

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
**«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ  
ИМ. ПАТРИСА ЛУМУМБЫ»**

Факультет физико-математических и естественных наук  
Кафедра физической и коллоидной химии

Направление 04.03.01 «Химия»

**КУРСОВАЯ РАБОТА  
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

«Изучение адсорбционных особенностей марганецсодержащих  
металлорганических каркасных соединений  
с различными органическими лигандами»

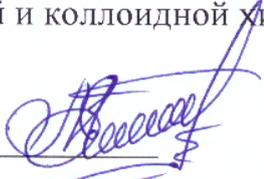
Выполнил: Пронина Анастасия Александровна

Группа **НХМбд-02-20**

Студ. Билет № 1032201770

\_\_\_\_\_ (подпись) 

Руководитель курсовой работы: к.х.н., доцент  
кафедры физической и коллоидной химии  
Маркова Е.Б.

\_\_\_\_\_ (подпись) 

Оценка 96 (А) от

Москва 2023 г.

Оглавление	
Введение .....	3
I. Литературный обзор.....	5
1.1 Mn-BTB.....	5
1.2 Mn-MOF-74 .....	7
1.3 MnBDC и MnBTC .....	8
1.4 Mn(BDC)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> и Mn <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> .....	10
II. Экспериментальная часть.....	13
2.1 Методика определения пористой структуры катализатора .....	13
Результаты и обсуждения .....	17
Выводы .....	22
Список литературы.....	23

## Введение

В последние годы проявляется заметный интерес к металлоорганическим каркасным структурам МОК (MOF-metal organic framework), использование которых является относительно новым направлением исследований в химии координационных соединений [1]. МОК — это универсальные и многофункциональные материалы, состоящие из ионов или кластеров металла и органического линкера, образующие трехмерную структуру с развитой удельной поверхностью и потенциальной каталитической активностью [2].

На сегодняшний день насчитывают более 100 тысяч разнообразных МОК структур, полученных благодаря комбинациям ионов различных металлов и органических линкеров, что является их важной особенностью, поскольку позволяет сочетать в них качества как органических, так и неорганических материалов и предоставляет возможность регулировать размер пор, а значит определяет широкий диапазон изменения их свойств [3]. Но несмотря на огромное количество существующих на данный момент структур строение и свойства значительного количества этих соединений изучены еще недостаточно.

Пористые материалы на основе МОК привлекают внимание своими свойствами, они обладают множеством преимуществ по сравнению с другими пористыми структурами: 1) разнообразием химического состава и топологии структур; 2) развитым объемом микропор; 3) большими значениями удельной площади поверхности; 4) высокой характеристической энергией адсорбции [4].

МОК находят применение во многих областях, например: хранение, очистка и разделение газов [5], очистка жидкостей [6], изготовление люминесцентных и флуоресцентных материалов, а также хранение и доставка лекарственных средств в организме человека. Эти структуры могут быть использованы в качестве перспективных адсорбентов важных газов [4], в энергетических технологиях, таких как топливные элементы и суперконденсаторы [1]. Кроме того, в катализе МОК используются в процессах окисления фенола в синтезе пирокатехина [7], окислении 1-фенилэтанола до ацетофенона [8], селективном гидрировании  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных альдегидов (например, коричневого альдегида)

с получением соответствующих ненасыщенных спиртов, которые могут быть использованы в качестве жизненно важных промежуточных продуктов для получения ароматизаторов, отдушек и фармацевтических препаратов [9]. Необходимо упомянуть о том, что МОК используются для получения пленок, которые могут применяться для изготовления различных устройств в оптике, для производства сенсоров, в области биологии и во многих других промышленных отраслях [10].

Таким образом, целью данной курсовой работы является изучение адсорбции металлоорганических каркасных соединений на основе иона марганца для оценки их потенциальных каталитических свойств.

## **I. Литературный обзор**

Металлоорганические каркасы представляют собой пористые трехмерные кристаллические материалы с периодической сетчатой структурой, образованные самосборкой ионов металла или металлических кластеров и органических лигандов посредством образования координационных связей между обоими элементами [2]. Благодаря большому количеству комбинаций ионов различных металлов и разнообразных органических линкеров удастся синтезировать огромное количество этих соединений. В этом массиве возможных структурных комбинаций особое внимание необходимо уделить марганецсодержащим МОК. По сравнению с другими переходными металлами, марганец является важным элементом питания человека, он участвует в метаболизме макроэлементов, формировании костей, росте и развитии многих тканей. Это важный компонент десятков белков и ферментов. Он содержится в основном в костях, а также является важным компонентом печени, почек и головного мозга [11].

Металлоорганические каркасы на основе марганца представляют собой уникальный подкласс МОК, обладающий множеством преимуществ по сравнению с другими этими соединениями на основе переходных металлов: биосовместимы, легко выводятся почками, обладают низкой токсичностью и сильной окислительно-восстановительной способностью. Данные свойства предоставляют каркасам на основе иона марганца потенциал для широкого спектра применений в различных областях, включая, катализ, сенсорику, электронику, медицину и др.

### **1.1 Mn-ВТВ**

В последнее десятилетие, после растущего промышленного и технического прогресса, сточные воды с красителями нанесли ущерб глобальным экосистемам и серьезно угрожали здоровью человека из-за своей токсичности. Поэтому эффективное удаление красителей чрезвычайно важно и актуально в современном мире. Так, металлоорганические каркасы, типичный

класс кристаллических материалов с бесконечными сетчатыми структурами, могут быть использованы для решения этой проблемы, поскольку обладают тем преимуществом, что действуют как молекулярные сита для селективной адсорбции красителей, так как размер их пор, форма, размер и химическое окружение могут точно контролироваться.

Одним из таких МОК является марганецсодержащий координационный полимер MnВТВ на основе 1,3,5-трис(4-карбоксифенил)бензолкислоты. Благодаря его большому размеру (12,9 Å) и гибким координационным формам MnВТВ показал высокую эффективность для селективной адсорбции катионных красителей. Постоянная пористость MnВТВ была подтверждена его изотермой адсорбции (Рис.1).

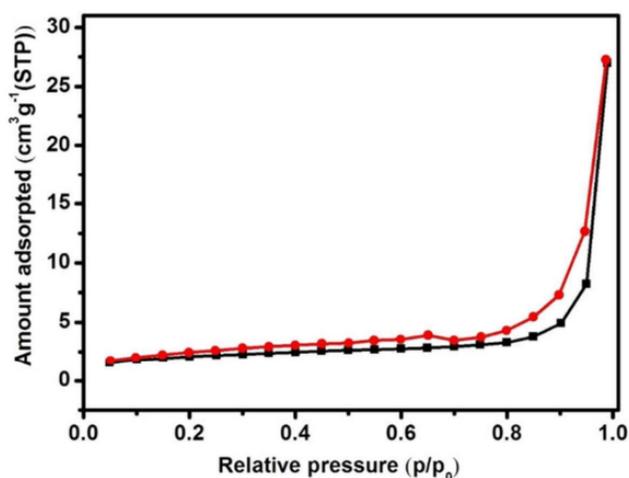


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции N<sub>2</sub> MnВТВ

Новый металлоорганический каркас на основе ионов марганца(II) был образован путем самосборки одномерных спиральных цепей, связанных между собой карбоксильными группами лиганда НВТВ, с образованием трехмерной протяженной сети с архитектурой, подобной нанотрубке. MnВТВ содержит доступный объем 3143,6 Å<sup>3</sup> с пористостью 47,1%, что предполагает возможность поглощения крупных молекул красителя. Таким образом, результаты работы [12] демонстрируют, что MnВТВ обладает высокой селективностью по адсорбции больших молекул красителя из водного раствора благодаря переносу электронов и химической адсорбции. Эти характеристики предоставляют

потенциальную возможность каркасу использоваться для очистки сточных вод по мере развития промышленности.

## 1.2 Mn-MOF-74

Mn-MOF-74 — это металлический органический каркас, образованный марганцем и 2,5-дигидроксибензол-1,4-бензолдикарбоксилатом (BDC). SEM-изображения наносфер Mn-MOF-74 показывают, что размер частиц составляет 200–300 нм, средний размер — 209,46 нм, а максимальный размер — 242,4 нм (Рис. 2,3).

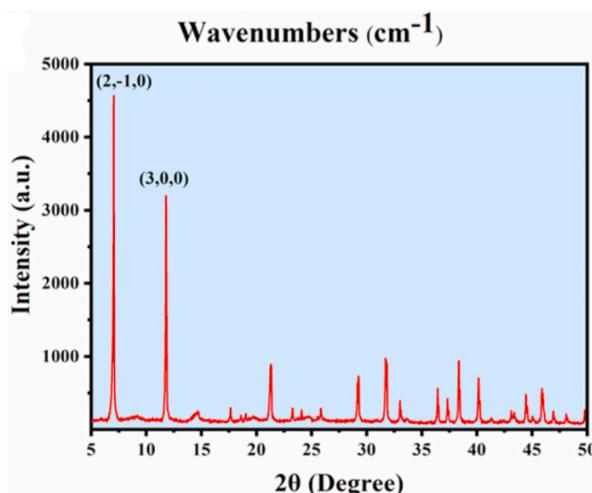


Рис. 2. Рентгеновское изображение Mn-MOF-74

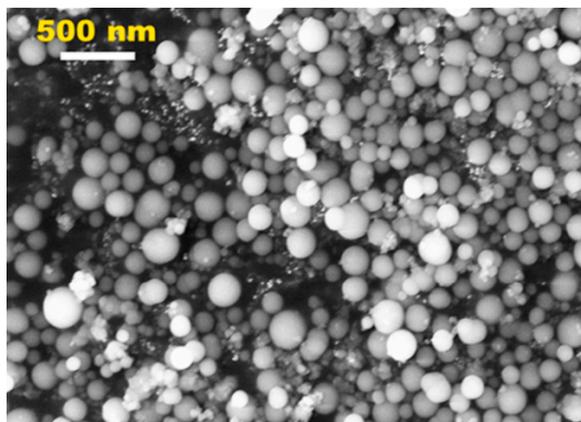


Рис. 3. SEM-изображение Mn-MOF-74

Mn-MOF-74 может легко подвергаться окислительно-восстановительным реакциям со следовыми количествами перекиси водорода и выделять  $Mn^{2+}$ . Именно поэтому этот материал имеет возможность использоваться в качестве иммуносенсора, обеспечивающего точное и быстрое обнаружение патогенов

пищевого происхождения, являясь ключом к предотвращению вспышек болезней пищевого происхождения и безопасности продуктов [13].

Обладая высокой площадью поверхности, Mn-MOF-74 также может являться твердым адсорбентом при разделении смеси пропилена и пропана [14].

Учеными в статье [15] было предложено использовать данный МОК в качестве катализатора в реакции аэробного окисления циклогенсена в очень мягких и безвредных для окружающей среды условиях: кислород/воздух в качестве окислителя, без растворителей, при 80 °С, так как Mn-MOF-74 сочетает в себе ключевые свойства для каталитического применения: универсальность состава, наличие открытых металлических центров, позволяющих осуществлять прямое взаимодействие между реагентами и активными центрами, и возможность стать нанокристаллическим, что позволяет избежать или свести к минимуму любые проблемы диффузии реагентов и продуктов в их поры.

### **1.3 MnBDC и MnBTC**

МОК в основном исследуются для улавливания, хранения, транспортировки и доставки газа, но они нашли также множество применений в области преобразования энергии, фотокатализа и датчиков.

Переходные металлы имеют особое значение в области фотокатализа и преобразования энергии за счет использования солнечного света. И поскольку переходные металлы активны в солнечном спектре, ожидается, что их соответствующие МОК наследуют те же признаки или даже лучшие оптические свойства из-за присутствия органических линкеров. Локализованное возбужденное состояние органического линкера, генерируемое поглощением фотонов, распадается путем переноса электрона на металлический узел. Эффективность таких реакций переноса электрона зависит от окислительно-восстановительного состояния ионов металлов, и для этого подходят ионы переходных металлов.

МОК переходных металлов были созданы для фотокаталитического разложения загрязняющих веществ, восстановления CO<sub>2</sub> и химических

превращений под действием солнечного света. Одним из требований к эффективному фотокатализатору является его долговременная фотостабильность. Так, МОК на основе Mn с терефталатом и тримезатом могут обладать этими свойствами.

Терефталатные и тримезатные МОК марганца были синтезированы путем быстрой обработки ультразвуком органических линкеров со свежеприготовленными предшественниками гидроксида металла. MnBDC не имеет определенной морфологии, на поверхности можно наблюдать наночастицы  $MnO_2$ , MnBTC сформировались в виде микросфер без осаждения оксида (Рис. 4,5,6).

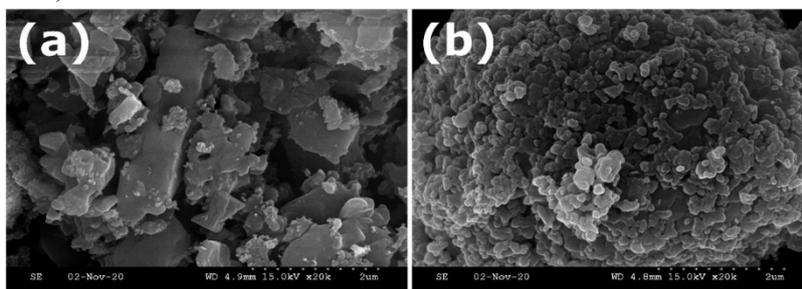


Рис. 4. SEM-изображения (a) MnBDC и (b) MnBTC

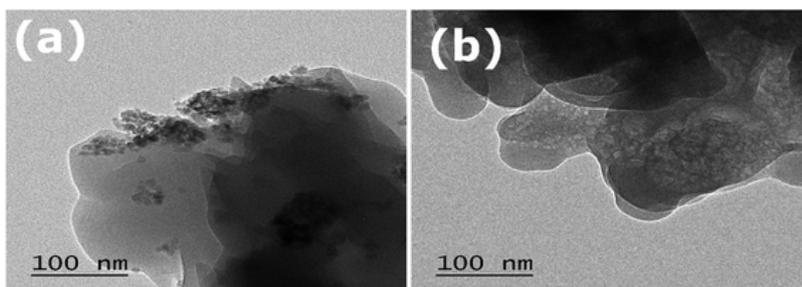


Рис. 5. ТЕМ-изображения (a) MnBDC и (b) MnBTC

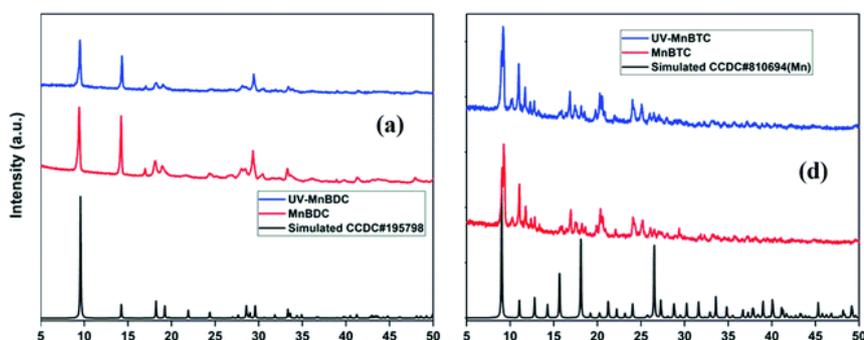


Рис. 6. Диаграммы образцов (a) MnBDC и (d) MnBTC

Данные МОК имеют одинаковые изотермы адсорбции-десорбции для мезопористых материалов (Рис. 7).

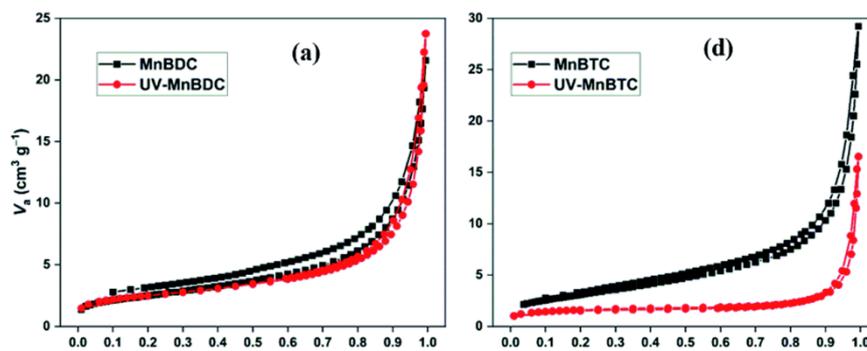


Рис. 7. Изотермы адсорбции-десорбции  $N_2$  (a) MnBDC и (d) MnBTC

Исследователями в работе [16] было выявлено, что МОК на основе терефталата обладает лучшей устойчивостью к разложению лиганда, тогда как тримезат-МОК очень склонен к разложению лиганда с возможностью декарбонирования.

Таким образом, на основании исследования был сделан вывод, что терефталатные МОК на основе марганца более фотостабильны, чем тримезатные, и имеют потенциальную возможность использоваться в виде фотокатализаторов.

#### 1.4 $Mn(BDC)(H_2O)_2$ и $Mn_3(BTC)_2(H_2O)_6$

Ионы марганца обладают сильным парамагнитным характером из-за присутствия большего количества неспаренных электронов на пяти d-орбиталях (особенно  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{3+}$ ). Это придает МОК на основе марганца сильный эффект усиления релаксации и, следовательно, они могут применяться как контрастные агенты. Так, структуры  $Mn(BDC)(H_2O)_2$  и  $Mn_3(BTC)_2(H_2O)_6$  могут быть использованы в качестве потенциальных МРТ-контрастных агентов благодаря своим магнитным свойствам. Помимо этого, данные комплексы также находят перспективное применение в качестве носителей для доставки лекарственных средств, в том числе и в противоопухолевой терапии, улучшая их доставку к раковым клеткам, что позволяет использовать каркасы на основе марганца в таких областях, как визуализация противоопухолевой активности при МРТ.

Содержащие марганец наноразмерные металлоорганические каркасы (NMOFs)  $Mn(BDC)(H_2O)_2$  и  $Mn_3(BTC)_2(H_2O)_6$ , которые состоят из терефталевой ( $H_2BDC$ ) и тримезиновой ( $H_3BTC$ ) кислот, были синтезированы с

использованием методов обратнoфазных микроэмульсии при комнатной температуре и процедуры с использованием поверхностно-активных веществ при 120°C с микроволновым нагревом. Микрофотографии SEM и TEM показывают, что наностержни  $\text{Mn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2$ , полученные при комнатной температуре и при 120 °C в микроволновой печи, имеют палочковидную морфологию с диаметром 50-100 нм и длиной от 750 нм до нескольких мкм (Рис. 8).

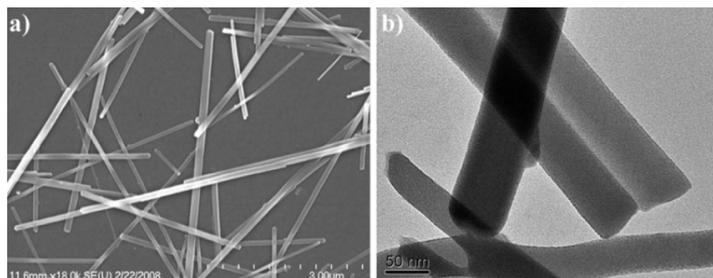


Рис. 8. SEM (a) и TEM (b) изображения наностержней  $\text{Mn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2$

Наночастицы  $\text{Mn}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ , также полученные при комнатной температуре, довольно однородны и имеют необычную морфологию спиральных стержней диаметром 50-100 нм и длиной 1-2 мкм (Рис. 9a,b), а полученные при микроволновом нагреве — блочную морфологию с длиной от  $\approx$  50 до 300 нм (Рис. 9c). Также синтезированные в микроволновой печи они были покрыты тонкой кремнеземной оболочкой, необходимой для их стабилизации и облегчения их функционализации (Рис. 9d).

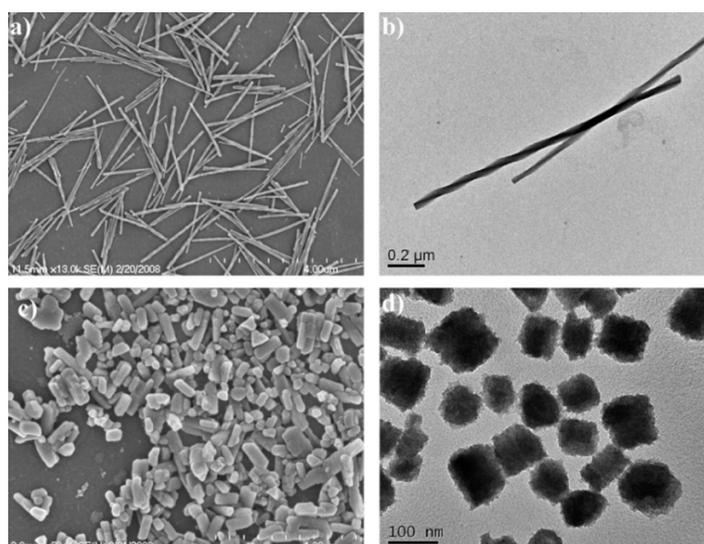


Рис. 9. SEM (a) и TEM (b) изображения спиральных наностержней  $\text{Mn}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ , синтезированных при комнатной температуре; (c) SEM-изображение наночастиц  $\text{Mn}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ , синтезированных при 120°C при микроволновом нагреве; (d) TEM-изображение наночастиц  $\text{Mn}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ , покрытых кремнеземом, которые подвергались микроволновому нагреву

Данные МОК продемонстрировали потенциал для усиления контрастности магнитно-резонансной томографии (МРТ). Несмотря на то, что обычно для этого используются вещества на основе гадолиния, которые могут вызывать определенные побочные эффекты, аллергические реакции и воздействие на почки, плюс МОК на основе иона марганца заключается в их низкой токсичности. Поскольку для такого мощного диагностического инструмента, обладающего низкой чувствительностью, необходимо использовать контрастные вещества в высоких дозах, второе преимущество  $Mn(BDC)(H_2O)_2$  и  $Mn_3(BTC)_2(H_2O)_6$  состоит в том, что они могут работать при очень низких концентрациях и быть специфичными к мишени путем конъюгации с аффинными молекулами. Кроме того, благодаря высокой растворимости в воде такие гибридные наноструктуры могут быть использованы в качестве носителей для адресной доставки визуализирующих и терапевтических агентов к пораженным тканям [17].

Из рассмотренных примеров металлоорганических каркасов на основе иона марганца можно сделать вывод о том, что, обладая такими уникальными свойствами, как большая площадь поверхности, специфическая структура, устойчивость к высоким температурам и др., эти соединения могут быть использованы в различных областях: катализ, адсорбция, медицина. Но в значительной степени их применение зависит от природы каркаса и химических свойств МОК, которые, очевидно, определяются структурами лигандов.

## II. Экспериментальная часть

### 2.1 Методика определения пористой структуры МОК

Навеску  $\text{H}_3\text{BTC}$  (521 мг, 2.48 ммоль) растворили в 20 мл 95% EtOH. Навеску  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (608 мг, 2.42 ммоль) растворили в 20 мл дистиллированной воды. Полученные растворы смешали, смесь поместили в автоклав и нагревали 12 часов при температуре  $150^\circ\text{C}$ . Смесь отфильтровали, полученный осадок белого цвета промыли 3 раза дистиллированной водой, а после промыли 4 раза водным раствором этанола. Затем осадок сушили 2 часа в печи при температуре  $115^\circ\text{C}$ . Получили гранулированный порошок белого цвета массой 213 мг.

Образец получен по следующей схеме:

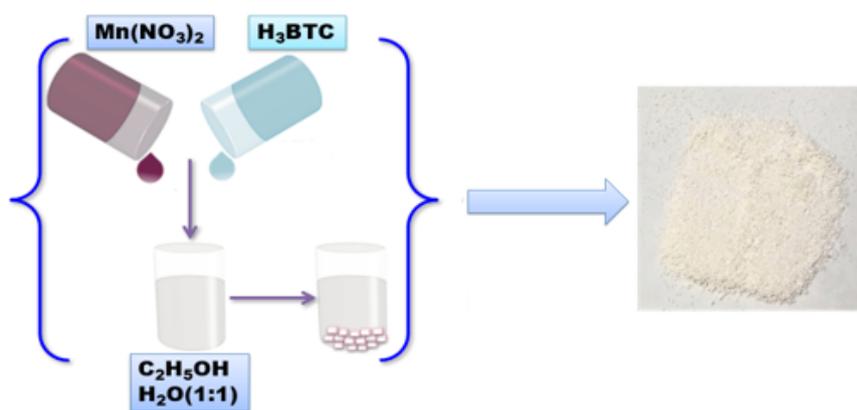


Схема 1. Синтез MnBTC

Эквимольное количество (1:1)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (900 мг, 1 ммоль) и терефталевой кислоты (600 мг, 1 ммоль) растворяли в 20 мл ДМФА. Затем растворы слили и поместили в автоклав на 18 часов при температуре  $130^\circ\text{C}$ . Полученную смесь отфильтровали, осадок промыли 3 раза ДМФА и 4 раза дистиллированной водой, а после сушили при  $130^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. В результате получили порошок белого цвета массой 416 мг.

Образец получен по следующей схеме:

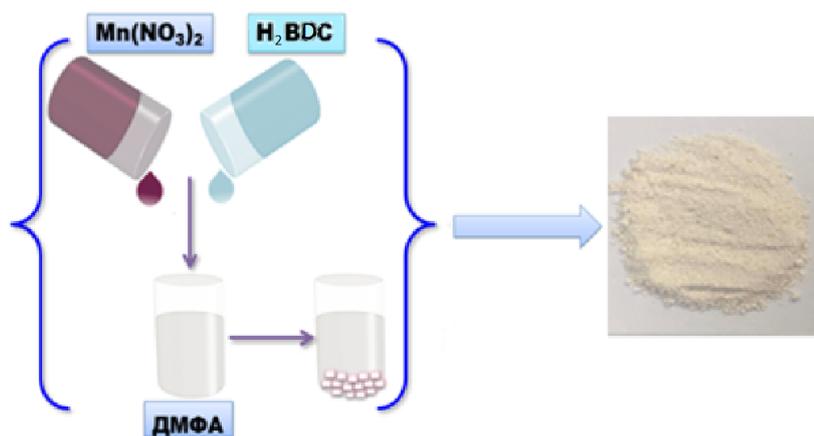


Схема 2. Синтез MnBDC

### *Рентгенофазовый анализ MnBDC*

1. Для анализа фазовой структуры образцов использовалась рентгеновская дифракция (XRD), полученная на дифрактометре ДРОН-3. На рисунке 10 показаны рентгеновские характеристики MnBDC. Характерные для рентгеновского излучения пики 9 °, 14 °, 19 ° и 29° совпадают с пиками при 9 °, 14 °, 19 ° и 29 °. 2θ. Структура MnBDC была подтверждена первоначальной структурой [совпадает с doi:10.1126/science.1230444].

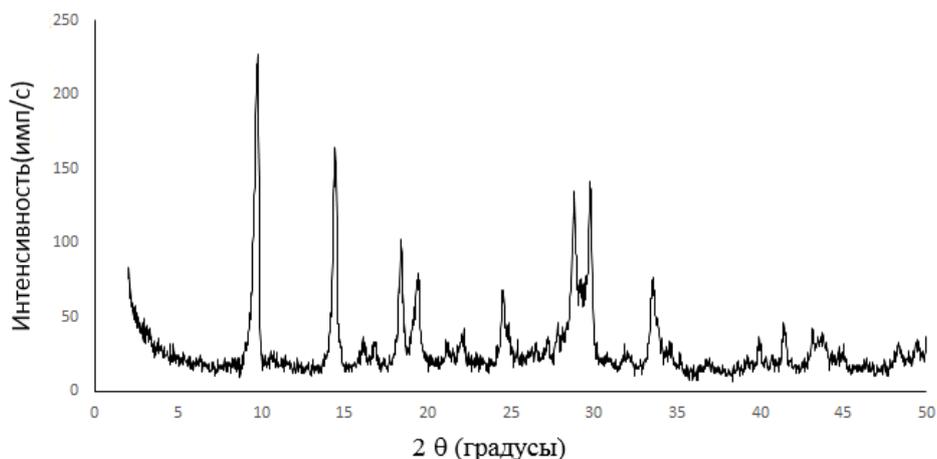


Рис. 10. Результат рентгеновской дифракции MnBDC

### *Рентгенофазовый анализ MnBTC*

2. Для анализа фазовой структуры образцов использовалась рентгеновская дифракция (XRD), полученная на дифрактометре ДРОН-3. На рисунке 11 показаны рентгеновские характеристики MnBTC. Характерные для рентгеновского излучения пики 10 °, 21 ° совпадают с пиками при 10 ° и 21 °.

2θ. Структура MnBTC была подтверждена первоначальной структурой [совпадает с doi:10.1126/science.1230444].

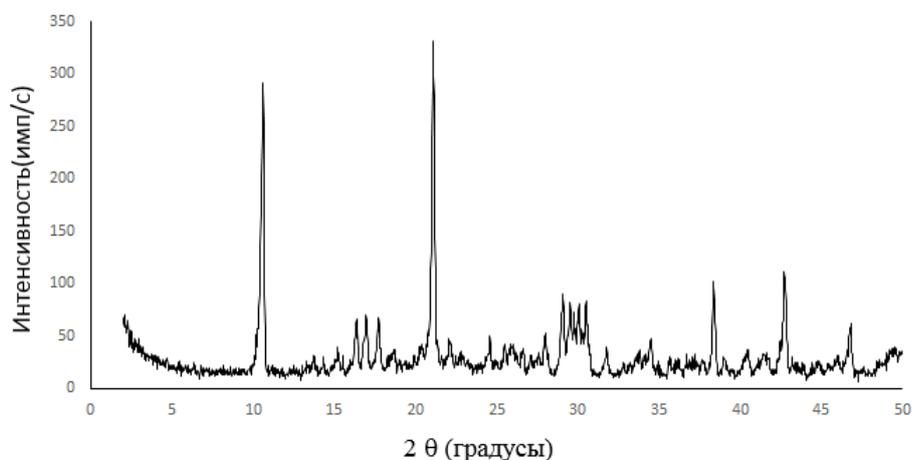


Рис. 11. Результат рентгеновской дифракции MnBTC

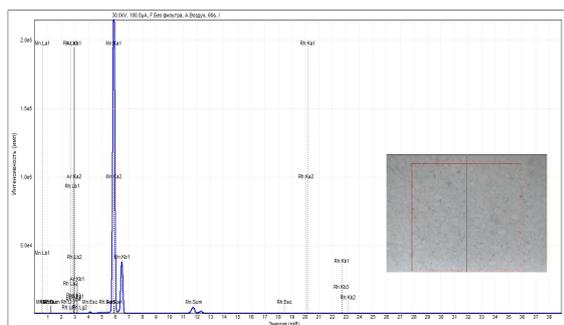
Химический состав определяли методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа с помощью спектрометра "Clever C-31". Данный спектрометр использует родиевую трубку в качестве источника гамма-излучения.

Подробные параметры съемки представлены в таблице 1.

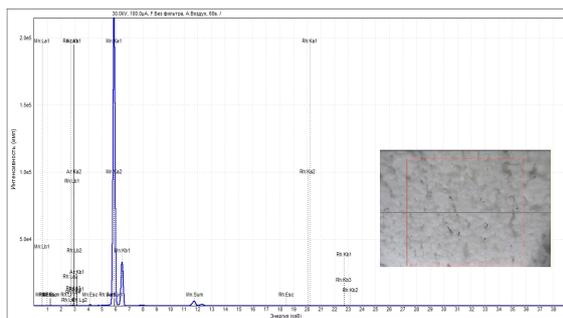
*Таблица 1. Параметры съемки.*

Напряжение (кВ)	Ток (μА)	Фильтр	Время (сек)
50	100	Нет	600

Анализ позволяет определять наличие элементов от Na до U. В ходе анализа получают полуколичественные характеристика по массовой доли элемента в смеси. Чувствительность прибора позволяет определить примесные ионы в концентрациях до 100 ppm.



MnBDC



MnBTC

Параметры пористой структуры образцов были определены из изотерм адсорбции паров азота при температуре 77 К, измеренных на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP Micromeritics, США в интервале относительных давлений паров от 0.001 до 0.98. Предварительно образцы откачивали до остаточного вакуума менее  $10^{-7}$  мм.рт.ст без нагревания.

Общую удельную поверхность всех образцов определяли методом БЭТ из измеренных изотерм адсорбции. Поверхность мезопор рассчитывали с применением сравнительного МР метода, и также сравнительного метода t-plot. Из наклона начального участка сравнительного графика МР определена общая удельная поверхность, и из сравнительного графика в области полимолекулярной адсорбции - поверхность мезопор по МР методу. По t-plot методу также были определены соотношение объема и поверхности микропор, макропор и мезопор.

## Результаты и обсуждения

Определение текстурных параметров поверхности в данной работе проводилось на автоматизированном анализаторе поверхности ASAP-2020MP. В качестве рабочего газа выступал азот.

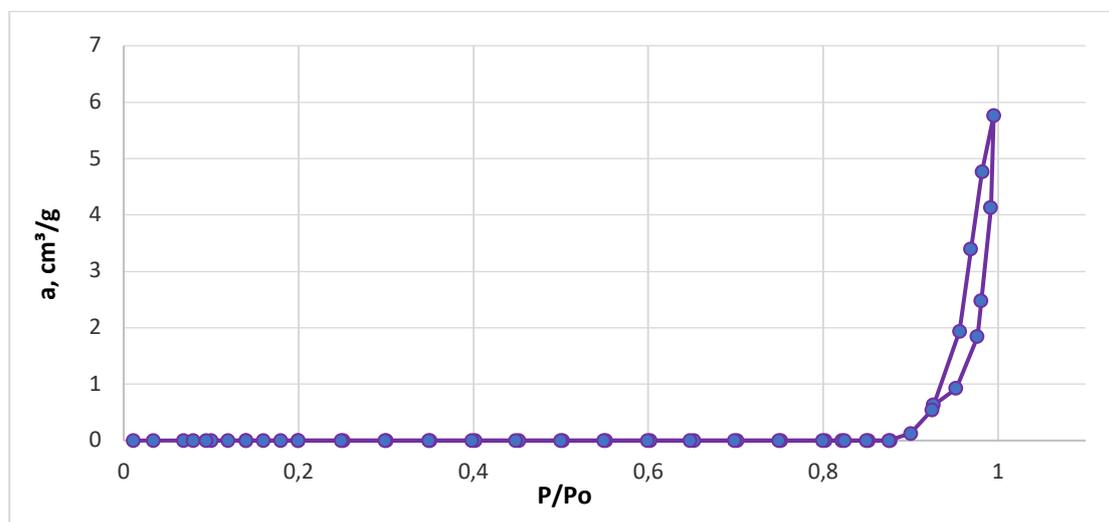


Рис. 12. Изотерма адсорбции на образце MnBTC

Изотерма MnBTC характеризуется как «S-образная изотерма» (Рис. 12), определяющая протекание полимолекулярной адсорбции и содержащая участок, свидетельствующий о наличии капиллярной конденсации в мезопорах – область гистерезиса. Данную изотерму адсорбции можно отнести к V типу изотермы адсорбции. Можно сказать, что в нашем случае наблюдается образование макропористой системы с небольшим количеством мезопор. Для данной системы характерно образование неразвитой удельной поверхности. Капиллярно-конденсационный гистерезис на изотерме может быть оценен как соответствующий типу НЗ, относящийся к капиллярной конденсации при адсорбции в более крупных щелевидных мезопорах.

Для нахождения удельной поверхности, необходимо представить уравнение БЭТ в линейных координатах.

$$\frac{a(\infty)C \cdot p/p(s)}{\left(1 - \frac{p}{p(s)}\right) \left[1 + \frac{(C-1)p}{p(s)}\right]} = a$$

$$\frac{\frac{p}{p(s)}}{a(1 - \frac{p}{p(s)})} = \frac{1}{a(\infty) \cdot C} + \frac{C-1}{a(\infty) \cdot C} p/p(s) - \text{линейная форма уравнения БЭТ}$$

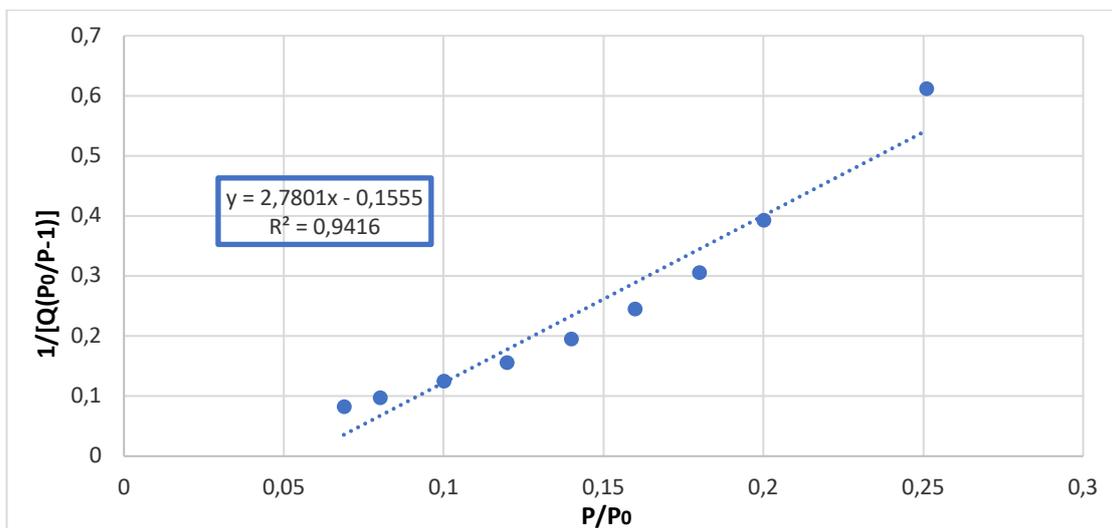


Рис. 13. Определение удельной поверхности из линейной зависимости БЭТ образца MnBTC

Из графика изотермы величина  $\frac{1}{a(\infty) \times C} = 0,1555$  г/моль, а

$$\frac{C-1}{a(\infty)C} = \operatorname{tg}\alpha = 2,7801 \text{ г/моль}$$

$a(\infty) \times C = \frac{1}{0,1555} = 6,43 \text{ см}^3$ , выражаем из уравнения C;

$$C = \frac{6,43}{a(\infty)} \text{ и подставляем в } \frac{C-1}{a(\infty)C}$$

Отсюда  $a(\infty) = 0,34 \text{ см}^3/\text{г}$ . Затем рассчитываем площадь удельной поверхности

$$\begin{aligned} S(\text{уд}) &= \frac{a(\infty)}{22400} \times w \times N(a) \times 10^{-20} = \\ &= \frac{0,34}{22400} \times 0,162 \times 10^{-18} \times 6,02 \times 10^{23} = 1,48 \text{ м}^2/\text{г} \end{aligned}$$

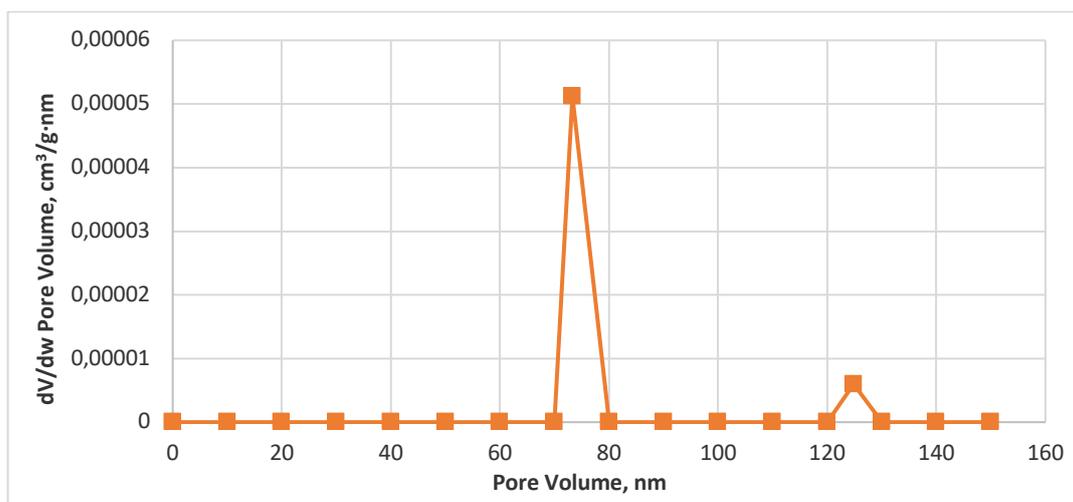


Рис. 14. Бимодальное распределение пор по размерам образца MnBTC

График бимодального распределения пор по размеру десорбционной ветви изотермы представлен на рисунке 14. Можно увидеть, что образец MnBTC содержит небольшое количество мезопор с наиболее вероятным размером в 73 нм и небольшое количество макропор с размером 125 нм.

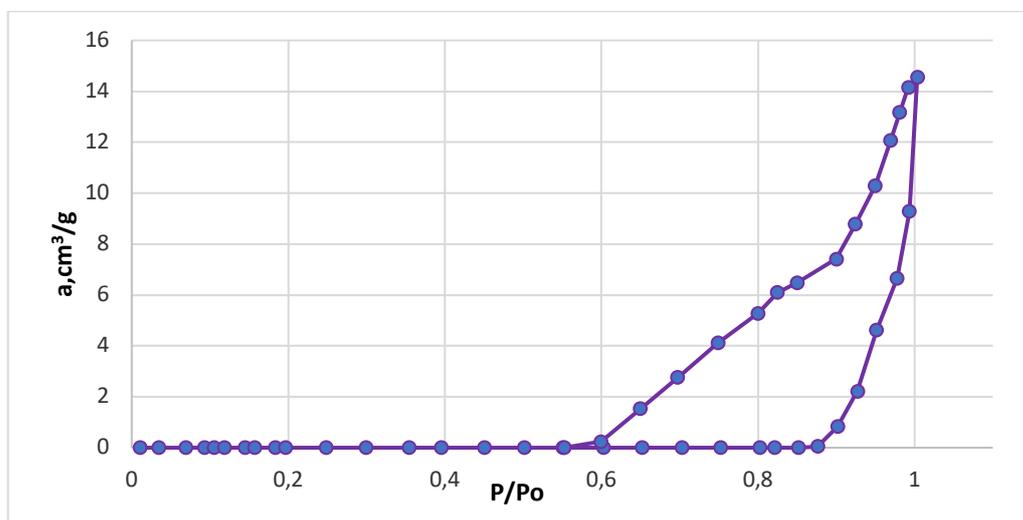


Рис. 15. Изотерма адсорбции на образце MnBDC

Изотерма MnBDC, представленная на рисунке 15, характеризуется как изотерма адсорбции V типа, свидетельствующая о наличии капиллярной конденсации в мезопористых материалах – область гистерезиса. «S-образная изотерма» описывает протекание полимолекулярной адсорбции. Таким образом, в нашем случае образовалась макропористая структура с частичным наличием мезопор с небольшой удельной поверхностью. Петля гистерезиса также имеет комбинированный характер, промежуточный между H3 и H2. Тип петли H2 наблюдается при адсорбции на материалах с корпускулярной структурой, но распределение и форма пор в этом случае неоднородны с долей щелевидной формой пор по типу H3 гистерезиса.

Для нахождения удельной поверхности, необходимо представить уравнение БЭТ в линейных координатах.

$$\frac{a(\infty)C \cdot p/p(s)}{\left(1 - \frac{p}{p(s)}\right) \left[1 + \frac{(C-1)p}{p(s)}\right]} = a$$

$$\frac{\frac{p}{p(s)}}{a\left(1 - \frac{p}{p(s)}\right)} = \frac{1}{a(\infty) \cdot C} + \frac{C-1}{a(\infty)C} p/p(s) - \text{линейная форма уравнения БЭТ}$$

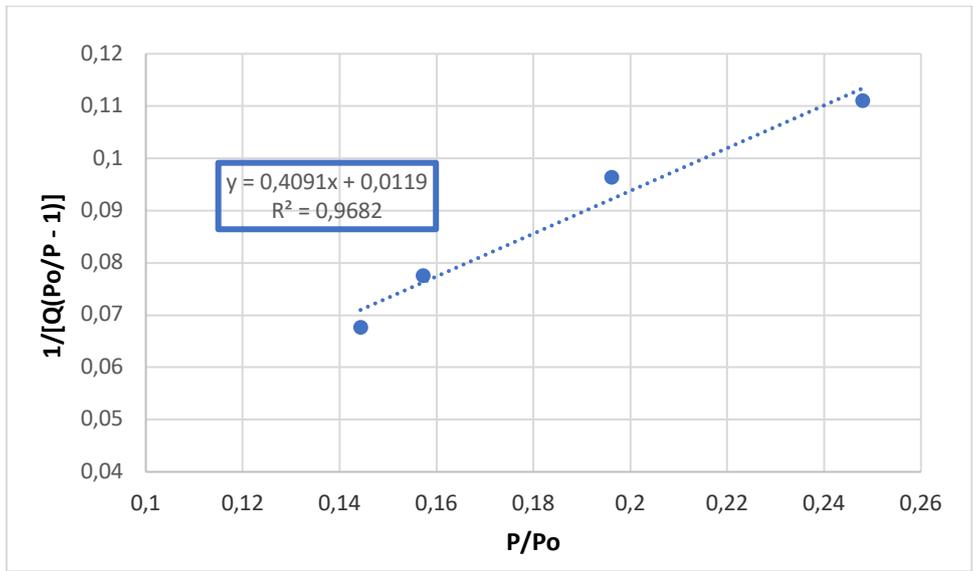


Рис. 16. Определение удельной поверхности из линейной зависимости БЭТ образца MnBDC

Из графика изотермы величина  $\frac{1}{a(\infty) \times C} = 0,0119$  г/моль, а

$$\frac{C-1}{a(\infty)C} = \operatorname{tg}\alpha = 0,4091 \text{ г/моль}$$

$a(\infty) \times C = \frac{1}{0,0119} = 84 \text{ см}^3$ , выражаем из уравнения C;

$$C = \frac{84}{a(\infty)} \text{ и подставляем в } \frac{C-1}{a(\infty)C}$$

Отсюда  $a(\infty) = 2,38 \text{ см}^3/\text{г}$ . Затем рассчитываем площадь удельной поверхности

$$\begin{aligned}
 S(\text{уд}) &= \frac{a(\infty)}{22400} \times w \times N(a) \times 10^{-20} = \\
 &= \frac{2,38}{22400} \times 0,162 \times 10^{-18} \times 6,02 \times 10^{23} = 10,36 \text{ м}^2/\text{г}
 \end{aligned}$$

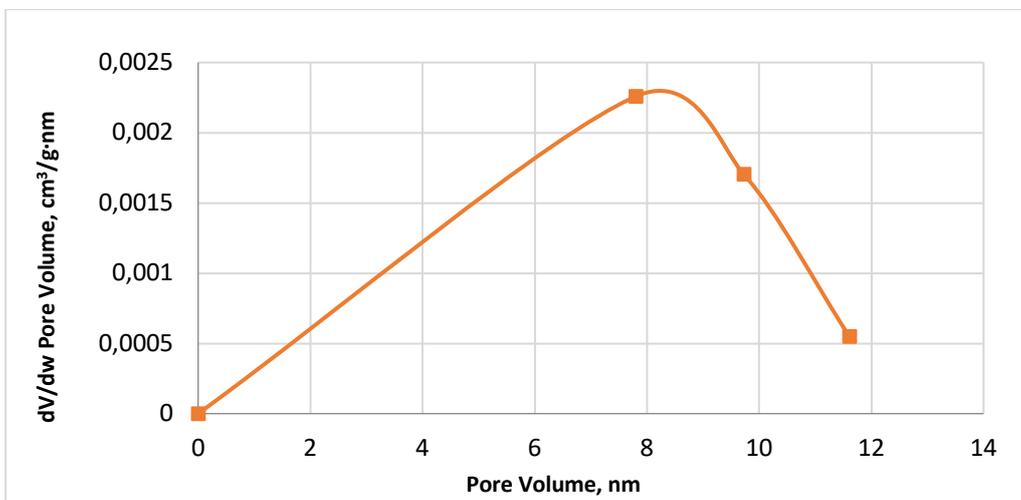


Рис. 17. Мономодальное распределение пор по размерам образца MnBDC

График мономодального распределения пор по размеру десорбционной ветви изотермы представлен на рисунке 17. Можно увидеть, что образец MnBDC содержит небольшое число мезопор с наиболее вероятным размером 8 нм.

## Выводы

В ходе курсовой работы были получены следующие результаты:

1. Синтезированы сольвотермальным методом синтеза металлоорганические каркасные соединения марганца с различными лигандами: бензолтрикарбоновой кислотой и бензолдикарбоновой кислотой.
2. Методом РФА установлено, что структуры полученных образцов MnBTC и MnBDC совпадают с литературными данными [doi:10.1126/science.1230444].
3. Методом РФСА установлено отсутствие сторонних ионов, наличие которых оказали бы влияние на каталитическую и адсорбционную способность образцов.
4. Выявлено, что удельная поверхность образцов MnBTC и MnBDC составляет 1,48 м<sup>2</sup>/г и 10,36 м<sup>2</sup>/г соответственно.

## Список литературы

1. Furukawa H., Cordova K. E., O’Keeffe M., Yaghi O. M. (2013). The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*, 341(6149), 1230444–1230444. doi:10.1126/science.1230444
2. Gupta N. K., Bae J., Kim S., Kim K. S. (2021). Terephthalate and trimesate metal-organic frameworks of Mn, Co, and Ni: exploring photostability by spectroscopy. *RSC Advances*, 11(15), 8951–8962. doi:10.1039/D1RA00181G
3. Kirchon A., Feng L., Drake H. F., Joseph E. A., Zhou H.-C. (2018). From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials. *Chemical Society Reviews*, 47(23), 8611–8638. doi:10.1039/C8CS00688A
4. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // *Успехи химии*. 2019 Том 88, №9. С.925.
5. Li H., Li L., Lin R.-B., Zhou W., Xiang S., Chen B., Zhang Z. (2019). Porous Metal-Organic Frameworks for Gas Storage and Separation: Status and Challenges. *EnergyChem*, 1(1), 39. doi:10.1016/j.enchem.2019.100006
6. Nalaparaju A., Jiang J. (2021). Metal-Organic Frameworks for Liquid Phase Applications. *Advanced Science*, 8(5), 2003143. doi:10.1002/advs.202003143
7. Huang Y., Konnerth H., Yeh J.-Y., Prechtl M. H. G., Wen C.-Y., Wu K. C. (2019). De novo synthesis of Cr-embedded MOF-199 and derived porous CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CuO composites for enhanced phenol hydroxylation. *Green Chemistry*, 8. doi:10.1039/C8GC03348J
8. Bai C., Li A., Yao X., Liu H., Li Y. (2016). Efficient and selective aerobic oxidation of alcohols catalysed by MOF-derived Co catalysts. *Green Chemistry*, 18(4), 1061–1069. doi:10.1039/C5GC02082D
9. Liu X., Cheng S., Long J., Zhang W., Liu X., Wei D. (2017). MOFs-Derived Co@CN Bi-functional catalysts for selective transfer hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes without use of base additives. *Materials Chemistry Frontiers*, 1(10), 2005–2012. doi:10.1039/C7QM00189D

10. Shekhah O., Liu J., Fischer R. A., Wöll C. (2011). MOF thin films: existing and future applications. *Chemical Society Reviews*, 40(2), 1081–1106. doi:10.1039/C0CS00147C
11. Неорганическая химия. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 1: учебник для студ. высш. учеб. заведений / Под ред. Третьякова Ю. Д. – М.: Изд. центр «Академия», 2007. – 352 с.
12. He J., Li J., Du W., Han Q., Wang Z., Li, M. (2018). A mesoporous metal-organic framework: Potential advances in selective dye adsorption. *Journal of Alloys and Compounds*, 750, 360–367. doi:10.1016/j.jallcom.2018.03.393
13. Wang S., Zhu X., Meng Q., Zheng P., Zhang J., He Z., Jiang H. (2021). Gold interdigitated micro-immunosensor based on Mn-MOF-74 for the detection of *Listeria monocytogens*. *Biosensors and Bioelectronics*, 183, 113186. doi:10.1016/j.bios.2021.113186
14. Bao Z., Chang G., Xing H., Krishna R., Ren Q., Chen B. (2016). Potential of microporous metal–organic frameworks for separation of hydrocarbon mixtures. *Energy & Environmental Science*, 9(12), 3612–3641. doi:10.1039/c6ee01886f
15. Flores J. G., Aguilar-Pliego J., Martin-Guaregua N., Ibarra I. A., Sanchez-Sanchez M. (2021). Room-temperature prepared bimetallic nanocrystalline MOF-74 as catalysts in the aerobic oxidation of cyclohexene. *Catalysis Today*. doi:10.1016/j.cattod.2021.08.025
16. Gupta N. K., Bae J., Kim S., Kim K. S. (2021). Terephthalate and trimesate metal–organic frameworks of Mn, Co, and Ni: exploring photostability by spectroscopy. *RSC Advances*, 11(15), 8951–8962. doi:10.1039/d1ra00181g
17. Taylor K. M. L., Rieter W. J., Lin W. (2008). Manganese-Based Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Magnetic Resonance Imaging. *Journal of the American Chemical Society*, 130(44), 14358–14359. doi:10.1021/JA803777X