

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ
СЕМЕЙСТВА MIL-101**

В последнее десятилетие появился новый класс функциональных материалов – пористые координационные полимеры или металлоорганические каркасы (МОК) – которые привлекают широкое внимание исследователей, работающих в области гетерогенного катализа, хранения газов и разделения рацемических смесей. Эти материалы обладают уникальным набором свойств, таких как открытые кристаллические структуры, высокая удельная поверхность и объем пор, возможность варьирования объема полостей и их функционализации, а так же наличие большого количества доступных унифицированных металлических центров [1].

Fe-MIL-101 и Cr-MIL-101 обладают жесткой цеолитоподобной кристаллической структурой, состоящей из квазисферических полостей двух типов (2,9 и 3,5 нм) с выходными окнами размером 1.2 и 1.6 нм соответственно. Оба материала обладают большой площадью поверхности и объемом пор (обычно 3200-3900 м²/г и 1,4-2,1 см³/г соответственно). Эти материалы весьма устойчивы к обычным растворителям и к термообработке (Fe-MIL-101 до 180°C, а Cr-MIL-101 до 300°C). Структура MIL-101 состоит из связанных терефталатными мостиками М₃O-карбоксилатных тримеров (M=Cr или Fe) с октаэдрически скоординированными ионами металла, связанными с концевыми молекулами воды. Эти молекулы воды могут быть легко удалены с помощью термической обработки под вакуумом с образованием на поверхности большого количества координационно-ненасыщенных металлических центров. Все это позволяет рассматривать Fe-MIL-101 и Cr-MIL-101 как перспективные материалы для использования в качестве катализаторов, адсорбентов для хранения газов или жидкофазного разделения смесей веществ, молекулярных сенсоров [2].

Fe-MIL-101 и Cr-MIL-101 способны катализировать окисление алкенов молекулярным кислородом в мягких условиях в отсутствие растворителя. В оптимальных условиях (40°C на Fe-MIL-101 и 60°C на Cr-MIL-101) оба образца действуют как гетерогенные катализаторы и могут быть использованы повторно как минимум 4 раза без потери эффективности [1].

В настоящее время на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов проводятся исследования по изучению свойств и применения координационных соединений Fe-MIL-101 и Cr-MIL-101 в качестве катализаторов для нефтехимических процессов. На данном этапе исследований была оптимизирована методика синтеза Fe-MIL-101. В оптимальных условиях смесь 4,725 г FeCl₃·6 H₂O, 1,442 г терефталевой кислоты и 105 мл N,N-диметилформамида нагревали до 110°C в течение 24 часов в стальной бомбе. Полученный коричневый осадок отфильтровывали и выдерживали в течение 39 часов в этаноле при комнатной температуре. Затем отфильтровывали и обрабатывали этанолом при 60°C в течение 3 часов. После сушки при комнатной температуре был получен образец Fe-MIL-101. Образец активировали при 70°C в течение 3,5 часов. Выход продукта составил 11% от теоретического.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скобелев, И. Ю. Аллильное окисление алкенов молекулярным кислородом, катализируемое пористыми координационными полимерами Cr -MIL-101 и Fe -MIL-101 / И. Ю. Скобелев, К.А. Коваленко, В.П. Федин, А.Б. Сорокин, О.А. Холдеева // Кинетика и катализ. – 2013. – Том 54. – Вып. 5. – С.641-648.
2. Maksimchuk, N.V. Metal-organic frameworks of the MIL-101 family as heterogeneous single-site catalysts / N.V. Maksimchuk, O.V. Zalomaeva, I.Y. Skobelev, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva // The royal society. (doi:10.1098/rspa.2012.0072)