

**АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
БЕНЗОЛТРИКАРБОКСИЛАТА МЕДИ $Cu_3(BTC)_2$
ПО ВОДЕ И БЕНЗОЛУ**

**Ю. А. Гранкина^{1,2}, Л. Ю. Филиппова¹,
В. Н. Шубина¹, Н. П. Козлова¹**

*ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов (1); grokhovskaja@yandex.ru;
кафедра «Технологии и оборудование пищевых и химических производств»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ» (2)*

Ключевые слова: адсорбенты органических веществ; адсорбционные свойства по воде и бензолу; бензолтрикарбоксилат меди; металлоорганические структуры.

Аннотация: Синтезирована металлоорганическая структура бензолтрикарбоксилата меди $Cu_3(BTC)_2$ с использованием бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты (тримезиновой кислоты) и ионов меди. Определены удельная поверхность и термическая устойчивость. Исследованы адсорбционные свойства по воде и бензолу. Сделано предположение о возможности использования $Cu_3(BTC)_2$ в качестве адсорбента органических веществ из сухого воздуха и осушителя.

В настоящее время синтезу и исследованиям металлоорганических соединений во всем мире уделяется большое внимание. Металлоорганические структуры были открыты в Мичиганском университете Омаром Ягхи и соавторами в 1990-х годах, первые работы по синтезу и исследованиям этих соединений представлены в публикациях [1 – 3]. На данный момент синтезировано более десятка тысяч различных металлоорганических структур. Не все они обладают достаточной стабильностью. Однако значительная часть является термически и химически устойчивыми. Термическая стабильность некоторых соединений достигает 500 °С [4 – 6]. Отличительная особенность данных структур – их высокая пористость, высокие удельные поверхности и наличие открытых металлических мест, являющихся адсорбционными центрами. Данные характеристики являются предпосылкой высокой адсорбционной способности данного класса металлоорганических структур.

Цель работы – проведение синтеза одного из представителей класса металлоорганических структур – бензолтрикарбоксилата меди (тримезата меди) и исследование его физико-химических и адсорбционных свойств по отношению к воде, поглощение которой определяет степень гидрофильности поверхности, и бензолу, как модельному веществу, определяющему адсорбционную способность токсичных органических веществ. Данное исследование – продолжение работы [7] по изучению способов получения и адсорбционных свойств некоторых представителей металлоорганических структур как нового класса пористых кристаллических адсорбционных материалов.

Синтез $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (аналоги названия – HKUST-1, MOF-199) осуществляли в сольвотермических условиях по методике [8]. Готовили два раствора: раствор 1, состоящий из 2 г (9,52 ммоль) тримезиновой кислоты (бензол-1,3,5 – трикарбоновой кислоты (H_3BTC), растворенной в 24 мл этанола; и раствор 2, для которого $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (17,2 ммоль) в количестве 4,16 г растворяли в 24 мл этанола. Раствор 2 по каплям добавляли к раствору 1 при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Образовавшийся золь голубого цвета переносили в аналитический автоклав с помещенным внутрь фторпластиковым стаканчиком емкостью 150 мл. Синтез вели при температуре 110 °С в течение 20 ч. Образующийся темно-синий осадок $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ отделяли от маточного раствора фильтрованием, многократно промывали водой на фильтре и сушили в сушильном шкафу при температурах 130...150 °С. В конечном итоге получался кристаллический порошок темно-фиолетового цвета.

В дальнейших опытах в спирту растворяли только тримезиновую кислоту, ввиду ее ограниченной растворимости в воде, нитрат меди вводили в реакционную смесь в виде водного раствора. В результате получали кристаллы полностью идентичные кристаллам, полученным на чистом этаноле.

По литературным данным [9], $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ представляет собой кубооктаэдр с открытой трехмерной системой пор. На рисунке 1 представлена структурная формула тримезата меди. Структура $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ имеет два типа пор: центральные квадратные с эффективным диаметром 0,9 нм и боковые тетраэдрические карманы диаметром 0,6 нм, соединенные с основными каналами треугольными отверстиями размером 0,35 нм. В первичном структурном блоке присутствуют два разных атома кислорода: кислород карбоксилатной группы и слабо связанный аксиальный кислород из координационной воды.

Данная структурная характеристика обуславливает интересные свойства каркаса: с одной стороны, гидрофильность основной поры, с другой, – маленькие поры вокруг тримезинового блока определяют гидрофобный характер этой структуры. Литературные данные хорошо подтверждаются результатами проведенных ИК-спектроскопических и рентгеноструктурных исследований.

ИК-спектры снимали на приставке НПВО к Фурье-спектрометру Nicolet iS50 (Thermo Scientific, США). На ИК-спектре образца $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (рис. 2) четко видно наличие широкой интенсивной полосы поглощения с максимумом при 3346 см^{-1} , что относится к валентным колебаниям связи O–H и свидетельствует о проявлении гидрофильных свойств данной металлорганической структуры.

Полосы поглощения между 1700 и 1500 см^{-1} характерны для валентных асимметричных колебаний карбоксильной группы COO^- , входящей в состав тримезиновой кислоты. В интервале частот 1300 ... 1500 см^{-1} наблюдаются четко выраженные пики при 1450 и 1374 см^{-1} , что соответствует валентным и деформационным колебаниям бензольного кольца, полосы в области 1200 ... 1000 см^{-1} – частотам валентных колебаний связи C–O, полосы в диапазоне 940 ... 730 см^{-1} – частотам деформационных колебаний связей =CH, что относится к тримезиновой кислоте, а полоса поглощения 493 см^{-1} соответствует колебаниям Cu–O. Данные ИК-спектра подтверждают структуру и характер связей в бензолтрикарбоксилате меди.

Наличие кристаллической структуры и фазовой чистоты в синтезируемых образцах оценивали методом рентгено-

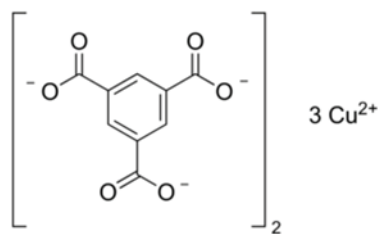


Рис. 1. Структурная формула $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

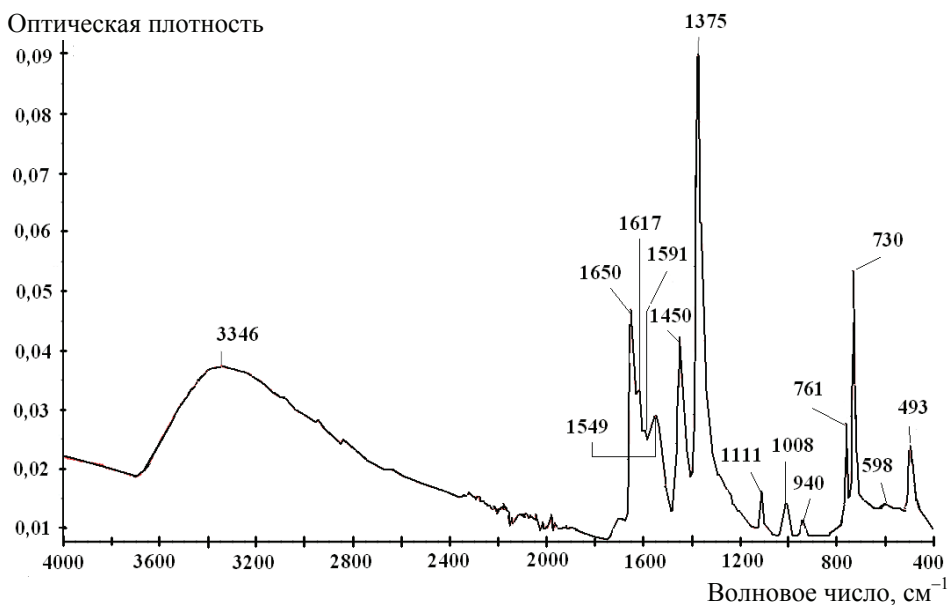


Рис. 2. ИК-спектр $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

структурного и рентгенофазового анализа. Данный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 с рентгеновским CoK_α -излучением с диапазоном съемки $3 \dots 70^\circ \text{C}$ по 2θ . Полученные образцы характеризуются кубической кристаллической решеткой, с оптическими свойствами: $a = 22,66 \text{ \AA}$, $V = 11639,17$. Рентгенограммы полученных образцов практически полностью идентичны данным, приведенным в литературных источниках [9].

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные в лабораторных условиях образцы не содержат примесных фаз побочных продуктов реакции и непрореагировавших исходных реагентов. На рисунке 3 представлены данные межплоскостных расстояний, выраженные в Å . Все рефлексы на рентгеновской дифрактограмме относятся к $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, что свидетельствует о чистоте полученного продукта. Рефлексов, соответствующих исходным реагентам, не наблюдается.

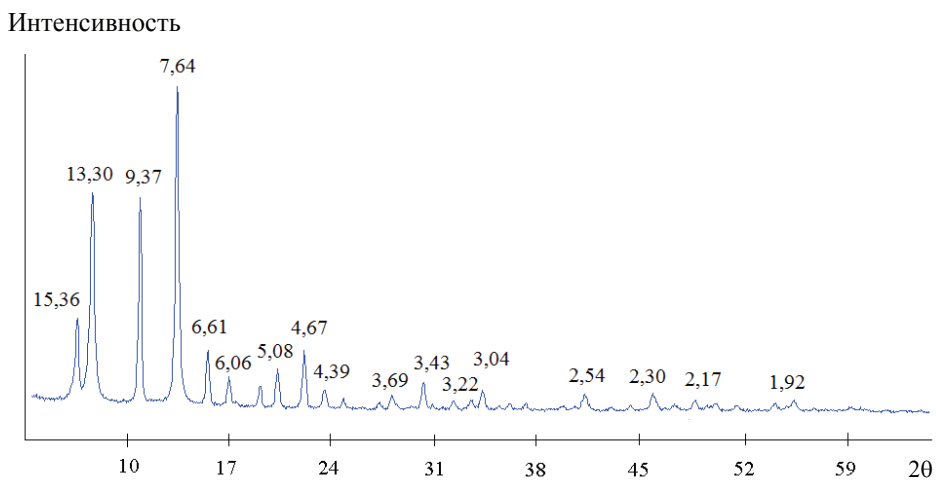


Рис. 3. Дифрактограмма синтезированного $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

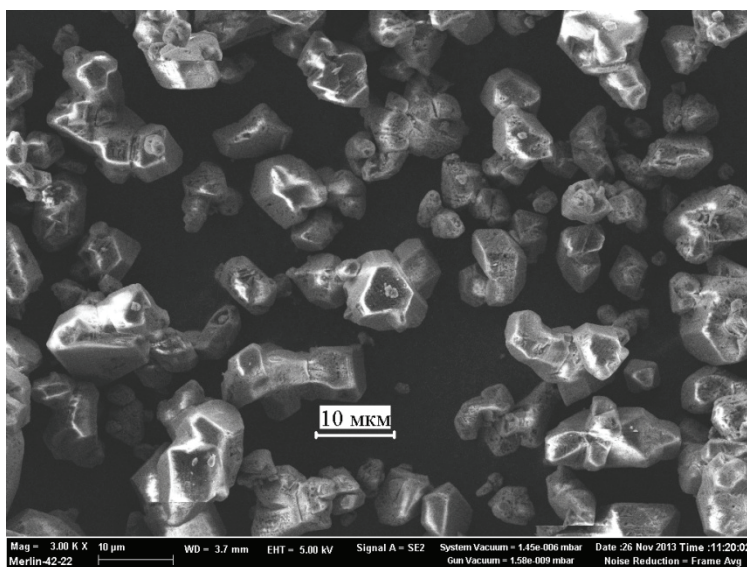


Рис. 4. SEM-изображения $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, $\times 3000$

Микрофотографии, сделанные на электронном сканирующем микроскопе Neon 40 (Carl Zeiss, Германия), показывают, что полученные кристаллы имеют форму кубооктаэдра с размером частиц порядка 10 мкм (рис. 4).

Более точное значение размеров частиц определяли методом лазерной дифракции на анализаторе SALD-2201 (SHIMADZU, Япония). Данный метод позволяет получать объемное распределение частиц по размерам исходя из данных измеряемой индикатрисы светорассеяния. Полученные значения объемного распределения конвертируются в значения количественного распределения или данные распределения частиц по максимальной длине. Исходя из кривой распределения, образец $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ имеет средний размер частиц 18 мкм.

По данным дифференциально-термического анализа, проведенного на термическом анализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США), установлены границы термической устойчивости $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. Опыты проводились в среде азота. Пик с температурой в районе 94...95 °C соответствует испарению влаги. Относительная стабилизация массы наступает при $T \approx 200$ °C. При $T > 300$ °C начинается существенная убыль массы, которая в азоте сопровождается небольшим экзотермическим эффектом, образец теряет более 40 % массы, что соответствует его разложению до оксида меди CuO. Активация образца происходит в интервале температур свыше 130 °C, с максимумом при 200 °C.

Исследование адсорбционной способности A по воде и бензолу на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ в форме порошка проводили эксикаторным методом в статическом режиме при различных значениях относительного давления паров воды при насыщении P/P_s .

Из полученных данных, которые представлены на рис. 5, видно, что изотермы адсорции бензола и воды на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ относятся к I типу по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером, что соответствует физической адсорбции в микропорах. Изотерма бензола хорошо аппроксимируется уравнением Ленгмюра, рассчитанная по ней удельная поверхность составляет 1420 м²/г, что удовлетворительно согласуется с приведенными в литературе данными (1200...2000 м²/г) [10]. Удельная поверхность,

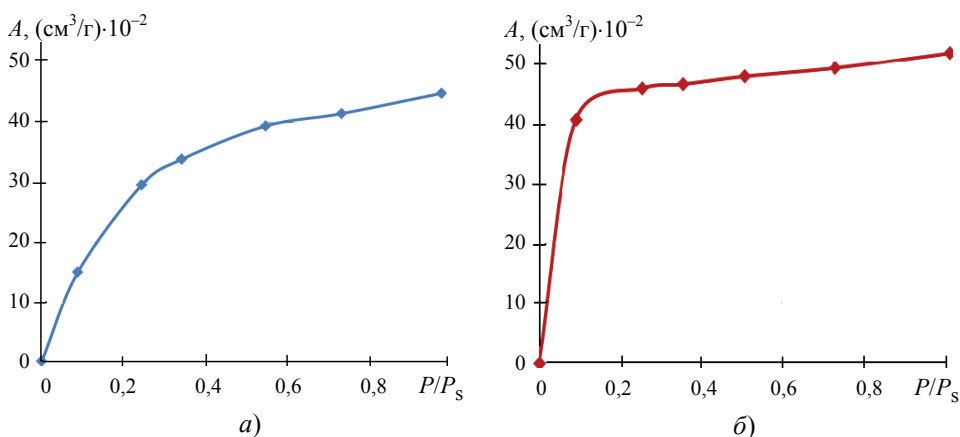


Рис. 5. Изотермы адсорбции на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ при 20 °С воды (а) и бензола (б)

измеренная по методу низкотемпературной адсорбции азота на высокоскоростном адсорбционном анализаторе площади поверхности NOVA-1200 (Quantachrome, США), составила $1317 \text{ м}^2/\text{г}$, что незначительно отличается от расчетных данных, полученных по уравнению Ленгмюра (рис. 6).

При проведении лабораторных исследований выявлена особенность $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ менять цвет при взаимодействии с адсорбатом. Так при адсорбции воды цвет изменяется с темно-фиолетового на голубой, при адсорбции бензола – на синий. Таким образом, за процессом адсорбции можно наблюдать визуально. Кристаллы, перенесенные на воздух, практически моментально приобретают голубой цвет.

В целях изучения адсорбционных свойств $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ из влажной среды, проведено исследование влияния преадсорбции воды на адсорбционную емкость по бензолу. Полученные результаты представлены в таблице.

В целях изучения адсорбционных свойств $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ из влажной среды, проведено исследование влияния преадсорбции воды на адсорбционную емкость по бензолу. Полученные результаты представлены в таблице.

Адсорбционная емкость $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ по парам бензола при $P/P_s = 0,5$ исходного и после предварительной сорбции паров воды при различных P/P_s

| Относительное давление паров воды при насыщении P/P_s | Сорбционная емкость по парам воды, $\text{см}^3/\text{г}$ | Сорбционная емкость по парам бензола после насыщения парами воды, $\text{см}^3/\text{г}$ |
|---|---|--|
| – | – | 0,48 |
| 0,09 | 0,17 | 0,28 |
| 0,35 | 0,36 | 0,05 |
| 0,75 | 0,43 | 0,00 |

P/A , кПа/(моль/г)

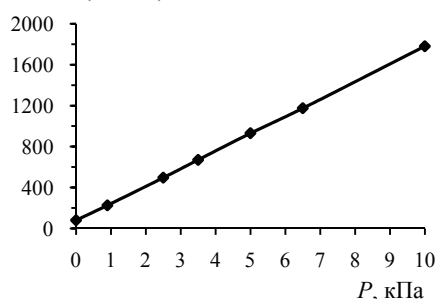


Рис. 6. Изотерама адсорбции бензола на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ при 20 °С в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Из приведенных данных видно, что после насыщения образца $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ наблюдается уменьшение величины адсорбции паров бензола. Так, насыщенный водой образец при $P/P_s = 0,35$ поглощает в 10 раз меньше бензола, чем исходный активированный. Такое свойство определяется, по-видимому, тем, что адсорбция воды и бензола происходит на одних центрах за счет образования слабых координационных связей между атомами меди с одной стороны и диполями воды или π -электронами бензола с другой. Снижение адсорбционной емкости по парам бензола происходит из-за уменьшения числа свободных центров адсорбции, которые уже заняты молекулами воды. В ходе исследований установлено, что насыщенный водой образец тримезата меди $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ полностью восстанавливает свои свойства при нагревании до 130°C или под действием вакуума, бензол десорбируется при нагревании в диапазоне температур $180\dots 200^\circ\text{C}$. Учитывая данные термографии, выбрана температура регенерации сорбента 200°C . Таким образом, адсорбция является полностью обратимой, причем при высушивании кристаллы восстанавливают свой первоначальный цвет.

Для сравнения адсорбционных свойств $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ по парам воды определены изотермы адсорбции воды на общеизвестных адсорбционных веществах – на цеолитах NaX, NaY, USY и купрамите в идентичных условиях. Полученные результаты представлены на рис. 7, а. До $P/P_s = 0,20$ адсорбционная емкость сравнима с цеолитами, при $P/P_s > 0,20$ адсорбционная емкость по воде превышает емкость цеолитов. При $P/P_s = 0,75$ сорбционная емкость по воде $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ превышает емкость NaX в 1,5 раза.

Таким образом, в связи с высокой емкостью по парам воды $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ в перспективе может являться хорошим осушителем и использоваться в системах жизнеобеспечения взамен цеолитов и силикагеля. Причем вода легко удаляется из объема пор данной металлоорганической структуры при температурах ниже 130°C или в вакууме. Для сравнения: цеолиты требуют прокалики до 500°C , а восстановление осушителей на основе силикагеля – нагрева до 150°C .

На рисунке 7, б представлено сравнение адсорбционных свойств по парам бензола $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, цеолитов NaX, NaY, USY и купрамита, являющихся традиционными адсорбентами токсичных примесей. Наилучшей адсорбционной активностью обладает $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, значение адсорбции по бензолу на всем диапазоне P/P_s на 15 % превышает эту же величину для купрамита.

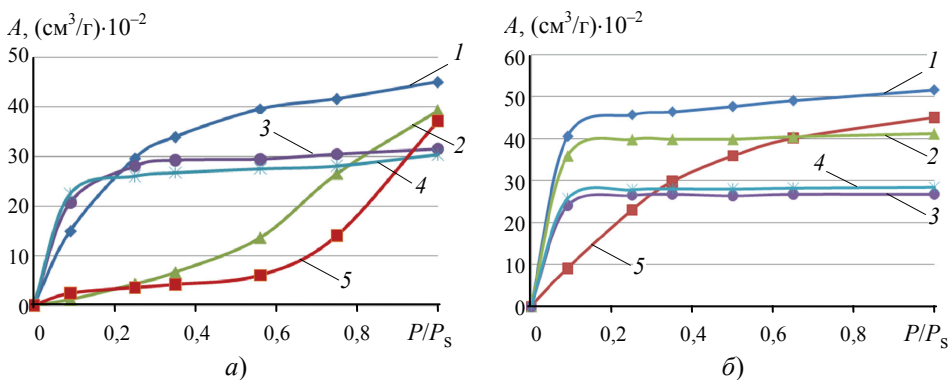


Рис. 7. Изотермы адсорбции воды (а) и бензола (б) на различных сорбентах при 20°C :
1 – $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$; 2 – купрамит; 3 – NaX; 4 – NaY; 5 – USY

Таким образом, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ может найти практическое применение в качестве адсорбента токсичных примесей из сухого воздуха, однако влияние влажности воздуха на адсорбционные свойства $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ требует более детального исследования в динамических условиях. При этом следует учесть, что цеолиты также снижают свою емкость по органическим примесям при адсорбции из влажного воздуха, но с успехом используются в установках очистки воздуха в условиях коротких циклов с регенерацией после каждого цикла продувкой воздухом. При этом адсорбированная вода удаляется при обратной продувке продуктовым газом. Ввиду того, что вода адсорбируется $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ более слабо и может десорбироваться при более низких, чем цеолиты, температурах, то следует ожидать, что вода не будет оказывать существенного значения на адсорбцию органических веществ при работе в условиях короткоциклового безнагревной адсорбции. Данное предположение требует дальнейшей экспериментальной проверки.

Выводы.

1. В лабораторных условиях синтезированы образцы $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ в сольвотермических условиях с использованием тримезиновой кислоты, растворенной в этаноле, и водного раствора нитрата меди.

2. Показано, что образцы металлорганической структуры тримезата меди являются хорошими адсорбентами воды и бензола из сухого воздуха. Адсорбционные свойства по бензолу в статических условиях сопоставимы с адсорбционными свойствами купрамита, а по воде адсорбционная емкость выше, чем у цеолитов NaX и NaY . Таким образом, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ может являться хорошим осушителем взамен цеолитов и силикагеля.

3. Найдено, что данные структуры хорошо регенерируются с сохранением адсорбционных свойств, при этом вода удаляется при температуре $130\text{ }^\circ\text{C}$, бензол десорбируется при нагревании в диапазоне температур $180\text{...}200\text{ }^\circ\text{C}$. Наряду с этим наблюдается визуальное изменение цвета адсорбента: в сухом состоянии он имеет темно-фиолетовый цвет, при поглощении влаги становится голубым, при поглощении бензола – синим.

Список литературы

1. Yaghi, O. M. Selective Binding and Removal Of Gases in a Microporous Metal-Organic Frameworks / O. M. Yaghi, G. Li, H. Li // Nature. – 1995. – No. 378. – P. 703 – 706.

2. Yaghi, O. M. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels / O. M. Yaghi, H. Li // Journal of the American Chemical Society. – 1995. – No. 117(41). – P. 10401–10402.

3. Li, H. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework / H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi // Nature. – 1999. – No. 402. – P. 276 – 279.

4. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal-Organic Framework with Exceptional Stability / J. H. Cavka [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – No. 130(42). – P. 13850–13851.

5. Unusual High Thermal Stability of 2D-3D Polycatenated Fe(II) Metal-Organic Framework / X.-T. Zhang [et al.] // Crystal Growth and Design – 2012. – No. 12(8). – P. 3845 – 3848.

6. Mu, B. Breathing Effects of CO_2 Adsorption on a Flexible 3D Lanthanide Metal-Organic Framework / B. Mu, F. Li, Y. Huang, K. S. Walton // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – No. 22. – P. 10172 – 10178.

7. Адсорбционные свойства металлоорганической структуры MOF-5 по воде и бензолу / Л. Ю. Филиппова [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2013. – № 86(9). – С. 1419 – 1423.

8. Krungleviciute, V. Argon Adsorption of $\text{Cu}_3(\text{benzene-1,3,5-tricarboxylate})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ Metal-Organic Framework / V. Krungleviciute [et al.] // *Langmuir*. – 2007. – No. 23. – P. 3106 – 3109.

9. Potential Applications of Metal-Organic Frameworks / R. J. Kuppler [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2009. – No. 253(23-24). – P. 3042 – 3066.

10. Metal-Organic Frameworks-Pro prospective Industrial Applications / U. Mueller [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2006. – No. 16(7). – P. 626 – 636.

Adsorption Properties of the Copper Benzene-1,3,5-Tricarboxylate $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Metal-Organic Framework in Relation to Water and Benzene

Yu. A. Grankina^{1,2}, L. Yu. Filippova¹, V. N. Shubina¹, N. P. Kozlova¹

“Corporation “Roskhimzashchita” (1); grokhovskaja@yandex.ru;
Department “Technologies and Equipment for Food
and Chemical Production”, TSTU (2)

Keywords: adsorbents of organic substances; copper benzene-1,3,5-tricarboxylate; $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$; metal-organic frameworks; water and benzene adsorption.

Abstract: The metal-organic framework of copper benzene-1,3,5-tricarboxylate was synthesized on the base of benzene-1,3,5-tricarboxylic (trimesic) acid and copper ions; the specific surface area and thermal stability were determined. On the base of the investigated $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ adsorption properties in relation towards water and benzene, there was made the assumption of possible use of this framework for adsorptive removal of organic compounds from dry air and as a dehumidifier.

References

1. Yaghi O.M., Li G., Li H. *Nature*, 1995, no. 378, pp. 703-706.
2. Yaghi O.M., Li H. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, no. 117(41), pp. 10401-10402.
3. Li H., Eddaoudi M., O’Keeffe M., Yaghi O.M. *Nature*, 1999, no. 402, pp. 276-279.
4. Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K.P. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, no. 130(42), pp. 13850-13851.
5. Zhang X.-T., Sun D., Li B., Fan L.-M., Li B., Wei P.-H. *Crystal Growth and Design*, 2012, no. 12(8), pp. 3845-3848.
6. Mu B., Li F., Huang Y., Walton K.S. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, no. 22, pp. 10172-10178.
7. Filippova L.Yu., Shubina V.N., Kozlova N.P., Putin S.B. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, issue 9, pp. 1388-1391.
8. Krungleviciute V., Lask K., Heroux L., Higone A.D., Lee J.-Y., Li J. *Langmuir*, 2007, no. 23, pp. 3106-3109.
9. Kuppler R. J., Timmons D.J., Fang Q.-R., Li J.-R., Makal T.A., Young M.D., Yuan D., Zhao D., Zhuang W., Zhou H.-C. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, no. 253(23-24), pp. 3042-3066.
10. Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., Pastré J. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, no. 16(7), pp. 626-636.

**Adsorptionseigenschaften der metallorganischen Struktur
des Benzoltricarboxylates des Kupfers $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$
in bezug auf Wasser und Benzol**

Zusammenfassung: Es ist die metallorganische Struktur des Benzoltricarboxylates des Kupfers $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ mit der Benutzung der Benzol-1,3,5-trikarbonsäure (der Trimesinsäure) und der Kupferionen syntetisiert, es sind die spezifische Oberfläche und die thermische Standfestigkeit bestimmt. Es sind die Adsorptionseigenschaften in bezug auf Wasser und Benzol untersucht. Es ist eine Voraussetzung über die Möglichkeit der Benutzung von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ sowohl als Adsorbens der organischen Stoffe und der Trockenluft, als auch seine Benutzung als Trockner gemacht.

**Propriétés d'adsorption de la structure métal-organique de
benzoltricarboxylate de cuivre $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ par l'eau et le benzol**

Résumé: Est synthésée la structure métal-organique de benzoltricarboxylate de cuivre $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ avec l'emploi de benzol-1,3,5-acide tricarboxylique et des ions de cuivre, est définie de surface spécifique et la stabilité thermique. Est exposée l'hypothèse de la possibilité de l'utilisation de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ en qualité d'adsorbant de l'air sec ainsi que de son utilisation comme déshydratant.

Авторы: *Гранкина Юлия Александровна* – аспирант кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств», ФГБОУ ВПО «ТГТУ», младший научный сотрудник ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов; *Филиппова Людмила Юрьевна* – руководитель группы; *Шубина Валентина Николаевна* – кандидат химических наук, ученый секретарь; *Козлова Надежда Петровна* – кандидат технических наук, начальник лаборатории химико-аналитических исследований, ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов.

Рецензент: *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
