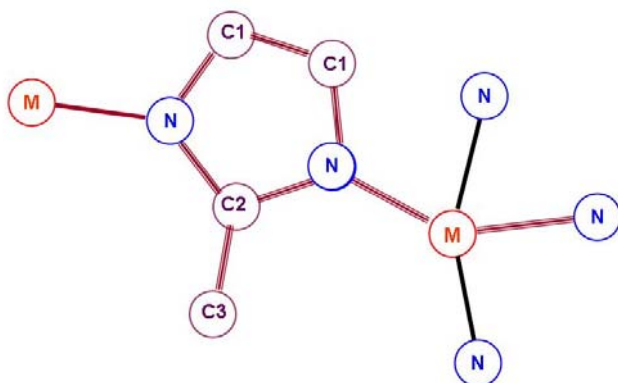
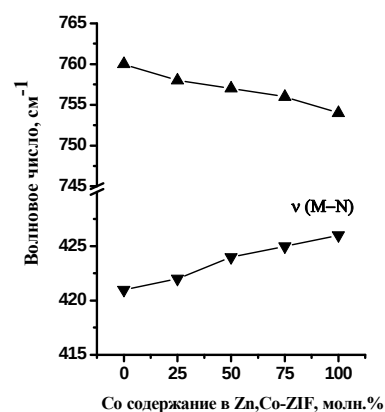
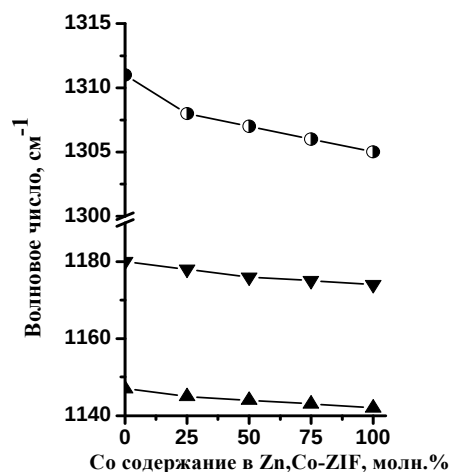
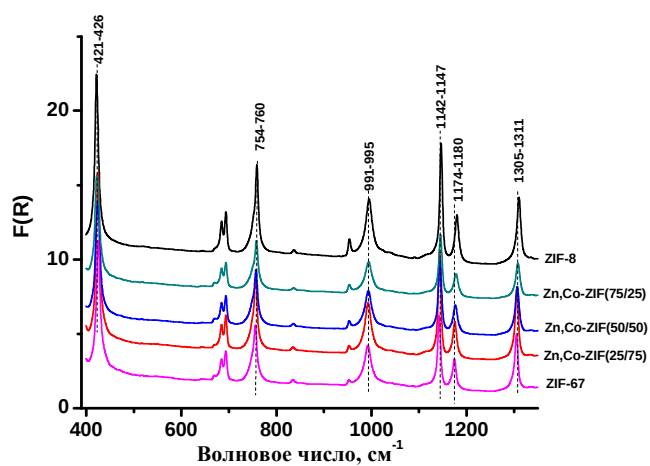


Рисунок 26 – Рентгенограммы ZIF-8/ZIF-67 образцов

Данные ИК спектроскопии также указывают на образование ZIF-8, ZIF-67 и смешанных Zn,Co-ZIF (Рисунок 27). Наблюдаемая полоса 419 см⁻¹ ($\nu_{\text{Zn-N}}$) в спектре ZIF-8 указывает на образование связи между ионами Zn²⁺ и атомом азота в структуре аниона 2-метилимидазола. Замещение ионов Zn²⁺ на ионы Co²⁺ приводит к смещению этой полосы в сторону большего волнового числа. Сдвиг полосы можно объяснить различием прочности связи Co²⁺...N по сравнению с Zn²⁺...N. Ранее синий сдвиг был продемонстрирован при исследовании зарождения и роста тонких пленок ZIF-67 и ZIF-8 [65].



	ZIF-8	ZIF-67
M-N, (Å)	1.98	1.96
Угол, (град)		
C1-N-M	127.0	128.3
C2-N-M	128.8	129.6
N-C2-N	113.4	115.6
N-C2-C3	123.2	122.2
C1-N-C2	105.0	104.0
N-M-N	109.5	109.5

Рисунок 27 – ИК спектры ZIF-8 (1), Zn,Co-ZIF(75/25) (2), Zn,Co-ZIF(50/50) (3), Zn,Co-ZIF(25/75) (4), ZIF-67 (5); и корреляции между количеством Co^{2+} в смешанных Zn,Co-ZIF и положением полос в ИК спектрах образцов. Длины связей и валентные углы ZIF-8 и ZIF-67 (данные взяты из работы [153])

П.п. 760 см^{-1} (изгиб кольца вне плоскости), 1180 и 1150 см^{-1} (изгиб кольца в плоскости имидазола), смещаются в сторону меньших волновых чисел с увеличением количества ионов Co^{2+} в каркасе ZIF-8, в отличие от п.п. $\nu_{\text{Zn-N}}$ (Рисунке 27). Такое поведение можно объяснить небольшими изменениями структуры. Согласно расчету DFT [155], длины связи M-N составляют 1.98 и $1.96\text{ \AA}$ для ZIF-8 и ZIF-67, соответственно (Рисунок 27). Замещение Zn^{2+} на Co^{2+} приводит к увеличению валентных углов C1-N-M и C2-N-M с 127.0 до 128.3 и с 128.8 до 129.6° , соответственно (Рисунок 27). При этом валентный угол N-C2-C3 уменьшается с 123.2 до 122.2° . Несомненно, эти изменения влияют на взаимодействие группы $-\text{CH}_3$ с ионами металлов $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$.

Исследование природы активных центров было проведено с использованием электронной спектроскопии диффузного отражения. Спектры диффузного отражения ZIF-8, ZIF-67 и смешанных Zn,Co-ZIF образцов показаны на Рисунке 28А.

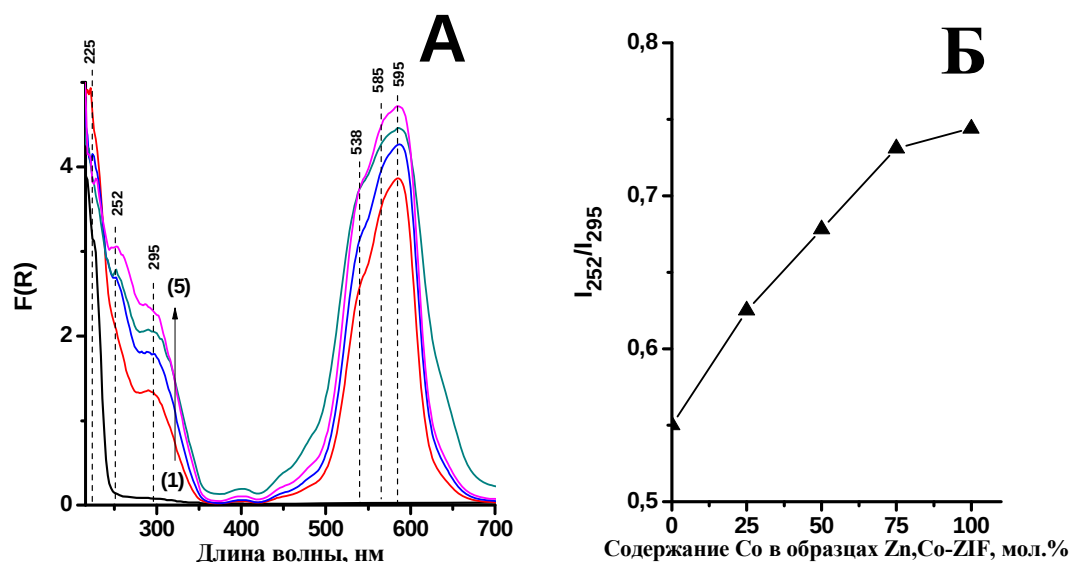


Рисунок 28 – (А) Электронные спектры диффузного отражения ZIF-8 - 1, Zn,Co-ZIF(75/25) - 2, Zn,Co-ZIF(50/50) - 3, Zn,Co-ZIF(25/75) - 4, ZIF-67 - 5. (Б) Влияние содержания Co в каркасе Zn,Co-ZIF на отношение интенсивностей полос I_{250}/I_{295}

В спектре ZIF-8 наблюдается интенсивная полоса 225 нм , относящаяся к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в имидазольных кольцах, и слабая широкая полоса в области $240\text{--}350\text{ нм}$, относящаяся к полосе переноса заряда лиганд-металл (LMCT) [153, 156]. Замещение ионов Zn^{2+} на ионы Co^{2+} приводит к появлению новых полос в областях $240\text{--}350$ и $400\text{--}700\text{ нм}$, которые относят к LMCT и характерным $[^4A_2(F)-^4T_1(P)]$ d-d переходам в ионе кобальта с тетраэдрическим координационным окружением (рисунке 3.12А) [157, 158]. Интенсивность этих полос возрастает с увеличением содержания Co^{2+} в смешанных Zn,Co-ZIF образцах. Основываясь на данных исследования MAF-6, было предположено, что полосы 252 и 295 нм

связаны с переносом заряда металл-лиганд от низкокоординированных атомов Co^{2+} (Co-L2 и Co-L3) к лиганду и высококоординированных атомов Co^{2+} (Co-L4) к лиганду, соответственно. Как видно из Рисунка 28Б с увеличением содержания Co^{2+} в каркасе смешанных Zn,Co-ZIF образцов отношение интенсивностей полос I_{252}/I_{295} возрастает. Эта корреляция показывает на то, что с увеличением содержания Co^{2+} в структуре Zn, Co-ZIF количество активных центров, образованных дефектами Co-L2 и Co-L3 возрастает.

Текстурные свойства смешанных Zn,Co-ZIF образцов также зависят от содержания Co^{2+} в структуре (Таблица 25). Согласно полученным данным увеличение содержания Co^{2+} приводит к росту удельной поверхности и вклада объема микропор в общий объем пор (V_{μ}/V_{Σ}). Так, после замещения 25% ионов Zn^{2+} ионами Co^{2+} удельная поверхность и V_{μ}/V_{Σ} изменяется с 1938 до 1965 $\text{м}^2/\text{г}$ и с 0.90 до 0.95, соответственно. Удельная поверхность ZIF-67 выше по сравнению с ZIF-8, что, вероятно, объясняется небольшим отличием каркаса, а именно размером полостей и окон (Таблица 18) [152].

Таблица 25 – Текстурные свойства образцов ZIF-8/ZIF-67

	ДРФА ^а (нм)	S _{ВЕТ} ($\text{м}^2/\text{г}$)	V_{Σ} ($\text{см}^3/\text{г}$)	V_{μ} ($\text{см}^3/\text{г}$)	$\frac{V_{\mu}}{V_{\Sigma}}$
ZIF-8	54.5±1.3	1938	0.80	0.72	0.90
ZIF-8(0.75/0.25)	67.8±1.0	1965	0.77	0.73	0.95
ZIF-8(0.5/0.5)	65.8±1.7	2024	0.75	0.74	0.99
ZIF-8(0.25/0.75)	55.3±2.5	2011	0.76	0.73	0.96
ZIF-67	75.9±4.4	2058	0.75	0.75	1.00

^а Средний размер ОКР, рассчитанный по уравнению Дебая-Шеррера (Уравнение 1).

3.2.2. Исследование текстурных и физико-химических свойств MAF-6 и MAF-5 материалов

Для исследования влияния химического состава на текстурные и физико-химические свойства были синтезированы сольвотермическим методом MAF-5 и MAF-6 на основе Zn^{2+} и Co^{2+} . Полученные материалы имели высокую кристалличность, что подтверждалось данными РФА. В рентгенограммах MAF-6 и MAF-5 образцов наблюдаются рефлексы, характерные для структур RHO [131] и ANA [135], соответственно (Рисунок 29). О высокой кристалличности MAF-5 и MAF-6 материалов свидетельствуют рефлексы (112) и (211), соответственно. Средний размер областей когерентного рассеяния по уравнению Дебая-Шеррера и текстурные свойства образцов приведены в Таблице 26.

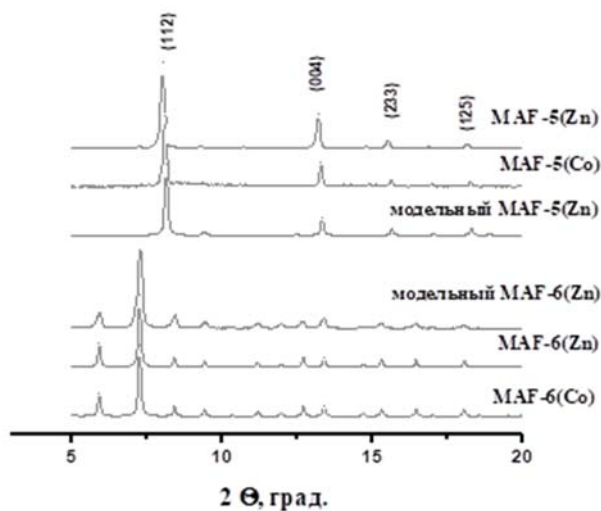


Рисунок 29 – Рентгенограммы MAF-5 и MAF-6 образцов

Таблица 26 – Текстуальные свойства MAF-5 и MAF-6 образцов

	$D_{\text{рфа}}^a$ (нм)	$S_{\text{вет}}$ (м ² /г)	V_{Σ} (см ³ /г)	V_{μ} (см ³ /г)	$\frac{V_{\mu}}{V_{\Sigma}}$
MAF-6(Zn)	35.5 ± 1.0	1258	0.59	0.43	0.73
MAF-6(Co)	37.9 ± 0.8	1187	0.70	0.47	0.67
MAF-5(Zn)	58.9 ± 1.0	464	0.32	0.17	0.53
MAF-5(Co)	62.6 ± 1.5	570	0.40	0.26	0.65

^a Средний размер ОКР, рассчитанный по уравнению Дебая-Шеррера (Уравнение 1).

ИК спектры образцов MAF-5 и MAF-6 показаны на Рисунке 30. Хорошо видно, что во всех спектрах наблюдается полоса в области 419-430 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям в Zn²⁺-N связи и указывающая на образование ЦИК. Детальное изучение области валентных колебаний Co-N и Zn-N ИК спектров Co-MAF и Zn-MAF показывает смещение в синюю сторону для Co-образованных образцов. Так, для MAF-5 полоса сдвигается с 423 до 426 см⁻¹, а для MAF-6 – с 417 до 427 см⁻¹ при замещении Zn²⁺ на Co²⁺. Сдвиг полосы также можно объяснить различием прочности связи Co²⁺...N по сравнению с Zn²⁺...N.

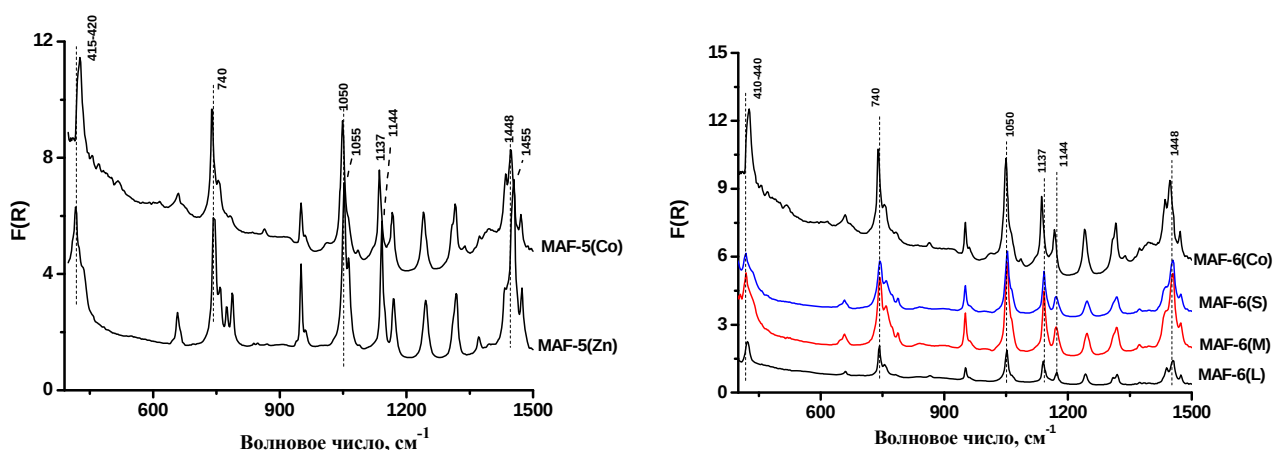


Рисунок 30 – ИК спектры MAF-5 и MAF-6 образцов

3.3 Исследование основных свойств ЦИК

В настоящее время для исследования основности гетерогенных систем применяют метод ИК спектроскопии с использованием в качестве молекул-зондов С-Н кислоты (хлороформ, H_2S , CHF_3 и др.), N-Н кислоты (пиррол), CDCl_3 и др. [128, 159, 160]. Для изучения основных свойств ЦИК мы использовали CDCl_3 , который является слабым основанием и практически не взаимодействует с ЛКЦ и протонными центрами [128, 159]. Ранее этот метод был использован для анализа основности МОКП, таких как $\text{MIL-100}(\text{Al, Fe, Cr})$, $\text{UiO-66}(\text{Zr})$, и $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ [5].

Используя этот метод, была изучена основность ЦИК. ИК спектр CDCl_3 , адсорбированного на ZIF-8 приведен на Рисунке 31. После разложения в спектре можно выделить две полосы 2245 и 2255 cm^{-1} . Эти полосы могут быть отнесены к взаимодействию CDCl_3 с основными центрами образцов. В настоящее время природа этих центров неизвестна, хотя в литературе сделаны попытки по их исследованию методами ^1H ЯМР (MAS) спектроскопии [55, 62, 103, 147, 161], квантово-химическими расчетами [162] и термопрограммируемой десорбцией CO_2 [50]. В ИК спектре CDCl_3 , адсорбированного на MAF-6, также после разложения можно выделить 2 полосы 2250 и 2241 cm^{-1} (Рисунок 31). В тоже время в спектрах MAF-5 и ZIF-90 наблюдается три полосы. В спектре MAF-5 – полосы 2250, 2243 и 2235 cm^{-1} , и в спектре ZIF-90 – 2250, 2210 и 2147 cm^{-1} .

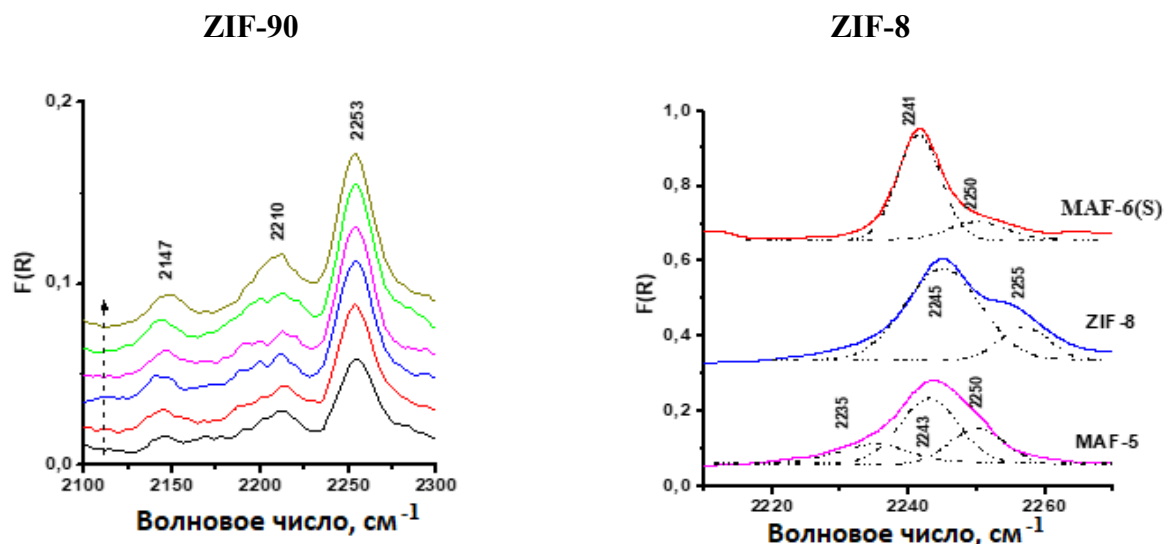
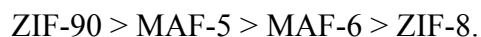


Рисунок 31 – ИК спектры адсорбированного CDCl_3 на ZIF-90, MAF-5, MAF-6(S) и ZIF-8

Используя полученные данные по Уравнению 2 [163] была рассчитана сила основных центров. Значения силы основных центров в единицах протонного сродства к паре электронов (РА) представлены в Таблице 27. Как видно из этих данных, сила основных центров для 2-mIm равна 963 кДж/моль [164], в то время РА для самых сильных центров ZIF-8 не превышает 858 кДж/моль. Это различие РА связано с образованием связи между Zn^{2+} и атомом азота имидазольного кольца (Zn-N) в структуре ZIF-8. Аналогичное различие силы основных центров наблюдается между 2-eIm (978 кДж/моль [164]), MAF-5 и MAF-6. В целом, сила основных центров ЦИК снижается в ряду:



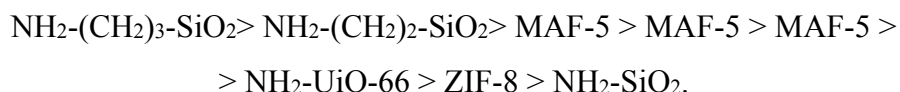
Наличие сильных основных центров в структуре MAF-5 и MAF-6 по сравнению с ZIF-8, можно объяснить различием силы органических линкеров. Это предположение согласуется с различием pK_a сопряженных кислот 2-mIm (7.85 [165, 166]) и 2-eIm (8.0 [167, 168]).

Таблица 27 – Спектральные характеристики (ν_{C-D}) для различных каталитических систем по данным адсорбции $CDCl_3$

	ν_{C-D} (cm^{-1})	РА (кДж/моль)
2-mIm [164]	-	963.4
2-eIm [164]	-	978
ZIF-90	2253	877
	2210	940
	2147	982
ZIF-8	2255	812
	2245	858
MAF-6	2250	839
	2242	870
MAF-5	2253	839
	2243	864
	2235	884
$Cu_3(BTC)_2$ [83]	2255	830
MIL-100(Al) [83]	2254	834
UiO-66(Zr) [169]	2253	839
NH_2 -UiO-66(Zr) [83]	2253	839
	2245	867
NH_2 -MIL-101(Al) [170]	2252	829
	2212	922
NH_2 -UiO-66 [83]	2245	867
NH_2 -SiO ₂ [171]	2255	829
NH_2 -(CH ₂) ₂ -SiO ₂ [171]	2215	919
NH_2 -(CH ₂) ₃ -SiO ₂ [171]	2200	938

Большая основность MAF-5 по сравнению с MAF-6 может быть связана с различием их структур. MAF-6 представляет собой высоко упорядоченную структуру, в то время как структура MAF-5 сильно искажена (Таблица 18) и может приводить к некоторому перераспределению электронной плотности в основных центрах. Сравнение основности ЦИК,

образованные 2-mIm и 2-eIm, с основностью $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-SiO}_2$ ($x = 0, 2, 3$) и $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ [83] указывает на то, что их значение РА уменьшается в следующем порядке:



Высокая основность MAF-5 по сравнению с $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ обусловлена взаимодействием NH_2 групп с -COOH группами органического линкера (2-аминотерефталевая кислота). В тоже время основность MAF-5 ниже, чем у $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-SiO}_2$ ($x = 2$ и 3) и выше основности $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$. Это объясняется силой взаимодействия -NH_2 групп с поверхностными функциональными группами SiO_2 , которая снижается с удалением -NH_2 групп с поверхности SiO_2 .

Сила основных центров ZIF-90 (982 кДж/моль) выше, чем у всех изученных ЦИК. Это различие, вероятно, связано с наличием в структуре линкера электроноакцепторной -CHO группы. Сравнение основности ЦИК с основностью МОКП, образованных органическими линкерами с бензолтрикарбоновыми кислотами указывает на то, что ЦИК имеют более сильные основные центры, чем МОКП. Например, основность ZIF-90 (982 кДж/моль) выше, чем у $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (829 кДж/моль), MIL-100(Al) (834 кДж/моль) и UiO-66(Zr) (839 кДж/моль). Введение NH_2 группы в бензольное кольцо линкера МОКП ($\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$ (867 кДж/моль) и $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ (829 кДж/моль)) повышает основность. Однако, по силе основных центров они все равно уступают ZIF-90.

3.4 Заключение к главе 3

Таким образом, в результате проведенного исследования было показано, что размер частиц и химический состав ЦИК играет важную роль в определении их текстурных и основных свойств. Изменяя размер частиц можно целенаправленно регулировать удельную поверхность, пористость и природу активных центров. Количество как кислых, так и основных центров возрастает с уменьшением размера частиц ЦИК. Природа линкера влияет на силу основных центров ЦИК. Замещение ионов Zn^{2+} на Co^{2+} позволяет изменять как природу, так и доступность активных центров. Это может быть важно для настройки адсорбционных и каталитических свойств ЦИК.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ ИМИДАЗОЛАТНЫХ КАРКАСОВ

Как описано в главе 1, на скорость и селективность процессов с участием ЦИК влияет их размер и химический состав. Исследование влияния размера частиц и химического состава на каталитические свойства ЦИК позволит точно настроить каталитическую эффективность и селективность этих материалов, что делает их весьма универсальными для различных применений. В данной главе представлены результаты исследования влияния этих параметров на каталитические свойства ЦИК в реакции получения пропиленкарбоната из ПО и CO₂. Наиболее значимые результаты этих исследований изложены в 4-х статьях [98, 102, 118, 129].

4.1. Закономерности влияния размера частиц ЦИК на их каталитические свойства

Оптимизация параметров проведения реакции в присутствии MAF-5.

Каталитические свойства полученных ЦИК были исследованы в реакции циклоприсоединения CO₂ к ПО при 80 °С под давлением 0.8 МПа CO₂. Согласно экспериментальным данным, в отсутствие катализатора конверсия ПО была около 1% через 5 ч (Таблица 28), а при проведении реакции в присутствии MAF-5 в качестве катализатора она достигала 8.3%. Скорость реакции существенно возрастает, если в систему добавить [н-Bu₄N]Br в качестве добавки (MAF-5/[н-Bu₄N]Br 1:1 мас./мас.). В присутствии бинарной системы MAF-5/[н-Bu₄N]Br конверсия ПО за 5 ч реакции достигает 67.3%. Стоит отметить, что во всех случаях, согласно анализу ГХ-МС, основным продуктом был ПК с селективностью 99%.

Таблица 28 – Экспериментальные данные реакции ПО с CO₂ ^а

№	Катализатор	Конверсия (%)	Селективность по ПК (%)
1	Без катализатора	< 1	-
2	[н-Bu ₄ N]Br (50 мг)	5.1	> 99
3	MAF-5	8.3	> 99
4	MAF-5/[н-Bu ₄ N]Br ^б	67.3	> 99

^а Условия эксперимента: 24 ммоль ПО, 0.8 МПа CO₂, 0.85 ммоль катализатора, 80 °С. ^б Бинарная система содержит 0.85 ммоль MAF-5 и 0.85 ммоль [н-Bu₄N]Br

Исследования каталитических свойств бинарной системы MAF-5/[н-Bu₄N]Br показали, что ее активность зависит от количества введенной в систему добавки. С увеличением массового отношения MAF-5/[н-Bu₄N]Br активность системы возрастает (Рисунок 32А).

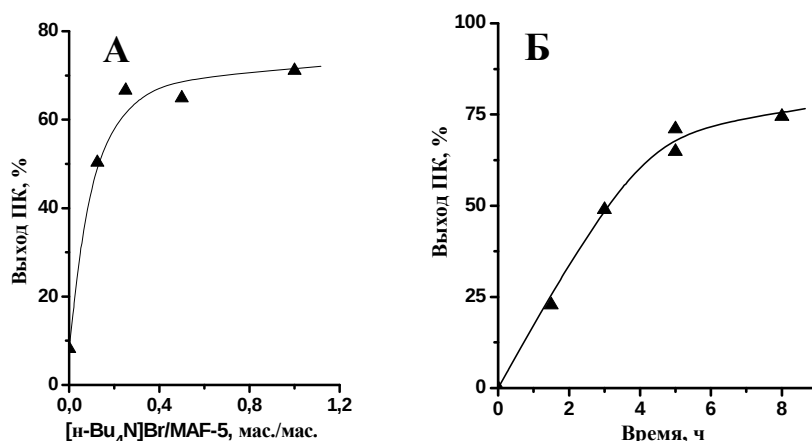


Рисунок 32 – (А) Корреляция между массовым отношением MAF-5/[n-Bu₄N]Br и выходом ПК за 5 ч реакции. (Б) Кинетическая кривая накопления ПК в присутствии бинарной системы MAF-5/[n-Bu₄N]Br (1:1 мас./мас.) (Экспериментальные условия: 24 ммоль ПО, 0.8 МПа CO₂, 0.85 ммоль MAF-5, 80 °C)

За 5 ч реакции максимальный выход ПК был 66.6% в присутствии бинарной системы с массовым отношением равном 1:1. Выход продукта возрастал до 79.9% при повышении температуры реакции до 100 °C. Кинетическая кривая выхода ПК в присутствии бинарной системы MAF-5/[n-Bu₄N]Br с массовым отношением 1:1 при 80 °C показана на Рисунке 32Б. Хорошо видно, что на кинетической кривой не наблюдается индукционный период, а максимальный выход ПК достигается примерно через 5 ч реакции. В дальнейшем каталитические свойства ЦИК были изучены в присутствии добавки [n-Bu₄N]Br (массовое отношение 1:1) при 0.8 МПа CO₂, 80 °C и 5 ч.

Влияние размера частиц MAF-6. Исследовано влияние размера частиц MAF-6 на выход ПК в присутствии и без [n-Bu₄N]Br в оптимальных условиях (0.8 МПа CO₂, 80 °C и 5 ч). Основные результаты представлены в Таблице 29. Корреляция между размером кристаллов MAF-6 и выходом ПК показана на Рисунке 33А. Видно, что выход ПК снижается с увеличением размера кристаллов. Это явление можно объяснить несколькими причинами. Прежде всего, это можно объяснить ростом диффузионных ограничений благодаря изменению V_{μ}/V_{Σ} образца (Таблица 22). Заметим, что данная корреляция может указывать на то, что для высокой каталитической активности материалов наиболее важны мезопоры.

Таблица 29 – Циклоприсоединение CO₂ к пропиленоксиду в присутствии бинарных систем ЦИК/[n-Bu₄N]Br

ЦИК	Конверсия ПО (%)	Выход ПК (%)
MAF-6(L)	65.0	64.3
MAF-6(M)	67.6	67.2
MAF-6(S)	80.5	79.6
ZIF-8(L)	49.6	49.1
ZIF-8(M)	58.3	57.7
ZIF-8(S)	67.9	67.2

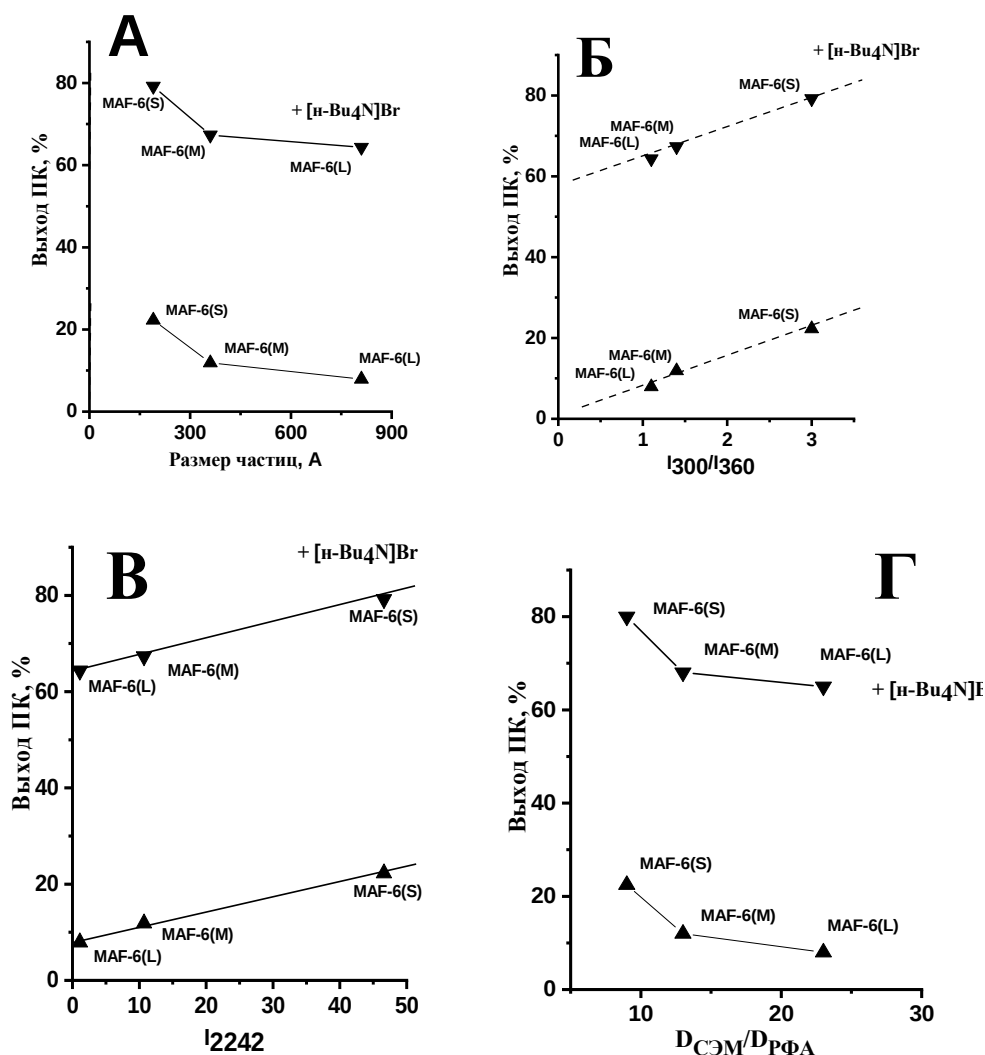


Рисунок 33 – (А) Зависимость выхода ПК от размера частиц MAF-6. (Б) Корреляция между выходом ПК и отношением интенсивностей полос 330 и 360 нм в ЭСДО (I₃₀₀/I₃₆₀). (В) Корреляция между выходом ПК и интенсивностью полосы 2242 см⁻¹ в ИК спектре адсорбированного CDCl₃. (Г) Корреляция между выходом ПК и отношением D_{СЭМ}/D_{РФА}

Различие в количестве и локализации активных центров может быть еще одной причиной зависимости активности MAF-6 от размера кристалла. Корреляция между выходом ПК и количеством ЛКЦ (I_{300}/I_{360}) показана на Рисунке 33Б. Хорошо видно, что выход ПК линейно коррелирует с количеством активных центров, образованных низкокоординированными ионами Zn^{2+} (Zn-L2 и Zn-L3). Кроме того, выход ПК также хорошо коррелирует с изменением количества основных центров (Рисунок 33В). С их увеличением (I_{2242}) выход ПК возрастает. Обе корреляции указывают на то, что как ЛКЦ, так и ОЦ играют важную роль в механизме реакции. Высокий выход ПК удалось получить в присутствии образца MAF-6(S), содержащего большое количество активных центров. Эти тенденции согласуются со структурой и текстурными свойствами образцов MAF-6. Низкая активность MAF-6(L) при большом размере частиц обусловлена малым количеством активных центров, из-за высокого структурного порядка частиц. Такая взаимозависимость указывает на то, что активные центры образованы дефектами и расположены в областях, близких к поверхности кристаллитов. Это предположение подтверждается линейной корреляцией между выходом ПК и соотношением $D_{СЭМ}/D_{РФА}$ (Рисунок 33Г).

Аналогичные зависимости установлены и для ZIF-8 (Рисунок 34). Так же, как и в случае MAF-6 выход ПК зависит от размера частиц.

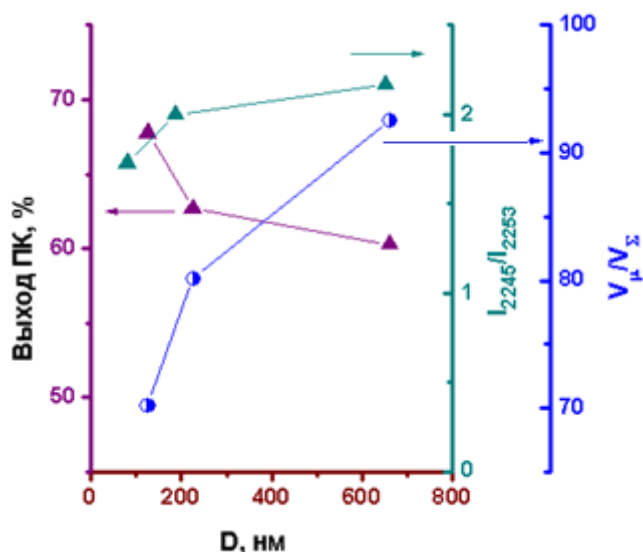


Рисунок 34 – Корреляции между размером частиц, выходом ПК, отношением I_{2245}/I_{2253} и V_{μ}/V_{Σ}

4.2 Закономерности влияния химического состава ЦИК на их каталитические свойства

Для изучения влияние химического состава ЦИК на каталитические свойства было выбрано две системы: (1) смешанные Zn,Co-ZIF образцы, и (2) MAF-5 и MAF-6, образованные ионами Zn^{2+} и Co^{2+} . Основные результаты приведены в Таблице 30.

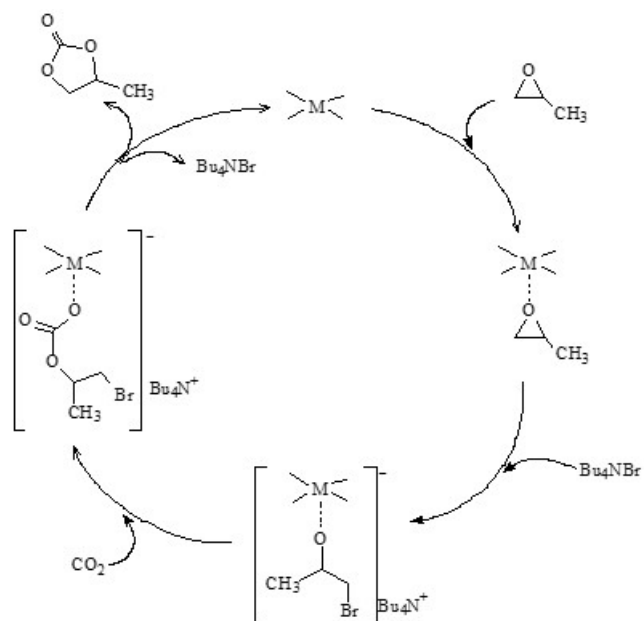
Таблица 30 – Реакция пропиленоксида с CO_2 в присутствии образцов ЦИК ^a

№	ЦИК	Конверсия (%)	Селективность (%)
1	MAF-5(Zn)	67.3	> 99
2	MAF-5(Co)	62.5	> 99
3	MAF-6(Zn)	80.5	> 99
4	MAF-6(Co)	65.2	> 99
5	ZIF-8	67.9	> 99
6	Zn,Co-ZIF(25/75)	63.6	> 99
7	Zn,Co-ZIF(50/50)	60.3	> 99
8	Zn,Co-ZIF(75/25)	51.4	> 99
9	Zn,Co-ZIF(75/25)	58.9	> 99
10	ZIF-67(Co)	55.4	> 99

^a Экспериментальные условия: 24 ммоль ПО, 8 атм CO_2 , 0.85 ммоль катализатора, 0.85 ммоль $[n-Bu_4N]Br$, 80 °C, 5 ч.

Исследование смешанных Zn,Co-ZIF образцов. Как видно из данных, приведенных в Таблице 30, активности Zn-содержащих систем выше по сравнению с Co-содержащими системами. Для объяснения основных причин различия каталитических свойств ZIF-8(Zn) и ZIF-67(Co) следует рассмотреть возможный механизм реакции. Как показано на Схеме 11 (общепринятый механизм реакции), активный центр представляет собой пару «кислотный центр Льюиса — основной центр» (ЛКЦ-ОЦ). Активация ПО происходит ЛКЦ, тогда как основной центр активирует молекулу CO_2 [172 ,173]. Добавление $[n-Bu_4N]Br$ к катализатору ускоряет стадию раскрытия цикла путем нуклеофильной атаки на атом C1 эпоксида и образования промежуточного продукта.

Механизм реакции в присутствии добавки $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{Br}$



Механизм реакции в отсутствии добавки $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{Br}$

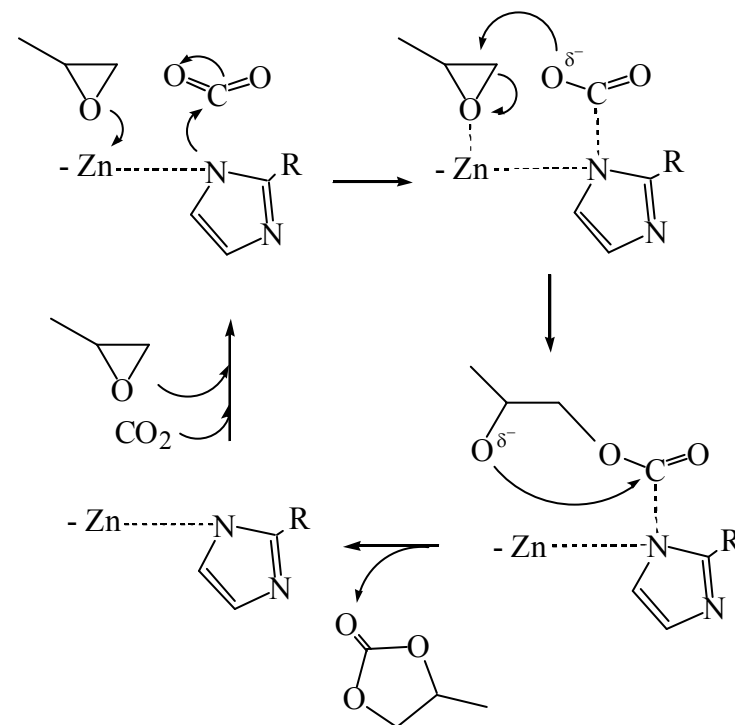


Схема 11 – Механизм реакции пропиленоксида с CO_2

Таким образом, как кислый центр, так и основной центр играют важную роль в механизме реакции. Как уже говорилось ранее (см. раздел 3.2.1) ZIF-8 и ZIF-67 имеют небольшие различия в структуре каркаса. Так, ZIF-8 имеет несколько большие полости (11.6 Å) и размер каналов (3.4 Å), чем ZIF-67 (11.4 Å и 3.3 Å, соответственно). Следовательно, можно предположить, что низкая активность ZIF-67 по сравнению с ZIF-8 связана с разной доступностью активных центров для реагентов. Кроме того, ZIF-8 и ZIF-67 различаются текстурными свойствами (Таблица 25). Вклад объема микропор в общий объем пор (V_{μ}/V_{Σ}) больше для ZIF-67 по сравнению с ZIF-8, что также может влиять на скорость реакции

Другой причиной низкой активности Со-содержащих ЦИК может быть разное количество активных центров и сила взаимодействия между Со-образованными активными центрами и реагентами. Корреляция между выходом ПК и количеством Со-образованных ЛКЦ (I_{252}/I_{295}) показана на Рисунке 35. Хорошо видно, что выход ПК уменьшается с увеличением числа активных центров, образованных низкокоординированными ионами Co^{2+} (Со-L2 и Со-L3). Это явление можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, согласно исследованиям адсорбции CO_2 металл-замещенными МОКП (М-HKUST-1 и М-MOF-74, М: Со и Zn) [174, 175, 176], Zn имеет более сильную связь с CO_2 , чем Со, из-за более высокого эффективного заряда по сравнению с Со. Мешкат (Meshkat) и соавт. [177] показали, что это различие привело к более высокому коэффициенту растворимости CO_2 в ZIF-8 по сравнению с ZIF-67. Недавно Ци (Qi) и соавт. [178] исследовали каталитические свойства пористого углеродного материала, допированного азотом (Zn/CN, Со/CN и Со,Zn/CN (Со/Zn – 1:1)), синтезированного путем термического пиролиза цеолитических имидазольных каркасов (Со,Zn-ZIF) в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам. Они показали, что эффективность (конверсия и селективность) Zn/CN (85 и 84%, соответственно) была выше по сравнению с Со,Zn/CN (12 и 11%) и Со/CN (12 и 7%) в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпихлоргидрину. Это явление было объяснено данными CO_2 -ТПД. Было установлено, что значительная часть адсорбированного CO_2 десорбируется при более низкой температуре (510 °C) из образца Zn/CN по сравнению с Zn,Со/CN (684 °C). Наименьшая степень десорбции наблюдалась для Со/CN. Можно предположить, что степень поглощения CO_2 уменьшается с увеличением содержания Co^{2+} в каркасе смешанных Zn,Со-ZIF и, таким образом, изменяется скорость реакции (Рисунок 35). Вероятно, подобное поведение может наблюдаться и при взаимодействии ПО с активными центрами. Повышенное сродство ПО в Zn-формированных активных центрах может быть причиной более высокой конверсии ПО в присутствии ZIF-8 по сравнению с ZIF-67 (Таблица 30).

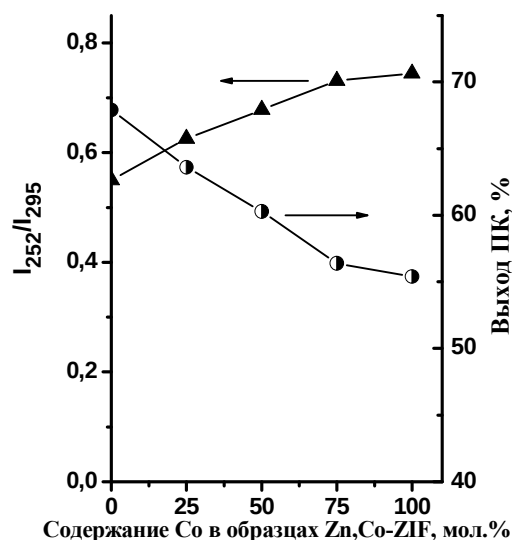


Рисунок 35 – Влияние содержания Co в каркасе Zn,Co-ZIFs на выход ПК и отношение интенсивностей полос I_{250}/I_{295}

Исследование активностей MAF-5 и MAF-6. Результаты сравнения каталитических свойств MAF-5 и MAF-6, образованных ионами Co^{2+} и Zn^{2+} , в присутствии добавки $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ показано в Таблице 30. Хорошо видно, что активность Co-содержащих материалов ниже, чем Zn-содержащих материалов. На основании данных, полученных для смешанных Zn,Co-ZIF материалов можно утверждать, что это отличие также связано с доступностью активных центров для реагентов и силой взаимодействия с CO_2 и пропиленоксидом.

4.3 Закономерности влияния структуры ЦИК на их каталитические свойства

Другим важным моментом было исследование влияния структуры на активность ЦИК. Основные результаты приведены в Таблице 30. Хорошо видно, что выход ПК снижается в ряду: $\text{MAF-6} > \text{MAF-5} > \text{ZIF-8}$.

Различие в активности ЦИК может быть вызвано несколькими причинами. В первую очередь это может быть связано с различием их строения (Таблица 18).

Структура ZIF-8 представляет собой трехмерный каркас, имеющий цеолитную топологию содалита (SOD) [152]. Каркас ZIF-8 образован усеченными октаэдрическими (4^66^8) ячейками, соединенными четырех- и шестичленными кольцами $\text{Zn}_4(2\text{-mIm})_4$ и $\text{Zn}_6(2\text{-mIm})_6$, содержащими 24 атома Zn на элементарную ячейку. Это приводит к образованию больших полостей ($11.6 \text{ \AA}$), соединенных между собой узкими каналами ($3.4 \text{ \AA}$). MAF-5 цеолитной топологией ANA (Analcime) образован ячейками симметрии D_3 (6^28^3), имеющими каналы ($4.0 \times 5.8 \text{ \AA}$) и вытянутую эллипсоидальную полость ($7.0 \times 10.0 \text{ \AA}$) с окнами из $\text{Zn}_4(2\text{-eIm})_4$, $\text{Zn}_6(2\text{-eIm})_6$ и $\text{Zn}_8(2\text{-eIm})_8$ [135]. В то же время MAF-6 с цеолитной топологией RHO имеет большую

полость (около 18.7 Å) и каналы (около 7.6 Å). Структура MAF-6 образована ячейками с окнами, содержащими четырех-, шести- и восьмичленные кольца, включающих 48 атомов Zn на элементарную ячейку. Каждая клетка соединена с шестью соседними клетками посредством полиэдрических единиц, состоящих из двойных восьмичленных колец (известных как D₈R) [179]. Более высокая разупорядоченность каркаса и меньший размер апертуры MAF-5 по сравнению с MAF-6 могут приводить к снижению доступности активных центров для реагентов и увеличению диффузионных ограничений. В целом, как видно из Рисунка 36, выход ПК линейно возрастает с увеличением размера каналов, то есть с увеличением размера поры. Аналогичная тенденция наблюдается и для реакции между CO₂ и стиролоксидом.

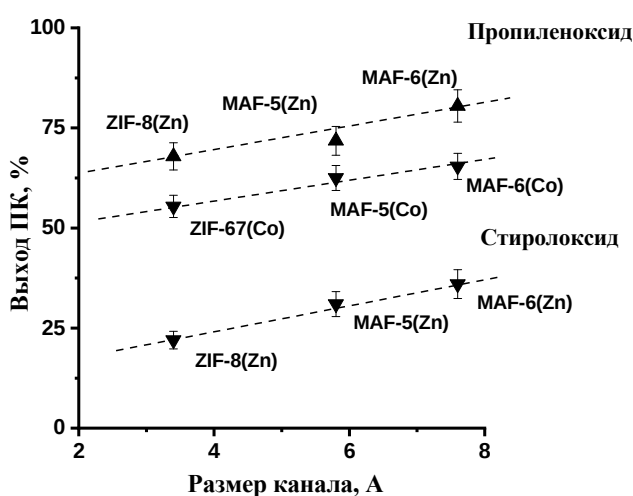


Рисунок 36 – Корреляции между размером каналов ЦИК, конверсией пропиленоксида и стиролоксида (Условия эксперимента (а): 17.8 ммоль пропиленоксида, 0.85 ммоль катализатора, 0.85 ммоль [н-Вu₄N]Br, 0.8 Мпа CO₂, 80 °C, 5 ч); (б) 20 ммоль стиролоксида, 0.85 ммоль катализатора, 1.2 Мпа CO₂, 50 °C, 24 ч)

4.4 Эффективность изученных систем

Имеющаяся на данный момент в литературе информация [101], указывает на то, что Zn-ЦИК и, в частности ZIF-8, который традиционно считается «стабильным» материалом, могут быть восприимчивы к травлению поверхности и ее разрушению в каталитических условиях. Поэтому в работе было изучено влияние размера кристаллов MAF-6 на их стабильность в ходе реакции. Как показали данные СЭМ (Рисунок 37) и химического анализа, размер кристаллов влияет на их стабильность. Количество вымытого Zn²⁺ из MAF-6(S, 100-150 нм) в ходе реакции было примерно в 3.5 раза больше (1.43 мас.%) по сравнению с MAF-6(L, 550-770 нм). Примечательно, что для образца MAF-6(L) наблюдается механическое разрушение частиц в результате перемешивания, в то время как в случае MAF-6(S) имеет место и более глубокие

повреждения кристаллов. Значительное количество удаленных из структуры ионов Zn^{2+} в случае MAF-6(S) можно объяснить большим количеством дефектных мест, образованных Zn-L2 и Zn-L3 и свободными N-фрагментами, принадлежащими линкерам. С уменьшением размера кристаллов их количество возрастает и, соответственно, увеличивается количество выщелачиваемых Zn^{2+} и 2-eIm полярными реагентами.

Интересно также было сравнить каталитические свойства наиболее активной бинарной системы MAF-6(S)/[н-Bu₄N]Br с системами ЦИК/[н-Bu₄N]Br, о которых сообщалось в литературе. Как видно из данных, приведенных в Таблице 31, все системы активны в достаточно близких условиях при 0.8-1.2 Мпа CO₂ и 80-120 °С. Несмотря на разницу в давлении CO₂, можно сказать, что эффективность бинарной системы MAF-6(S)/[н-Bu₄N]Br близка к эффективности ZIF-95/[н-Bu₄N]Br и выше, чем ZIF-23/[н-Bu₄N]Br. Примечательно оказалось то, что каталитическая эффективность бинарной системы MAF-5(Zn)/[н-Bu₄N]Br также выше, чем ZIF-23/[н-Bu₄N]Br как при 80 °С, так и при 100 °С. MAF-5(Zn)/[н-Bu₄N]Br позволяет получить ПК с выходом 79.7% при 100 °С, в то время как в присутствии ZIF-23/[н-Bu₄N]Br выход ПК составляет всего 61.3% при 120 °С.

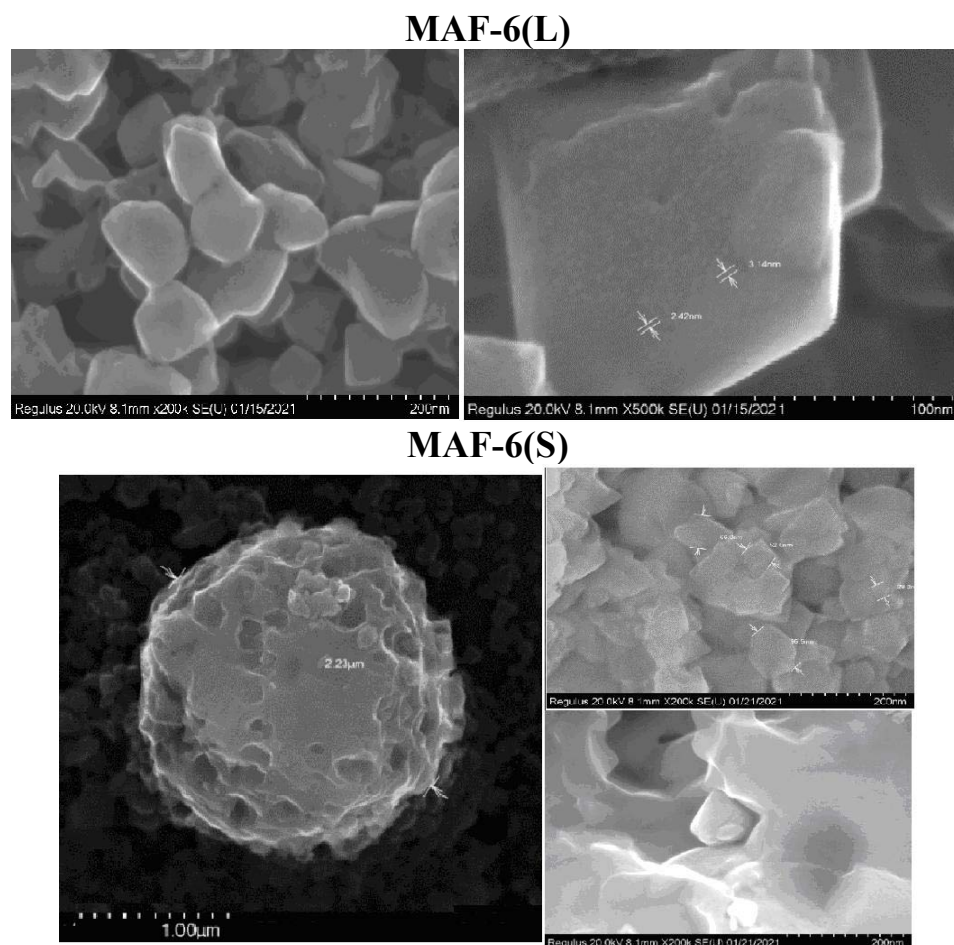


Рисунок 37 – СЭМ снимки образцов MAF-6(L) и MAF-6(S) после применения в реакции

Таблица 31 – Циклоприсоединение CO₂ к пропиленоксиду в присутствии ЦИК

Каталитическая система			Экспериментальные условия				Конверсия ПО %	Выход ПК %	Ссылка
	ЦИК	[n-Bu ₄ N]Br	ПО	CO ₂	T	Время			
	ммоль	ммоль	ммоль	Мпа	°C	ч			
ZIF-23	0.8	0.8	42.9	1.2	120	6	61.9	61.3	[105]
ZIF-95	0.4	0.4	18.6	1.2	80	2	83.2	84.0	[108]
ZIF-95	0.4	0.4	18.6	1.2	100	2	97.2	96.2	[108]
ZIF-90	0.49	0.0	42.9	1.2	120	8	88	81	[53]
MAF-5(Zn)	0.85	0.85	24	0.8	80	5	67.3	66.6	
MAF-5(Zn)	0.85	0.85	24	0.8	100	5	80.7	79.9	
MAF-6(S)	0.85	0.85	24	0.8	80	5	80.5	79.6	

4.5 Заключение к главе 4

Влияние размера частиц и химического состава на каталитические свойства ЦИК важная область исследований, которая обладает большим потенциалом для развития катализа. Размер частиц и химический состав играют важную роль в формировании каталитического поведения ЦИК, предлагая возможности для настройки и оптимизации их характеристик для конкретных применений.

Полученные результаты показали, что мелкие частицы имеют преимущества с точки зрения каталитической активности. Увеличенная площадь поверхности обеспечивает большее количество активных центров, способствуя повышению скорости реакции и улучшая доступность реагентов. Кроме того, частицы меньшего размера способствуют эффективному массопереносу и диффузии, обеспечивая лучшее взаимодействие между реагентами и активными центрами.

Химический состав ЦИК тоже оказывает влияние на их каталитические свойства. Выбирая конкретные ионы металлов и органические лиганды, можно изменять структуру каркаса, размер пор и функциональность поверхности в соответствии с требованиями желаемых каталитических реакций. Различные ионы металлов и лиганды придают уникальные свойства, такие как кислотность, основность и окислительно-восстановительная активность, которые можно использовать для повышения селективности и эффективности катализа. Возможность точной настройки химического состава обеспечивает эффективную степень контроля над каталитическим поведением этих каркасов.

ВЫВОДЫ

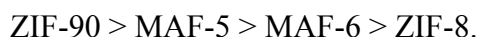
В результате проведенных исследований в рамках настоящей диссертационной работы были получены следующие результаты:

1. Впервые проведено комплексное исследование основных закономерностей каталитического действия цеолитоподобных имидазолатных каркасов с цеолитной топологией SOD, RHO и ANA на основе катионов Zn^{2+} , Co^{2+} и линкеров (2-mIm, 2-eIm, Ica), содержащих имидазолатный фрагмент с различными функциональными группами в реакции синтеза циклических с использованием CO_2 .

2. С применением оригинальных и оптимизированных литературных методик были получены и охарактеризованы комплексом физико-химических методов (электронная спектроскопия диффузного отражения, ИК спектроскопия, низкотемпературная адсорбция N_2 , рентгенофазовый анализ) цеолитоподобные имидазолатные каркасы: ZIF-8, ZIF-67, MAF-5, MAF-6, ZIF-90 и смешанные Zn,Co-ZIF.

3. Показано, что размер частиц цеолитоподобных имидазолатных каркасов MAF-6 и ZIF-8 влияет на их текстурные и кислотно-основные свойства. С увеличением размера частиц удельная поверхность и доля микропор материалов возрастает, а количество активных центров снижается.

4. Впервые изучены основные свойства методом ИК спектроскопии с использованием $CDCl_3$ в качестве молекулы зонда цеолитоподобных имидазолатных каркасов. Показано, что сила основных центров снижается в ряду:



5. Изучены каталитические свойства полученных цеолитоподобных имидазолатных каркасов в реакции синтеза пропиленкарбоната из пропиленоксида и CO_2 . Показано, что при давлении 0.8 МПа CO_2 , 80 °С и в присутствии добавки $[n-Bu_4N]Br$ реакция протекает с селективностью 99%.

6. Найдены общие закономерности в каталитическом поведении цеолитоподобных имидазолатных каркасов и установлены взаимосвязи между морфологией, строением и их физико-химическими и каталитическими свойствами:

- Установлено, что с уменьшением размера частиц активность материалов возрастает из-за увеличения количества активных центров. Максимальный выход пропиленкарбоната составляет 79.6 % за 5 ч в присутствии MAF-6 с размером частиц 190 нм.

- Замещение ионов Zn^{2+} на Co^{2+} в структуре ZIF-8 приводит к снижению активности из-за изменения структуры каркаса и природы активных центров.

- Установлено, что активность цеолитоподобных имидазольных каркасов зависит от природы функциональной группы в структуре органического лиганда ($-\text{CH}_3$, C_2H_5 и $-\text{CHO}$) и размера канала.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список опубликованных статей

1. Timofeeva, M.N., **Lukoyanov, I.A.**, Panchenko, V.N., Shefer, K.I., Bhadra, B.N., Jhung, S.H. Zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and MAF-5 as highly efficient heterogeneous catalysts for synthesis of 1-methoxy-2-propanol from methanol and propylene oxide // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – No. 58. – P. 10750-10758.

<http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00655>

2. Timofeeva, M.N., **Lukoyanov, I.A.**, Panchenko, Gerasimov, E.Yu., Biswa Nath Bhadra, Jhung, S.H. Effect of MAF-6 crystal size on its physicochemical and catalytic properties in the cycloaddition of CO₂ to propylene oxide // *Catalysts*. – 2021. Vol. 9. – No. 11.- P. 1061.

<https://doi.org/10.3390/catal11091061>

3. Тимофеева, М.Н., **Лукоянов, И.А.**, Панченко, В.Н., Джунг, С.Х. Влияние размерных эффектов на каталитические свойства цеолитоподобных имидазолятных каркасов // *Известия АН, серия химическая*. – 2022. – No. 4. – P. 599-612.

<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3458-6>

4. Timofeeva, M.N., **Lukoyanov, I.A.**, Panchenko, V.N., Shefer, K.I., Mel'gunov, M.S., Bhadra, B.N., Jhung, S.H. Tuning the catalytic properties for cycloaddition of CO₂ to propylene oxide on zeolitic-imidazolate frameworks through variation of structure and chemical composition // *Molecular Catalysis*. – 2022. – No. 529. – P. 112530.

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112530>

Список докладов, сделанных на научных конференциях

1. Timofeeva, M.N., **Lukoyanov, I.A.**, Panchenko, V.N., Jhung, S.H. Investigation of physicochemical and catalytic properties of zeolitic imidazolate frameworks // International conference „Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019”, 18-22 November 2019, Moscow, Russia.

2. Timofeeva, M.N., Panchenko, V.N., **Lukoyanov, I.A.**, Jhung, S.H. Zinc zeolitic imidazolate frameworks as base catalysts: Tuning catalytic properties via variation of basicity and crystal size // 4th International Conference on Bioresources, Energy, Environment, and Materials Technology (BEEM2020), 6-9 September 2020, Songdo Convensia, Incheon, Korea.

3. **Лукоянов, И.А.**, Панченко, В.Н., Герасимов, Е.Ю., Чен, С.Х., Тимофеева, М.Н. Цеолитоподобные имидазолятные каркасы MAF-6 и MAF-5 – новые каталитические системы для синтеза пропиленкарбоната из пропиленоксида и CO₂, // Всероссийская научно-

практическая конференция с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика», Пермь, Россия, 22-23 апреля 2021 г.

4. **Lukoyanov, I.A.**, Gerasimov, E.Yu., Panchenko, V.N., Shefer, K.I., Timofeeva, M.N., Jhung, S.H. Zn- and Co-zeolite imidazolate frameworks as effective catalysts for the cycloaddition of CO₂ to propylene oxide // 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level», Novosibirsk, Russia, May 16-19, 2021.

5. Timofeeva, M.N., Panchenko, V.N., Lukoyanov, I.A., Jhung, S.H. The effect of particle size of Zeolitic Imidazolate Frameworks on its catalytic properties // 2nd International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 20-22 May 2021 from Budapest, Hungary, online event (oral presentation).

6. Тимофеева, М.Н., **Лукоянов, И.А.**, Панченко, В.Н., Герасимов, Е.Ю., Чен, С.Х. Структурно-размерные эффекты в реакции синтеза пропиленкарбоната из пропиленоксида и СО₂ в присутствии цеолитоподобных Zn-имидазолятных каркасов // IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 20-25 сентября 2021 г, г. Казань, Россия.

7. **Лукоянов, И.А.**, Панченко, В.Н., Тимофеева, М.Н. Влияние структуры и химического состава на каталитические свойства цеолитоподобных Zn,Co-имидазолятных каркасов в реакции синтеза пропиленкарбоната из СО₂ и пропиленоксида // VI Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», 06-11 сент. 2022 г, г. Красноярск, Россия.

8. **Лукоянов, И.А.**, Тимофеева, М.Н., Панченко, В.Н., Шефер, К.И., Мельгунов, М.С. Синтез пропиленкарбоната из пропиленоксида и СО₂ в присутствии цеолитоподобных имидазолятных каркасов: эффект структуры и химического состава // X Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» Россия, Томск, 25–28 апреля 2023 г, г. Томск, Россия.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

1-MP	1-метокси-2-пропанол
2-eIm	2-этилимидазол
2-mIm	2-метилимидазол
2-MP	2-метокси-1-пропанол
α	параметр кислотности, характеризующий донорную способность растворителя
AN	Акцепторное число
Atz	3-амино-1,2,4-триазол
Br-БА	4-бромбензальдегид
ЦТАБ	цетилтриметиламмоний бромид
DFT	теория функционала плотности (<i>Density Functional Theory</i>)
EtOH	этанол
Ica	имидазол-2-карбоксиальдегид
LMCT	перенос заряда с лиганда на металл
MeOH	метанол
MW	синтез с использованием микроволнового излучения
PA	протонное сродство, кДж/моль
PrOH	пропанол
Solv	сольвотермический метод синтеза
SP	синтез методом распылительной сушки
Ultras	ультразвуковой метод синтеза
БА	бензальдегид
БКЦ	Бренстедовские кислые центры
БЭТ (BET)	модель адсорбции по Брунауэр-Эммет-Тейллер
ГА	гексилацетат
ГХ	газовая хроматография
ГХ-МС	газовая хроматография/масс-спектрометрия
ДГА	дигидроксиацетон
ДМФА	N,N-диметилформамид
ДХЭ	1,2-дихлроэтан
ИК	инфракрасная спектроскопия
ЛКЦ	Льюисовские кислые центры
МОКП (MOF)	Металл-органические каркасы или трехмерные пористые

	координационные полимеры (<i>Metal-Organic Framework</i>)
ОКР	область когерентного рассеивания
ОЦ	основные центры
п.п.	полосы поглощения
ПАВ	поверхностно активные вещества
ПК	пропиленкарбонат
ПО	пропиленоксид
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РФА	рентгенофазовый анализ
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТГА	термогравиметрический анализ
ТПД	температурно-программируемая десорбция
ТЭА	триэтиламин
ТГА	тетрагидрофуран
УС	краевой угол смачивания
ХПК	хлорпропенкарбонат
ЦИК	цеолитоподобный имидозалатный каркас
ЭСДО	электронные спектры диффузного отражения
ЭХГ	эпихлоргидрин
ЭЦА	этилцианацетат

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Subramanian, S., Zaworotko, M. J. Porous solids by design: $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{SiF}_6)]_n \cdot x \text{DMF}$, a single framework octahedral coordination polymer with large square channels // *Angew. Chem, Int. Ed. in English*. – 1995. – Vol. 34. – No. 19. – P. 2127-2129.
2. Farha, O. K., Eryazici, I., Jeong, N. C., Hauser, B. G., Wilmer, C. E., Sarjeant, A. A., Hupp, J. T. Metal–organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit? // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134. – No. 36. – P. 15016-15021.
3. Eddaoudi, M., Kim, J., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. $\text{Cu}_2[\text{o-Br-C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 8(\text{DMF})$: A Framework Deliberately Designed To Have the NbO Structure Type // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – No. 3. – P. 376-377.
4. Corma, A., Garcia, H., Llabres i Xamena, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis // *Chem. Rev.* – 2010. Vol. 110. – P. 4606-4655.
5. Panchenko, V. N., Timofeeva, M. N., Jhung, S. H. Acid-base properties and catalytic activity of metal-organic frameworks: A view from spectroscopic and semiempirical methods // *Cat. Rev. – Sci. Eng.* – 2016. – Vol. 58. – P. 209-307.
6. Tian, Y. Q., Cai, C. X., Ji, Y., You, X. Z., Peng, S. M., Lee, G. H. ZUSCHRIFTEN-($\text{Co}_5(\text{im})_{10}2\text{MB})(\text{infinity})$): A Metal-Organic Open-Framework with Zeolite-Like Topology // *Angew. Chem.-German Ed.* – 2002. – Vol. 114. – No. 8. – P. 1442-1443.
7. Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Yaghi, O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks // *Proc. National Acad. Sci.* – 2006. – Vol. 103. – No. 27. – P. 10186-10191.
8. Phan, A., Doonan, C. J., Uribe-Romo, F. J., Knobler, C. B., O'keeffe, M., Yaghi, O. M. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks // *Acc. Chem. Res.* – 2010. – No. 43. - P. 58-67.
9. Xu, W., Wang, G., Xu, J., Liu, Y., Chen, R., Yan, H. Modification of diatomite with melamine coated zeolitic imidazolate framework-8 as an effective flame retardant to enhance flame retardancy and smoke suppression of rigid polyurethane foam // *J. Hazard. Mater.* – 2019. – No. 379. – P. 120819.
10. Rubio-Martinez, M., Avci-Camur, C., Thornton, A. W., Imaz, I., MasPOCH, D., Hill, M. R.. New synthetic routes towards MOF production at scale // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – Vol. 46. – No. 11. – P. 3453-3480.
11. Yang L., Lu H. Microwave-assisted ionothermal synthesis and characterization of zeolitic imidazolate framework-8 // *Chin. J. Chem.* – 2012. – Vol. 30. – No. 5. – P. 1040-1044.

12. Park J. H., Park S. H., Jhung S. H. Microwave-syntheses of zeolitic imidazolate framework material, ZIF-8 // *J. Korean Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 53. – No. 5. – P. 553-559.
13. Liu, C., Sun, F., Zhou, S., Tian, Y., & Zhu, G. Facile synthesis of ZIF-8 nanocrystals in eutectic mixture // *Cryst. Eng. Comm.* – 2012. – Vol. 14. – No. 24. – P. 8365-8367.
14. Zhu, M., Jasinski, J. B., Carreon, M. A. Growth of zeolitic imidazolate framework-8 crystals from the solid–liquid interface // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – No. 16. – P. 7684-7686.
15. Demessence, A., Boissière, C., Grosso, D., Horcajada, P., Serre, C., Férey, G., Galo, J. A. A., Soler-Illia, Sanchez, C. Adsorption properties in high optical quality nano ZIF-8 thin films with tunable thickness // *J. Mater. Chem.* – 2010. – Vol. 20. – No. 36. – P. 7676-7681.
16. Liu, S., Xiang, Z., Hu, Z., Zheng, X., Cao, D. Zeolitic imidazolate framework-8 as a luminescent material for the sensing of metal ions and small molecules // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – No. 18. – P. 6649-6653.
17. Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., Lai, Z. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – No. 7. – P. 2071-2073.
18. Zhou, X., Zhang, H. P., Wang, G. Y., Yao, Z. G., Tang, Y. R., Zheng, S. S. Zeolitic imidazolate framework as efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2013. – Vol. 366. – P. 43-47.
19. Shi, Q., Chen, Z., Song, Z., Li, J., Dong, J. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – No. 3. – P. 672-675.
20. Tanaka, S., Kida, K., Nagaoka, T., Ota, T., Miyake, Y. Mechanochemical dry conversion of zinc oxide to zeolitic imidazolate framework // *Chem. Commun.* – 2013. – Vol. 49. – No. 72. – P. 7884-7886.
21. Martinez Joaristi, A., Juan-Alcañiz, J., Serra-Crespo, P., Kapteijn, F., Gascon, J. Electrochemical synthesis of some archetypical Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Al^{3+} metal organic frameworks // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – Vol. 12. – No. 7. – P. 3489-3498.
22. Mousavi, B., Luo, Z., Phatanasri, S., Su, W., Wang, T., Chaemchuen, S., Verpoort, F. One-step synthesis of 2,5-Bis(chloromethyl)-1,4-dioxane from epichlorohydrin using ZIF-8, taking advantage of structural defects // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 2017. – No. 42. – P. 4947-4954.
23. Sarker, M., Bhadra, B.N., Seo, P.W., Jhung, S.H. Adsorption of benzotriazole and benzimidazole from water over a Co-based metal azolate framework MAF-5(Co) // *J. Hazard. Mater.* – 2017. – Vol. 324. – P. 131-138.

24. Jiang, J.-Q., Yang, C.-X., Yan, X.-P. Zeolitic imidazolate framework-8 for fast adsorption and removal of benzotriazoles from aqueous solution // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2013. – Vol. 5. – No. 19. – P. 9837-9842.
25. Ortiz, A. U., Freitas, A. P., Boutin, A., Fuchs, A. H., Coudert, F. X. What makes zeolitic imidazolate frameworks hydrophobic or hydrophilic? The impact of geometry and functionalization on water adsorption // *PCCP*. – 2014. – Vol. 16. – No. 21. – P. 9940-9949.
26. Jayaramulu, K., Datta, K. K. R., Rösler, C., Petr, M., Otyepka, M., Zboril, R., & Fischer, R. A. Biomimetic superhydrophobic/superoleophilic highly fluorinated graphene oxide and ZIF-8 composites for oil–water separation // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – Vol. 55. – No. 3. – P. 1178-1182.
27. Zhang, K., Lively, R.P., Dose, M.E., Brown, A.J., Zhang, C., Chung, J., Nair, S., Koros, W.J., Chance, R.R. Alcohol and water adsorption in zeolitic imidazolate frameworks // *Chem. Commun.* – 2013. – No. 49. – P. 3245–3247.
28. Zhang, X., Zhang, Y., Wang, Y., Gao, D., Zhao, H. Preparation and corrosion resistance of hydrophobic zeolitic imidazolate framework (ZIF-90) film @Zn-Al alloy in NaCl solution // *Prog. Org. Coat.* – 2018. – No. 115. – P. 94–99.
29. Sann, E.E., Pan, Y., Gao, Z., Zhan, S., Xia, F. Highly hydrophobic ZIF-8 particles and application for oil–water separation // *Sep. Purif. Technol.* – 2018. – No. 206. – P. 186–191.
30. 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. – No. 137. – P. 7217–7223.
31. Kida, K., Okita, M., Fujita, K., Tanaka, S., Miyake, Y. Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution // *Cryst. Eng. Comm.* – 2013. – Vol. 15. – No. 9. – P. 1794-1801.
32. Bennett, T. D., Saines, P. J., Keen, D. A., Tan, J. C., Cheetham, A. K.. Ballmilling-induced amorphization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) for the irreversible trapping of iodine. Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany). – 2013. – No. 19. – P. 7049–7055.
33. He, M., Yao, J., Li, L., Wang, K., Chen, F., Wang, H.. Synthesis of zeolitic imidazolate framework-7 in a water/ethanol mixture and its ethanol-induced reversible phase transition // *Chem. Plus. Chem.* – 2013. – No. 78. – P 1222–1225.
34. Tanaka, S., Kida, K., Okita, M., Ito, Y., Miyake, Y. Size-controlled synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) crystals in an aqueous system at room temperature // *Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 41. – No. 10. – P. 1337-1339.

35. Gross A. F., Sherman E., Vajo J. J. Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks // *Dalton transactions*. – 2012. – Vol. 41. – No. 18. – P. 5458-5460.
36. He, M., Yao, J., Liu, Q., Wang, K., Chen, F., Wang, H. Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. – Vol. 184. – P. 55-60.
37. Yang, F., Mu, H., Wang, C., Xiang, L., Yao, K. X., Liu, L., Pan, Y Morphological map of ZIF-8 crystals with five distinctive shapes: feature of filler in mixed-matrix membranes on C₃H₆/C₃H₈ separation // *Chem. Mater.* – 2018. – Vol. 30. – No. 10. – P. 3467-3473.
38. Seoane, B., Zamaro, J. M., Tellez, C., & Coronas, J. Sonocrystallization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-7, ZIF-8, ZIF-11 and ZIF-20) // *Cryst. Eng. Comm.* – 2012. – Vol. 14. – No. 9. – P. 3103-3107.
39. Suslick K. S., Hammerton D. A., Cline R. E. Sonochemical hot spot // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – Vol. 108. – No. 18. – P. 5641-5642.
40. Son, W. J., Kim, J., Kim, J., Ahn, W. S. Sonochemical synthesis of MOF-5 // *Chem. Commun.* – 2008. – No. 47. – P. 6336-6338.
41. Cho, H. Y., Kim, J., Kim, S. N., & Ahn, W. S. High yield 1-L scale synthesis of ZIF-8 via a sonochemical route // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. – T. 169. – C. 180-184.
42. Schlesinger, M., Schulze, S., Hietschold, M., & Mehring, M. Evaluation of synthetic methods for microporous metal–organic frameworks exemplified by the competitive formation of [Cu₂(btc)₃(H₂O)₃] and [Cu₂(btc)(OH)(H₂O)] // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2010. – Vol. 132. – No. 1-2. – P. 121-127.
43. Fernández-Bertrán, J. F., Hernández, M. P., Reguera, E., Yee-Madeira, H., Rodriguez, J., Paneque, A., Llopiz, J. C. Characterization of mechanochemically synthesized imidazolates of Ag⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Hg²⁺: Solid state reactivity of nd10 cations // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2006. – Vol. 67. – No. 8. – P. 1612-1617.
44. Adams, C. J., Colquhoun, H. M., Crawford, P. C., Lusi, M., Orpen, A. G. Solid–State Interconversions of Coordination Networks and Hydrogen–Bonded Salts // *Angewandte Chemie*. – 2007. – Vol. 119. – No. 7. – P. 1142-1146.
45. Beldon, P. J., Fábíán, L., Stein, R. S., Thirumurugan, A., Cheetham, A. K., Frišćić, T. Rapid room–temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry // *Angewandte Chemie*. – 2010. – Vol. 122. – No. 50. – P. 9834-9837.

46. Cao, S., Bennett, T. D., Keen, D. A., Goodwin, A. L., Cheetham, A. K. Amorphization of the prototypical zeolitic imidazolate framework ZIF-8 by ball-milling // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. – No. 63. – P. 7805-7807.
47. Chizallet, C., Lazare, S., Bazer-Bachi, D., Bonnier, F., Lecocq, V., Soyer, E., Quoineaud, A.-A., Bats, N. Catalysis of transesterification by a nonfunctionalized metal–organic framework: acidobasicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and *ab initio* calculations // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – No. 35. – P. 12365-12377.
48. Zhang, W., Wang, H., Wei, W., Sun, Y. Solid base and their performance in synthesis of propylene glycol methyl ether // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2005. – Vol. 231. – No. 1-2. – P. 83-88.
49. Zhou, K., Mousavi, B., Luo, Z., Phatanasri, S., Chaemchuen, S., Verpoort, F. Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67 // *J. Mater. Chem. A* – 2017. – Vol. 5. – No. 3. – P. 952-957.
50. Kim, J., Kim, S.-N., Jang, H.-G., Seo, G., Ahn, W.-S. CO₂ cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2013. – Vol. 453. – P. 175-180.
51. Khan, I. U., Othman, M. H. D., Jilani, A., Ismail, A. F., Hashim, H., Jaafar, J., Rehman, G. U. Economical, environmental friendly synthesis, characterization for the production of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles with enhanced CO₂ adsorption // *Arab. J. Chem.* – 2018. – Vol. 11. – No. 7. – P. 1072-1083.
52. Lai, L. S., Yeong, Y. F., Che Ani, N., Lau, K. K., & Azmi, M. S. Effect of the solvent molar ratios on the synthesis of zeolitic imidazolate framework 8 (ZIF-8) and its performance in CO₂ adsorption // *Appl. Mech. Mater. – Trans Tech Publications.* – 2014. – Vol. 625. – P. 69-72.
53. Tharun, J., Mathai, G., Kathalikkattil, A. C., Roshan, R., Won, Y. S., Cho, S. J., Park, D. W. Exploring the catalytic potential of ZIF-90: Solventless and Co-catalyst-free synthesis of propylene carbonate from propylene oxide and CO₂ // *Chem. Plus Chem.* – 2015. – Vol. 80. – No. 4. – P. 715-721.
54. Toyao, T., Fujiwaki, M., Miyahara, K., Kim, T. H., Horiuchi, Y., Matsuoka, M. Design of zeolitic imidazolate framework derived nitrogen-doped nanoporous carbons containing metal species for carbon dioxide fixation reactions // *Chem. Sus. Chem.* – 2015. – Vol. 8. – No. 22. – P. 3905-3912.
55. Tharun, J., Bhin, K. M., Roshan, R., Kim, D. W., Kathalikkattil, A. C., Babu, R., Park, D. W. Ionic liquid tethered post functionalized ZIF-90 framework for the cycloaddition of propylene oxide and CO₂ // *Green Chem.* – 2016. – Vol. 18. – No. 8. – P. 2479-2487.

56. Izzaouiha, S., Abou El Makarim, H., Benoit, D. M., Komiha, N. Theoretical study of the CO₂ adsorption by zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) // *J. Phys. Chem. C*. – 2017. – Vol. 121. – No. 37. – P. 20259-20265.
57. Vermoortele, F., Bueken, B., Le Bars, G., Van de Voorde, B., Vandichel, M., Houthoofd, K., Kirschhock, C. Synthesis modulation as a tool to increase the catalytic activity of metal–organic frameworks: the unique case of UiO-66 (Zr) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – No. 31. – P. 11465-11468.
58. Tan, K., Zuluaga, S., Gong, Q., Gao, Y., Nijem, N., Li, J., Chabal, Y. J. Competitive coadsorption of CO₂ with H₂O, NH₃, SO₂, NO, NO₂, N₂, O₂, and CH₄ in M-MOF-74 (M= Mg, Co, Ni): the role of hydrogen bonding // *Chem. Mater.* – 2015. – Vol. 27. – No. 6. – P. 2203-2217.
59. Marandi, A., Bahadori, M., Tangestaninejad, S., Moghadam, M., Mirkhani, V., Mohammadpoor-Baltork, I., Klein, A. Cycloaddition of CO₂ with epoxides and esterification reactions using the porous redox catalyst Co-POM@ MIL-101 (Cr) // *New J. Chem.* – 2019. – Vol. 43. – No. 39. – P. 15585-15595.
60. Li, C. Y., Shi, Y., Zhang, H., Xue, F. H. Investigation of Cu species in CuBTC: active sites for selective catalytic reduction of NO with NH₃ // *Adv. Mater. Res. – Trans Tech Publications Ltd.* – 2015. – Vol. 1118. – P. 133-141.
61. Zhang, Z., Xian, S., Xi, H., Wang, H., Li, Z. Improvement of CO₂ adsorption on ZIF-8 crystals modified by enhancing basicity of surface // *Chem. Eng. Sci.* – 2011. – Vol. 66. – No. 20. – P. 4878-4888.
62. Tran, U. P., Le, K. K., Phan, N. T. Expanding applications of metal– organic frameworks: zeolite imidazolate framework ZIF-8 as an efficient heterogeneous catalyst for the knoevenagel reaction // *Acs Catal.* – 2011. – Vol. 1. – No. 2. – P. 120-127.
63. Hadjiivanov, K. I., Panayotov, D. A., Mihaylov, M. Y., Ivanova, E. Z., Chakarova, K. K., Andonova, S. M., Drenchev, N. L. Power of infrared and raman spectroscopies to characterize metal-organic frameworks and investigate their interaction with guest molecules // *Chem. Rev.* – 2020. – Vol. 121. – No. 3. – P. 1286-1424.
64. Adeel, M., Canzonieri, V., Daniele, S., Vomiero, A., Rizzolio, F., & Rahman, M. M. 2D metal azolate framework as nanozyme for amperometric detection of glucose at physiological pH and alkaline medium // *Microchimica Acta.* – 2021. – Vol. 188. – P. 1-12.
65. Öztürk, Z., Filez, M., Weckhuysen, B. M. Decoding Nucleation and Growth of Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films with Atomic Force Microscopy and Vibrational Spectroscopy // *Chem. Eur. J.* – 2017. – Vol. 23. – P. 10915-10924.

66. Ethiraj, J., Bonino, F., Lamberti, C., Bordiga, S. H₂S interaction with HKUST-1 and ZIF-8 MOFs: A multitechnique study // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2015. – Vol. 207. – P. 90-94.
67. Zhang, Y., Xie, Z., Wang, Z., Feng, X., Wang, Y., Wu, A. Unveiling the adsorption mechanism of zeolitic imidazolate framework-8 with high efficiency for removal of copper ions from aqueous solutions // *Dalton Trans.* – 2016. – Vol. 45. – No. 32. – P. 12653-12660.
68. Xiang, W., Sun, Z., Wu, Y., He, L. N., Liu, C. J. Enhanced cycloaddition of CO₂ to epichlorohydrin over zeolitic imidazolate frameworks with mixed linkers under solventless and co-catalyst-free condition // *Catal. Today.* – 2020. – Vol. 339. – P. 337-343.
69. Ryder, M. R., Civalleri, B., Bennett, T. D., Henke, S., Rudić, S., Cinque, G., Tan, J. C. Identifying the role of terahertz vibrations in metal-organic frameworks: from gate-opening phenomenon to shear-driven structural destabilization // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – Vol. 113. – No. 21. – P. 215502.
70. Zanon, A., Chaemchuen, S., Mousavi, B., Verpoort, F. Zn-doped ZIF-67 as catalyst for the CO₂ fixation into cyclic carbonates // *J. CO₂ Utilization.* – 2017. – Vol. 20. – P. 282-291.
71. Liu, S., Liu, G., Zhao, X., Jin, W. Hydrophobic-ZIF-71 filled PEBA mixed matrix membranes for recovery of biobutanol via pervaporation // *J. Membr. Sci.* – 2013. – Vol. 446. – P. 181-188.
72. Eum, K., Ma, C., Rownaghi, A., Jones, C. W., Nair, S. ZIF-8 membranes via interfacial microfluidic processing in polymeric hollow fibers: efficient propylene separation at elevated pressures // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – No. 8. – P. 25337-25342.
73. Yu, J., Pan, Y., Wang, C., Lai, Z. ZIF-8 membranes with improved reproducibility fabricated from sputter-coated ZnO/alumina supports // *Chem. Eng. Sci.* – 2016. – No. 141. – P. 119-124.
74. Su, Z., Shaw, W. L., Miao, Y. R., You, S., Dlott, D. D., & Suslick, K. S. (2017). Shock wave chemistry in a metal-organic framework // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – No. 139. – P. 4619-4622.
75. Hu, Y., Liu, Z., Xu, J., Huang, Y., Song, Y. Evidence of pressure enhanced CO₂ storage in ZIF-8 probed by FTIR spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – No. 135. – P. 9287-9290.
76. Zhang, W. Y., Li, J. G., Ma, F., Yang, X. Y. FT-IR Study of Propylene Oxide Adsorption on Metal Oxides // *Adv. Mater. Res. – Trans Tech Publications.* – 2013. – Vol. 781. – P. 169-173.
77. Liang, S., Zhou, Y., Liu, H., Jiang, T., Han, B. Synthesis of propylene glycol methyl ether catalyzed by MCM-41 // *Synth. Commun.* – 2011. – Vol. 41. – No. 6. – P. 891-897.
78. Коваленко, К. А. Соединения включения на основе мезопористого терефталата хрома (III) MIL-101: дис. – Новосибирск, 2010.
79. Mondal, J., Modak, A., Bhaumik, A. Highly efficient mesoporous base catalyzed Knoevenagel condensation of different aromatic aldehydes with malononitrile and subsequent noncatalytic Diels-Alder reactions // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2011. – Vol. 335. – No. 1-2. – P. 236-241

80. Xing, R., Wu, H., Li, X., Zhao, Z., Liu, Y., Chen, L., Wu, P. Mesopolymer solid base catalysts with variable basicity: preparation and catalytic properties // *J.Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19. – No. 23. – P. 4004-4011.
81. Parida, K. M., Mallick, S., Sahoo, P. C., Rana, S. K. A facile method for synthesis of amine-functionalized mesoporous zirconia and its catalytic evaluation in Knoevenagel condensation // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2010. – Vol. 381. – No. 1-2. – P. 226-232.
82. Gascon, J., Aktay, U., Hernandez-Alonso, M. D., van Klink, G. P., Kapteijn, F. Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts // *J. Catal.* – 2009. – Vol. 261. – No. 1. – P. 75-87.
83. Panchenko, V. N., Matrosova, M. M., Jong, J. J., Jun, W., Timofeeva, M. N., Jhung, S. H. Catalytic behavior of metal-organic frameworks in the Knoevenagel condensation reaction // *J. Catal.* – 2014. – V. 316. – P. 251-259.
84. Kolmykov, O., Chebbat, N., Commenge, J. M., Medjahdi, G., & Schneider, R. ZIF-8 nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for the Knoevenagel synthesis of cyanoacrylates and 3-cyanocoumarins // *Tetrahedron Lett.* – 2016. – Vol. 57. – No. 52. – P. 5885-5888.
85. Zhang, Y., Zhang, X., Bai, R., Hou, X., & Li, J. Interface-Active Metal Organic Frameworks for Knoevenagel Condensations in Water // *Catal.* – 2018. – Vol. 8. – No. 8. – P. 315.
86. Nguyen, L. T., Le, K. K., Truong, H. X., Phan, N. T. Metal-organic frameworks for catalysis: the Knoevenagel reaction using zeolite imidazolate framework ZIF-9 as an efficient heterogeneous catalyst // *Catal. Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 2. – No. 3. – P. 521-528.
87. Швыдко, А. В., Вентлянд, Е. П., Лукоянов, И. А., Тимофеева, М. Н., Панченко, В. Н. Синтез и исследование каталитических свойств композиционных материалов на основе ZIF-8 и слоистого оксида алюминия в реакции конденсации бензальдегида с малонитроилом // Наука, технологии, инновации // Сборник научных статей. – 2018. – С. 202.
88. Nguyen, T.T., Raupach, M., Janik, L.J. Fourier-transform infrared study of ethylene glycol monoethyl ether adsorbed on montmorillonite: implications for surface area measurements of clays // *Clays Clay Miner.* – 1987. – Vol. 35. – No. 1. – P. 60-67.
89. Du, P. D., Duy Thanh, N. V., Hieu, N. T. Evaluation of structural properties and catalytic activities in Knoevenagel condensation reaction of zeolitic imidazolate framework-8 synthesized under different conditions // *Adv. Mater. Sci. Eng.* – 2019. – Vol. 2019.
90. Schejn, A., Balan, L., Falk, V., Aranda, L., Medjahdi, G., Schneider, R. Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations // *Cryst. Eng. Comm.* – 2014. – Vol. 16. – No. 21. – P. 4493-4500.

91. Marco-Contelles, J., Pérez-Mayoral, E., Samadi, A., Carreiras, M. D. C., Soriano, E. Recent advances in the Friedlander reaction // *Chem. rev.* – 2009. – Vol. 109. – No. 6. – P. 2652-2671.
92. Pérez-Mayoral, E., Čejka, J. [Cu₃(BTC)₂]: a metal–organic framework catalyst for the Friedländer reaction // *Chem. Cat. Chem.* – 2011. – Vol. 3. – No. 1. – P. 157-159.
93. Pérez-Mayoral, E., Musilová, Z., Gil, B., Marszalek, B., Položij, M., Nachtigall, P., Čejka, J. Synthesis of quinolines via Friedländer reaction catalyzed by CuBTC metal–organic-framework // *Dalton Trans.* – 2012. – Vol. 41. – No. 14. – P. 4036-4044.
94. Shourong Zheng. Surface modification of HZSM-5 zeolites. [Электронный ресурс] – URL: <https://mediatum.ub.tum.de/doc/601265/601265.pdf>.
95. Zhang, F., Wei, Y., Wu, X., Jiang, H., Wang, W., Li, H. Hollow zeolitic imidazolate framework nanospheres as highly efficient cooperative catalysts for [3+ 3] cycloaddition reactions // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – No. 40. – P. 13963-13966.
96. Wei, Y., Hao, Z., Zhang, F., Li, H. A functionalized graphene oxide and nano-zeolitic imidazolate framework composite as a highly active and reusable catalyst for [3+3] formal cycloaddition reactions // *J. Mater. Chem. A*. – 2015. – Vol. 3. – No. 28. – P. 14779-14785.
97. De Ketttenis, P. The historic and current use of glycol ethers: a picture of change // *Toxicol. lett.* – 2005. – Vol. 156. – No. 1. – P. 5-11.
98. Timofeeva, M. N., Lykoyanov, I. A., Panchenko, V. N., Shefer, K. I., Bhadra, B. N., Jhung, S. H. Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF-8 and MAF-5 as Highly Efficient Heterogeneous Catalysts for Synthesis of 1-Methoxy-2-propanol from Methanol and Propylene Oxide // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2019. – Vol. 58. – P. 10750-10758.
99. Timofeeva, M. N., Paukshtis, E. A., Panchenko, V. N., Shefer, K. I., Isaeva, V. I., Kustov, L. M., Gerasimov, E. Y. Tuning the catalytic performance of the novel composites based on ZIF-8 and Nafen through dimensional and concentration effects in the synthesis of propylene glycol methyl ether // *Eur. J. Org. Chem.* – 2019. – Vol. 26. – P. 4215-4225.
100. Ortiz, G., Nouali, H., Marichal, C., Chaplais, G., Patarin, J. Energetic performances of “ZIF-71–Aqueous solution” systems: a perfect shock-absorber with water // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – Vol. 118. – No. 37. – P. 21316-21322.
101. Linder-Patton, O. M., de Prinse, T. J., Furukawa, S., Bell, S. G., Sumida, K., Doonan, C. J., & Sumbly, C. J. Influence of nanoscale structuralisation on the catalytic performance of ZIF-8: a cautionary surface catalysis study // *Cryst. Eng. Comm.* – 2018. – Vol. 20. – No. 34. – P. 4926-4934.

102. Тимофеева, М.Н., Лукоянов, И.А., Панченко, В.Н., Джунг, С.Х., Влияние размерных эффектов на каталитические свойства цеолитоподобных имидазолятных каркасов // Известия АН, серия химия. – 2022. – Т. 4. – С. 599-612.
103. Miralda, C. M., Macias, E. E., Zhu, M., Ratnasamy, P., Carreon, M. A. Zeolitic imidazole framework-8 catalysts in the conversion of CO₂ to chloropropene carbonate // *Acs Catal.* – 2012. – Vol. 2. – No. 1. – P. 180-183.
104. Song, J., Zhang, Z., Hu, S., Wu, T., Jiang, T., Han, B. MOF-5/n-Bu₄NBr: an efficient catalyst system for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ under mild conditions // *Green Chem.* – 2009. – Vol. 11. – No. 7. – P. 1031-1036.
105. Ryu, H., Roshan, R., Kim, M. I., Kim, D. W., Selvaraj, M., Park, D. W. Cycloaddition of carbon dioxide with propylene oxide using zeolitic imidazolate framework ZIF-23 as a catalyst // *Korean J. Chem. Eng.* – 2017. – Vol. 34. – P. 928-934
106. Xiang, W., Shen, C., Lu, Z., Chen, S., Li, X., Zou, R., Zhang, Y., Liu, C. CO₂ cycloaddition over ionic liquid immobilized hybrid zeolitic imidazolate frameworks: Effect of Lewis acid/base sites // *Chem. Eng. Sci.* – 2021. – No. 233. – P. 12.
107. Jose, T., Hwang, Y., Kim, D.-W., Kim, M.-I., Park, D.-W. Functionalized zeolitic imidazolate framework F-ZIF-90 as efficient catalyst for the cycloaddition of carbon dioxide to allyl glycidyl ether // *Catal. Today.* – 2015. – No. 245. – P. 61-67.
108. Bhin, K. M., Tharun, J., Roshan, K. R., Kim, D.-W., Chung, Y., Park, D.-W. Catalytic performance of zeolitic imidazolate framework ZIF-95 for the solventless synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides // *J. CO₂ Util.* – 2017. – Vol. 17. – P. 112-118.
109. Kuruppathparambil, R. R., Babu, R., Jeong, H., Hwang, G.-Y., Jeong, G. S., Kim, M.-I., Dong-Kim, W., Park, D.-W. A solid solution zeolitic imidazolate framework as a room temperature efficient catalyst for the chemical fixation of CO₂ // *Green Chem.* – 2016. – No. 18. – P. 6349-6356.
110. Zhu, M., Srinivas, D., Bhogeswararao, S., Ratnasamy, P., Carreon, M. A. Catalytic activity of ZIF-8 in the synthesis of styrene carbonate from CO₂ and styrene oxide // *Catal. Commun.* – 2013. – Vol. 32. – P. 36-40.
111. Yang, L., Yu, L., Diao, G., Sun, M., Cheng, G., Chen, S. Zeolitic imidazolate framework-68 as an efficient heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2014. – Vol. 392. – P. 278-283.

112. Verma, S., Baig, R. N., Nadagouda, M. N., & Varma, R. S. Titanium-based zeolitic imidazolate framework for chemical fixation of carbon dioxide // *Green Chem.* – 2016. – Vol. 18. – No. 18. – P. 4855-4858.
113. Nguyen, Q. T, Do, X. H., Cho, K. Y., Lee, Y.-R., Baek, K.-Y. Amine-functionalized bimetallic Co/Zn-zeolitic imidazolate frameworks as an efficient catalyst for the CO₂ cycloaddition to epoxides under mild conditions // *J. CO₂ Util.* – 2022. – Vol. 61. – P. 102061.
114. Priya Nagrale. Propylene Carbonate Market [Электронный ресурс] – URL: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/propylene-carbonate-market-8089>.
115. Yano, T., Matsui, H., Koike, T., Ishiguro, H., Fujihara, H., Yoshihara, M., Maeshima, T. Magnesium oxide-catalysed reaction of carbon dioxide with an epoxide with retention of stereochemistry // *Chem. Commun.* – 1997. – No. 12. – P. 1129-1130.
116. Bhanage, B.M., Fujita, S., Ikushima, Y., Torii, K., Arai, M. Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity // *Appl Catal A Gen.* – 2001. – Vol. 219. – P. 259-266.
117. Calabrese, C., Giacalone, F., Aprile, C. Hybrid catalysts for CO₂ conversion into cyclic carbonates // *Catal.* – 2019. – Vol. 9. – No. 4. – P. 325.
118. Timofeeva, M.N., Lukoyanov, I.A., Panchenko, V.N., Gerasimov, E.Yu., Bhadra, B. N., Jhung, S. H. Effect of MAF-6 crystal size on its physicochemical and catalytic properties in the cycloaddition of CO₂ to propylene oxide // *Catal.* – 2021. – Vol. 11. – No. 9. – P. 1061.
119. Babu, R., Kathalikkattil, A.C., Roshan, R., Tharun, J., Kim, D.W., Park D.W. Dual-porous metal organic framework for room temperature CO₂ fixation *via* cyclic carbonate synthesis // *Green Chem.* – 2016. – No. 18. – P. 232-242.
120. Shearier, E., Cheng, P., Zhu, Z., Bao, J., Hu, Y. H., Zhao, F. Surface defection reduces cytotoxicity of Zn (2-methylimidazole)₂ (ZIF-8) without compromising its drug delivery capacity // *RSC advances.* – 2016. – Vol. 6. – No. 5. – P. 4128-4135.
121. Bhadra, B.N., Seo, P.W., Khan, N.A., Jhung, S.H. Hydrophobic cobalt-ethylimidazolate frameworks: phase-pure syntheses and possible application in cleaning of contaminated water // *Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 55. – No. 21. – P. 11362-11371.
122. Liu, C., Liu, Q., Huang, A.A. superhydrophobic zeolitic imidazolate framework (ZIF-90) with high steam stability for efficient recovery of bioalcohols // *Chem. commun.* – 2016. – Vol. 52. – No. 16. – P. 3400-3402.
123. Gregg, S. J., Sing, K. S. W., Salzberg, H. W. Adsorption surface area and porosity // *J. electrochem. Soc.* – 1967. – Vol. 114. – No. 11. – P. 279Ca.

124. Lippens, B. C., De Boer, J. H. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method // *J. Catal.* – 1965. – Vol. 4. – No. 3. – P. 319-323.
125. Mel'gunov M. S., Ayupov A. B. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity // *Microporous and Mesoporous Mater.* – 2017. – Vol. 243. – P. 147-153.
126. Abdel-wahab, M.S.; Jilani, A.; Yahia, I.S.; Al-Ghamdi, A.A. Enhanced the photocatalytic activity of Ni-doped ZnO thin films: Morphological, optical and XPS analysis // *Superlatt. Microstruct.* – 2016. Vol. 94. – P. 108–118.
127. Jilani, A.; Abdel-wahab, M.S.; Al-ghamdi Attieh, A.; Dahlan, A.; Sadik Yahia, I.S. Nonlinear optical parameters of nanocrystalline AZO thin film measured at different substrate temperatures // *Phys. B Condens. Matter.* – 2016. – Vol. 481. – P. 97–103.
128. Паукштис, Е. А., Юрченко, Э. Н. Применение ИК-спектроскопии для исследования кислотно-основных свойств гетерогенных катализаторов // *Успехи химии.* – 1983. – Т. 52. – №. 3. – С. 426-454.
129. Timofeeva, M.N., Lukoyanov, I.A., Panchenko, V.N., Shefer, K.I., Mel'gunov, M.S., Bhadra, B. N. Jhung, S. H. Tuning the catalytic properties for cycloaddition of CO₂ to propylene oxide on zeolitic-imidazolate frameworks through variation of structure and chemical composition // *Mol. Catal.* – 2022. Vol. 529. – P. 112530.
130. Bustamante, E., Fernandez, J.L., Zamaro, J.M. Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2014. – Vol. 424. P. 37–43.
131. Self, K., Telfer, M., Greer, H.F., Zhou, W. Reversed crystal growth of RHO zeolitic imidazolate framework (ZIF) // *Chem. Eur. J.* – 2015. - Vol. 21. – P. 19090–19095.
132. Mortada, B., Chaplais, G., Nouali, H., Marichal, C., Patarin, J. Phase transformations of Metal-Organic Frameworks MAF-6 and ZIF-71 during intrusion-extrusion experiments // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – Vol. 123. – P. 4319–4328.
133. Gao, M., Wang, J., Rong, Z., Shi, Q., Dong, J. A combined experimental-computational investigation on water adsorption in various ZIFs with the SOD and RHO topologies // *RSC Adv.* – 2018. Vol. 8. – P. 39627–39634.
134. Bettens, B., Dekeyzer, S., van der Bruggen, B., Degreve, J., Vandecasteele, C. Transport of pure components in pervaporation through a microporous silica membrane // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. - Vol. 109. – P. 5216–5222.

135. Huang, X.-C., Lin, Y.-Y., Zhang, J.-P., Chen, X.-M. Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc (II) imidazoles with unusual zeolitic topologies // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 1557–1559.
136. Ghorbani, M., Noura, S., Oftadeh, M., & Zolfigol, M. A. Novel ionic liquid [2-Eim] HSO₄ as a dual catalytic-solvent system for preparation of hexahydroquinolines under green conditions // *RSC Advances*. – 2015. Vol. 5. – No. 68. – P. 55303-55312.
137. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – Рипол Классик, 2013.
138. Karaagas, D., Kurkcuoglu, G. S. Synthesis and characterizations of the cyanide-bridged heteronuclear polymeric complexes with 2-ethylimidazole // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* – 2016. – Vol. 30. – P. 263-272.
139. Arivazhagan, M., Manivel, S., Jeyavijayan, S., Meenakshi, R. Vibrational spectroscopic (FTIR and FT-Raman), first-order hyperpolarizability, HOMO, LUMO, NBO, Mulliken charge analyses of 2-ethylimidazole based on Hartree-Fock and DFT calculations // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2015. – Vol. 134. – P. 493-501.
140. Zhang, C.; Han, C.; Sholl, D. S.; Schmidt, J. R. Computational characterization of defects in metal-organic frameworks: Spontaneous and water induced point defects in ZIF-8 // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2016. – Vol. 7. – P. 459-464.
141. Wang, X., Wang, J., Du, T., Kou, H., Du, X., Lu, X. Zn (II)-imidazole derived metal azolate framework as an effective adsorbent for double coated solid-phase microextraction of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons // *Talanta*. – 2020. – Vol. 214. – P. 120866.
142. Trivedi, M. K., Branton, A., Trivedi, D., G., Nayak, Saikia, G., Jana, S. Physical and structural characterization of biofield treated imidazole derivatives // *Nat. Prod. Chem. Res.* – 2015. – Vol. 3. – P. 187-195.
143. Godlewska, S., Jezierska, J., Baranowska, K., Augustin, E., Dołęga, A. Copper(II) complexes with substituted imidazole and chlorido ligands: X-ray, UV-Vis, magnetic and EPR studies and chemotherapeutic potential // *Polyhedron*. – 2013. – Vol. 65. – P. 288-297.
144. Isaia, F., Aragoni, M. C., Arca, M., Bettoschi, A., Caltagirone, C., Castellano, C., Demartin, F., Lippolis, V., Pivetta, T., Valletta, E. Zinc(II)-methimazole complexes: synthesis and reactivity // *Dalton Trans.* – 2015. – Vol. 44. – P. 9805-9814.
145. H. Wu, M. Krifa, J. H. Koo, Functionalized Nafen™ alumina nanofiber reinforced Polyamide 6 nanocomposites: mechanical, thermal and flame retardant properties, SAMPE Conference

Proceedings. Baltimore, MD, May 18-21, 2015. Society for the Advancement of Material and Process Engineering

146. Hu, Y., Kazemian, H., Rohani, S., Huang, Y., Song, Y. In situ high-pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – №. 47. – P. 12694-12696.
147. Kolokolov, D. I., Stepanov, A. G., Jobic, H. Mobility of the 2-methylimidazolate linkers in ZIF-8 probed by ²H NMR: saloon doors for the guests // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – No. 49. – P. 27512-27520.
148. Ueda, T., Nakai, M., Yamatani, T. A solid-state ¹H-NMR study of the dynamic structure of ZIF-8 and its role in the adsorption of bulky molecules // *Adsorption.* – 2017. – Vol. 23. – P. 887-901.
149. Tanaka, S., Fujita, K., Miyake, Y., Miyamoto, M., Hasegawa, Y., Makino, T., Denayer, J. F. Adsorption and diffusion phenomena in crystal size engineered ZIF-8 MOF // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – No. 51. – P. 28430-28439.
150. Zhang, C., Gee, J. A., Sholl, D. S., Lively, R. P. Crystal-size-dependent structural transitions in nanoporous crystals: adsorption-induced transitions in ZIF-8 // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – No. 35. – P. 20727-20733.
151. Pu, S. B., Inui, T. Influence of crystallite size on catalytic performance of HZSM-5 prepared by different methods in 2, 7-dimethylnaphthalene isomerization // *Zeolites.* – 1996. – Vol. 17. – No. 4. – P. 334-339.
152. Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O’Keeffe, M. Highthroughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture // *Sci.* – 2008. – Vol. 319. – No. 5865 – P. 939–943.
153. Saliba, J.D., Ammar, M., Rammal, M., Al-Ghoul, M., Hmadeh, M. Crystal growth of ZIF-8, ZIF-67, and their mixed-metal derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – Vol. 140. – P. 1812–1823.
154. Polyukhov, D.M., Poryvaev, A.S., Sukhikh, A.S., Gromilov, S.A., Fedin, M.V. Fine-tuning window apertures in ZIF-8/67 frameworks by metal ions and temperature for high-efficiency molecular sieving of xylenes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2021. – Vol. 13. – P. 40830–40836.
155. Krokidas, P., Castier, M., Moncho, S., Sredojevic, D. N., Brothers, E. N., Kwon, H. T., Economou, I. G. ZIF-67 framework: a promising new candidate for propylene/propane separation. experimental data and molecular simulations // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol. 120. – No. 15. – P. 8116-8124.
156. Mphuthi, L. E., Erasmus, E., Langner, E. H. Metal exchange of ZIF-8 and ZIF-67 nanoparticles with Fe(II) for enhanced photocatalytic performance // *ACS omega.* – 2021. – Vol. 6. – No. 47. – P. 31632-31645.

157. Pattengale, B., Yang, S., Ludwig, J., Huang, Z., Zhang, X., Huang, J. Exceptionally long-lived charge separated state in zeolitic imidazolate framework: implication for photocatalytic applications // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138. – No. 26. – P. 8072-8075.
158. Nguyen, T. N., Nguyen, H. P., Kim, T. H., & Lee, S. W. Bimetallic Co/Zn-ZIF as an efficient photocatalyst for degradation of indigo carmine // *J. Mater. Res.* – 2018. – Vol. 28. – No. 1. – P. 68-74.
159. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе // *Наука.* – 1992. – С. 255.
160. Davydov, A.A.. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces // *Wiley*, England, 2003
161. Bhattacharjee, S., Jang, M.-S., Kwon, H.-J., Ahn, W.-S. Zeolitic imidazolate frameworks: Synthesis, functionalization, and catalytic/adsorption applications // *Catal. Surv. Asia.* – 2014. – Vol. 18. – No. 4. – P. 101-127.
162. Wang, H., Zhao, L., Xu, W., Wang, S., Ding, Q., Lu, X., Guo, W. The properties of the bonding between CO and ZIF-8 structures: a density functional theory study // *Theor. Chem. Acc.* – 2015. – Vol. 134. – P. 1-9.
163. Paukshtis, E.A., Kotsarenko, N.S., Karakchiev, L.G. Investigation of proton-acceptor properties of oxide surfaces by IR spectroscopy of hydrogen-bonded complexes // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1979. – Vol. 12. – No. 3. – P. 315-319.
164. The National Institute of Standards and Technology (NIST) is an agency of the U.S. Commerce Department. [Электронный ресурс] – URL: <https://webbook.nist.gov>.
165. Parlie, D., Thiubaut, D., Caude, M., Rosset, R. Supercritical fluid chromatography of imidazole derivatives // *Chromatographia.* – 1991. – V. 31. – No. 5-6. – P. 293-296.
166. Matuszak, C. A., Matuszak, A. J. Imidazole-Versatile today, prominent tomorrow // *J. Chem. Edu.* – 1976. – Vol. 53. – No. 5. – P. 280.
167. Herzberger, J., Niederer, K., Pohlitz, H., Seiwert, J., Worm, M., Wurm, F. R., Frey, H. Polymerization of ethylene oxide, propylene oxide, and other alkylene oxides: synthesis, novel polymer architectures, and bioconjugation // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 116. – No. 4. – P. 2170-2243.
168. Zhang, X., Zhang, W., Li, J., Zhao, N., Wei, W., Sun, Y. Synthesis of propylene glycol methyl ether over amine modified porous silica by ultrasonic technique // *Catal. Commun.* – 2007. – Vol. 8. – No. 3. – P. 437-441.
169. Timofeeva, M.N., Panchenko, V.N., Jun, J. W., Hasan, Z., Matrosova, M.M., Jung, S. H. Effects of linker substitution on catalytic properties of porous zirconium terephthalate UiO-66 in acetalization of benzyldehyde with methanol // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2014. – Vol. 471. – P. 91-97.

170. 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. – Vol. 369. – P. 60-71.
171. Panchenko, V. N., Borbáth, I., Timofeeva, M. N., Góbbölös, S. Amine-modified silica NH₂-(CH₂)_x-SiO₂ (x= 0, 2, 3) as support for cobalt-substituted polyoxometalate TBA₄HPW₁₁CoO₃₉: Effect of the nature of the support on the oxidation activity // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. – Vol. 319. – No. 1-2. – P. 119-125.
172. Mori, K., Mitani, Y., Hara, T., Mizugaki, T., Ebitani, K., Kaneda, K. A single-site hydroxyapatite-bound zinc catalyst for highly efficient chemical fixation of carbon dioxide with epoxides // *Chem. commun.* – 2005. – No. 26. – P. 3331-3333.
173. Vitillo, J. G., Crocellà, V., Bonino, F. ZIF-8 as a catalyst in ethylene oxide and propylene oxide reaction with CO₂ to cyclic organic carbonates // *Chem. Engineering.* – 2019. – Vol. 3. – No. 3. – P. 60.
174. Koh, H.S., Rana, M.K., Hwang, J., Siegel, D.J. Thermodynamic screening of metal-substituted MOFs for carbon capture // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. – P. 4573–4581.
175. Park, J., Kim, H., Han, S.S., Jung, Y. Tuning metal-organic frameworks with open metal sites and its origin for enhancing CO₂ affinity by metal substitution // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 3. – P. 826–829.
176. Yu, D., Yazaydin, A.O., Lane, J.R., Dietzel, P.D.C., Snurr, R.Q. A combined experimental and quantum chemical study of CO₂ adsorption in the metal-organic framework CPO-27 with different metals // *Chem. Sci.* – 2013. – Vol. 4. – P. 3544–3556.
177. Meshkat, S., Kaliaguine, S., Rodrigue, D. Comparison between ZIF-67 and ZIF-8 in Pebax® MH-1657 mixed matrix membranes for CO₂ separation // *Sep. Purif. Technol.* – 2020. Vol. 235. – P. 116150.
178. Qi, C., Chaemchuen, S., Liu, M., Wang, J., Zhuiykov, S., Verpoort, F. Metal embedded porous carbon for efficient CO₂ cycloaddition under mild conditions // *Catalysts.* – 2022. – Vol. 12. – P. 427.
179. Biswal, B.P., Panda, T., Banerjee, R. Solution mediated phase transformation (RHO to SOD) in porous Co-imidazolate based zeolitic frameworks with high water stability // *Chem. Commun.* – 2012. Vol. 48. – P. 11868–11870.