

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
металлоорганических 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 ₂ O) ₂ и Mn ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) ₆	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 α , β -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).

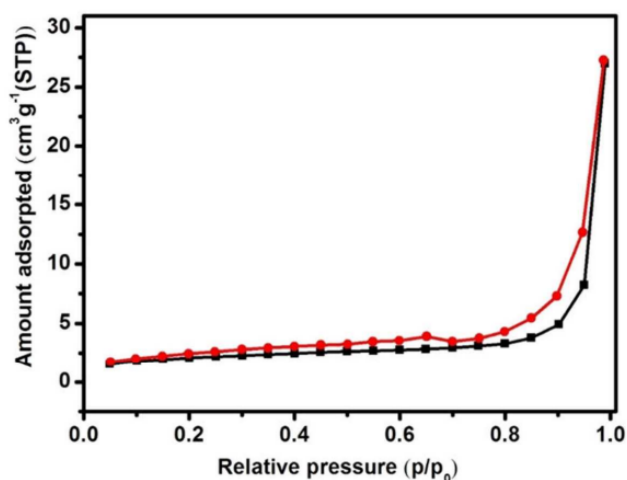


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции N₂ MnВТВ

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 Å³ 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).

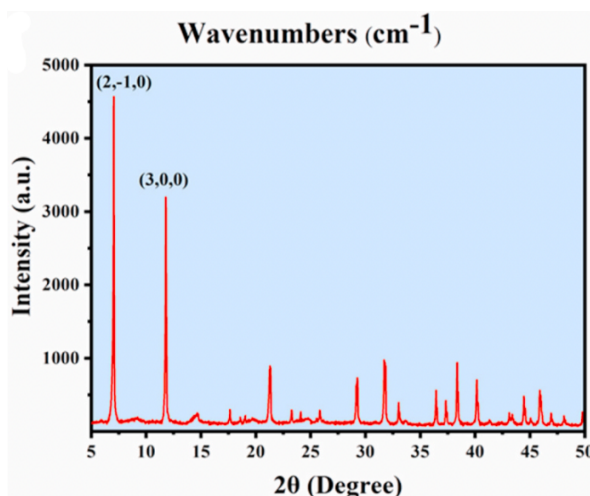


Рис. 2. Рентгеновское изображение Mn-MOF-74

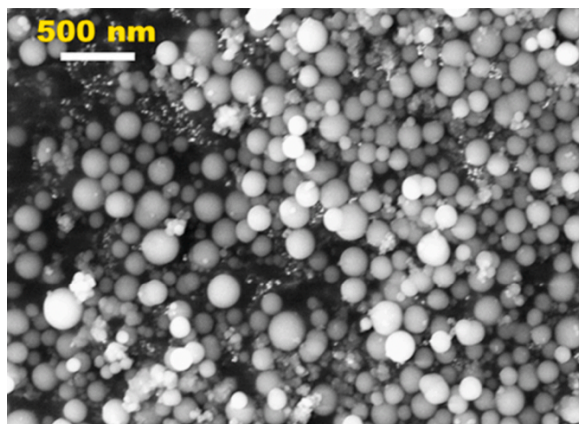


Рис. 3. SEM-изображение Mn-MOF-74

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 CO₂ 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 MnO₂, MnBTC сформировались в виде микросфер без осаждения оксида (Рис. 4,5,6).

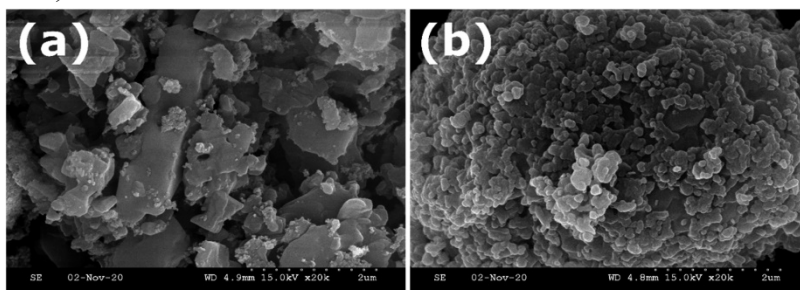


Рис. 4. SEM-изображения (a) MnBDC и (b) MnBTC

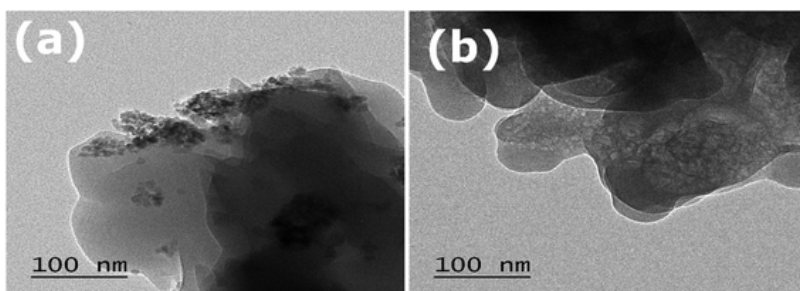


Рис. 5. ТЕМ-изображения (a) MnBDC и (b) MnBTC

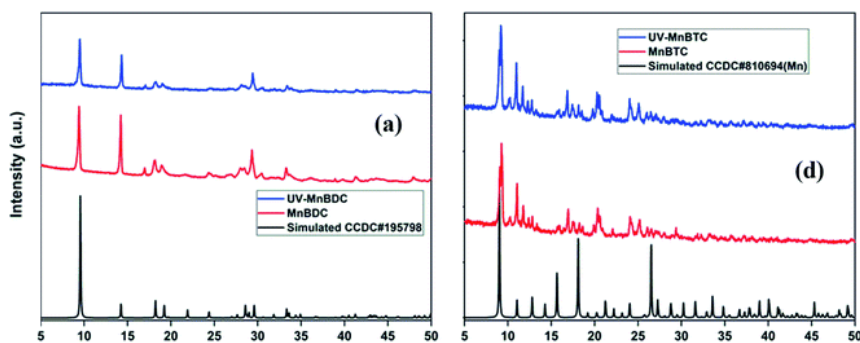


Рис. 6. Диаграммы образцов (a) MnBDC и (d) MnBTC

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

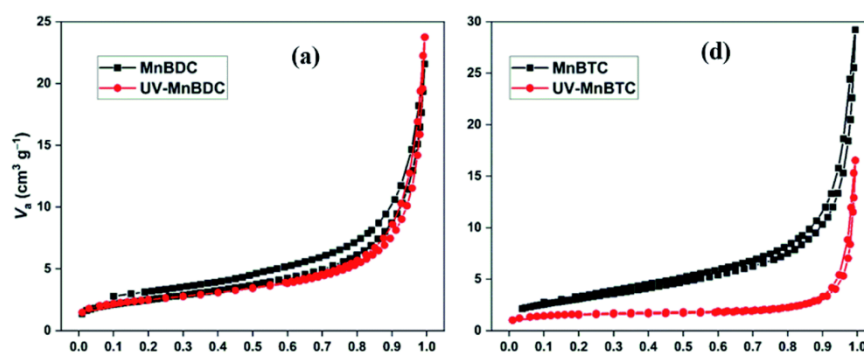


Рис. 7. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 (a) MnBDC и (d) MnBTC

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).

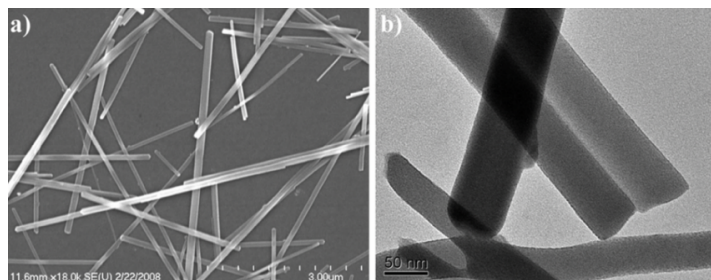


Рис. 8. SEM (a) и TEM (b) изображения наностержней $\text{Mn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2$

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).

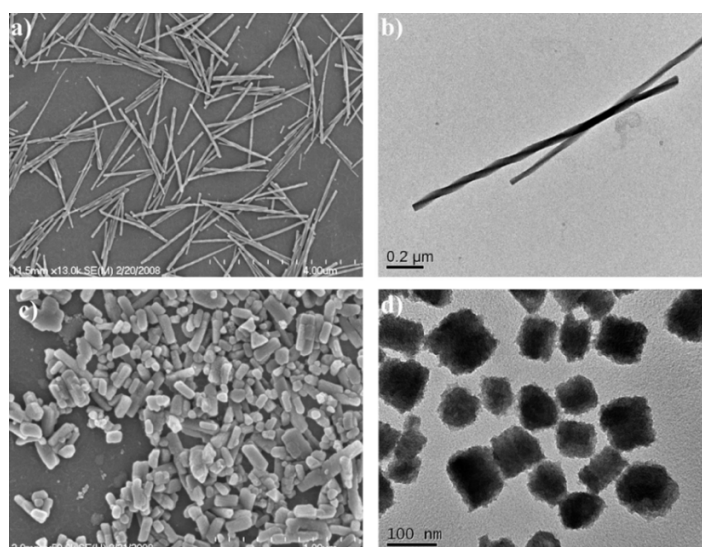


Рис. 9. SEM (a) и TEM (b) изображения спиральных наностержней $\text{Mn}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_6$, синтезированных при комнатной температуре; (c) SEM-изображение наночастиц $\text{Mn}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_6$, синтезированных при 120°C при микроволновом нагреве; (d) TEM-изображение 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 H_3BTC (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°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°C . Получили гранулированный порошок белого цвета массой 213 мг.

Образец получен по следующей схеме:

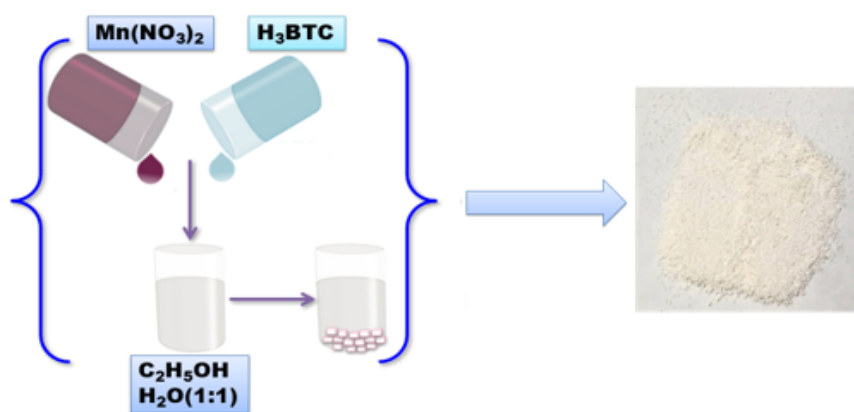


Схема 1. Синтез MnBTC

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°C . Полученную смесь отфильтровали, осадок промыли 3 раза ДМФА и 4 раза дистиллированной водой, а после сушили при 130°C в течение 2 часов. В результате получили порошок белого цвета массой 416 мг.

Образец получен по следующей схеме:

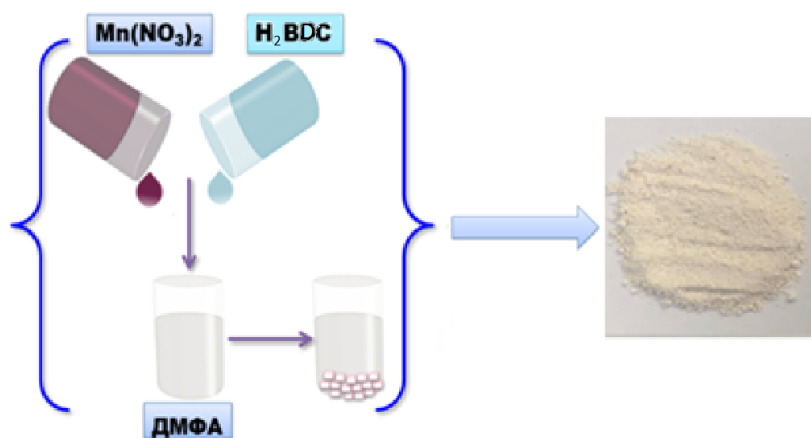


Схема 2. Синтез MnBDC

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].

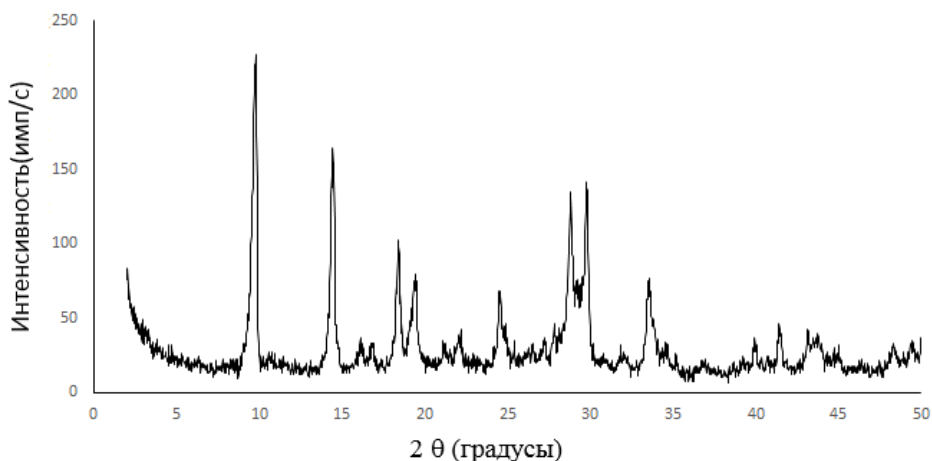


Рис. 10. Результат рентгеновской дифракции MnBDC

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].

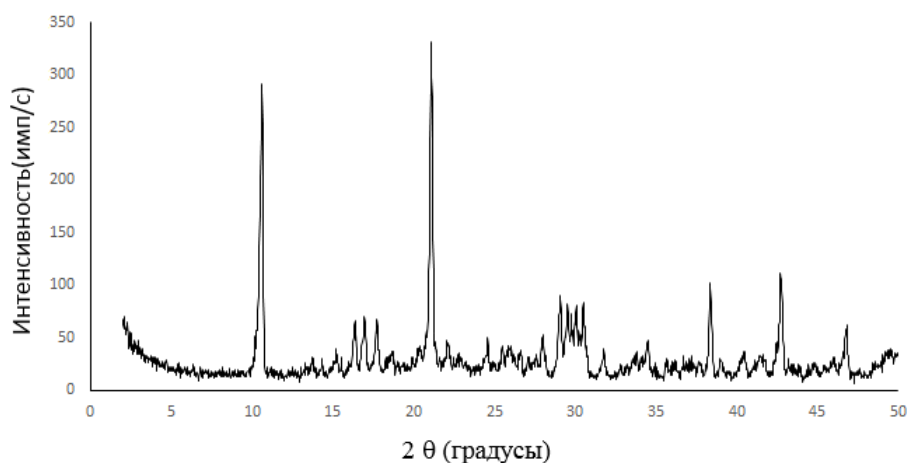


Рис. 11. Результат рентгеновской дифракции MnBTC

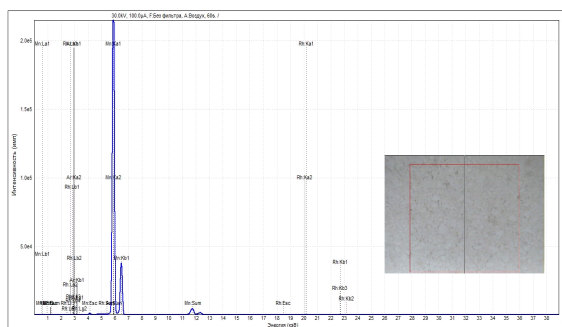
Химический состав определяли методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа с помощью спектрометра "Clever C-31". Данный спектрометр использует родиевую трубку в качестве источника гамма-излучения.

Подробные параметры съемки представлены в таблице 1.

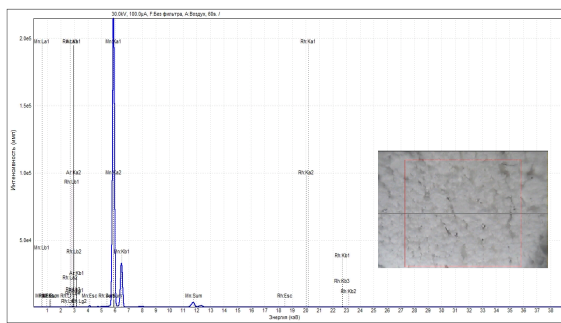
Таблица 1. Параметры съемки.

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.

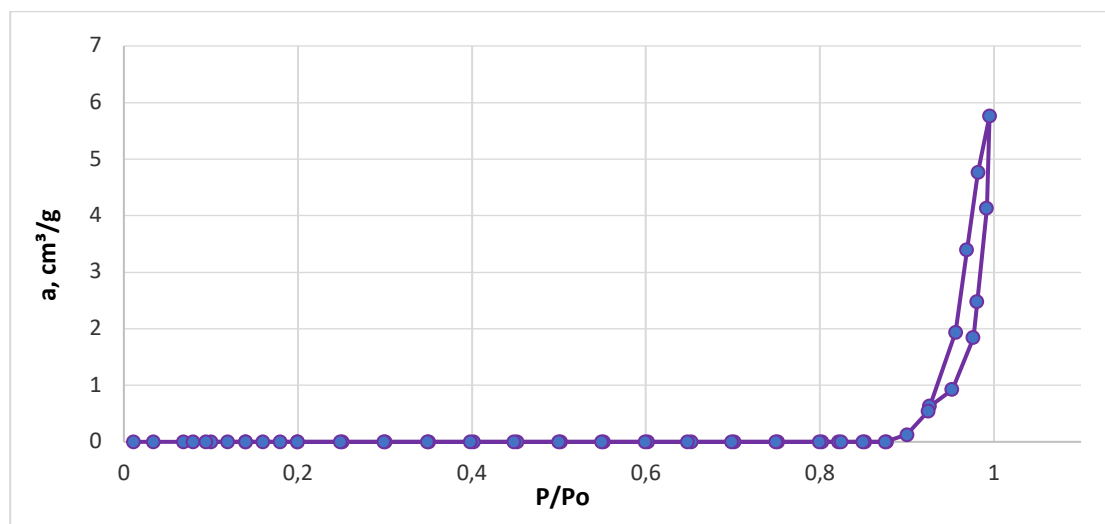


Рис. 12. Изотерма адсорбции на образце MnBTC

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.

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

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

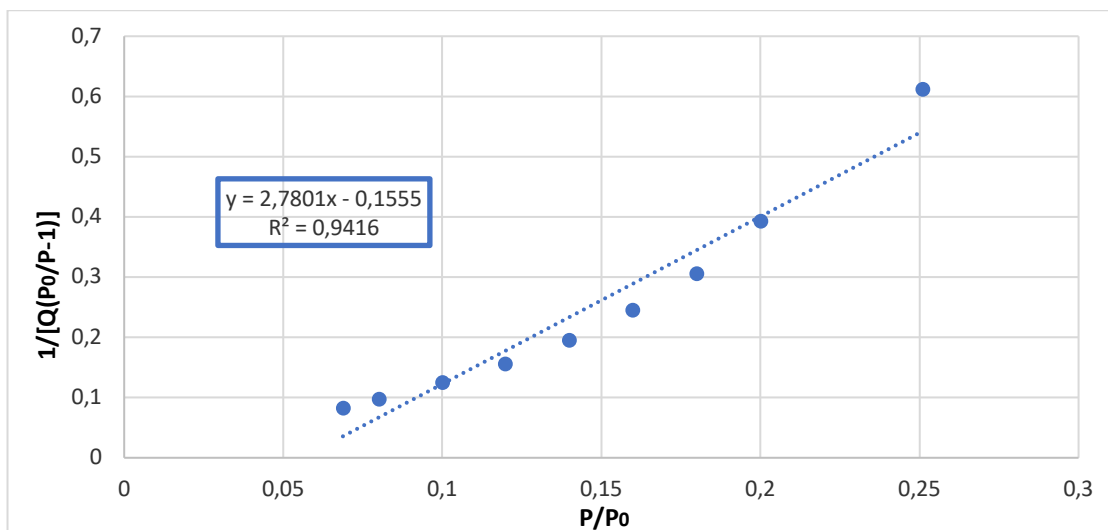


Рис. 13. Определение удельной поверхности из линейной зависимости БЭТ образца MnBTC

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

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

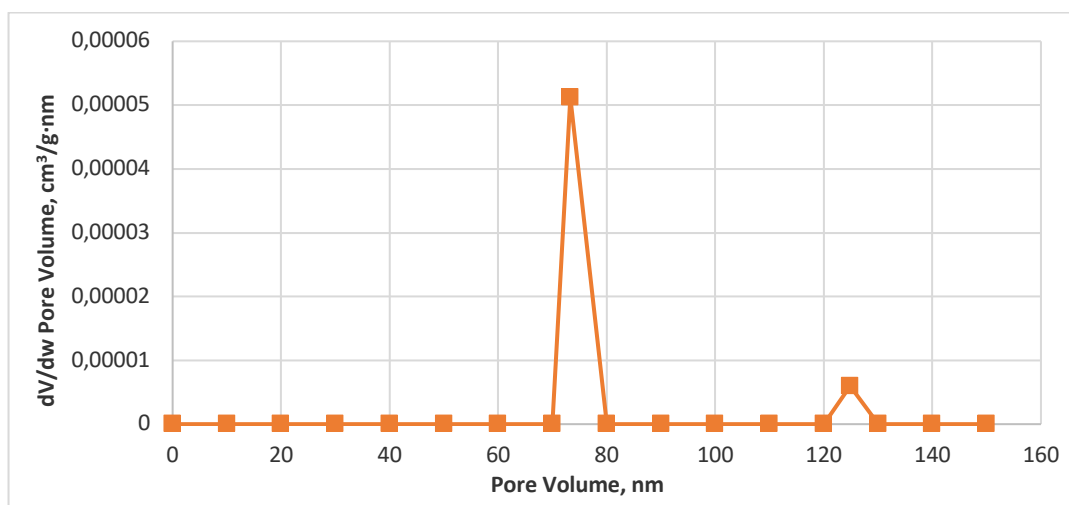


Рис. 14. Бимодальное распределение пор по размерам образца MnBTC

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.

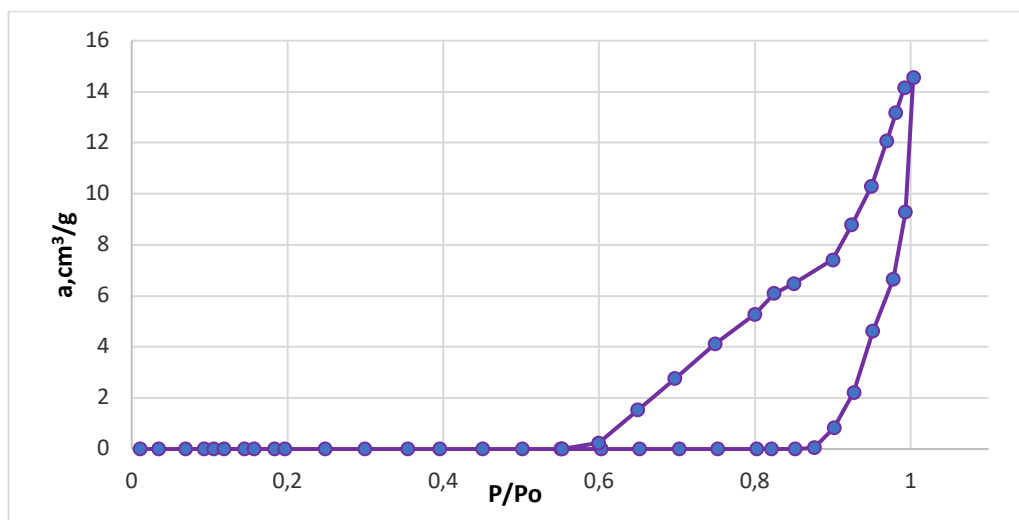


Рис. 15. Изотерма адсорбции на образце MnBDC

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.

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

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

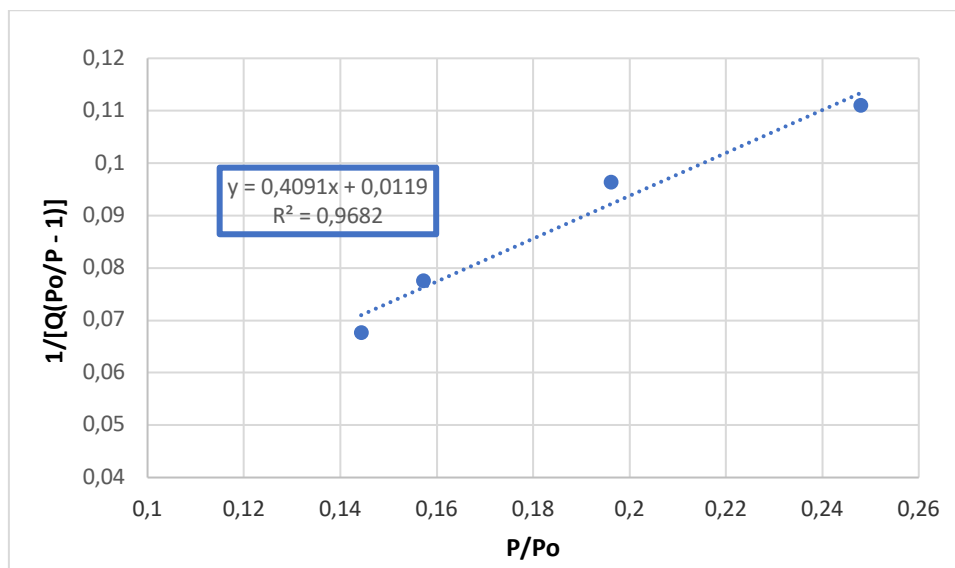


Рис. 16. Определение удельной поверхности из линейной зависимости БЭТ образца MnBDC

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

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

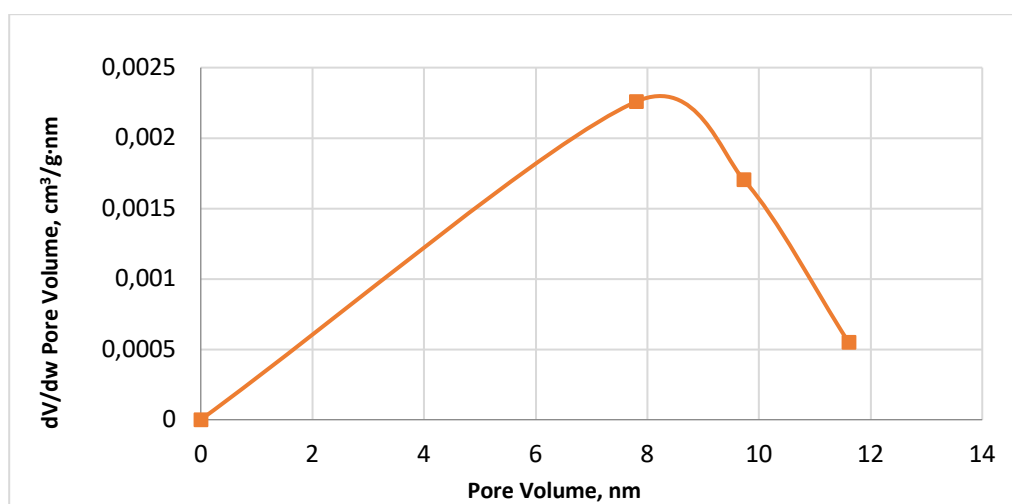


Рис. 17. Мономодальное распределение пор по размерам образца MnBDC

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 м²/г и 10,36 м²/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 CuCr₂O₄/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 α,β -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