

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
М.В.ЛОМОНОСОВА" (МГУ ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА)

УДК 546

Инв. № АААА-Б16-216082320008-2

№ госрегистрации АААА-А16-116071450023-0

УТВЕРЖДАЮ

Проректор - начальник Управления научной политики и  
организации научных исследований  
МГУ имени М. В. Ломоносова



*А.А. Федянин*

А.А. Федянин

"08" июля 2016 г.

ОТЧЕТ

О ПРИКЛАДНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Структурная характеристика новых перспективных материалов на синхротронной  
станции высокого разрешения ID22

по теме:

Обоснование методов. Синтез и отбор образцов, измерения

(промежуточный)

Этап 1

ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям  
развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»

Соглашение о предоставлении субсидии от 06.05.2016 г. №14.616.21.0069

Руководитель проекта,  
в.н.с., д.ф.-м.н.

*В.В. Чернышев*

(подпись, дата)

В.В. Чернышев

*10.07.2016*

Москва 2016

*Ирина В.И.*

(Ирина В.И.)

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель проекта,  
ведущий научный сотрудник,  
д.ф.-м.н.



подпись  
04 июля 2016

В.В. Чернышев  
(введение, разделы 1-6,  
заклучение,  
приложение)

Исполнители:

ведущий научный сотрудник,  
д.х.н.



подпись  
04 июля 2016

И.И. Иванова  
(разделы 1-4,  
приложение)

старший научный сотрудник,  
канд. хим. наук



подпись  
04 июля 2016

А.И. Гурсина  
(разделы 1-4,  
приложение)

старший научный сотрудник,  
канд. хим. наук



подпись  
04 июля 2016

В.Б. Рыбаков  
(разделы 2, 4, 6,  
приложение)

научный сотрудник,  
канд. хим. наук



подпись  
04 июля 2016

Т.В. Дубинина  
(разделы 1-3)

научный сотрудник,  
канд. хим. наук



подпись  
04 июля 2016

Д.В. Альбов  
(разделы 4, 6)

Инженер



подпись  
04 июля 2016

Е.В. Марушина  
(разделы 1, 3,  
приложение)

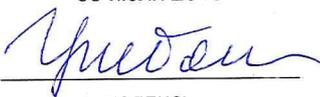
Инженер



подпись  
08 июля 2016

В.А. Авзурагова  
(разделы 1, 3)

Инженер



подпись  
08 июля 2016

В.А. Грибанова  
(разделы 1, 3)

Нормоконтроллер,  
старший научный сотрудник,  
канд. хим. наук



подпись  
08 июля 2016

С.Н. Нестеренко  
(введение, разделы 1-6,  
заклучение,  
приложение)

## РЕФЕРАТ

Отчет включает 167 страниц, 6 разделов, 85 рисунков, 12 таблиц, список использованных источников - 226 публикаций.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** металл-органические каркасные структуры, пористые координационные полимеры, цеолиты, катализ, тетрапиррольные сэндвичевые комплексы с редкоземельными элементами, фотосенсибилизаторы на основе порфиринов, тройные интерметаллиды с редкоземельными элементами, определение структур по порошковым дифракционным данным, уточнение методом Ритвельда, фазовые переходы.

Основанием для проведения научно-исследовательских работ, выполняемых в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», является Соглашение о предоставлении субсидии от 06 мая 2016 года № 14.616.21.0069.

### ЦЕЛЮ РАБОТЫ ЯВЛЯЕТСЯ:

Установление кристаллических структур и тонких структурных особенностей, ответственных за уникальные свойства представителей пяти групп различных соединений, которые рассматриваются в качестве перспективных материалов, и для которых не удастся получить монокристаллов, подходящих для стандартного рентгено-структурного анализа.

Название этапа: Этап 1. Обоснование методов. Синтез и отбор образцов, измерения.

### ОСНОВНЫЕ РАБОТЫ ПО ЭТАПУ, ПРОВЕДЕННЫЕ В МГУ:

- 1.1. Подготовлен аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках исследований, в том числе обзор научных информационных источников - не менее 30 научно-информационных источников за период 2010 – 2015 гг.
- 1.2. Обоснованы используемые методы исследования.
- 1.3. Проведены патентные исследования в соответствии с ГОСТ Р 15.011-96.
- 1.4. Осуществлен синтез образцов.
- 1.5. Синтезированные образцы детально охарактеризованы спектральными методами, ДСК/ТГ, методами электронной микроскопии, методом рентгеновской дифракции.
- 1.6. Отобраны образцы для синхротронных измерений.
- 1.7. Проведены синхротронные измерения отобранных образцов на станции ID22.

РАБОТЫ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ ИНОСТРАННЫМ ПАРТНЕРОМ ЗА СЧЕТ  
СОБСТВЕННЫХ (ВНЕБЮДЖЕТНЫХ) СРЕДСТВ:

1.8. Проведение синхротронных измерений на станции ID22 в течение 48 экспериментальных часов (не менее 30 образцов). Подготовлен аннотационный отчет.

На первом этапе подготовлен аналитический обзор современной научно-технической и методической литературы, затрагивающей научно-технические проблемы, связанные с установлением связей между свойствами и структурами исследуемых материалов, обоснованы используемые методы исследования. Подготовлен отчет о проведенных патентных исследованиях в соответствии с ГОСТ Р 15.011-96. Синтезированы образцы пяти групп соединений, всего - 117 образцов. Проведена детальная характеристика 73 образцов, по итогам которой 55 образцов были отобраны для синхротронных измерений. Все отобранные 55 образцов были измерены на синхротронной станции высокого разрешения ID22 в течение 48 экспериментальных часов. По результатам измерений одна статья направлена в печать в международный журнал, четыре статьи готовятся к отправке в печать.

Прогнозные предположения о развитии объекта исследования: Дальнейшее усовершенствование объекта связано с совершенствованием методики его получения (синтеза), что, в свою очередь, зависит от структурных особенностей уже измеренных образцов, дифрактограммы которых находятся в стадии обработки.

## СОДЕРЖАНИЕ

Определения, обозначения и сокращения .....	7
ВВЕДЕНИЕ .....	9
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОВРЕМЕННОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ, НОРМАТИВНОЙ И МЕТОДИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, ЗАТРАГИВАЮЩЕЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКУЮ ПРОБЛЕМУ, ИССЛЕДУЕМУЮ В РАМКАХ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	11
1.1. Цеолиты .....	11
1.1.1. Cs-содержащие фожазиты .....	11
1.1.2. Закоксованные силикоалюмофосфаты .....	12
1.1.3. Германосиликаты со структурой полиморфа С цеолита Бета (ВЕС) .....	13
1.1.4. Закоксованные цеолиты MFI .....	15
1.2. Металл-органические каркасные структуры .....	17
1.3. Интерметаллические соединения на основе РЗЭ .....	27
1.4. $\beta$ -Замещенные металлопорфирины .....	32
1.5. Фталоцианины .....	38
2 ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	49
3 СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ .....	51
3.1. Цеолиты .....	51
3.2. Металл-органические каркасные структуры .....	53
3.3. Интерметаллические соединения редкоземельных элементов .....	57
3.4. $\beta$ -Замещенные металлопорфирины .....	58
3.5. Фталоцианины .....	61
4 ДЕТАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОБРАЗЦОВ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ, ДСК/ТГ, МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ .....	65
4.1. Цеолиты .....	65
4.2. Металл-органические каркасные структуры .....	78
4.3. Интерметаллические соединения редкоземельных элементов .....	83
4.4. $\beta$ -Замещенные металлопорфирины .....	91
4.5. Фталоцианины .....	103
5 ОТБОР ОБРАЗЦОВ ДЛЯ СИНХРОТРОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ .....	112

6 СИНХРОТРОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ НА СТАНЦИИ ID22 .....	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ....	128
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	129
ПРИЛОЖЕНИЕ. ОТЧЕТ О ПАТЕНТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ .....	141

## Определения, обозначения и сокращения

NaFAU – цеолит структурного типа FAU (фожазит) в натриевой катионообменной форме.

NaY – цеолит типа Y (FAU с Si/Al 2,5) в натриевой катионообменной форме.

CsNaY – модифицированный цеолит NaY, в котором часть ионов Na замещена ионами Cs.

MFI – структурный тип цеолитов, аббревиатура международной цеолитной организации от **Mobil Five**

ZSM-5 – цеолит типа ZSM-5, структурный тип MFI.

SAPO-34 – тривиальное название структурного типа силикоалюмофосфатов со структурой CHA (шабазит).

BEC – структурный тип германосиликатов, аббревиатура международной цеолитной организации, соответствует полиморфу C цеолита Бета.

MOF – металл-органические каркасные структуры.

РФА – рентгено-фазовый анализ.

РСА – рентгено-структурный анализ.

пРСА – порошковый рентгено-структурный анализ.

ТЭОС – тетраэтилортосиликат.

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

ЯМР – ядерный магнитный резонанс.

ТПД – термо-программируемая десорбция.

ДМСО – диметилсульфоксид.

ТПО – термо-паровая обработка.

ГЖ – газо-жидкостной (хроматограф).

TG-MS анализ – термо-гравиметрический масс-спектральный анализ.

СВЧ – сверх-высокие частоты.

РЗЭ – редкоземельный элемент.

ИМС – интерметаллические соединения.

ДТА – дифференциальный термический анализ.

ЭСП – электронный спектр поглощения.

ТСХ – тонкослойная хроматография.

СТ – структурный тип.

ТФ – тяжелофермионное (состояние).

АФМ – антиферромагнетик.

КЧ – координационное число.

УФ – ультрафиолет.

ФС – фотосенсибилизатор.

СКСЭ – система контроля и управления солнечной электростанцией.

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь.

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь.

## ВВЕДЕНИЕ

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** металл-органические каркасные структуры, пористые координационные полимеры, цеолиты, катализ, тетрапиррольные сэндвичевые комплексы с редкоземельными элементами, фотосенсибилизаторы на основе порфиринов, тройные интерметаллиды с редкоземельными элементами, определение структур по порошковым дифракционным данным, уточнение методом Ритвельда, фазовые переходы.

Целью работы является определение структурных особенностей отдельных представителей пяти различных групп новых перспективных материалов. Для каждой группы материалов сформулированы свои конкретные задачи – создание эффективных адсорбентов и носителей гетерогенных катализаторов на основе металл-органических каркасных структур, разработка активных и селективных катализаторов на базе цеолитов, определение кристаллических структур металлокомплексов diaзепинопорфиразинов, создание новых фотосенсибилизаторов на основе порфиринов, получение новых магнитных материалов на основе интерметаллидов.

Выполнение ПНИ обеспечит достижение научных и практически значимых результатов мирового уровня.

На первый этап в соответствии с планом-графиком запланированы следующие работы.

*Для получателя субсидии:*

1. Аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках исследований, в том числе обзор научных информационных источников: статьи в ведущих зарубежных и (или) российских научных журналах, монографии и (или) патенты - не менее 30 научно-информационных источников за период 2010 – 2015 гг.

2. Обоснование используемых методов исследования.

3. Проведение патентных исследований в соответствии с ГОСТ Р 15.011-96.

4. Синтез образцов.

5. Детальная характеристика образцов спектральными методами, ДСК/ТГ, методами электронной микроскопии, методом рентгеновской дифракции.

6. Отбор образцов для синхротронных измерений.

7. Синхротронные измерения на станции ID22.

*Для иностранного партнера:*

8. Проведение синхротронных измерений на станции ID22 в течение 48 экспериментальных часов (не менее 30 образцов).

Первый этап в основном посвящен сбору информации о способах синтеза объектов исследования и методах его изучения, при этом рассматриваются источники информации не старше 15 лет. Второй важной составляющей первого этапа является непосредственный синтез новых соединений пяти групп различных соединений с использованием как литературных данных так и собственных оригинальных методик. Также на этом этапе особое внимание уделено характеристике полученных соединений в лабораторных условиях, чтобы выработать надежную методику отбора твердофазных образцов для последующих синхротронных измерений на станции высокого разрешения ID22 в Европейском центре синхротронного излучения в Гренобле (Франция). И, наконец, еще одной важной составляющей первого этапа являются непосредственные синхротронные измерения, которые, несмотря на свою кратковременность – 48 часов, завершают многомесячный цикл подготовки и отбора образцов и позволяют получать на выходе экспериментальные данные, содержащие искомую информацию о структурных аспектах исследуемых образцов.

Таким образом результаты первого этапа, на котором создается и отрабатывается вся экспериментальная цепочка действий от возникновения идеи направленной модификации конкретного соединения, до ее реализации (синтеза) и последующей проверки дифракционными методами полученного материала, позволят выбрать магистральный путь реализации всего Проекта и оценить время его выполнения.

# 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОВРЕМЕННОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ И МЕТОДИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ. ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.

## 1.1. Цеолиты.

### 1.1.1. Cs-содержащие фожазиты.

Cs-содержащие цеолиты FAU(Y) представляют интерес как перспективные катализаторы ряда промышленно важных реакций, протекающих на основных центрах, таких как дегидрирование спиртов, изомеризация двойной связи в олефинах, алкилирование боковой цепи толуола и анилина. При этом структурные и каталитические свойства фожазитов определяются содержанием введенных катионов цезия и их локализацией в структуре цеолита. Основными способами введения щелочных металлов в цеолит являются ионный обмен катионов натрия на цезий из растворов [1-17], пропитка цеолита соединениями цезия [5, 16-17], а также твердофазный ионный обмен [18-19].

Для фожазитов типа X и Y, относящихся к классу широкопористых цеолитов, основными структурными фрагментами являются усеченные кубоктаэдры и шестигранные призмы. Они имеют кубическую структуру, их элементарная ячейка образована 192 тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{AlO}_4]$ . При формировании кристаллической структуры фожазитов усеченные кубоктаэдры (содалитовые ячейки или  $\beta$ -ячейки) соединяются между собой через шестигранные призмы. Таким образом получается система полостей с диаметром около 13 Å (большие полости), соединенных между собой короткими каналами с диаметром  $\sim 7.4$  Å. В каждой полости имеется четыре выхода, представляющие собой двенадцатичленные кольца, которые и являются началом соединительных каналов. Идеализированный состав элементарной ячейки кристалла цеолита Y может быть выражен формулой  $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{29}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{34}\text{O}_{384}]$ . Кристаллы имеют кубическую сингонию ( $a=24.7$  Å) и относятся к пространственной группе Fd3m [20].

В FAU(Y) существуют пять кристаллографических позиций локализации катионов натрия: SI - в гексагональной призме, SII и SIII – в большой полости и SI' и SII' - в содалитовой ячейке [5, 12, 20]. Центр SI в двойном 6-членном кольце (гексагональной призме) имеет шесть ближайших соседей атомов кислорода на расстояниях примерно 2.5 Å, поэтому большой катион Cs, у которого ионный диаметр 3,38 Å, не может заместить катион натрия в гексагональной призме. Позиции SII, SIII, SI' и SII' могут быть заняты катионами цезия. В безводном цеолите Na-Y, катионы натрия в основном локализованы в положениях SII и SI', и в меньшей степени в положении SI. Соседние SI и SI' позиции не могут быть одновременно

заняты из-за очень короткого расстояния между ними, то же самое справедливо для SII и SII'. Позиция SIII практически не заселена в цеолите NaY [12].

Таким образом, при обмене катионов натрия на ионы цезия в цеолите NaY из водных растворов солей цезия максимальная степень обмена составляет 68%, что объясняется тем, что объемные катионы цезия не могут замещать катионы натрия в гексагональных призмах и содалитовых ячейках из-за стерических ограничений [3, 12, 21]. При дегидратации катионы цезия медленно диффундируют в содалитовые ячейки, в то время как катионы натрия мигрируют в гексагональные призмы и в большие полости [9, 12, 22]. Поэтому для увеличения степени обмена необходимо многократно повторять процедуры ионного обмена и дегидратации. 100% обмен Cs в цеолите Y может быть достигнут твердофазным ионным обменом с CsOH [23].

Несмотря на широкую изученность фожазитов, в литературе отсутствуют систематические исследования по влиянию кратности и условий ионного обмена на локализацию катионов цезия и натрия, практически нет данных о влиянии локализации катионов на основные и каталитические свойства FAU(Y).

#### 1.1.2. Закоксованные силикоалюмофосфаты

Непрерывный рост потребления полимеров и изделий на их основе обуславливает расширение их выпуска с соответствующим ростом производства исходного сырья – мономеров, в первую очередь низших олефинов (этилена и пропилена). На отечественном рынке потребление этилена составляет 2,3 млн.тонн/год, пропилен – 1,1 млн.тонн/год, в рублевом эквиваленте по этилену – 22 500 млн.руб., по пропилену – 15 000 млн. руб. Это составляет малую долю общемирового потребления этилена – 132 млн.т/год, пропилен 85 млн.т/год. Прогнозируемый прирост мирового спроса на этилен составляет 4,3 % в год, а на пропилен 4,8 %. По существующим технологиям этилен и пропилен получают в процессах пиролиза нефтяных фракций, каталитического крекинга, дегидрирования алканов, конкурирующих по сырью с производством моторных топлив [24-26]. Ввиду растущих цен на нефтяное сырье, а также неуклонного истощения его запасов в научных центрах всего мира идет поиск новых сырьевых источников мономеров для последующего производства разнообразных полимеров.

В последнее время все большую актуальность приобретают исследования различных путей синтеза низших олефинов (этилена и пропилена) из альтернативного сырья. Одним из перспективных направлений является получение низших олефинов на цеолитных и силикоалюмофосфатных катализаторах из метанола или диметилового эфира. При этом

источником метанола может служить синтез-газ, полученный из метана, каменного угля, биомассы [27]. Процесс превращения метанола в низшие олефины впервые был предложен фирмой Mobil в 1977 г. [28] и в настоящее время реализован рядом крупных компаний [29], в частности UOP, ExxonMobil, Lurgi, DICI. Недостатками предложенных процессов являются жесткие условия проведения реакции, стремительная дезактивация катализатора, а также высокая степень разбавления исходного сырья инертным газом.

Одним из наиболее перспективных катализаторов данного процесса является молекулярное сито SAPO-34 [30,31] с размером пор 0,38 нм. Узкий размер пор ограничивает диффузию тяжелых и разветвленных углеводородов. Некоторые крупные молекулы (бензол) способны проникать в поры силикоалюмофосфата, однако они не способны перемещаться из канала в канал и диффузия их значительно затруднена. В связи с этим основными продуктами являются небольшие по размеру молекулы этилена, пропилена и бутилена. Уникальное сочетание строго упорядоченных наноразмерных пор, образованных кристаллической структурой силикоалюмофосфата, и структурно ориентированных активных центров приводит к селективному получению низших олефинов – этилена, пропилена и бутиленов. Данные катализаторы позволяют достигать селективности по низшим олефинам около 90 % при 100 % конверсии сырья [32,33]. Основным недостатком катализаторов на основе силикоалюмофосфатов является их нестабильная работа во времени, вызванная дезактивацией в результате образования продуктов кокса, блокирующих поверхностные кислотные центры и каналы силикоалюмофосфата. Изучение процесса дезактивации данных катализаторов, а также природы и локализации кислотных центров является на сегодняшний день важной задачей.

### 1.1.3. Германосиликаты со структурой полиморфа С цеолита Бета (BEC).

Цеолиты находят широкое применение как катализаторы [34], адсорбенты и осушители [35] за счет их уникальной микропористой системе пор и каналов. На сегодняшний день синтезировано и подробно охарактеризовано более 200 различных цеолитоподобных структур, однако новые материалы на основе цеолитов всё ещё востребованы.

Цеолит Бета, широко распространенный в качестве катализатора ряда процессов нефтехимии и органического синтеза [36]. Обычно, цеолит Бета получают гидротермально из алюмосиликатного аморфного геля в присутствии органического структурообразующего катиона тетраэтиламмония. Сложная реальная структура цеолита Бета описывается с помощью полиморфов, при произвольном чередовании которых формируются реальные кристаллы (Рис. 1). Энантиоморфы А и Б (рис. 1 А,Б) встречаются в равных соотношениях в алюмосиликатной форме цеолита Бета [36]. Полиморф С был впервые синтезирован только с добавками германия

в синтез-гель [37]. Полиморф С примечателен тем, что содержит в своей структуре необычные для классических цеолитов кубические вторичные структурные единицы. Благодаря наличию таких единиц в структуре полиморфа С имеет прямые широкие каналы 0,75-0,63 нм, и плотность тетраэдрических атомов около  $13,9/1000 \text{ \AA}^3$ , что на 15% меньше, чем для полиморфов А и Б [37].

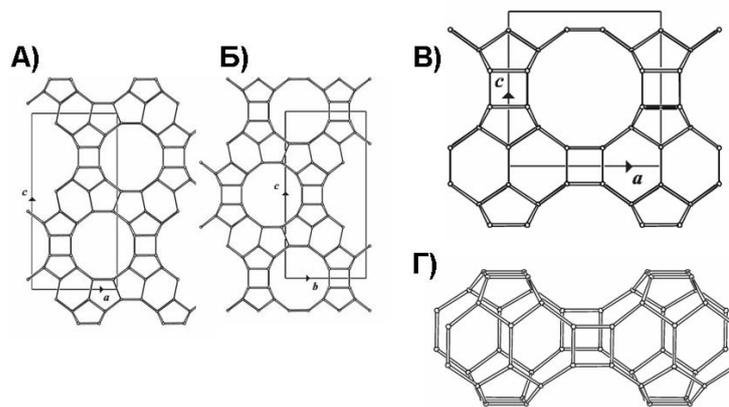


Рис. 1.1.1. Полиморфы цеолита Бета: энантиоморфы А (А) и Б (Б), полиморф С (В) и изображение кубической субъединицы в структуре полиморфа С (Г) [38].

Германий в структуре цеолитов характеризуется рядом особенностей. Расстояния Ge-O около 0,186 нм в тетраэдрическом окружении больше на 20%, чем Si-O в цеолитах, валентные углы O-Ge-O равные  $130^\circ$ , на 11% меньше, чем в случае кремнийкислородного тетраэдра. Таким образом, германий является селективным структурообразователем кубических субъединиц в ряде германосиликатных структур [39]. Основными недостатками германосиликатов являются низкая термическая и гидротермальная стабильность, отсутствие активным центров в структуре, а так же высокая стоимость германия [40]. Достоинством германосиликатов можно считать уникальную пористость этих материалов, занимающую промежуточное положение между микро- и мезопорами [36]. В литературе, германосиликаты чаще всего применяются для создания функциональных материалов на их основе методом пост-синтетической замены германия на другие Т-элементы. Большие количества германия в структуре могут быть легко замещены из-за низкой гидролитической стабильности связей Ge-O-Si, на другие элементы, сопоставимые по радиусу катиона. Замена германия на цирконий позволят получить катализатор, сопоставимый по пористой структуре с алюмосиликатным налогом, но с большей плотностью циркониевых льюисовских кислотных центров в структуре.

Цирконий-содержащие цеолиты, в особенности со структурой цеолита Бета (ZrBEA), нашли широкое применение в катализе за счет высокой льюисовской кислотности изолированного тетраэдрического циркония в структуре. ZrBEA является катализатором таких

перспективных процессов, как восстановление по Меервейну-Пандорфу, реакции Лебедева, Дильса-Альдера и других [41]. Цеолит Zr-BEA обычно синтезируют гидротермально в среде фторид-аниона. Такие синтезы являются достаточно длительными – 20-40 дней. Кроме того, количества циркония, который может быть введен напрямую в структуру Бета невелико, максимальное содержание не более 1-2% мольных процентов. Разработка пост-синтетического метода, позволяющего ввести в структуру цеолита Бета большие количества циркония, является перспективной и востребованной задачей [42].

Известные методы изоморфного замещения в германосиликатах основаны на 1) прямой одностадийной обработке в жидкой фазе в кислой среде ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ ), 2) обработке в газовой фазе летучими хлоридами ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ), 3) обработке в гидротермальных условиях тетраэтоксисиланом (ТЭОС) в изопропаноле [42]. Эти методы имеют ряд недостатков, связанных с значительным повреждением кристаллической структуры, а так же небольшим количеством введенного элемента (1-2%<sub>мольн.</sub>). Недавние исследования показали, что двухстадийная процедура замещения позволяет добиться высокой степени изоморфного замещения без существенной потери кристалличности [42]. Двухстадийная методика основана на первичной стабилизации структуры германосиликата за счет дегерманирования в присутствии ТЭОСа, с последующей обработкой прекурсором циркония в апротонном растворителе.

Механизмы дегерманирования и изоморфного замещения в германосиликатах мало изучены. Исследования, проведенные Тьюэлом с соавт. [43], показали преимущественное удаление германия из позиций, соответствующих кубическим субъединицам. Для ряда германосиликатных и борогерманосиликатных структур типа наблюдается так же полное удаление германия из тетраэдрических позиций в кубах с образование «дефектных» силанольных гнезд, сопровождаемым необратимым «расслаиванием» структуры [42]. Для структуры полиморфа С цеолита Бета исследование механизма изоморфного замещения представляет особый интерес в связи с возможностью получения катализаторов на основе исходной германосиликатной структуры.

#### 1.1.4. Закоксованные цеолиты MFI.

Цеолиты типа ZSM-5 (структурный тип MFI,  $\text{Si}/\text{Al}=12-\infty$ ) находят широкое применение в качестве катализаторов таких процессов, как ароматизация, алкилирование, олигомеризация, парциальное окисление.  $\text{TO}_4$  тетраэдры ( $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$ ) образуют кристаллическую структуру, пронизанную системой пересекающихся прямых и изогнутых пор ( $5,4 \times 5,6$  и  $5,1 \times 5,5$  Å), имеющих в сечении 10-членные кольца [43]. В качестве противоионов, расположенных внутри

пор, выступают протоны с высокой кислотностью и/или катионы металлов. Условие электронейтральности цеолитной структуры определяет зависимость локализации, структуры и свойств противоионов от положения атомов Al в кристаллографических T-позициях и их распределения в кристаллической решетке.

Несмотря на значительное влияние на каталитические свойства, локализация атомов Al в решетке для ZSM-5 изучена не полностью [44, 45] из-за большого количества T-позиций в этом цеолите. В то же время, методология оценки распределения атомов Al была разработана и успешно использована для высококремнистых цеолитов со структурами MFI, FER, MOR и BEA [46-48].

Изначально считалось, что распределение Al в решетке ZSM-5 носит статистический характер [50-52], однако дальнейшие исследования показали, что локализация и распределение Al в высококремнистых цеолитах не является произвольным и не подчиняется каким-либо простым статистическим правилам [44-47, 52-55]. Этот вывод хорошо согласуется с фактом, что условия гидротермального синтеза существенно влияют на распределение Al в цеолите [56, 57]. Присутствие различных последовательностей Al-O-(Si-O)<sub>n</sub>-Al в ZSM-5 было исследовано в рамках комплексного подхода, включающего ЯМР спектроскопию на ядрах <sup>29</sup>Si и <sup>27</sup>Al, ионный обмен на катионы Co(II) и определение концентрации катионов Co(II) в дегидратированных цеолитах методом УФ-Вид-спектроскопии [48]. В то время как последовательности Al-O-Si-O-Al не обнаружены в большинстве высококремнистых цеолитах [48, 58], атомы Al встречаются преимущественно в последовательностях Al-O-(Si-O)<sub>2</sub>-Al (в шестичленных кольцах цеолитной структуры) и в виде изолированных атомов, расположенных в разных кольцах [46-48, 57-59]. С точки зрения локализации выделяют три типа позиций для двухвалентных катионов в структуре ZSM-5: в шестичленных кольцах, формирующих прямые каналы цеолита (α-позиции), на пересечении прямых и изогнутых каналов (β-позиции) и на стыке пяти- и шестичленных колец в изогнутых каналах цеолита (γ-позиции) [60].

В работе [61] на примере крекинга 1-бутена показано, что взаимное расположение кислотных центров в ZSM-5 существенным образом влияет на селективности протекающих реакций. Поэтому центры разных типов могут давать различный вклад в коксообразование и, таким образом, влиять на стабильность работы катализаторов во времени. В связи с этим изучение центров разных типов в цеолите ZSM-5 и их соотнесение с коксовыми отложениями разной локализации и природы будет способствовать пониманию механизма дезактивации в цеолитах.

## 1.2. Металл-органические каркасные структуры.

В последние два десятилетия значительное внимание исследователей привлекает новый класс кристаллических пористых материалов - металл-органические каркасы (MOF, metal-organic frameworks). MOF представляют собой пористые координационные полимеры, структура которых образована ионами металлов, соединенных полидентатными органическими молекулами (мостиковыми лигандами или линкерами) в трехмерный каркас. С учетом основных характеристик, металл-органические каркасы определяют как кристаллические пористые вещества, в структуре которых присутствуют сильные взаимодействия металл-лиганд [62].

Пористые координационные полимеры (PCP), металл-органические координационные полимеры (MOCP, MOCP), металл-органические координационные решетки, металл-органические каркасы, органические аналоги цеолитов - в настоящее время существует несколько перекрывающихся и дополняющих друг друга названий, отражающих характерные черты этих «органонеорганических» гибридных структур [63 - 65]. В настоящей работе для определения этих структур используется общепринятая в иностранной литературе аббревиатура MOF (Metal-Organic Framework). По мнению Яги и его сотрудников, установивших возможность систематического синтеза серии MOF с контролируемым размером пор (IRMOF), термин «металл-органический каркас» наиболее удачен, поскольку хорошо отражает четкую и предсказуемую структуру этих материалов [66, 67].

Металл-органические каркасы характеризуются уникальными физическими и химическими свойствами, которые не наблюдаются у других пористых неорганических и полимерных материалов [68]. Важными характеристиками MOF является четко определенная структура и высокая степень кристалличности, высокая пористость и удельная поверхность ( $300-5900 \text{ м}^2/\text{г}$  (БЭТ)), однородное распределение пор по размерам, низкая кристаллическая плотность, а также возможность варьирования топологии и химического состава каркаса.

Благодаря модульной природе каркаса, свойства MOF (каталитические, адсорбционные) могут регулироваться за счет присутствия катионов/кластеров металлов в неорганических строительных блоках, наличием функциональных групп на внутренней поверхности полостей и каналов, а также за счет присутствия в порах функциональных «гостевых» молекул (рис. 1.2.1) [64].

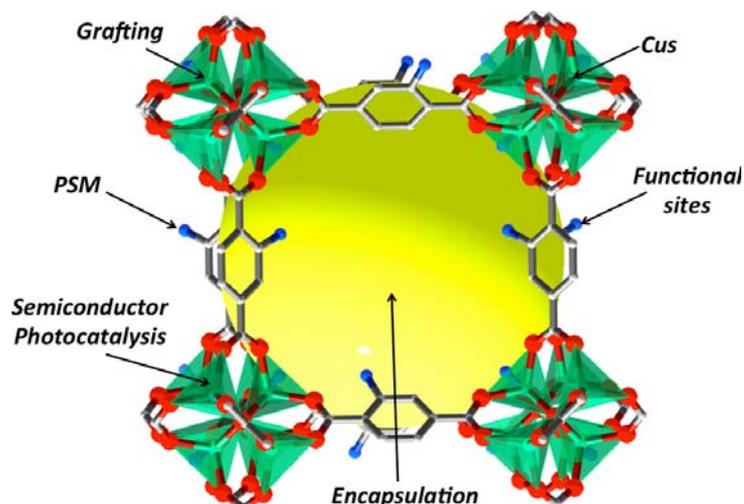


Рисунок 1.2.1. Элементарная ячейка MOF и возможность модифицирования каркаса за счет координационно-ненасыщенных центров (CUS) в неорганических блоках, функциональных групп в органических линкерах каркаса, а также использования свободного пространства внутри большой поры для инкапсулирования функциональных частиц [69].

Большинство трехмерных (3D) MOF характеризуются высокой поверхностью (до 5900 м<sup>2</sup>/г), которая на порядок выше поверхности цеолитов и суперактивированных углей. Например, теоретический максимум для углеродных адсорбентов, как уже отмечалось выше, составляет ~ 2630 м<sup>2</sup>/г, что соответствует покрытию графенового листа с двух сторон. Следует отметить, что значения удельной поверхности, получаемых с применением метода БЭТ для микропористых материалов, к которым относятся и MOF, являются формальными, что связано с эффектами объемного заполнения микропор [70].

Существенное отличие MOF от традиционных пористых кристаллических материалов, таких как молекулярные сита, заключается в том, что поры металл-органических каркасов не содержат стенок. В связи с этим, MOF часто определяют как решеточные структуры. Свободный внутренний объем MOF определяется наличием связанных открытых каналов и полостей в местах пересечения этих каналов, что обеспечивает высокую удельную поверхность и объем пор, который в ~ 2 раза превосходит объем пор цеолитов. Такие полости становятся доступными для молекул сорбируемого вещества после удаления молекул растворителя или остаточного количества реагента, захватываемых в процессе синтеза MOF.

Аналогично цеолитам, MOF имеют высокую поверхность и регулярные по размеру и форме поры, что также характерно для цеолитов, а также высокую пористость, отличающую углеродные материалы. Объем пор значительного числа MOFs (0,8 – 2,5 см<sup>3</sup>/г) в несколько раз выше объема пор цеолитов (для цеолита A, ZSM-5, фожазита характерные значения – 0,3-0,5 см<sup>3</sup>/г). Помимо этого, полости и поры цеолитов изменяются по размерам в узком диапазоне (2–

14 Å), полости и поры MOF изменяются в широком интервале (2–30 Å) (см. выше). Надлежащий подбор органического линкера позволяет регулировать размер пор MOF [70]. Например, все IRMOF (изоретикулярные MOF с одинаковой кубической элементарной ячейкой), синтезированные Яги, являются высокопористыми материалами с очень низкой кристаллической плотностью [71]. Свободное пространство внутри этих решеточных структур варьируется от 55,8% у IRMOF-5 до 91,1% от общего объема у IRMOF-16, при этом плотность изменяется от 1,0 до 0,21 г/см<sup>3</sup>. Это весьма примечательно, т.к. у наиболее открытых цеолитов свободное внутреннее пространство составляет не более 50% от общего объема [72]. Форма пор в MOF весьма разнообразна [70]. В отличие от сферических, эллиптических и щелевых пор, характерных для цеолитов, для этих металл-органических структур отмечается квадратная, прямоугольная и треугольная формы [73 – 76]. Такая разнообразная геометрия пор имеет большое значение для селективной сорбции.

Конструирование MOF заслуживает внимания с фундаментальной точки зрения, благодаря почти бесконечному структурному разнообразию их решеточной архитектуры и уникальным свойствам. Одновременно, интерес к дизайну металл-органических каркасов различной топологии обеспечивается перспективами их применения в качестве гибридных функциональных материалов в адсорбции, хранении/разделении газов, гетерогенном катализе, при создании химических сенсоров, люминесценции и нелинейной оптике (NLO) [77 – 82].

Как было отмечено выше, важной характеристикой MOF является возможность тонкой регулировки («тюнинга») структуры каркаса и функциональности (стенок) пор путем рационального подбора неорганических и органических строительных блоков и способа, которым они связаны в соответствии с их конкретным применением. Эта возможность рационального дизайна обеспечивает преимущества металл-органических каркасов по сравнению с традиционными пористыми материалами, активированными углями и цеолитами. Довольно часто блочная или модульная основа структуры делает возможным применение MOF в тех областях, в которых невозможно использование цеолитов [83, 84].

В ряде случаев, несмотря на широкие возможности варьирования неорганических и органических блоков, металл-органический каркас необходимо обеспечить специфическими свойствами. Такой вид модифицирования необходим в случае ограничений, накладываемых координационной химией, и, следовательно, не может быть решен за счет надлежащего подбора строительных блоков линкеров и неорганических центров, а также варьирования их комбинации. Этот подход включает подбор конкретных строительных блоков для конструирования каркасной структуры в комбинации с последующим использованием экзогенных частиц или молекул (т.е., частиц не участвующих в формировании каркасной

структуры) для придания новых функций материалам MOF [71]. Например, способность инкорпорировать функциональные группы в пористую структуру MOF делает их уникальными кандидатами для создания гетерогенных катализаторов [86]. Мягкие условия, обычно применяемые для синтеза этих материалов, позволяют непосредственно вводить различные функции в структуру каркаса. Например, либо энантиоочищенные хиральные лиганды, либо их металлокомплексы могут быть непосредственно введены в каркас MOF с образованием эффективного асимметрического катализатора. Этот процесс не может быть использован в случае цеолитов или других микропористых оксидных материалов, т.к. для их синтеза обычно используются жесткие условия (например, прокаливание при высокой температуре для отжига органического темплата).

Следует отметить, что на начальных этапах развития изучения металл-органических каркасов основным направлением исследований был синтез возможно большего числа металл-органических соединений. Впоследствии из этих структур были отобраны соединения с наиболее интересными с практической точки зрения свойствами, включая пористость, топологию, физическую и химическую стабильность, функциональность поверхности пор для непосредственного использования их в качестве гибридных функциональных материалов, а также в качестве платформы для т.н. пост-синтетического модифицирования MOF (т.е. модифицирования предварительно синтезированных металл-органических каркасов) с целью улучшения присущих им свойств или создания новых функций.

В настоящее время предложены три основных подхода с целью модифицирования исходных свойств MOF путем введения в металл-органические каркасы специфических функций путем модифицирования 1) органического линкера или 2) неорганического узла, а также 3) свободное внутрикристаллическое пространство [87, 88]. Эта стратегия может быть реализована за счет: пост-синтетического введения в строительные блоки MOF молекул, содержащих потенциальные каталитические и адсорбционные центры, стабилизация каркасом активных наночастиц, не устойчивых в иных условиях, а также инкапсулирование функциональных молекул в пористую металл-органическую структуру (рис. 1.2.2) [69, 89].

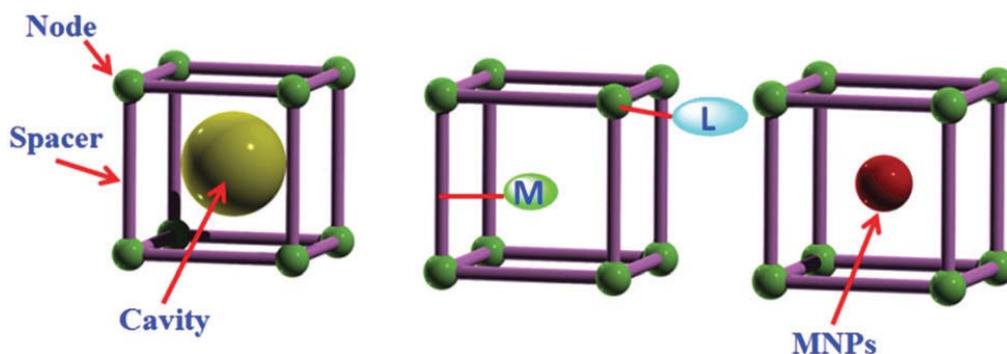


Рисунок 1.2.2. Создание активных центров в металл-органическом каркасе. Схематическое изображение элементарной ячейки MOF (слева). Введение активных центров в неорганический строительный блок и линкер (в центре). Внедрение наночастиц металлов в поры MOF (справа) [89].

Следует отметить, что модульные принципы дизайна MOF идеально подходят для реализации первого и второго подхода: введения функциональности либо в органический линкер, либо в неорганический строительный блок для соответствия каркаса конкретной задаче катализа, адсорбции или селективного распознавания [90].

Первый подход включает использование так называемых допирующих агентов - молекул, которые модифицируют оригинальные функциональные свойства неорганических строительных блоков без изменения их координационных свойств [91].

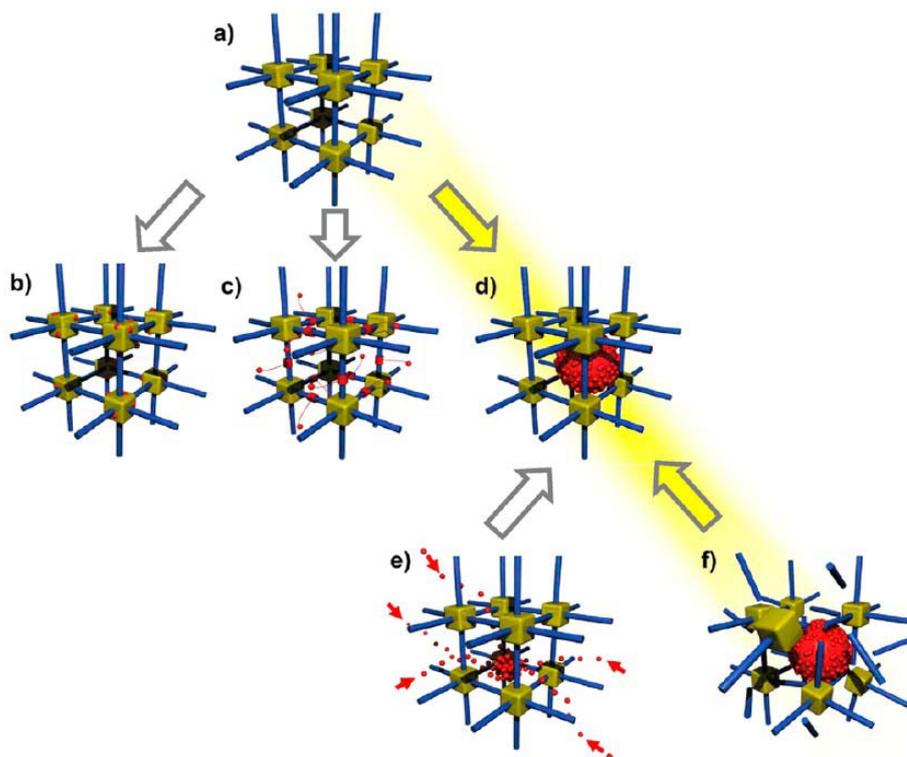


Рисунок 1.2.3. Различные способы введения желаемых функций в каркас MOF (a): инкорпорирование допирующих молекул в координационные центры (b), пост-синтетическое

модифицирование органических линкеров (с) и внедрение функциональных молекул или частиц во внутрикристаллическое пространство каркаса (d). Методы введения функциональных молекул или частиц в матрицу MOF (e, f): пост-синтетическое модифицирование (e, пропитка или инфильтрация) или инкапсулирование частиц или молекул в процессе самосборки (одностадийный подход, f) [91].

Для эффективного модифицирования, неорганические узлы (ионы или кластеры металлов), образующие каркас MOF, должны представлять собой координационно-ненасыщенные центры (Coordination Unsaturated Sites, CUS (англ.)) (рис. 1.2.1) [92]. С использованием CUS могут быть созданы активные (или адсорбционные) центры путем прививки к ним функциональных молекул - модификаторов [93].

В основе второй стратегии лежит использование линкеров, содержащие функциональными группами. Пост-синтетическое модифицирование органического линкера предусматривает ковалентное взаимодействие органических молекул – модификаторов - с функциональной группой органического линкера предварительно синтезированного металл-органического каркаса. Примером могут служить аминокислоты, которые могут координироваться с люминесцентными красителями, например, например, флуоресцеином, изотиоцианатом [94]. Модифицированные таким образом каркасы применялись в качестве сенсорных материалов [95].

Третья стратегия заключается в инкапсулировании функциональных молекул, нано- или микрочастиц внутри MOF, при этом формируются т.н. композитные каркасы (FC) [91]. В свою очередь, эта подход может осуществляться двумя способами. Согласно первому из них, представляющему также пост-синтетическое модифицирование каркаса, функциональные частицы или молекулы могут быть внедрены извне в предварительно сформированные каркасы путем двухстадийного синтеза (рис. 1.2.3).

Второй подход основан на добавлении предварительно сформированных частиц в раствор, содержащий прекурсоры (реагенты) для синтеза MOF с последующим процессом самопроизвольной сборки пористой каркасной структуры согласно одностадийному методу *one-pot*.

Такое инкапсулирование функциональных молекул или наночастиц металлов в поры/полости металл-органических каркасов представляет собой перспективный путь создания новых супрамолекулярных гибридных материалов на основе MOF [96]. В большинстве случаев, пористость металл-органических координационных полимеров намного выше, чем их неорганических аналогов-цеолитов, что может обеспечивать эффективное использование пустот в их структуре. Действительно, система пор MOF может служить в качестве

физического пространства, в котором могут быть инкапсулированы функциональные молекулы и частицы, такие, как наночастицы металлов или оксидов металлов, а также металлокомплексы [98]. Как указывалось выше, этот подход может приводить к созданию новых и/или улучшения существующих функций новые в порах/полостях металл-органических каркасов, включая формирование специфических активных или адсорбционных центров.

Реализацию этой стратегии обеспечивают уникальные характеристики пористых MOF: (1) наличие пор/полостей большого размера, при этом у многих каркасов размер каналов и полостей соответствует размеру функциональных молекул или частиц, подлежащих инкапсулированию; (2) высокая регулируемая адсорбционная емкость; (3) возможность формирования активных центров различной силы, в том числе, за счет пост-синтетического модифицирования неорганических узлов и органических линкеров; (4) значительная ионообменная емкость; (5) специфические электронные свойства; 6) возможность варьирования размера пор и функциональности пор [99, 100]. Например, наличие полостей сверхвысокого размера пор у некоторых металл-органических каркасов позволяет включать в них большие молекулы, например, лекарственные препараты, красители и т.д.

Существенное значение при создании супрамолекулярных материалов типа «гость-хозяин» имеет способ их синтеза. Выбор соответствующей методики определяется потенциальной областью применения этих материалов, связанной с типом функциональных частиц и молекул, подлежащих внедрению в пористую структуру.

Для эффективного использования функциональные частицы и молекулы, внедренные в пористую металл-органическую матрицу, должны быть прочно «прикреплены» к ней. Чтобы удовлетворять условиям инкапсулирования, размер частиц или молекул, должен значительно превышать размер пор каркаса, т.е. должны быть обеспечены геометрических препятствия нежелательному удалению, например, при проведении каталитического, адсорбционного и т.п. процесса в жидкой фазе.

При внедрении «гостевых» молекул/частиц в пористую структуру, специфические (каталитические, адсорбционные, опто-электронные и т.д.) свойства этой активной составляющей композитного материала могут быть использованы для эффективной модифицирования носителя. В свою очередь, модифицирующие свойства активных частиц могут быть улучшены за счет «ограничительного» эффекта матрицы-«хозяина». Таким образом, за счет инкапсулирования обеспечивается интегрирование функциональных центров с пористой матрицей.

В случае, если размер активных частиц - модификаторов больше, чем поры носителя, то для их инкапсулирования не может использоваться метод пропитки, т.е. введение

предварительно сформированных частиц или молекул в пористую матрицу. В этом случае для внедрения активных частиц используют следующие способы [98]:

(1) формирование активных частиц внутри пор носителя – подход *ex situ* «кораблик в бутылке» (ship in bottle) или пост-синтетическое модифицирование, которое представляет собой сборку активной частицы внутри пор носителя. Например, с применением метода MOCVD в пористую структуру MOF были введены металл-органические соединения с лабильными лигандами, и затем на их основе были сформированы наночастицы металлов [100].

(2) формирование носителя вокруг активных частиц - или темплатный синтез *in situ* (прямое введение функциональности в пористую структуру), т.е. сборка носителя вокруг активных частиц во время синтеза металл-органического каркаса, т.е. подход, известный как «бутылка вокруг кораблика» (“bottle around ship”). Следует отметить, что для введения «гостевых» молекул в «классические» носители, например, в цеолиты, применяется традиционный способ *ex situ*.

В качестве матрицы-«хозяина» для внедрения функциональных молекул, MOF имеют преимущество перед цеолитами. Широкий выбор структур металл-органических каркасов с разнообразной топологией делает возможным инкапсулирование набора различных молекул и частиц. В большинстве случаев, MOF синтезируют в более мягких условиях [101], чем цеолиты, что позволяет проведение одностадийного *one-pot* (в процессе синтеза каркаса) инкапсулирования термически нестабильных органических молекул.

В литературе имеются ограниченное число примеров сборки MOF вокруг активных частиц и молекул. Молекулы кофеина были введены в матрицу цеолитоподобной структуры ZIF-8 согласно одностадийному подходу «*in situ*» [102]. Наноразмерные кластеры полиоксаметалатов (ПОМ) были инкапсулированы в полости MIL-101(Cr) одностадийным (*one-pot*) способом [103]. Различные виды кластеров ПОМ были введены в матрицу MIL-100(Fe) в условиях СВЧ-активации [104]. Полиоксаметаллаты типа Кеггина были внедрены в процессе гидротермального синтеза в пористую структуру MOF-199 (HKUST-1) [105, 106] и NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) [107]. При формировании гибридных материалов типа «bottle around ship» способом синтеза *in situ* наблюдались высокая дисперсность гостевых молекул на молекулярном уровне, иными словами, их гомогенное распределение в матрице MOF, а также темплатный эффект, заключающийся в улучшении текстурных свойств композитных каркасов, например, увеличении удельной поверхности [105, 106].

Способ инкапсулирования определяется химической природой носителя и функциональной молекулой или частицей. Если активная частица формируется в порах носителя, носитель должен быть стабилен в условиях этой реакции. Если носитель

формируется вокруг активной частицы, частица должна быть стабильной в процессе синтеза носителя. Если активная частица может быть образована путем несложного синтеза, то ее предпочтительно ее формирование внутри пор. Если активная частица стабильна, но синтез ее относительно затруднен, более предпочтительна сборка носителя вокруг активной частицы [98].

Кристаллическая структура, разнообразная топология, высокая пористость и удельная поверхность [108 - 110] способствует применению MOF в качестве неорганически-органических матриц для закрепления наночастиц металлов [98, 111 - 113], которые вводятся пост-синтетическим модифицированием носителя. Эти факторы, а также четко определенный размер пор этих систем создают условия для равномерного распределения по размерам в узком диапазоне наночастиц металлов (NPs), и высокой дисперсности металлсодержащих катализаторов, иммобилизованных в матрице MOF. Такие свойства представляют интерес для использования гибридных материалов M NPs/MOF в гетерогенном катализе [114].

Для приготовления гетерогенных катализаторов этого типа разработаны различные способы: пропитка по влагоемкости, соосаждение, инфильтрация в поры MOF химических паров органометаллических соединений с лабильными лигандами (MOCVD), твердофазное механическое смешивание, а также последовательное нанесение-восстановление с образованием корочковых биметаллических частиц (например, Au@Ag) [115-117]. Используя эти методы удалось закрепить в матрицах MOF наночастицы Pd, Pt, Fe, Au, Cu, Zn, Sn, Ru, и Ni [100, 118, 119].

Таким образом, сочетание различных органических групп, модифицирующих структуры MOF с разнообразной топологией, а также размером и формой пор, определяют специфические свойства металл-органических каркасов, как основу для создания неорганически-органических гибридных материалов [120]. Эта возможность рационального дизайна обеспечивает преимущества MOF по сравнению с традиционными пористыми материалами, активированными углями и цеолитами [68].

Примером эффективного подхода к рациональному дизайну гибридных материалов на основе MOF является нанесение кристаллитов металл-органических каркасов на поверхность твердых носителей различной природы. В этом случае нанокристаллы MOF наносятся на подложку в виде непрерывной фазы [101]. Модифицирование носителей может включать в себя создание специфических характеристик и целенаправленное варьирование имеющихся свойств поверхности и границ раздела фаз, таких, как гидрофильные/гидрофобные, оптические, электрические и т.д. [121, 122]. Нанесение на твердые носители упорядоченных ансамблей пористых кристаллов является перспективным подходом к созданию новых

функциональных композиционных материалов, которые могут найти применение в области катализа, хранения и разделения газов, создании сенсорных устройств, фотоники и электроники [123].

Характеристики MOF - высокая удельная поверхность, высокий совокупный объем пор, регулируемая функциональность пор и, вследствие этого, высокая адсорбционная емкость - наилучшим образом соответствуют задаче оптимизации поверхностных свойств носителей. Нанесение кристаллов этих гибридных («органонеорганических») материалов позволяет целенаправленно варьировать размер и форму пор, а также функциональность поверхности.

Из анализа современной литературы по этой проблематике следует, что целенаправленное «конструирование» на молекулярном уровне позволяет успешно применять упорядоченные ансамбли кристаллов металл-органических каркасов в различных технологических областях. Наличие твердого пористого носителя, к которому может быть «прикреплен» поликристаллический слой MOF, обеспечивает новые возможности эксплуатации их адсорбционных свойств, недостижимые для металл-органических каркасов в виде порошков. Такие поликристаллические слои MOF с хорошо определенной регулярной пористостью и регулируемым химическими свойствами являются перспективными кандидатами для получения высокоселективных мембран, покрытия катализаторов и химических сенсоров [124 - 126].

С учетом значения функциональных пористых материалов для решения широкого круга технологических задач, создание новых цеолитоподобных материалов – MOF, представляет несомненную актуальность, расширяя возможности применения упорядоченных пористых систем. Анализ литературных данных показывает, что на первоначальном этапе изучения металл-органических каркасов интенсивные усилия исследователей были направлены на получение новых структур. В настоящее время, существенно увеличилось число работ, связанных с разработкой гибридных материалов на основе MOF с известной и наиболее «интересной» топологией и структурой для применения в конкретных процессах. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в этой области, создание этих исследований требует дальнейшего развития с учетом востребованности цеолитоподобных материалов, прежде всего, в адсорбционных и каталитических процессах.

Для успешного решения этой проблемы необходима разработка новых подходов к рациональному дизайну новых гибридных функциональных материалов путем целенаправленного модифицирования металл-органических каркасов (MOF) с учетом различных аспектов их структуры: подбор органических линкеров, введение наночастиц

металлов в пористую матрицу и использование поликристаллитов MOF в виде непрерывной фазы для модифицирования поверхности пористых носителей.

### 1.3. Интерметаллические соединения на основе РЗЭ.

Одно из приоритетных направлений развития химии и физики твердого тела связано с созданием и изучением новых материалов со специальными свойствами. В этой связи, исследование необычных физических свойств интерметаллических соединений (ИМС) на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) представляется важным и значимым как с точки зрения фундаментальной науки, так и для реализации различных технических применений. Класс соединений на основе f-элементов привлекает значительное внимание необычными физическими свойствами, связанными с наличием f-электронов. Для таких систем характерно, в частности, тяжелофермионное (ТФ) состояние, возникающее при определенных внешних воздействиях, которое своему названию обязано квазичастицам вблизи поверхности Ферми, имеющими огромную массу, которая может более чем на два порядка превышать массу свободного электрона. Практически все физические свойства этих соединений имеют аномальную температурную зависимость - это термодинамические, кинетические, магнитные и сверхпроводящие свойства [127]. Особенностью ИМС на основе РЗЭ являются сильные электронные корреляции, которые приводят к появлению целого ряда аномалий физических характеристик и многообразию видов основного состояния. В этом случае электронная и магнитная структура соединений РЗЭ определяется сложной конкуренцией взаимодействия различной природы (косвенный обмен через электроны проводимости, влияние кристаллического поля, гибридизация локализованных f-орбиталей с электронами зоны проводимости и др.), что существенно затрудняет теоретическое описание и ограничивает круг практического использования этих материалов. Относительно недавно была установлена возможность сосуществования различных видов основного состояния (обычно конкурирующих друг с другом), в частности, сверхпроводимости и тяжелофермионного состояния, что привело к формированию нового уровня представлений о взаимосвязи симметрии магнитной подрешетки и механизма образования Куперовских пар [128]. Кроме того, ИМС на основе РЗЭ вследствие различного типа замещения и частичного или полного упорядочения характеризуются большим разнообразием структурных типов. Таким образом, перспективы разработки новых материалов на основе РЗЭ оказываются непосредственно связанными с исследованиями модельных объектов – ИМС с сильными электронными корреляциями (Таблица 1.3.1).

Таблица 1.3.1. Примеры ИМС с сильными электронными корреляциями.

ИМС	Свойства	ИМС	Свойства
CeRu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	ТФ	YbAgCu <sub>4</sub>	Промежуточная валентность Yb
CeNiSn	Промежуточная валентность Ce	YbNi <sub>0.8</sub> Al <sub>4.2</sub>	Промежуточная валентность Yb, Кондо
CeRhSn	Промежуточная валентность Ce	YbAu <sub>2</sub> In	Промежуточная валентность Yb
CePd <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	АФМ	YbPd <sub>2</sub> Sn	АФМ сверхпроводимость
CeNiGe <sub>3</sub>	Кондо АФМ	Yb <sub>5</sub> Co <sub>4</sub> Ge <sub>10</sub>	Промежуточная валентность Yb
CeAuSn	Ферромагнетик	Yb <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Ga <sub>9</sub>	Парамагнетик Паули Кондо
CeAuAl	Кондо АФМ	YbMn <sub>0.17</sub> Si <sub>1.88</sub>	Промежуточная валентность Yb
Ce <sub>2</sub> RuZn <sub>4</sub>	Промежуточная валентность Ce	YbPtIn	АФМ
Ce <sub>2</sub> T <sub>2</sub> Sn(T=Ni,Pd)	Ферро-антиферромагнетик	Yb <sub>3</sub> Rh <sub>4</sub> Sn <sub>13</sub>	Промежуточная Валентность Yb

Наиболее перспективный подход к выбору модельных систем для исследования физических параметров в режиме сильных электронных корреляций должен включать, с одной стороны, возможность проведения сравнительного анализа физических характеристик таких как, термоэлектрические, магнитокалорические и другие, на основе одного редкоземельного элемента с различными типами кристаллической структуры и, с другой стороны, изучение влияния степени заполнения 4f-оболочки на эти же свойства изоструктурных ИМС на основе РЗЭ с сильными электронными корреляциями.

В первом случае удобными модельными объектами являются соединения на основе церия и иттербия, в которых реализуется разнообразие физических явлений от тяжелофермионной сверхпроводимости до квантового критического поведения и состояния с промежуточной валентностью (Таблица 1.3.1). ТФ ИМС одновременно являются и соединениями с нецелочисленной средней валентностью ионов. В литературе для таких соединений принят термин «соединения с переменной валентностью». Согласно экспериментальным данным в ТФ соединениях на основе церия отклонение средней валентности ионов Ce от целочисленной ( $\nu=+3$ ) невелико, и не превышает 0.1. В ТФ соединениях на основе Yb или U отклонение может быть заметно больше чем 0.1. В случае Ce это связывается с тем, что у него всего один 4f-электрон и он, как правило, делокализуется, т. е. участвует в образовании химических связей и

проводимости в металле, т. е. Се во многих ситуациях выступает как нетрехвалентный ион, отдавая не только  $5d^1$ - и  $6s^2$ -электроны, а еще и единственный  $4f$ -электрон на образование межатомных связей, то есть Се может существовать в диамагнитном состоянии  $Se^{4+}$  с конфигурацией  $[Xe]$  и парамагнитном-  $Se^{3+}$  с  $[Xe]4f^1$  конфигурацией. У Yb недостает для заполнения  $4f$ -оболочки всего одного электрона, и в конденсированной фазе он может притянуть к себе делокализованный валентный электрон и заполнить  $4f$ -оболочку. ИМС на основе иттербия можно рассматривать как зеркальное отражение ИМС на основе церия, так как ионы иттербия могут переходить из состояния  $4f^{13}$  и  $4f^{14}$ , в то время как ионы церия флюктуируют между  $4f^1$  и  $4f^0$ . Следует отметить, что выталкивание электрона с  $f$ - подуровня может быть индуцировано также приложением давления как физического (внешнего), так и химического (внутреннего), вызванного изменением размеров окружающих атомов при замещении.

К сожалению, до сих пор недостаточно изучено влияние замещения лигандов для атомов РЗЭ, не установлена конкретная роль других элементов в формировании основного состояния. Основные алгоритмы существующей теории связи в твердом теле такие как правило октета или эмпирические модели Полинга, не всегда эффективны в случае ИМС. На данный момент приходится констатировать, что все еще не накоплен достаточный экспериментальный материал для уверенной интерпретации свойств таких соединений и разработки новых функциональных материалов.

Общей стратегией исследований ИМС является изучение влияния координационного окружения в рамках одной структурной модели (структурного типа, СТ), при этом представляется интересным провести полное замещение элементов в исследуемых соединениях с целью выявления основных закономерностей смены основного состояния. Для того, чтобы представить возможности исследований в рамках этой стратегии следует отметить, что в настоящее время установлено существование 562 уникальных структурных типов для тройных ИМС, при 671 варианте стехиометрических соотношений [129]. Другими словами, ИМС с определенной структурой не всегда будет иметь определенную стехиометрию.

Самое распространенное семейство соединений – RTX (R=РЗЭ, Т=переходный металл, X=r-элемент). Для данной стехиометрии установлено существование 1495 соединений, которые, однако, представлены менее, чем в 30% всех возможных тройных диаграмм. Эквивалентные ИМС являются предметом интенсивных структурных и магнитных исследований на протяжении последних лет [129, 130]. Интерес вызван тем, что в соединениях RTX гибридизация Се ( $4f$ )–Т(nd) приводит к появлению большого разнообразия магнитных состояний у соответствующих ИМС: парамагнетиков Паули с четырехвалентным церием,

соединений с промежуточной валентностью церия, Кондо соединений с предельно низкими температурами магнитного упорядочения, тяжелофермионные системы или классические антиферро- или ферро-магнитноупорядоченные фазы. На текущий момент известно более чем 120 CeTX соединений (35 из них кристаллизуется в структурном типе ZrNiAl [131]; 33 – относятся к СТ TiNiSi [132]; 57- принадлежат другим структурным типам [133, 134]), для части из них проведены магнитные исследования и классифицированы они по степени Ce (4f)–T(nd) гибридизации [135]. В целом несколько сотен публикаций посвящено этому классу ИМС, общий вывод из которых говорит о том, что основной вклад в магнитный момент RTX соединений, который в частности влияет на магнитокалориметрические свойства [136], вносится атомами РЗЭ. В рамках этих исследований для варьирования электронного состояния атомов церия в основном использовали следующий набор экспериментальных подходов: образование твердых растворов на основе исходного соединения путем частичного замещения компонента Т или Х, изменение электронной концентрации путем полного замещения компонента Т или Х другим компонентом, ослабление склонности к гибридизации Ce(4f) путем частичного замещения Ce/La, использование давления или гидрирования. Во многих случаях соединения RTX различных структурных типов характеризуются переменной валентностью, некоторые из них принадлежат к тяжелофермионным ИМС: CeCuGa, YbNiGa, YbPtAl, YbNiSn, YbRhSb (СТ TiNiSi); CeRuSi (СТ CeFeSi); CePtSi (СТ LaPtSi);  $\alpha$ -CeTiGe (СТ CeFeSi); CeRuGe (СТ CeFeSi); CePdIn, CePtIn, YbCuAl (СТ Fe<sub>2</sub>P); YbPtIn, YbPtSn, YbRhSn, YbNiAl, YbAgGe (СТ ZrNiAl); YbPdBi (СТ MgAgAs). Отметим, что для самого широко представленного СТ ZrNiAl тяжелофермионной проводимостью характеризуются только ИМС на основе иттербия и урана [130-135].

Другой важной большой структурной группой являются ИМС состава R<sub>2</sub>TX, фазы Гейслера, которая в настоящий момент насчитывает 333 представителя, некоторые из которых также представляют интерес с точки зрения практического использования магнитных, термоэлектрических и сверхпроводящих свойств (ИМС состава RTX классифицируются как половинные фазы Гейслера) [129, 137]. Обычно в таких ИМС R и T атомы являются переходными элементами (T компонент может быть также РЗЭ или щелочноземельным металлом), а Х - элементами главных групп. Большинство из них обладает высокой разупорядоченностью по составу, а в результате замещения возможно существенные изменения в электронной концентрации и, как следствие, физических характеристик [138]. В частности, сверхпроводимость в фазах Гейслера обычно присуща ИМС с 27 валентными электронами, так например Pd<sub>2</sub>YbSn переходит в сверхпроводящее состояние при 2.46 К, при этом было показано, что замещение атомов одного благородного металла другими может

повысить T<sub>c</sub>. В фазах Гейслера X атомы занимают тетраэдрические позиции. В результате чего становится возможным их магнитное взаимодействие, сопровождающееся образованием вторичной сильно делокализованной магнитной подрешетки. Как следствие, наличие двух различных магнитных подрешеток приводит к проявлению целого спектра магнитных явлений, таких как ферромагнетизм, ферримагнетизм и полуметаллический ферромагнетизм. С этими свойствами связано использование материалов на основе фаз Гейслера (Co<sub>2</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Si, Co<sub>2</sub>FeSi, Co<sub>2</sub>MnSi, Co<sub>2</sub>MnGe, Co<sub>2</sub>FeAl<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>, Co<sub>2</sub>MnSi/Ru<sub>2</sub>CuSn/Co<sub>2</sub>MnSi) в магнитооптических устройствах и спинтрониках (твердотельный аккумулятор без химических реакций, который переводит электрическую энергию в постоянное магнитное поле и обратно) [138, 139]. ТФ состояние для фаз Гейслера нехарактерно, хотя Cu<sub>2</sub>CeIn, ErPd<sub>2</sub>Sn [140] и производные на их основе являются одними из немногих примеров.

Другой класс модельных объектов, интерес к которым сильно возрос в последние годы, представлен редкоземельными соединениями с клатратоподобной структурой, так называемые «sage compounds». Такие соединения обычно образуются в областях тройной диаграммы с высоким содержанием компонента X. Структурной особенностью данных тройных ИМС является расположение атомов РЗЭ внутри объемных координационных полиэдров (КЧ~18-22), образованных двумя другими атомами. Изолированность РЗЭ, низкая электронная теплопроводность позволяют рассматривать такие ИМС в качестве перспективных термоэлектрических материалов. Для ряда тройных систем с алюминием, оловом, цинком и кадмием установлено существование подобных фаз CeT<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>, (T=Ti, V, Nb, Ta, W, Mn), RT<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> (T=Fe, Co, Ru, Rh, Os; R = Ce, Yb, La, Pr, T = Ru, Ir); RT<sub>2</sub>Cd<sub>20</sub> (T=Ni, Pd) (СТ CeCr<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>) [141-148] и было установлено, что магнитные характеристики в значительной степени определяются природой Т-элемента и концентрацией валентных электронов. ИМС CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T = Ru, Os, Fe) (СТ YbFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>) [149, 150] классифицированы как Кондо-полупроводники, в то же время ИМС с кобальтом до сих пор неизвестно, а ИМС с родием кристаллизуется в СТ CePd<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> и является тяжелофермионным проводником [151]. ИМС CeRh<sub>4</sub>Al<sub>15.4</sub> состоит из структурных блоков, аналогичных CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>, церий имеет аналогичное координационное окружение, однако является электронным соединением, т.е. его стабильность определяется электронной концентрацией [152].

В литературе известен ряд соединений, структуры которых содержат короткие (укорачивание составляет порядка 5%) и аномально короткие (порядка 10-20%) расстояния Ce-T (T = Co, Rh, Pd, Ru). В системах Ce-Co-X, Ce-Rh-X и Ce-Pd-X известно 11 соединений с связями Ce-ПМ, короче в среднем на ≈15% суммы ковалентных радиусов. Структурные и магнетохимические исследования различных соединений типа Ce<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub>X<sub>z</sub> (X= Mg, Cd, Zn, Al, In,

Sn) также показали наличие явления укорачивания длин связей Ce-X. В ИМС  $Ce_3Ru_2In_3$ ,  $Ce_{16}Ru_8In_{37}$ ,  $Ce_2Ru_2In_3$ ,  $Ce_3Ru_2In_2$ ,  $CeRu_{0.88}In_2$ ,  $CeRuSn$ ,  $Ce_2RuZn_4$ ,  $CeRuAl$ ,  $CeRu_2Mg_5$ ,  $Ce_4RuIn$ ,  $Ce_{16}Ru_{8+x}In_{3-x}$  и  $Ce_{23}Ru_7X_4$  ( $X= Mg, Cd, In$ ) обнаружены экстремально короткие контакты Ce-Ru, минимальная длина которых порядка  $2.3 \text{ \AA}$ , что существенно короче суммы ковалентных радиусов церия и рутения ( $2.89 \text{ \AA}$ ). Существование таких укороченных связей связывают с проявлением промежуточной или смешанной валентности церия, при этом вышеперечисленные структуры с другими РЗЭ либо не существуют, либо не проявляют таких особенностей. Интерметаллиды Ce-Ru-Ga также относятся к небольшому числу систем, в которых формируются нетипичные для металлического типа связи межатомные расстояния Ce-Ru, существенно более короткие, чем сумма ковалентных радиусов атомов церия и рутения. Таким образом, наличие коротких расстояний Ce-T в ИМС указывает на промежуточно-валентное состояние церия в структуре, а наличие промежуточно-валентного церия, в свою очередь, является причиной нетривиальных низкотемпературных физических свойств соединений [153-171].

Главной движущей силой исследований новых материалов на основе ИМС является поиск и синтез таких материалов высокой фазовой чистоты, а в идеале - получение их в виде монокристаллов. Изучение магнитных и транспортных свойств в дальнейшем позволит получить фундаментальные корреляции между структурой и свойствами с последующим переходом в прикладную сферу.

Наиболее информативными методами исследования фазовых переходов являются низкотемпературная и высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия, в том числе с использованием синхротронного излучения и нейтронография. Сочетание этих методов с непосредственными измерениями магнитных, электрических, тепловых и других свойств интерметаллидов, выполненными на тех же самых образцах, позволяет получать богатую и надежную научную информацию о закономерностях структурных фазовых переходов и их взаимосвязи с возникающими свойствами. Выбор в качестве объектов исследования систем интерметаллидов с разными структурами и с различной природой фазовых переходов позволяет изучать влияние разнообразных факторов на структуру и физические характеристики этих соединений.

#### 1.4. $\beta$ -Замещенные металлопорфирины.

Органические солнечные батареи появились сравнительно недавно и их вклад в мировую энергетику пока весьма скромнен. Целью их создания был, прежде всего, поиск альтернативных источников энергии и экономическая выгода, поскольку энергия солнечного

света практически неисчерпаема, она поступает на Землю в огромных количествах, превышающих глобальные потребности человечества, и использование органических веществ в качестве полупроводников значительно удешевляет их производство в сравнении с использованием дорогого кремния. Эффективность лучших образцов существующих солнечных батарей на основе кремния составляет около 25%, они долговечны (срок службы примерно 30 лет), но основное ограничение по использованию их повсеместно связано с высокой стоимостью. Батареи на основе первых органических фоточувствительных полимеров давали сравнительно невысокий КПД (около 1-2%), но дешевизна процесса даже при такой низкой эффективности все равно окупала этот недостаток. За последние 20 лет исследований в этой области были достигнуты определенные успехи – производительность СКСЭ на основе порфиринов стремительно возросла [172]. Основным недостатком некоторых соединений заключается в неэффективном поглощении в области инфракрасной части спектра, в связи с чем органические батареи проигрывают кремниевым.

Наиболее мощными СКСЭ долгое время были образцы на основе рутений-полипиридиловых комплексов, которые дают преобразование энергии с КПД до 11%. Преимущества таких комплексов с рутением заключаются в широком поглощении в ближней УФ и видимой областях и соответствующих потенциалах окисления возбужденных состояний для ввода электронов в зону проводимости используемого полупроводника  $TiO_2$ . Однако стоимость и экологический аспект ограничивают их широкое применение и благоприятствуют изучению дешевых и безопасных красителей. В фотосинтезирующие ядра бактерий и растений солнечная энергия собирается хромофорами на основе порфиринов, а поглощенная энергия эффективно преобразуется в энергию химической связи. Вдохновляясь механизмами в природе, ученые сочли порфирины перспективными сенсбилизаторами для СКСЭ. Таким образом, множество усилий было положено на развитие новых эффективных органических красителей для практического применения из-за их низкой стоимости, высоких молярных коэффициентов поглощения и легких модификаций молекулярной структуры. Высокоэффективные органические красители, как правило, состоят из донорной группы, порфирина и акцепторной якорной группы (D- $\pi$ -A). Они имеют жесткие макроциклические структуры, демонстрируют сильное поглощение в видимой области и кинетика переноса электрона сравнима по эффективности с рутений-полипиридиловыми комплексами. Что еще более важно, так это наличие нескольких активных положений, в том числе реакционных четырех мезо- и восьми бета-положений, их оптические, электрохимические, и фотофизические свойства могут легко регулироваться периферийными заместителями и видом металлокомплекса. Поэтому были синтезированы многочисленные порфирины и использованы

в качестве сенсibilизаторов для СКСЭ, с высокой эффективностью преобразования до 12%, которая превзошла результаты сенсibilизаторов на основе рутения. Тем не менее, эффективность порфириновых сенсibilизаторов все еще относительно мала. За годы исследований были сформулированы основные требования к фотосенсibilизаторам (ФС), которые теоретически должны повысить КПД батарей. Прежде всего, молекулы должны обладать высоким поглощением света, что позволит использовать их в меньшем количестве, а это опять же ведет к удешевлению продукта, а также после возбуждения светом должен возникать направленный перенос электрона от светособирающего центра, включающего донор и линкер, в направлении полупроводника, то есть акцепторной группы, выступающей в качестве якоря для связывания с поверхностью диоксида титана. Для обеспечения высокой скорости переноса электрона все компоненты ФС должны находиться в сопряжении, а для эффективной генерации фототока ФС должен содержать заместители, препятствующие его агрегации на поверхности полупроводника. Эффективность СКСЭ зависит от четырех энергетических уровней компонента: возбужденное состояние (примерно НСМО) и основное состояние (ВЗМО) фотосенсibilизатора, уровень Ферми  $\text{TiO}_2$  электрода и окислительно-восстановительный потенциал медиатора в электролите.

При проектировании эффективных СКСЭ жизненно важно модулировать ВЗМО и НСМО орбитали путем введения подходящих донорных и акцепторных групп. Трифениламинные фрагменты (ТФА) были выбраны из-за их сильной электронодонорной способности. Алкокси-группы более слабые доноры, чем ТФА, но более сильные, чем алкильные группы. Соответственно, с целью повысить электронодонорную способность использовались различные количества ТФА и метокси-групп. Поэтому к примеру в одном из исследований в качестве донорной группы широко использовался трифениламин в разных соотношениях, и для описания влияния доноров по мезо-положению был получен и исследован ряд новых порфириновых сенсibilизаторов [173]. ВЗМО-НСМО энергетические щели остаются практически постоянно, независимо от донорной группы, таким образом, изменение доноров приводит к противоречивому влиянию на процесс ввода электронов и регенерации красителя. В случае цинкового комплекса порфирина с двумя группами трифениламина и одной триметоксифенильной группой в качестве доноров [173], наблюдалась хорошо подобранные ВЗМО и НСМО энергетические уровни, вследствие чего обеспечивалась высокая эффективность как при вводе электронов, так и регенерационных процессах красителя. Общая эффективность преобразования (КПД) СКСЭ, на основе этих красителей лежит в диапазоне 2.70-5.45%. Эти результаты дали более полное представление о стратегиях для повышения эффективностей СКСЭ, особенно на основе порфиринов лишь путем модуляции донорных

групп электронов. В каждом из красителей, группа 4-этинил бензойной кислоты была прикреплена по одному из мезо-положений в качестве электроноакцепторного якорного фрагмента, и различные соотношения трифениламина и триметоксифенильной группы были введены в оставшиеся свободные мезо-положения в качестве доноров электронов.

При поиске наилучшего ФС изучался не только качественный состав групп, но и место их связывания с порфирином. Когда в 1993 году Kay and Gratzel описали первые СКСЭ на основе медных комплексов хлорофилла с якорными группами, прикрепленными по бета-положению (КПД=2,6%), уже был достигнут КПД=10% СКСЭ на основе рутения [174]. В последующие десять лет почти не было прогресса в разработках порфиринов для СКСЭ с линкерами по бета-положению вплоть до 2004 года, когда был описан ряд перспективных сенсibilизаторов для СКСЭ с КПД= 4.8% [175]. Авторы [175] исследовали 13 перспективных цинковых металлокомплексов порфиринов и выделили лучшие из них с КПД= 5.6% в присутствии адсорбента хенодеоксихолевой кислоты. В 2007 году та же группа исследователей получили ряд других фотосенсibilизаторов, лучшим из которых оказался ФС с КПД = 7.1%, открывающий большие возможности для развития различных порфириновых фотосенсibilизаторов с целью повышения эффективности СКСЭ [176]. Все эти ФС имеют пи-сопряженные заместители по бета-положению. В лучшем ФС использована малоновая кислота в качестве якорной группы для повышения электронного сцепления красителя с поверхностью  $TiO_2$ . Эта концепция бета-функционализированных порфириновых сенсibilизаторов была позже использована Kim, который продемонстрировал, что цинковые металлокомплексы с двумя эквивалентными пи-сопряженными линкерами малоновой кислоты заметно повышают эффективность электронного входа. Их эффективность составляет КПД = 7.5% [177].

Концепция введения якорных групп в мезо-положение была впервые предложена Anderson и Therien. Первые подобные ФС были получены еще 2000 году на основе свободных порфиринов с невысокой эффективностью КПД=3,5% [178]. В 2007 году Galoppini описали тетраелатные цинковые порфирины с четырьмя мета-замещенными линкерами в четырех мезо-положениях порфирина с целью предотвращения агрегации [179]. Lindsey, Meyer получили мезо-замещенные порфириновые и хлориновые производные для того, чтобы расширить спектр поглощения в более длинноволновой области [180]. Imahori изучил мезо-замещенные порфирины с пятичленными гетероатомными линкерами [181]. Стратегия Galoppini заключалась в том, чтобы использовать в качестве мостика фениэтиниловый (ФЭ) фрагмент, чтобы контролировать расстояние между сенсibilизатором и полупроводником с целью замедления рекомбинации заряда, который хорошо работает для пиреновых и рутениевых комплексов в модельных системах, но этот подход провалился при использовании

трех или четырех соединенных ФЭ для образования длинного мостика по одному мезо-положению цинкового металлокомплекса порфирина из-за сильной агрегации красителя [182]. Чтобы решить проблему с агрегацией порфирина, были введены дитретбутильные группы по остальным мезо-положениям порфиринового макроцикла. Таким образом, был получен ряд новых фотосенсибилизаторов, эффективность для одного из них составила КПД= 6.0% [183]. Донор электронов необходим не только для спектрального увеличения поглощения в области волны большей длины, но также он пространственно толкает возбужденные электроны в направлении TiO<sub>2</sub> для улучшения разделения заряда. Yeh и Diau получили ФС в котором две третбутильные группы в диариламинном заместителе были заменены двумя алкильными цепями, улучшив термическую и фотохимическую стабильность образца. Эта стратегия напоминает подход, применяемый в амфифильном ФС на основе полипиридил рутения. Последний показал КПД=6,8% [184]. Также были предприняты попытки ввести тиофеновые заместители в линкер для увеличения коэффициента абсорбции красителя и смещения поглощения в красную область спектра. Тиофеновые группы вводили как по бета- так и по мезо-положениям порфириновых сенсбилизаторов и были получены КПД=4% и КПД=5,1% соответственно, причем было экспериментально доказано, что количество тиофеновых заместителей практически не влияет на спектры поглощения (в обоих случаях ≈650 нм) [185]. В своей работе Hung даже показал негативное влияние тиофеновых заместителей на эффективность СКСЭ, введенных по мезо-положению [186].

Наиболее реальный способ повышения плотности тока короткого замыкания (JSC) заключается в расширении области поглощения в видимой области. В основном порфирины дают полосу Core в районе 400-450 нм и Q-полосу при 500-650 нм. Для увеличения поглощающей способности порфириновых красителей в ближней инфракрасной области необходимо уменьшить энергетический зазор между ВЗМО и НСМО. Для этого существуют два подхода: введение π-сопряженного хромофора, связанного с порфириновым кольцом или получение димерных порфиринов. Более ранние исследования показали, что π-сопряжение по бета-положению имеет ограниченное влияние на спектры поглощения, поэтому наилучшая стратегия предполагает расширение π-сопряжения по мезо-положениям. Lin и Diau разработали ацены из бензола и пентацена в качестве π-сопряженных хромофоров для соединения с порфириновым ядром через ацил-этинильную группу [187]. Среди них наилучшее преобразование энергии показал порфирин с антраценом (≈80%), порфирин с тетраценом дал смещение в спектре поглощения ≈800 нм, но эффективность преобразования была сравнительно невелика (<50%), поэтому общую производительность можно назвать относительно удовлетворительной. Пентацен-замещенный порфирин поглощал в области 900

нм, но фототок практически отсутствовал. Когда позже Lin и Diau синтезировали циклические ароматические заместители, прикрепленные по мезо-положению напротив якорных групп, они обнаружили, что фторсодержащий порфирин дает впечатляющий КПД=8,1% [188], а с порфирином с пиреном удалось достигнуть КПД=10,1%. Превосходные фотовольтаические характеристики последнего связаны с его хорошей поглощающей способностью во всем диапазоне видимой области спектра вплоть до 800 нм, с высокой эффективностью преобразования солнечной энергии, меньшим временем жизни электрона в сравнении с другими образцами и с улучшенным разделением зарядов. Yeh и Diau разработали ацетилэтинил группу в качестве связующего в порфиринах. Мостик между этиновой и карбоксильной группами варьировался от фенилового до нафталинового и антраценилового. Эффективность устройств с использованием последних без рассеивающего слоя составила КПД=6,7% и КПД=6,1% соответственно, а при покрытии TiO<sub>2</sub> пленки рассеивающим слоем КПД=6,8% и КПД=7,0% [189]. Эти данные говорят о том, что существенное увеличение эффективности преобразования является ключевым фактором для повышения КПД батареи. Ряд исследователей уделили особое внимание исследованиям конденсированных порфиринов в качестве фотосенсибилизаторов. Поскольку в спектрах монопорфиринов имеются существенные щели между полосами поглощения Soret и Q, что ограничивает их эффективность, поэтому основной подход заключался в улучшении светособирающей способности за счет π-расширения макроцикла. Эта идея воплотилась в работах Imahori, который представил первые образцы на основе сконденсированного нафталина по мезо-бета-положениям цинкового металлокомплекса порфирина [190]. Эффективность такого образца составила 4,1%. Спектр поглощения для него удалось расширить до 800 нм, однако, большой разрыв в середине спектра ограничивает рост фототока до оптимального состояния. Позднее была предложена еще одна структура с КПД=5,2%, при этом эффективность преобразования энергии составила 80% [191]. Спектр данного образца распространяется лишь до 700 нм, но эффективное электронное взаимодействие между хинаксолиновым и порфириновым фрагментами уменьшают разрыв между Soret и Q полосами. Другим способом увеличить светособирающую способность фотосенсибилизатора стало появление димерных порфиринов. Первая попытка использования таких структур была сделана Officer в 2009 году [192]. Авторы привели фотовольтаические свойства димерных порфиринов в сравнении с их мономерными фрагментами, однако, светособирающая эффективность димеров, связанных через бета-положение, слабо отличалась при нанесении на тонкую плёнку TiO<sub>2</sub> (меньше ≈3нм). Авторами [193] были получены новые мезо-мезо связанные напрямую порфирины, функционализированные донорными и акцепторными группами, на их основе были созданы

образцы солнечных батарей и КПД составил 5,3%. За последние годы получено множество новых фотовольтаических ячеек на основе самых разнообразных порфиринов. Благодаря этому были получены фотосенсибилизаторы, КПД которых составляет более 13% [194-196], но несмотря на значительный прогресс в области поиска новых ФС для преобразователей солнечной энергии и исследования фундаментальных закономерностей зависимости фотофизических свойств от влияния различных заместителей, эффективность фотосенсибилизаторов на основе порфиринов не очень высокая и дальнейшие исследования, направленные на поиск новых ФС являются крайне актуальной задачей. Таким образом, целью нашего исследования является создание новых фотосенсибилизаторов для солнечных батарей на основе производных бета-алкилзамещенных порфиринов и металлопорфиринов при помощи введения различных электронодонорных и акцепторных заместителей в мезоположения макроцикла, а также изучение закономерностей влияния заместителей и металлов на фотофизические свойства получаемых соединений.

#### 1.5. Фталоцианины.

Основными особенностями, выгодно отличающими фталоцианиновые комплексы от порфириновых, являются: высокая термо- и фотохимическая стабильность, наличие в ЭСП узкого интенсивного максимума, высокие значения коэффициента молярного поглощения [197-199]. Кроме того, благодаря высоким квантовым выходам люминесценции фталоцианиновые комплексы могут рассматриваться в качестве перспективных люминофоров. Фталоцианины находят применение в фотохимии, фотофизике [200], катализе [201], терапии раковых заболеваний [202, 203]. Благодаря наличию обратимых редокс-переходов данные соединения могут быть использованы в качестве электрохромных составляющих в средствах отображения информации [204].

Важной задачей является направленный синтез новых замещенных фталоцианинов, а также изучение их свойств с целью расширения области их применения.

#### Строение и свойства фталоцианинов и их металлокомплексов

Фталоцианины – это гетероциклические соединения, представляющие собой практически плоские макроциклы, состоящие из четырёх изоиндольных фрагментов, объединенных общей 18  $\pi$ -электронной системой сопряжения [205].

Структура фталоцианина (Рис. 1.5.1) была впервые определена как циклический тетрамер в работе Линстеда [206].

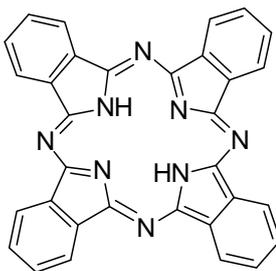


Рис. 1.5.1. Строение молекулы фталоцианина.

Два атома азота пиррольного типа способны депротонироваться с образованием дианиона. При этом отрицательный заряд делокализуется в сопряженной  $\pi$ -системе фталоцианина. Таким образом, четыре пиррольных атома азота становятся эквивалентными и способны быть донорами электронной пары в комплексных соединениях с различными металлами.

Строение фталоцианиновых комплексов зависит от природы центрального иона металла (рис. 1.5.2). Если ионный радиус и координационные числа металлов небольшие, то могут образовываться соединения с катионом металла, лежащим в плоскости фталоцианинового макрокольца (планарного строения). К таким металлам относят литий, магний, цинк. Если же центральный атом имеет ионный радиус  $> 1.35 \text{ \AA}$  и координационные числа  $\geq 3$ , то преимущественно образуются комплексы сэндвичевого строения [207].

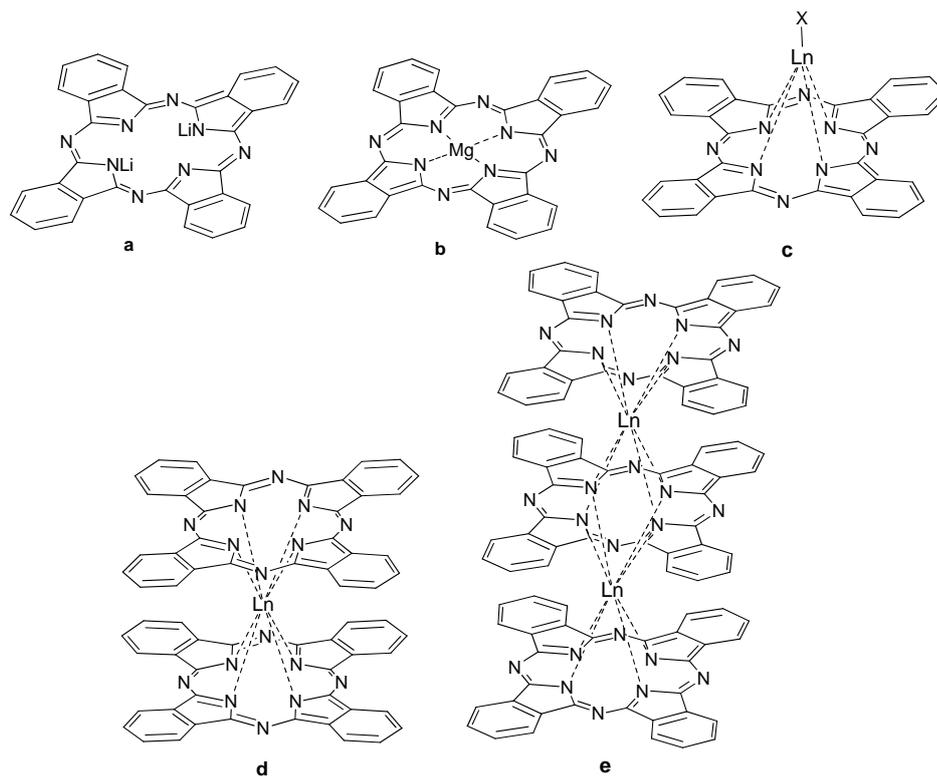


Рис. 1.5.2. Строение комплексов фталоцианинов: фталоцианинат дилития (а); фталоцианинат магния (b); монофталоцианинат лантанида (с); дифталоцианинат лантанида (d); трифталоцианинат лантанида (е).

В зависимости от природы макроциклов, входящих в состав комплексов сэндвичевого строения их можно подразделить на гомо- и гетеролептические, т.е. содержащие в своём составе палубы одинакового или разного строения соответственно [208, 209]. Для трёхпалубных комплексов возможно образование комплексов, содержащих два одинаковых или разных металла.

#### Структура фталоцианинатов лантанидов

Результаты рентгеноструктурного исследования монофталоцианината лутеция (рис. 1.5.3), содержащего аксиальный ацетат-ион и две молекулы воды во внутренней координационной сфере лутеция, описаны в статье [210].

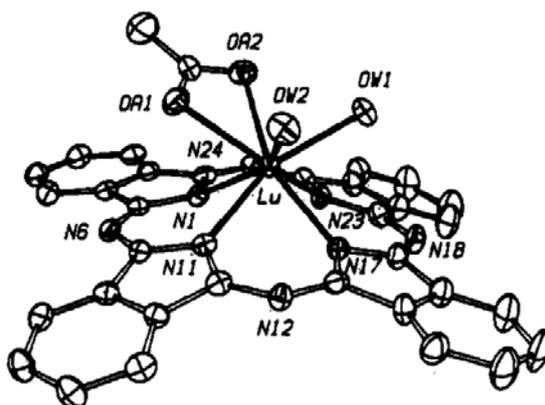


Рис. 1.5.3. Структура (РСА) незамещенного монофталоцианината лютеция [209].

Показано, что ион лютеция находится на расстоянии  $1.26 \text{ \AA}$  над плоскостью, образованной четырьмя изоиндольными атомами азота. Расстояние между лютецием и плоскостью четырёх атомов кислорода составило  $1.36 \text{ \AA}$ . Важно отметить, что молекула фталоцианина имеет форму линзы выпуклой по направлению к иону лютеция.

В молекуле дифталоцианинатов лантанидов палубы также не плоские, а вогнуты по направлению к иону редкоземельного элемента [211]. Угол поворота макроколец друг относительно друга зависит от размера иона металла. С увеличением ковалентного радиуса лантанида и увеличением расстояния между плоскостями, проведенными через изоиндольные атомы азота ( $d_N$ ), уменьшается угол поворота (таблица 1.5.1).

Таблица 1.5.1 [209].

Комплекс	Ковалентный радиус лантанида, $\text{\AA}$	Угол поворота,	$d_N$ , $\text{\AA}$
$\text{NdPc}_2$	1.84	38.0	2.96
$\text{ThPc}_2$	1.65	39.8	2.87
$\text{ErPc}_2$	1.57	41.4	2.74
$\text{LuPc}_2 \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$	1.56	45.0	2.69

Как можно видеть из данных, приведенных в таблице 1.5.1, угол поворота фталоцианиновых палуб относительно друг друга достигает максимального значения в  $45^\circ$  для незамещенного дифталоцианина лютеция.

В трехпалубных комплексах расстояния от ионов металлов до внутренней и внешних палуб неэквивалентны [211] (рис. 1.5.4).

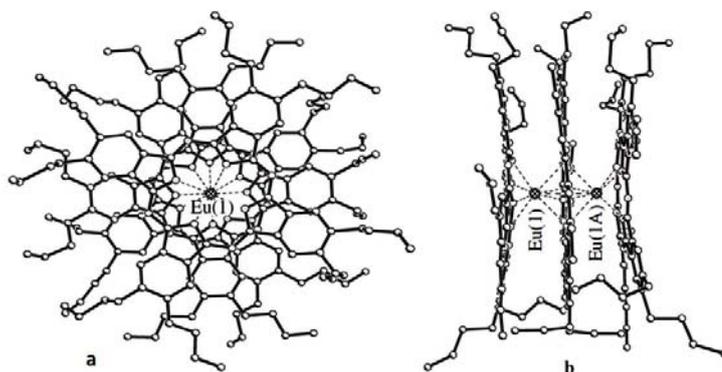


Рис.1.5.4. Структура (РСА) бутилзамещенного трифталоцианината европия в фронтальной (а) и вертикальной (b) проекциях [211].

При переходе от дифталоцианинатов к трифталоцианинатам возможно уменьшение угла поворота палуб друг относительно друга. К примеру, для бутилзамещенного трифталоцианината европия угол поворота уменьшается до  $27.90^{\circ}$  (рис. 4) относительно  $36.3^{\circ}$  для соответствующего дифталоцианината [211].

### Методы синтеза монофталоцианинатов лантанидов

#### Темплатный синтез на основе фталонитрилов

Наиболее простым способом получения монофталоцианиновых комплексов является сплавление соответствующих фталонитрилов с солями лантанидов в интервале температур  $200-300^{\circ}\text{C}$  с последующей экстракцией примесей органическими растворителями (схема 1.5.1, табл. 1.5.2) [208].

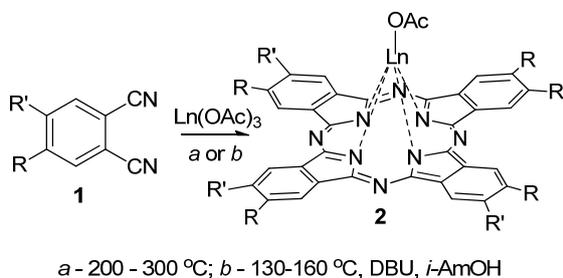
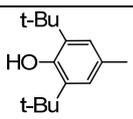
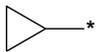


Схема 1.5.2.

В качестве побочных продуктов образуются соответствующие дифталоцианинаты, что требует дополнительной очистки с привлечением хроматографических методов [208].

Таблица 1.5.2. Выходы соединений **2**, синтезированных согласно схеме 1.

Комплекс	R	R'	Ln	Условия	Выход, %	Ссылка
<b>2a-e</b>	H	H	Y, Sm, Gd, Yb, Lu	a	не приведён	[212]
<b>2f-h</b>		H	Nd, Eu, Lu	a	83, 53 и 64	[215]
<b>2e</b>	H	H	Lu	b	5	[210]
<b>2i-n</b>			Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Lu	b	22, 31, 74, 48, 48 и 45	[214]
<b>2o</b>		H	Lu	b	3	[215]

Гораздо более эффективным является кипячение фталонитрилов с солями лантанидов в спиртах. Это позволяет снизить температуру синтеза до 130-160°C [208].

Механизм темплатного синтеза фталоцианина из нитрила подробно рассмотрен в статье [216]. В качестве основания рассматривается алкоголят-анион (схема 1.5.2).

Первая стадия представляет собой нуклеофильную атаку метилат-анионом молекулы фталонитрила с образованием соединения **3**. Затем образующийся анион атакует другую молекулу фталонитрила с образованием продукта **4**. Далее этот продукт может либо вступать в реакцию с двумя молекулами фталонитрила, координируясь вокруг металла с образованием вещества **5**, либо две молекулы **4** могут координироваться вокруг металла с образованием **4'**, которое отщепляет метилат-анион с образованием **5**. Завершающей стадией является окислительно-восстановительная реакция замыкания макрокольца.

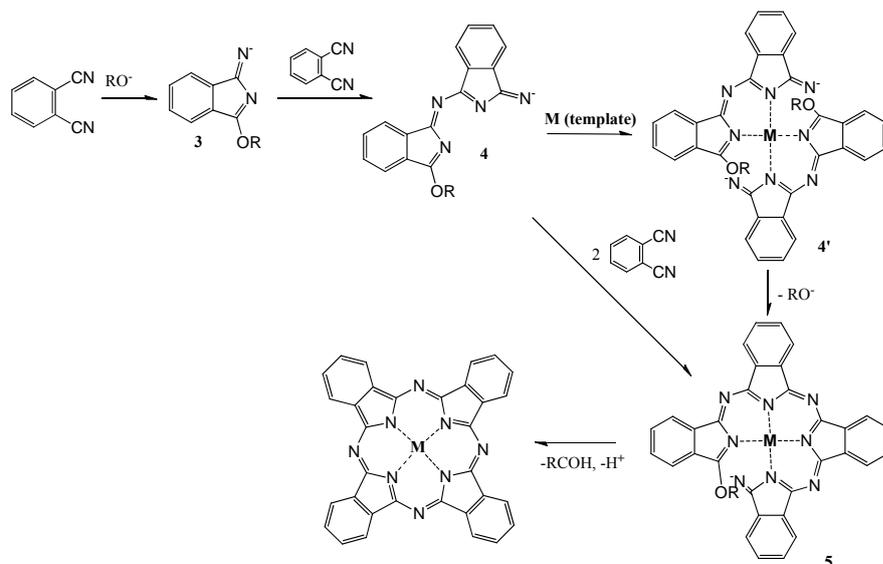


Схема 1.5.2.

Другой способ синтеза комплексов фталоцианинов основан на использовании дииминоизоиндолина **6** - продукта присоединения аммиака к фталонитрилу (схема 1.5.3).

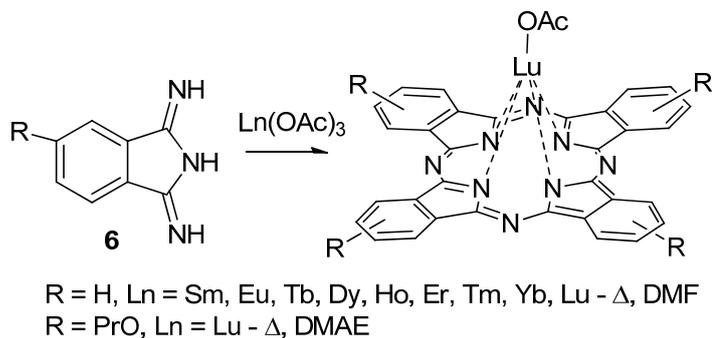


Схема 1.5.3.

Таким способом были получены незамещенные фталоцианинаты лантанидов [217]. Однако выходы целевых комплексов приведены не были. Данный метод также был использован в работе [218] для синтеза тетра-пропилокси-замещенного фталоцианината лютеция в среде кипящего ДМАЭ. Авторы не приводили выход данного соединения, так как оно без дополнительной очистки вводилось в реакцию получения гетеролептического дифталоцианина.

#### Металлирование свободного фталоцианинового лиганда

Описанные выше методы синтеза имеет ряд недостатков, в том числе: низкую селективность, невысокие выходы целевых продуктов и сложность их очистки. Более эффективным является подход, основанный на взаимодействии лиганда **7**.

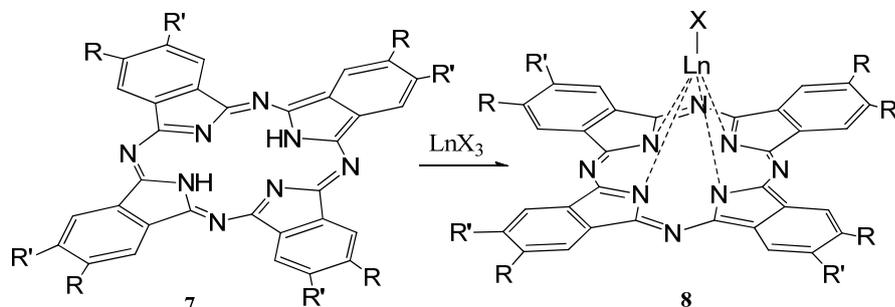


Схема 1.5.4.

Как правило, в реакцию вступает не сам лиганд, а формирующийся *in situ* под действием основания дианион фталоцианина. В качестве основания используют 8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен, так как при этом за счет сольватации ионов лантанидов в процессе реакции молекулами основания не происходит образования побочных продуктов - дифталоцианинов сэндвичевого строения [219, 220].

Таблица 1.5.3. Выходы соединений, синтезированных согласно схеме 1.5.4.

Комплекс	R	R'	Ln	X	Условия	Выход, %	Ссылка
<b>8a-c</b>	Et	Et	Eu, Er, Lu	OAc	ДБУ, <i>o</i> -ДХБ, Δ	89, 96, 96	[221]
<b>8d-f</b>	Bu	Bu	Eu, Er, Lu	OAc	ДБУ, <i>o</i> -ДХБ, Δ	96, 95, 97	[221]
<b>8g-n</b>			Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu, Y	OAc	ДБУ, <i>o</i> -ДХБ, Δ	~100	[220]
<b>8o</b>	<sup>t</sup> Bu	H	Er	асас	<i>o</i> -ДХБ, Δ	61	[222]
<b>8p</b>	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	Er	асас	<i>o</i> -ДХБ, Δ	59	[222]
<b>8q-s</b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>		Sm, Dy, Tm	OAc	ДБУ, <i>o</i> -ДХБ, Δ	~100	[223]

Интересно, что при использовании ацетилацетонатов лантанидов реакцию можно проводить без основания [222] (табл. 1.5.3).

### Спектральные свойства фталоцианинов и их металлокомплексов

Электронные спектры поглощения фталоцианинов и их металлокомплексов очень характерны, что делает этот метод удобным как для идентификации, так и для оценки степени чистоты соединений.

ЭСП фталоцианинов обладает рядом особенностей. В УФ-области (300-400 нм) наблюдается полоса *Soret* (рис. 1.5.5), которая отвечает переходу электрона с ВЗМО-1 на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО). В видимой области (660-680 нм) расположена *Q* полоса, которая является результатом электронного перехода с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на НСМО.

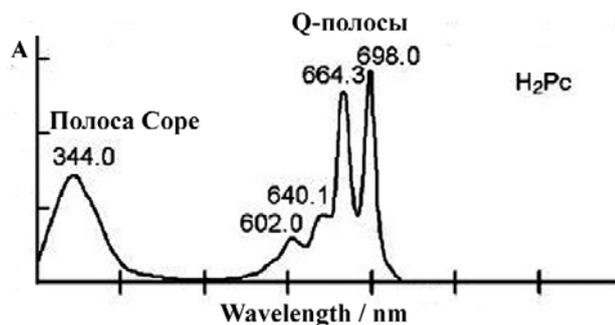


Рис. 1.5.5. Электронный спектр поглощения *tert*-бутилзамещенного фталоцианина [224].

Наличие двух пиков в области *Q*-полосы фталоцианина обусловлено невырожденностью НСМО (рис. 1.5.6).

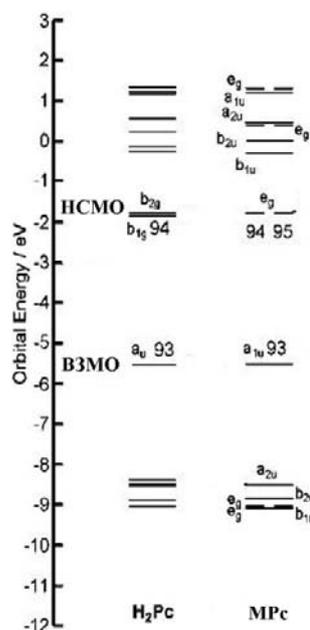


Рис. 1.5.6. Молекулярные орбитали фталоцианина ( $H_2Pc$ ) и его металлокомплекса ( $MPc$ ) [224].

При образовании комплексов два пиррольных атома азота депротонируются. В получившемся дианионе происходит делокализация электронной плотности. Таким образом, все четыре атома азота становятся эквивалентными, а HСМО вырождаются. При этом в ЭСП фталоцианината наблюдается только одна Q-полоса (рис. 1.5.7).

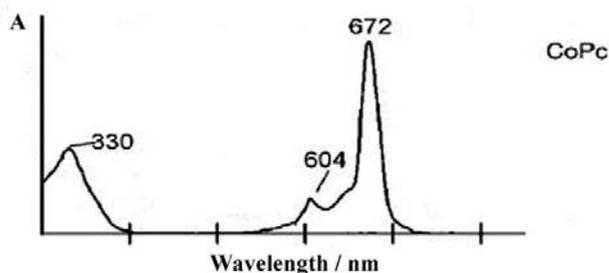


Рис. 1.5.7. Электронный спектр поглощения *трет*-бутилзамещенного фталоцианината кобальта(II) [224].

Важно отметить, что в случае монофталоцианинатов лантанидов за счет преимущественного вклада в молекулярные орбитали орбиталей фталоцианинового лиганда положение Q-полосы не зависит от природы центрального иона [225].

В связи с растущим количеством потенциальных областей применения фталоцианинов и их аналогов возникла необходимость направленного синтеза соединений с заданными

свойствами. Анализ литературных данных показывает, что модифицирование структуры фталоцианиновых комплексов возможно в трёх направлениях: за счет периферической  $\pi$ -системы и заместителей, за счет аксиального заместителя и за счёт центрального иона комплексообразователя. При этом такие особенности структуры как наличие внутри- и межмолекулярных взаимодействий, а также искажение макрокольца относительно плоскости изоиндольных фрагментов в кристалле и в растворе существенно влияют на положение и характер максимумов поглощения, а также полупроводниковые свойства целевых соединений. Таким образом, синтез и исследование структуры новых фталоцианиновых комплексов является перспективной задачей как с теоретической, так и с практической точек зрения.

## 2 ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ научной литературы, посвященной изучению пяти групп соединений, в которые входят модифицированные цеолиты, металл-органические и композитные каркасные структуры, тройные интерметаллиды с редкоземельными элементами,  $\beta$ -замещенные металлопорфирины и фталоцианины, включая сэндвичевые комплексы тетрапиррольных макроциклов с редкоземельными элементами, показал, что для всех соединений, которые рассматриваются в качестве перспективных твердофазных материалов, знание кристаллической структуры является необходимым условием.

Установленная кристаллическая структура многих цеолитов и металл-органических каркасов позволяет четко локализовать положения активных центров, атомные заселенности смешанных позиций, положения гостевых молекул и многие другие структурные особенности, что дает возможность целенаправленной модификации синтетических методик, имеющих целью получение материалов с заданными свойствами. Для многих органических материалов, имеющих в своем составе сложные органические молекулы, такие как порфирины или сэндвичевые комплексы тетрапиррольных макроциклов, только экспериментально установленная кристаллическая структура является неопровержимым подтверждением корректности молекулярной структуры. Поэтому основными методами исследования вышеперечисленных образцов являются дифракционные методы, которые позволяют определять неизвестные кристаллические структуры, а также получать количественные характеристики модифицированных материалов с известными кристаллическими структурами.

Основным общепризнанным дифракционным методом определения кристаллической структуры является монокристалльный рентгено-структурный анализ (РСА), и этот метод будет использован в нашей работе во всех случаях, когда удастся получить образец в виде монокристалла подходящих размеров (порядка 0.1 мм или более). Однако, в подавляющем большинстве случаев наши образцы плохо кристаллизуются, часто остаются безуспешными попытки получить кристаллиты микронных размеров, так как процессы кристаллизации завершаются на стадии образования наноразмерных порошков. Поэтому в наших исследованиях основным дифракционным методом изучения структуры является метод порошкового рентгено-структурного анализа (пРСА) [226], который обеспечивает возможность получения надежных результатов для твердофазных материалов с плохой степенью кристалличности.

Надежность результатов пРСА в огромной степени зависит от качества экспериментально измеренной дифрактограммы образца, от характеристик порошкового дифрактометра, на котором проводили измерения. В настоящее время синхротронные

порошковые станции обладают несомненными преимуществами, превосходя лабораторные дифрактометры по многим важным показателям, таким как светосила и монохроматичность падающего на образец пучка, угловое разрешение, минимальное количество образца, малое время измерений. Одной из лучших порошковых синхротронных станций в мире признана станция ID22 в Гренобле (ESRF, Франция). Именно на этой станции будут проведены прецизионные дифракционные измерения образцов, отобранных по результатам предварительной характеристики. Результаты прецизионных синхротронных измерений будут использованы не только для определения новых кристаллических структур, но и для установления тонких структурных особенностей всех исследованных соединений.

Для предварительной характеристики образцов новых синтезированных соединений привлекаются следующие методы – элементный анализ, ИК-спектрометрия, масс-спектрометрия, измерение электронных спектров поглощения (ЭСП, для фталоцианинов), рентгено-фазовый анализ, рентгено-флуоресцентный анализ, термогравиметрия (ТГ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), ЯМР-спектроскопия в растворе и в твердой фазе, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), локальный рентгено-спектральный анализ (для интерметаллидов). Вышеперечисленные методы предварительной характеристики используются во многих научных группах, как следует из обзора научной литературы. Также они обязательно используются и в нашей группе с небольшими вариациями в зависимости от типа соединения, например, локальный рентгено-спектральный анализ привлекали только для работы с образцами интерметаллидов для проведения элементного анализа и локальной оценки фазового состава. Обязательным для каждого образца является проведение дифракционных измерений на лабораторном порошковом дифрактометре для оценки степени его кристалличности.

### 3. СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ.

#### 3.1. Цеолиты.

##### Образцы серии Cs-Y.

Синтез CsNaY образцов проводили модифицированием цеолита NaY с отношением Si/Al=2,7 цезием путем одно-, двух- и трех-кратного ионного обмена в 0,1 М растворе CsCl при 80 °С в течение 3 часов, а также ионным обменом в автоклаве в 4 М растворе CsCl при 200 °С в течение суток. Порошок цеолита диспергировали в 0,1 М растворе CsCl из расчета 50 мл раствора на 1 г цеолита, после чего нагревали на магнитной мешалке при перемешивании до 80 °С и выдерживали при этой температуре 3 часа. Затем смесь фильтровали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора в промывных водах по реакции с AgNO<sub>3</sub>, осадок сушили в сушильном шкафу при 80 °С в течение 8 часов. При обмене в автоклаве 1 г цеолита диспергировали в 50 мл 4 М раствора CsCl, автоклав помещали в печь, разогретую до 200 °С. Через 24 часа смесь фильтровали и сушили аналогично вышеописанным процедурам.

##### Образцы SAPO.

Образцы силикоалюмофосфатов со структурой SAPO-34 получали методом гидротермального синтеза из реакционной смеси состава 1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0.6SiO<sub>2</sub>: 4(темплат): 70H<sub>2</sub>O. Кристаллизацию образцов проводили в автоклавах при температуре 190°С в течение 20 ч. В качестве источников алюминия, кремния и фосфора использовали изопропоксид алюминия, силиказоль (40 мас.%) и фосфорную кислоту (85 мас.%). В качестве структурообразующих темплатов применяли гидроксид тетраэтиламмония 35%-ный водный раствор и морфолин. Нанокристаллические образцы силикоалюмофосфатов с размером кристаллов 300-400 нм (VP-002 и VP-007) получали в присутствии гидроксида тетрапропиламмония. Образец с кристаллами около 1 мкм (VP-003) - путем замены половины гидроксида тетрапропиламмония на морфолин. Различная концентрация кислотных центров достигалась разной скоростью вращения автоклавов в процессе синтеза (5 для VP-002 и VP-003 и 10 для VP-007 об./мин).

После кристаллизации твердые продукты отделяли от жидкой фазы центрифугированием, отмывали, высушивали при 70°С в течение 12 ч и прокаливали при 600°С в течение 6 ч в токе сухого воздуха.

##### Образцы BEC.

Синтез образцов германосиликатов со структурой полиморфа С цеолита Бета (BEC –код Международной Цеолитной Ассоциации ) проводили по известной методике: 19,91 г ТЭОС (98%, Alfa Aesar) смешивали в стакане с 30,14 г 35% водного раствора N-бензил-1,4-диазабцикло[2.2.2]октан гидроксида (Bz-DABCO<sup>+</sup>) (Alfa Aesar). Смесь механически перемешивали 15-20 минут. Затем, к смеси при интенсивном перемешивании добавляли 5 г диоксида германия (ООО «Германий и приложения», Россия). После полного растворения диоксида германия в стакан добавляли 3 г концентрированной HF (Acros Organics) с постепенным образованием геля и его застедневанием. Полученный гель перемешивали 12 часов на механической мешалке. После, гель переносили в тefлоновой вкладыш, который помещали в титановой автоклав. Кристаллизацию проводили в автоклаве при 140°C в течение 96 часов. Продукт отделяли фильтрованием и промывали дистиллированной водой. Полученный образец сушили при 100°C 12 часов, прокаливали в потоке осушенного воздуха при 550°C 10 часов.

Пост-синтетическое модифицирование проводили с целью замены части германия в структуре на атомы кремния. В круглодонной колбе образец свежeproкаленного германосиликата (0,3 г) растворяли в 100 мл ДМСО и нагревали раствор до 70°C с перемешиванием. Затем, к образцу добавляли 17 ммоль гексафторсилката аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) медленно при интенсивном перемешивании. Полученную смесь выдерживали при 70°C 12 часов, после чего добавляли 500 мл дистиллированной воды и фильтровали. Замещение части атомов германия на цирконий проводили по аналогичной методике в ДМСО в присутствии н-бутоксид циркония.

#### Образцы MFI.

В качестве исходного образца ZSM-5 использовали коммерческий цеолит марки CBV8014 (Zeolyst). Перед использованием, NH<sub>4</sub>-форму цеолита прокаливали в токе осушенного воздуха при 550°C в течение 3 часов с целью получения H-формы. Обработку паром образца проводили при 590 °C в течение 72 часов. Образец после термопаровой обработки имеет обозначение CBV8014-тпо.

Для получения серии образцов с разной степенью закоксованности, исходный цеолит в H-форме испытывали в реакции олигомеризации бутан-бутиленовой фракции в течение разного времени. Перед проведением каталитического эксперимента образцы прессовали в таблетки под давлением 10 МПа в течение 5-7 минут, далее таблетки дробили и отбирали фракцию 0,25-1,00 мм.

Процесс олигомеризации бутан-бутиленовой фракции проводили в каталитической установке с неподвижным слоем катализатора при температуре 300°C, давлении 1,5 МПа, массовой скорости подачи  $17 \text{ Г}_{\text{сырьё}}/(\text{Г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ . В стальной реактор помещали 0,4 г катализатора фракции 0,25-1,00 мм, реактор помещали в печь, температуру которой регулировали контроллером температуры, температуру в реакторе измеряли хромель-алюмелевой термопарой, соединенной с цифровым датчиком. Сжиженная бутан-бутиленовая фракция хранилась в баллоне под давлением 3,0 МПа, создаваемым гелием, сырьё подавали с помощью шприца дозирующего жидкостного насоса. Метан подавали из баллона, скорость потока задавали термомассовым регулятором расхода газов 5850 S фирмы “Brooks”. После прохождения через реактор газообразные и жидкие продукты разделяли на охлаждаемом сепараторе. Газообразные продукты анализировали в онлайн системе ГЖ хроматографа, а жидкие продукты собирали в приемник и затем также анализировали с помощью ГЖ хроматографа. Процесс олигомеризации вели в течение 1, 2, 3 или 5 часов, после чего катализатор отдували в токе метана в течение 0,5 ч при 300°C и затем охлаждали до комнатной температуры.

### 3.2. Металл-органические каркасные структуры.

В соответствии с планом работ по проекту были синтезированы образцы металл-органических каркасных структур и образцы металл-содержащих катализаторов и композитного адсорбента MOF-199/MCM-41 на их основе. Нами были разработаны оригинальные методики, в том числе методика проведения синтеза образцов в условиях СВЧ активации реакционной массы. Применение нетрадиционного способа нагрева в СВЧ-полях позволило сократить время синтеза от нескольких дней до 20 – 30 мин. и в ряде случаев снизить температуру реакции примерно на 100 °С.

#### MIL-53(Al)свч.

Синтез образца проводится в условиях СВЧ-активации реакционной массы по оригинальные методике. В стеклянную ампулу (реактор) диаметром 4 см и высотой 30 см загружают смесь реагентов -  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.21 г), 1,4-бензолдикарбоновую кислоту (0.42 г) - и смешанный растворитель - дистиллированная вода (3 мл) и ДМФА (N,N'-диэтилформамид, 5 мл). Реактор в вертикальном положении помещают в отверстие в камере бытовой СВЧ печи “Vigor” с мощностью 200 Ватт и реакционную массу нагревают в течение 20-30 минут при температуре 120-125°C. Температуру реакционной массы контролируют с помощью термопары, помещенной в стеклянном кармане непосредственно в реакционную массу. После окончания

реакции кристаллический осадок MIL-53(Al) отделяли путем центрифугирования, промывали деионизированной водой ( $3 \times 10$  мл) и прокаливали (активировали) на воздухе ( $220^\circ\text{C}$ , 72 ч).

#### MIL-53(Al)свч<sub>DEF</sub>

Синтез образца проводится в условиях СВЧ-активации реакционной массы аналогично синтезу образца 1 по оригинальные методике. В качестве растворителя вместо N,N'-диметилформамида используется N,N'-диэтилформамид.

#### MIL-53(Al)сольв.

Приготовление MIL-53(Al)сольв. было проведено с использованием традиционного термического нагрева в сольвотермальных условиях при автогенном давлении. Раствор реагентов, содержащий  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  (1.30 г, 3.47 ммоль) и 1,4-бензолдикарбоновой кислоты (0.288 г, 1.73 ммоль), в деионизированной воде (5 мл) переносили в автоклав с тефлоновым вкладышем и нагревали при температуре  $220^\circ\text{C}$  в течение 72 ч. После окончания реакции кристаллический осадок MIL-53(Al) отделяли путем центрифугирования, промывали деионизированной водой ( $3 \times 10$  мл) и прокаливали (активировали) на воздухе ( $220^\circ\text{C}$ , 72 ч).

#### NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)свч.

Синтез образца проводится в условиях СВЧ-активации реакционной массы по оригинальные методике. В стеклянную ампулу (реактор) диаметром 4 см и высотой 30 см загружают смесь реагентов -  $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (1.97 г), 1,4-бензолдикарбоновую кислоту (1.5 г) - и смешанный растворитель - дистиллированная вода (10 мл) и ДМФА (N,N'-диэтилформамид, 20 мл). Реактор в вертикальном положении помещают в отверстие в камере бытовой СВЧ печи "Vigor" с мощностью 200 Ватт и реакционную массу нагревают в течение 20-30 минут при температуре  $120\text{-}125^\circ\text{C}$ . Температуру реакционной массы контролируют с помощью термодпары, помещенной в стеклянном кармане непосредственно в реакционную массу. После окончания реакции кристаллический осадок MIL-53(Al) отделяли путем центрифугирования, промывали деионизированной водой ( $3 \times 10$  мл) и прокаливали (активировали) на воздухе ( $220^\circ\text{C}$ , 72 ч).

#### MIL-53(Fe)свч.

Синтез образца проводится в условиях СВЧ-активации реакционной массы по оригинальные методике. В стеклянную ампулу (реактор) диаметром 4 см и высотой 30 см загружают смесь реагентов -  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (2.24 г), 1,4-бензолдикарбоновую кислоту (2.05 г) - и смешанный растворитель - дистиллированная вода (10 мл) и ДМФА (N,N'-диэтилформамид, 20 мл).

Реактор в вертикальном положении помещают в отверстие в камере бытовой СВЧ печи “Vigor” с мощностью 200 Ватт и реакционную массу нагревают в течение 20-30 минут при температуре 120-125°C. Температуру реакционной массы контролируют с помощью термодатчика, помещенной в стеклянном кармане непосредственно в реакционную массу. После окончания реакции кристаллический осадок MIL-53(Al) отделяли путем центрифугирования, промывали деионизированной ДМФА (3 × 10 мл) и активировали путем вакуумирования в течение 7 часов при температуре 130°C и давлении 10<sup>-2</sup> Торр.

#### NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) сольв.

Сольвотермальный синтез образца металл-органического каркаса NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) проводят при автогенном давлении. Раствор реагентов, AlCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0.51 г) и 2-аминобензол-1,4-дикарбоновой кислоты (abdc, HO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, 0.56 г, 3,1 ммоль) в N,N-диметилформамиде (ДМФА) помещают в автоклав с тефлоновым вкладышем и нагревали 72 часа при температуре 130°C. Образовавшийся желтый кристаллический осадок выделяют на центрифуге, промывают ДМФА (3 × 10 мл) и ацетоном (3 × 10 мл). Далее кристаллический продукт обрабатывают кипящим метанолом (20 мл) при перемешивании в течение 24 часов, затем выделяют на центрифуге и активируют путем вакуумирования в течение 7 часов при температуре 130°C и давлении 10<sup>-2</sup> Торр.

#### NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) свч.

Синтез NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) в условиях СВЧ-активации реакционной массы проводили по оригинальной методике при атмосферном давлении. 2-Аминобензол-1,4-дикарбоновую кислоту (0.56 г, 3,1 ммоль), хлорид алюминия (AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0,51 г) в 40 мл N,N'-диметилформамида (ДМФА) перемешивали и поместили в ампулу СВЧ-резонатора (рабочая частота 6 ГГц, мощность 12 Вт, 130°C, 20 мин). Образовавшийся желтый кристаллический осадок выделили на центрифуге, промыли ДМФА (3 × 10 мл) и ацетоном (3 × 10 мл). Далее кристаллический продукт обработали кипящим метанолом (20 мл) при перемешивании (24 ч), затем выделили на центрифуге и активировали путем вакуумирования (7 ч, 60°C, 10<sup>-2</sup> Торр).

#### Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/MIL-53(Al) свч.

Образец\_приготовлен методом пропитки носителя (0.5 г) по влагоемкости с использованием водного раствора Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.25 г соли кобальта в 0.9 мл воды). После пропитки образцы сушили на воздухе при 90°C (3 ч).

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/MIL-53(Al)<sub>СОЛЬВ</sub>

Образец\_приготовлен методом пропитки носителя (0.5 г) по влагоемкости с использованием водного раствора Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.25 г соли кобальта в 0.5 мл воды). После пропитки образцы сушили на воздухе при 90°C (3 ч).

RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O/MIL-53(Al)<sub>СВЧ</sub>

Образец получен методом пропитки носителя (0.5 г) по влагоемкости с использованием водного раствора RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.069 г соли родия в 0.9 мл).

RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O/MIL-53(Al)<sub>СОЛЬВ</sub>

Образец получен методом пропитки носителя (0.5 г) по влагоемкости с использованием водного раствора RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.069 г соли родия в 0.5 мл воды). После пропитки образец сушили на воздухе при 90°C (3 ч).

10%Co/MIL-53(Al)<sub>СВЧ</sub>

Образец приготовлен методом пропитки носителя (0.5 г) по влагоемкости с использованием водного раствора Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.25 г соли кобальта в 0.9 мл воды). После пропитки образец сушили на воздухе при 90°C (3 ч) и восстанавливали в проточном реакторе в токе водорода при температуре 450°C и объемной скорости 1000 ч<sup>-1</sup> (2 ч).

10%Co/MIL-53(Al)<sub>СОЛЬВ</sub>

Образец\_приготовлен методом пропитки носителя (0.5 г) по влагоемкости с использованием водного раствора Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.25 г соли кобальта в 0.5 мл воды). После пропитки образец сушили на воздухе при 90°C (3 ч) и восстанавливали в проточном реакторе в токе водорода при температуре 450°C и объемной скорости 1000 ч<sup>-1</sup> (2 ч).

5%Rh/MIL-53(Al)<sub>СОЛЬВ</sub>

Образец получен методом пропитки носителя (0.5 г) по влагоемкости с использованием водного раствора RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.069 г соли родия в 0.5 мл воды). После пропитки образец сушили на воздухе при 90°C (3 ч) и восстанавливали в проточном реакторе в токе водорода при температуре 450°C и объемной скорости 1000 ч<sup>-1</sup> (2 ч).

10%Co/MIL-53(Al)<sub>СВЧ</sub>

Образец приготовлен методом пропитки носителя (0.5 г) по влагоемкости с использованием водного раствора  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.25 г соли кобальта в 0.9 мл воды). После пропитки образец сушили на воздухе при  $90^\circ\text{C}$  (3 ч) и восстанавливали в проточном реакторе в токе водорода при температуре  $450^\circ\text{C}$  и объемной скорости  $1000 \text{ ч}^{-1}$  (2 ч). Затем на образце проводили реакцию синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу.

#### 10%Co/MIL-53(Al)<sub>сольв</sub>

Образец приготовлен методом пропитки носителя (0.5 г) по влагоемкости с использованием водного раствора  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.25 г соли кобальта в 0.59 мл воды). После пропитки образец сушили на воздухе при  $90^\circ\text{C}$  (3 ч) и восстанавливали в проточном реакторе в токе водорода при температуре  $450^\circ\text{C}$  и объемной скорости  $1000 \text{ ч}^{-1}$  (2 ч). Затем на образце проводили реакцию синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу.

#### 5%Rh/MIL-53(Al)<sub>сольв</sub>

Образец получен методом пропитки носителя (0.5 г) по влагоемкости с использованием водного раствора  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.069 г соли родия в 0.5 мл воды). После пропитки образец сушили на воздухе при  $90^\circ\text{C}$  (3 ч) и восстанавливали в проточном реакторе в токе водорода при температуре  $450^\circ\text{C}$  и объемной скорости  $1000 \text{ ч}^{-1}$  (2 ч). Затем на образце проводили реакцию гидроформилирования.

#### Композитный адсорбент MOF-199/MCM-41.

Получение образцов MOF-199/MCM-41 проводили по разработанной нами методике. Смесь реагентов (органической кислоты Бензол-1,3,5-трикарбоновую кислоту ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ) (0.5 г, 2.38 ммоль) и неорганической соли  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \times \text{H}_2\text{O}$  (0.860 г, 4.31 ммоль)) и предварительно вакуумированный мезопористый мезоструктурированный силикат MCM-41 (5 г) растирают в агатовой ступке. Затем добавляют смесь N,N'-диметилформамида (ДМФА) 8 мл), воды (8 мл) и этилового спирта (8 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч ( $80^\circ\text{C}$ ). Продукт голубого цвета выделяют с помощью центрифуги, затем промывали ДМФА ( $2 \times 25$  мл) и хлористым метиленом ( $2 \times 50$  мл). Образец MOF-199/MCM-41 сушат в вакууме ( $10^{-3}$  Торр,  $150^\circ\text{C}$ , 10 ч).

### 3.3. Интерметаллические соединения редкоземельных элементов.

Для синтеза соединений в системах R-T-X применяли метод дуговой плавки в атмосфере инертного газа. Для приготовления образцов использовали металлы: РЗЭ (не менее

99.85%), рутений, родий, палладий (не менее 99.95%), алюминий, галлий, германий, кремний (не менее 99.9%). Навески массой ~1 г, взвешенные с точностью до 0.0001 г, сплавляли в электродуговой печи Compact Arc Melter MAM-1 Edmund Bühler GmbH с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поддоне.

Навески РЗЭ, в связи с их высокой химической активностью, взвешивали в последнюю очередь непосредственно перед плавлением в печи, предварительно удалив механическим путем оксидную пленку. Печь откачивали до остаточного давления  $10^{-2}$  Па, плавление проводили в атмосфере очищенного аргона при давлении  $0.7 \cdot 10^5$  Па. Геттером служил цирконий. Для достижения полного проплавления и относительной однородности образцы сплавляли с переворачиванием после плавки два раза. Потерю массы образцов вследствие возможного испарения компонентов контролировался с помощью взвешивания.

Для достижения равновесного состояния сплавы подвергали термообработке в вакуумированных до остаточного давления  $10^{-2}$  Па в кварцевых ампулах.

#### 3.4. $\beta$ -Замещенные металлопорфирины.

##### Комплекс Pd(II) тетраэтилового эфира копропорфирина I (образец CPIPdOH).

Растворили 0,077 г (0,0001 моль) копропорфирина I тетраэтилового эфира в 30 мл ацетонитрила, добавили транс-бис(ацетонитрил)дихлорид палладия(II) 0,261 г (0,001 моль) и полученную смесь кипятили в течение 3 часов в атмосфере аргона. Контроль за реакцией осуществляли с помощью регистрации спектров электронного поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях и масс-спектров MALDI-TOF. После окончания реакции полученный раствор упарили досуха на вакууме. Полученный остаток растворили в минимальном количестве сухого дихлорметана (2-3 мл) и нужный продукт был выделен с помощью колоночной хроматографии в системе хлористый метилен:этанол 100:1. Получили 0,078 г (90%).

##### Комплексы Ru(II) тетраэтилового эфира копропорфирина I (образцы CPIRu-verh и CPIRu-niz).

Комплекс с Ru(II) был синтезирован в точности следуя вышеописанной методике получения комплекса с Pd(II).

##### Комплекс Pd(II) диэтилового эфира мезопорфирина IX (образец E-I).

Растворили 0,113 г (0,00018 моль) мезопорфирина IX диэтилового эфира в 30 мл ацетонитрила, добавили транс-бис(ацетонитрил)дихлорид палладия(II) 0,470 г (0,0018 моль) и полученную смесь кипятили в течение 3 часов в атмосфере аргона. Контроль за реакцией осуществлялся с помощью регистрации спектров электронного поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях и масс-спектров MALDI-TOF. После окончания реакции полученный раствор упарили досуха на вакууме ротационного испарителя. Полученный остаток растворили в минимальном количестве сухого дихлорметана (2-3 мл) и нужный продукт был выделен с помощью колоночной хроматографии в системе хлористый метилен:этанол 100:1. Получили 0,119 г (90%).

Комплекс Pd(II) азометинового производного тетраизопропилового эфира копропорфирина I с метиламином.

К раствору копропорфирина I (1 эквивалент) в 25 мл сухого дихлорэтана добавили при 83<sup>0</sup>С реагент Вильсмеера, который был приготовлен из оксида трихлорида фосфора(V) (54.2 эквивалентов) и N,N-диметилформамида (65 эквивалентов). Реакционную массу перемешивали в течение 5 часов и контроль реакции осуществлялся с помощью тонкослойной хроматографии в системе В. После окончания реакции раствор упаривали на вакууме ротационного испарителя и к остатку добавляли 25 мл дистиллированной воды. Органическую фазу экстрагировали дихлорметаном и сушили над безводным сульфатом натрия. После фильтрации и упаривания растворителя полученное вещество растворяли в дихлорметане 30 мл и добавили к полученному раствору соответствующий амин в избыточном количестве. Контроль за реакцией осуществлялся с помощью тонкослойной хроматографии в системе хлористый метилен:этанол 100:1. После окончания реакции реакционную массу упаривали на вакууме ротационного испарителя и азометиновое производное было выделено с помощью препаративной хроматографии в системе хлористый метилен:этанол 100:1.

Получение азометиновых производных комплекса Pd(II) мезопорфирина IX с метиламином (a-d) в условиях кинетического контроля (образец DM34).

К раствору мезопорфирина I 0,05г (0,000069 моль) в 25 мл сухого дихлорэтана добавили при 79<sup>0</sup>С реагент Вильсмеера 0,84 г (0,0037 моль). Реакционную массу перемешивали в течение 18 часов и контроль реакции осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии в системе В. После окончания реакции раствор упаривали на вакууме ротационного испарителя и к остатку добавляли 25 мл дистиллированной воды. Органическую фазу экстрагировали дихлорметаном

и сушили над безводным сульфатом натрия. После фильтрации и упаривания растворителя полученное вещество растворяли в дихлорметане 30 мл и добавили к полученному раствору метиламин в избыточном количестве. Контроль за реакцией осуществлялся с помощью тонкослойной хроматографии в системе метилен:этанол 100:1. После окончания реакции реакционную массу упаривали на вакууме ротационного испарителя и азометиновое производное было выделено с помощью препаративной хроматографии в системе метилен:этанол 100:1.

Получение азометиновых производных комплекса Pd(II) мезопорфирина IX с метиламином (a-d) в условиях термодинамического контроля.

К раствору мезопорфирина I 0,05г (0,000069 моль) в 25 мл сухого дихлорэтана добавили при 870С реагент Вильсмеера 0,84 г (0,0037 моль). Реакционную массу перемешивали в течение 24 часов и контроль реакции осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии в системе В. После окончания реакции раствор упаривали на вакууме ротационного испарителя и к остатку добавляли 25 мл дистиллированной воды. Органическую фазу экстрагировали дихлорметаном и сушили над безводным сульфатом натрия. После фильтрации и упаривания растворителя полученное вещество растворяли в дихлорметане 30 мл и добавили к полученному раствору метиламин в избыточном количестве. Контроль за реакцией осуществлялся с помощью тонкослойной хроматографии в системе А. После окончания реакции реакционную массу упаривали на вакууме ротационного испарителя и азометиновое производное было выделено с помощью препаративной хроматографии в системе А. Получили смесь изомеров: 0,011 г (20 a) 21%, 0,022 г (20 b,c) 43%, 0,008 г (20 d) 15%.

Получение азометинового производного комплекса Pd(II) октоэтилпорфирина с метиламином.

К раствору октоэтилпорфирина I 0,05г (0,000070 моль) в 25 мл сухого дихлорэтана добавили при 79°С реагент Вильсмеера 0,84 г (0,0037 моль). Реакционную массу перемешивали в течение 18 часов и контроль реакции осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии в системе метилен:этанол 100:1. После окончания реакции раствор упаривали на вакууме ротационного испарителя и к остатку добавляли 25 мл дистиллированной воды. Органическую фазу экстрагировали дихлорметаном и сушили над безводным сульфатом натрия. После фильтрации и упаривания растворителя полученное вещество растворяли в дихлорметане 30 мл и добавили к полученному раствору метиламин в избыточном количестве. Контроль за реакцией осуществлялся с помощью тонкослойной хроматографии в системе метилен:этанол

100:1. После окончания реакции реакцию массу упаривали на вакууме ротационного испарителя и азометиновое производное было выделено с помощью препаративной хроматографии в системе метилен:этанол 100:1.

#### Получение формильного производного комплекса Pd(II) октоэтилпорфирина.

К раствору октоэтилпорфирина 0,10г (0,000140 моль) в 25 мл сухого дихлорэтана добавили при 70°C реагент Вильсмейера 1,64 г (0,0076 моль). Реакционную массу перемешивали в течение 18 часов и контроль реакции осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии в системе метилен:этанол 100:1. Полученную реакцию массу экстрагировали насыщенным раствором карбоната натрия. После окончания реакции реакцию массу упаривали на вакууме ротационного испарителя и азометиновое производное было выделено с помощью препаративной хроматографии в системе метилен:этанол 100:1.

#### Получение комплекса Pd(II) метиламинопроизводного тетраэтилового эфира копропорфирина I

0,02 мг азометинового производного комплекса Pd(II) тетраэтилового эфира с копропорфирином I растворили в 15 мл хлористого метилена, по каплям добавили трифторуксусную кислоту до образования однородного зеленого цвета. Добавили к реакционной смеси боргидрид натрия, растворенный в 10 мл метанола. Очистку осуществляли методом ТСХ в системе хлористый метилен:этанол 100:4.

### 3.5. Фталоцианины.

#### 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-*трет*-бутилфталоцианина гадолия.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Тетра-*трет*-бутилфталоцианин (0,5 г, 0,68 ммоль), тригидрат ацетата Gd(III) - Gd(OAc)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (0,3 г, 0,68 ммоль) и 1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (70,0 мг, 0,46 ммоль) кипятили в *o*-дихлорбензоле (5 мл) в токе Ar до полного исчезновения исходного лиганда (3ч).

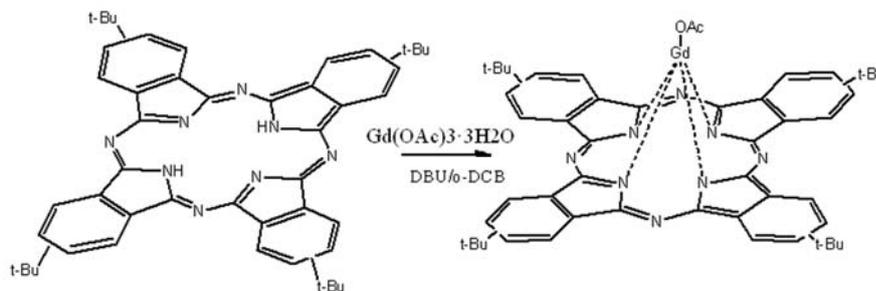


Рис. 3.5.1. Схема синтеза *трет*-бутилзамещенного фталоцианина гадолия

Контроль за протеканием реакции проводили с помощью ТСХ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюент  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) и спектрофотометрически. К полученной реакционной массе прибавили 25 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , и отфильтровали от нерастворимых примесей на фильтре Шотта и отогнали растворитель при пониженном давлении. Остаток промыли кипящим 80%-ным водным  $\text{MeOH}$  (3\*50 мл), сушили в вакуумном сушильном шкафу. Полученный монофталоцианин представлял собой темно-синие кристаллы. Масса полученного фталоцианина гадолиния составила 0,5 г. Выход продукта – 84,0 %.

### 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-*трет*-бутилфталоцианина платины.

*Трет*-бутилзамещенный фталодинитрил (1,0 г, 5,40 ммоль) и хлорид платины (IV) (0,5 г, 1,50 ммоль) тщательно перемешали, после чего к ним добавили ещё фталодинитрила (0,3 г, 1,6 ммоль), являющегося средой реакции.

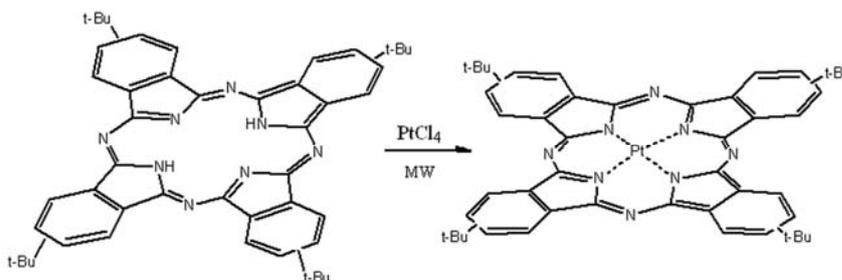


Рис. 3.5.2. Схема синтеза *трет*-бутилзамещенного фталоцианина платины.

Затем смесь пересыпали в стеклянный приёмник, который поместили микроволновую печь и облучали при мощности 360 Вт в течение 2 мин. Обнаружено, что смесь расплавилась после 4 мин облучения и стала светло-коричневой. Затем мощность воздействия была увеличена до 750 Вт и облучение продолжалось в течение 5 мин до завершения реакции. За это время смесь полностью приобрела темно-синий цвет. Контроль за полнотой реакции проводили с помощью ТСХ. В качестве элюента использовали бензол. Метод очистки полученного соединения был подобран на основе результатов ТСХ комплекса в различных растворителях. Таким образом, было принято решение использовать толуол в качестве растворителя. Целевое соединение было выделено на колонке с нейтральной окисью алюминия, толуол использовали в качестве элюента. Такой метод очистки позволил избавиться от примеси исходного фталодинитрила. Полученные растворы концентрировали при пониженном давлении на роторном испарителе.

После чего остаток растворителя удаляли на чашке Петри. Целевой комплекс получен в количестве 1,0 г (выход 70,5%).

Синтез 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-*трет*-бутилфталоцианина Fe (III).

2(3),9(10),16(17),23(24)-Тетра-*трет*-бутилфталоцианин (209,9 мг, 0,28 ммоль), FeCl<sub>3</sub> (64,9 мг, 0,40 ммоль) и 1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (35,0 мг, 0,23 ммоль) ДБУ кипятили в 10 мл о-ДХБ при 178°C до полного исчезновения исходного лиганда (2.0 ч).

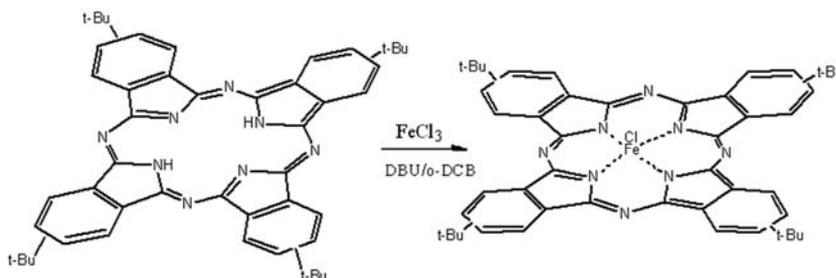


Рис. 3.5.3. Схема синтеза *трет*-бутилзамещенного фталоцианина Fe(III).

Контроль за протеканием реакции проводили с помощью ТСХ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент - толуол) и спектрофотометрически. По окончании реакции к полученной массе прибавляли 25 мл CHCl<sub>3</sub>, отфильтровывали от нерастворимых примесей на фильтре Шотта и отгоняли растворитель при пониженном давлении. Остаток промывали кипящим 80%-ным водным MeOH (3×30 мл), отфильтровывали и сушили в вакуумном сушильном шкафу. Комплекс получен в количестве 188,0 мг (выход - 81%).

Бис[тетракис(5,7-бис(4-*трет*-бутилфенил)-6*H*-1,4-дiazепино)[2,3-*b,g,l,q*]порфиразинато] церия ([<sup>t</sup>BuPhDzPz]<sub>2</sub>Ce, образец S5-N13)

Смесь 5,7-бис(4-*трет*-бутилфенил)-6*H*-1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрила (100 мг, 0.24 ммоль), Ce(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (17.06 мг, 0.031 ммоль) и *n*-гексилового спирта (3 мл) кипятили в токе Ar в течение 3 ч. Контроль за протеканием реакции проводили с помощью ТСХ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ТГФ 10/1 V/V) и спектрофотометрически. По окончании реакции полученную массу разбавляли CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, отфильтровывали от нерастворимых примесей на фильтре Шотта и отгоняли растворитель при пониженном давлении. Сухой остаток промывали 80% водным MeOH (3 × 40 мл) и сушили под вакуумом. Полученное вещество растворяли в

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и хроматографировали на колонке (Bio-Beads S-X1, элюент – CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Затем повторно хроматографировали на колонке (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ТГФ 20/1 V/V), собирая фракцию синего цвета. Получили 37.7 мг (36%).

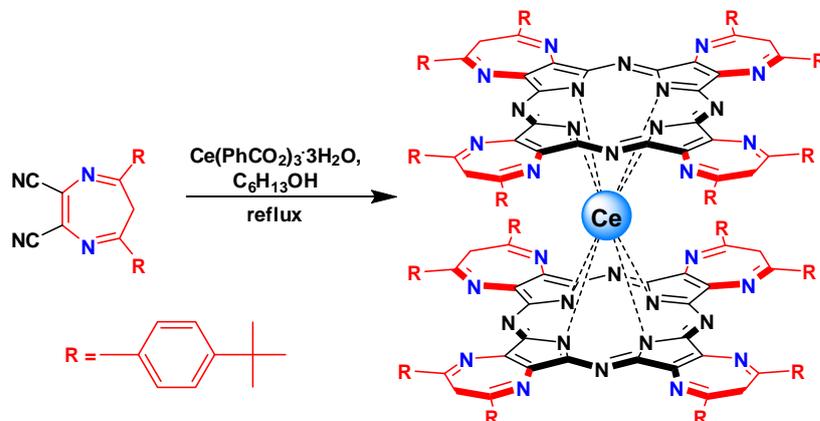


Рис. 3.5.4. Схема синтеза [<sup>tBuPh</sup>DzPz]<sub>2</sub>Ce.

{Тетракис(5,7-бис(4-*т*рет-бутилфенил)-6*H*-1,4-дiazеино)[2,3-*b,g,l,q*]порфиразинато} {2,3,9,10,16,17,23,24-октабутилфталоцианинато} лютеция ((<sup>tBuPh</sup>DzPz)(<sup>Bu</sup>Pc)Lu, образец Lu-het-8).

Смесь тетракис(5,7-бис(4-*т*рет-бутилфенил)-6*H*-1,4-дiazеино)[2,3-*b,g,l,q*]порфиразина (0.031 ммоль), 2,3,9,10,16,17,23,24-октабутилфталоцианина лютеция (0.033 ммоль) и ДБУ (0.77 ммоль) кипятили в *o*-ДХБ (2.0 мл) в токе Ar до полного исчезновения лиганда (2 ч). Контроль за протеканием реакции проводили с помощью ТСХ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ТНФ 30/1 V/V, ТНФ) и спектрофотометрически. По окончании реакции реакцию массу разбавляли 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и отгоняли растворитель при пониженном давлении. Сухой остаток промывали 80% водным MeOH (3 × 40 мл) с последующей сушкой в вакууме. Полученный порошок растворяли в пиридине и хроматографировали на колонке 2.5×40 см (Bio-Beads S-X1, элюент – Py). Получили 53 мг (62%).

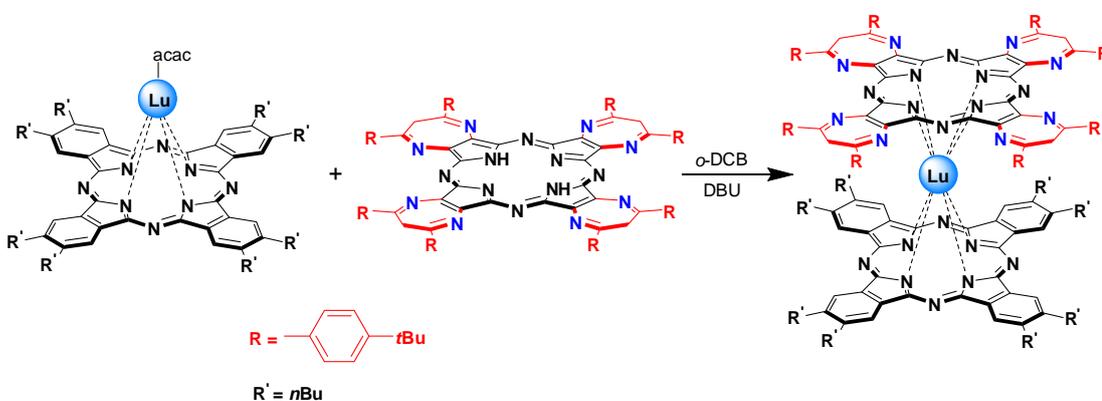


Рис. 3.5.5. Схема синтеза (<sup>tBuPh</sup>DzPz)(<sup>Bu</sup>Pc)Lu.

#### 4. ДЕТАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОБРАЗЦОВ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ, ДСК/ТГ, МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ.

##### 4.1. Цеолиты.

###### Образцы серии Cs-Y.

Все полученные образцы были исследованы методами методом низкотемпературной адсорбции азота, рентгено-фазового анализа (РФА), рентгено-флуоресцентного анализа. По данным РФА установлено, что ионный обмен не приводит к изменению фазового состава образцов, при этом кристалличность незначительно снижается. С помощью рентгено-флуоресцентного анализа было показано, что степень ионного обмена катионов Na на ионы Cs после одно-, двух- и трех-кратных ионных обменов и обмена в автоклаве составила 21, 32, 66 и 83 % соответственно, что соответствует содержанию цезия 11, 19, 30 и 36 масс.% (в расчете на Cs<sub>2</sub>O) (Таблица 4.1.1). По данным низкотемпературной адсорбции азота ионный обмен приводит к снижению объема пор в образцах: в CsNaY подвергнутого 3-х кратному ионному обмену, он уменьшился на 29%, после автоклавной обработки – еще на 18%. Это объясняется тем, что атомы Cs значительно больше атомов Na, поэтому с увеличением степени ионного обмена уменьшается объем пор цеолита.

Таблица 4.1.1. Физико-химические характеристики цезий-содержащих образцов.

Образец	Содержание Cs <sub>2</sub> O, мас. %	Si/Al	Na/Al	Cs/Al	V пор, общий, см <sup>3</sup> /г	Степень обмена, %
NaFAU(Y)	0	2.37	0.97	0	0.289	
CsNaY/1 ио	10.9	2.37	0.74	0.19	0.259	21
CsNaY/2 ио	19.5	2.36	0.81	0.38	0.235	32
CsNaY/3 ио	30.1	2.39	0.33	0.64	0.207	66
CsNaY/5 ио + 200 24ч	36.1	2.38	0.16	0.81	0.150	83

Последние 4 образца из Таблицы 4.1.1 были измерены на лабораторном порошковом дифрактометре EMPYREAN. Их дифрактограммы (Рис. 4.1.1) подтвердили хорошую степень кристалличности всех образцов, в результате чего они были отобраны для измерений в Европейском синхротронном центре ESRF в Гренобле.

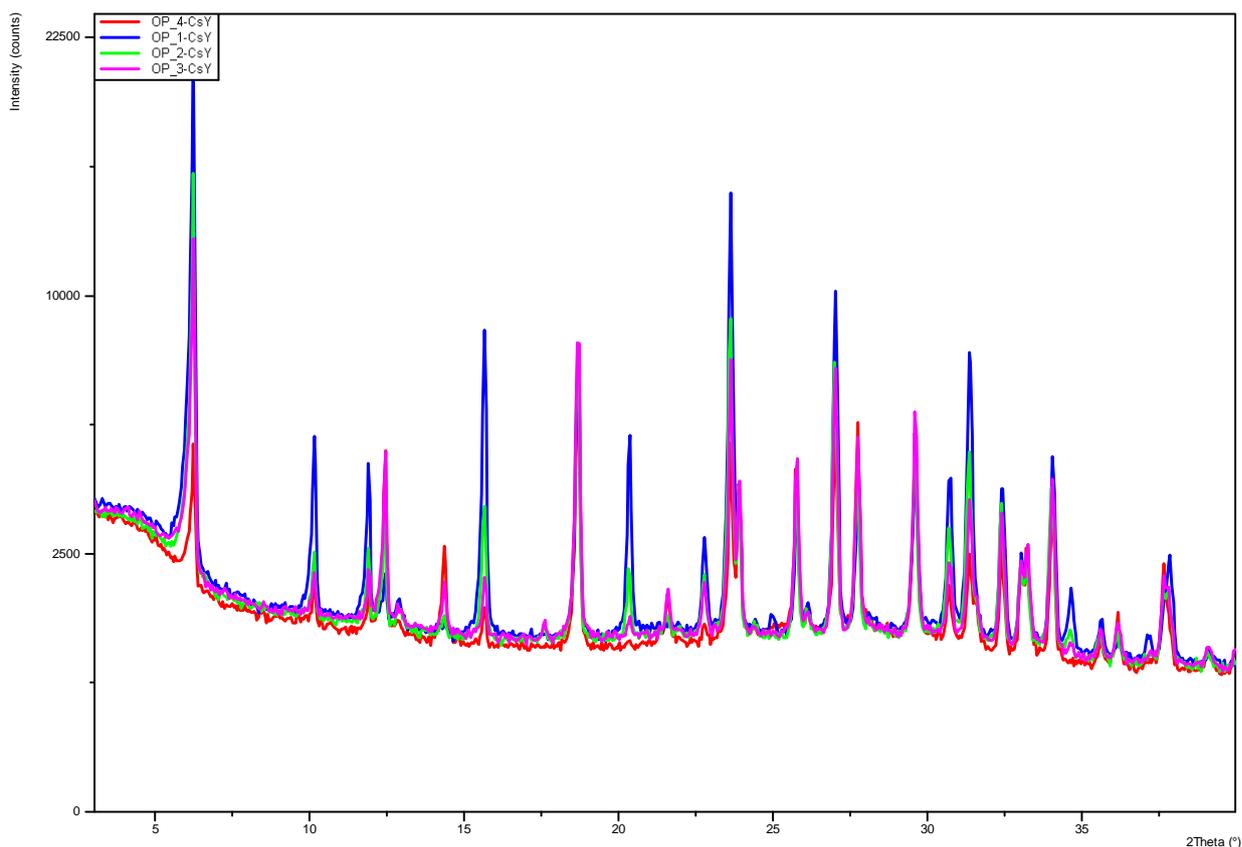


Рис. 4.1.1. Рентгеновские дифрактограммы образцов CsNaY/1 (синяя кривая), CsNaY/2 (зеленая), CsNaY/3 (малиновая) и CsNaY/5 (красная).

#### Образцы SAPO.

Исследование образования кокса во внутрикристаллическом пространстве силикоалюмофосфатов проводили в сларри-реакторе барботажного типа на наиболее активном образце VP-007. Каталитическая суспензия готовилась путем диспергирования 1 г образца в 50 мл полидиметилсилоксана. Пары метанола, разбавленные азотом в мольном соотношении 1:5, барботировались в каталитическую суспензию через пористый фильтр Шота. Массовая скорость подачи метанола составляла 2 г/Г<sub>кат.</sub>·ч, температура 400 °С. Пробы закоксованных образцов отбирались после 15, 30, 50, 120 и 180 минут работы катализатора в токе сырья. Отобранные пробы были отмыты от полидиметилсилоксана избытком гексана, центрифугированы и высушены в течение 8 часов при 70 °С.

Таблица 4.1.2. Химический состав и пористые характеристики образцов силикоалюмофосфатов.

Образец	Химический состав	Пористые
---------	-------------------	----------

				характеристики		
	P, мас.%	Si, мас.%	Al, мас.%	S <sub>bet</sub>	V <sub>tot</sub>	V <sub>mic</sub>
VP-002	20.7	5.7	21.1	576	0.28	0.26
VP-003	22.2	4.9	20.4	502	0.24	0.23
VP-007	21.0	5.3	21.3	533	0.26	0.24

Из таблицы 4.1.2, характеризующей физико-химические свойства образцов, видно, что все приготовленные силикоалюмофосфаты обладают близким химическим составом и текстурными характеристиками.

Данные микрофотографий СЭМ (Рис. 4.1.2) показывают, что кристаллиты образцов VP-002 и VP-007 имеют размеры порядка 0.3-0.5 мкм, а кристаллиты образца VP-003 имеют размеры порядка 1 мкм.

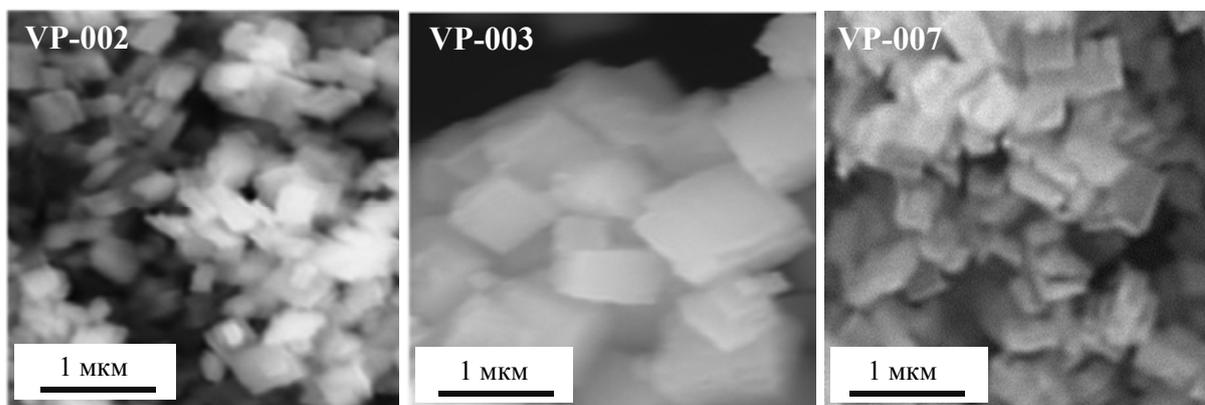


Рис. 4.1.2. Микрофотографии СЭМ, полученные для образцов силикоалюмофосфатов

Согласно данным термопрограммированной десорбции аммиака (рис. 4.1.3) образцы VP-002 и VP-003 обладают близкой суммарной кислотностью, а образец VP-007 при близком химическом составе, отличается как по количеству центров, так и по их силе (максимум пика смещен в область более сильных центров).

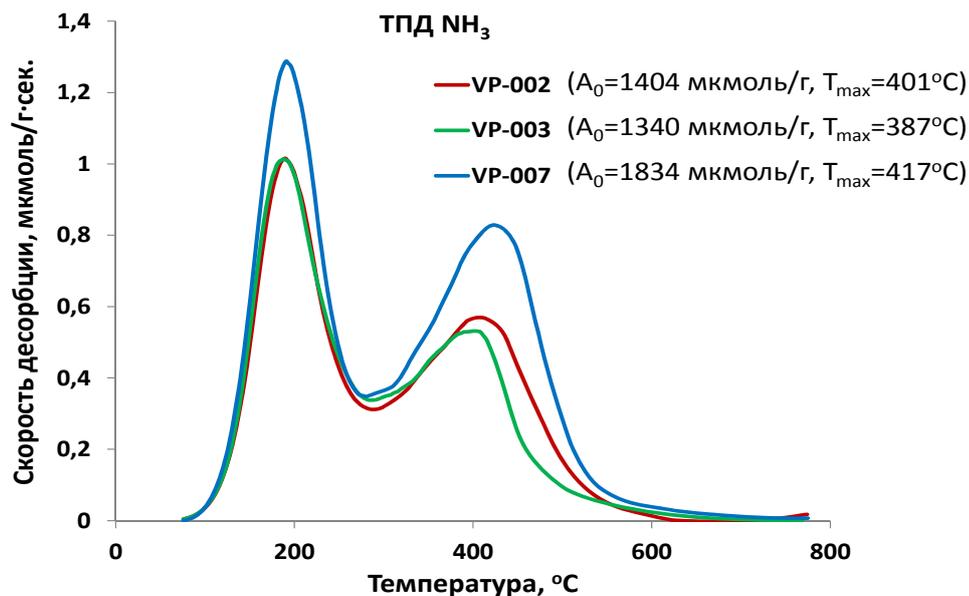


Рис. 4.1.3. Данные термопрограммированной десорбции аммиака на образцах.

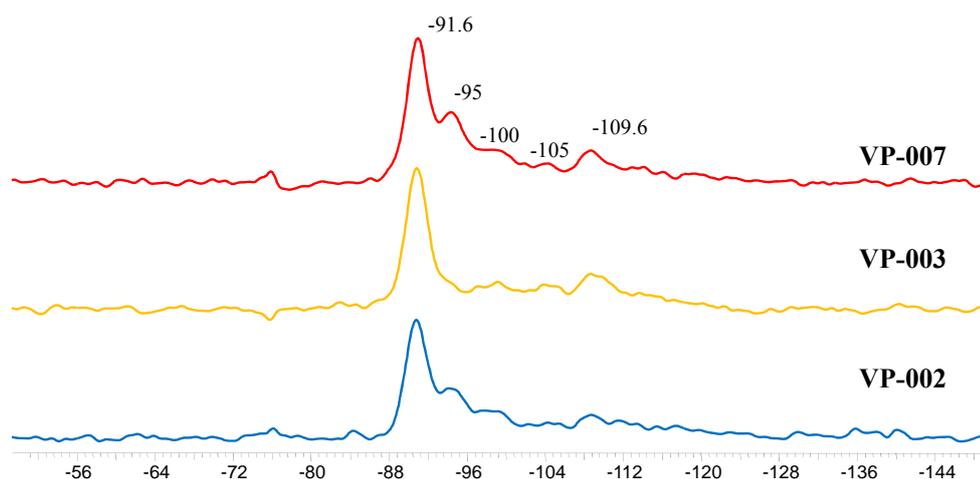


Рис. 4.1.4. ЯМР-спектры на ядрах  $^{29}\text{Si}$  полученных образцов VP.

На ЯМР-спектрах кремния для образцов силикоалюмофосфатов интенсивность пиков при  $-91.6$  м.д., соответствующих изолированным (связанным только с атомами алюминия через кислород) атомам кремния, близка для всех образцов. Существенные отличия наблюдаются только для пика при  $-95$  м.д., отвечающего атому кремния в окружении трех атомов алюминия, относимого в литературе к границам островов  $\text{SiO}_2$  в алюмофосфатной структуре. Для образца VP-003 данный пик имеет меньшую интенсивность.

Образец VP-007 был подвергнут дополнительному воздействию путем обработки метанолом его взвеси в кремний-органическом масле при температуре  $400^\circ\text{C}$  в различных временных интервалах. В порах полученных таким образом образцов могут содержаться

продукты уплотнения типа полиметилированного бензола, что нуждается в экспериментальном подтверждении. Для этой цели четыре образца VP-007, подвергнутых высокотемпературной обработке в течение 15, 30, 50 и 120 минут, были измерены на лабораторном порошковом дифрактометре EMPYREAN. Их дифрактограммы (Рис. 4.1.5) показали приемлемую степень кристалличности всех образцов.

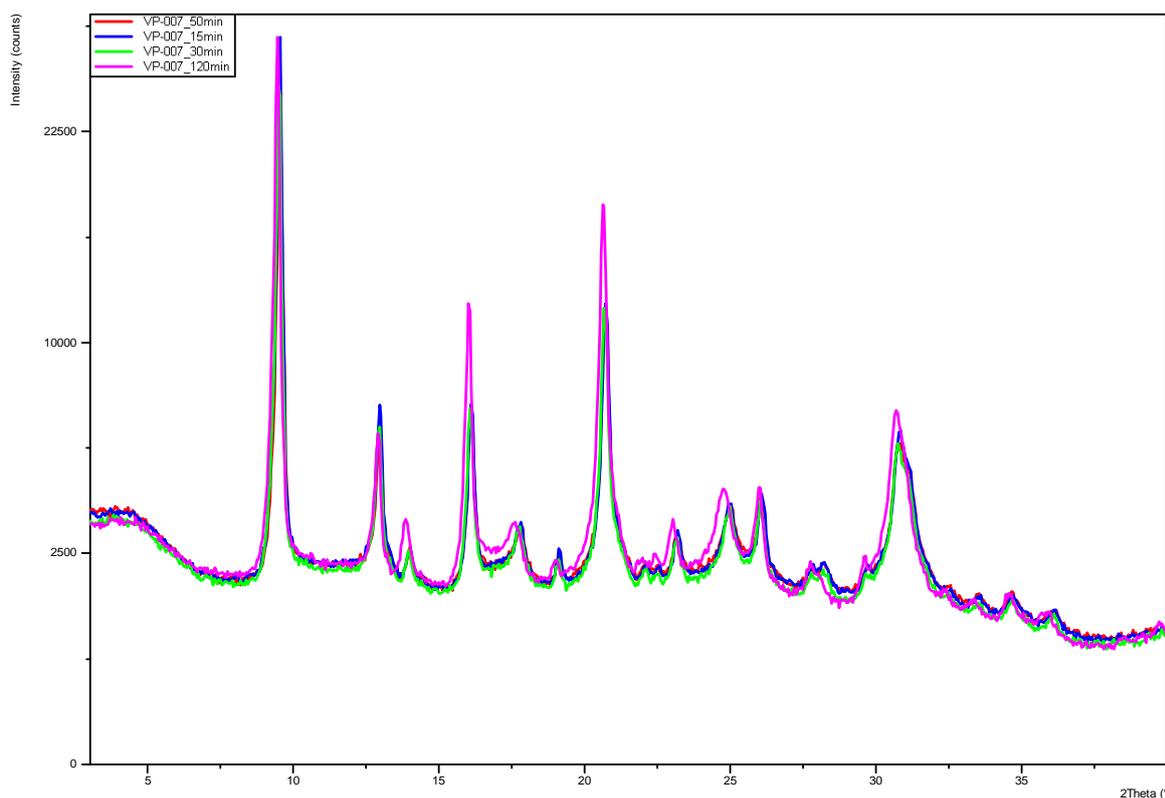


Рис. 4.1.5. Рентгеновские дифрактограммы образцов VP-007 после высокотемпературной обработки в течение 15 минут(синяя кривая), 30 минут (зеленая), 50 минут (красная) и 120 минут (малиновая).

Так как наибольшие различия в дифрактограммах наблюдались для образцов, обработанных 15 и 120 минут, для измерений в Европейском синхротронном центре ESRF в Гренобле были отобраны три образца VP-007 – исходный, а также обработанные в течение 120 и 180 минут.

#### Образцы ВЕС.

На рис. 4.1.6 представлен  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр неотожженного образца, сигналы соответствуют полученным ранее для катиона Vz-DABCO<sup>+</sup>.

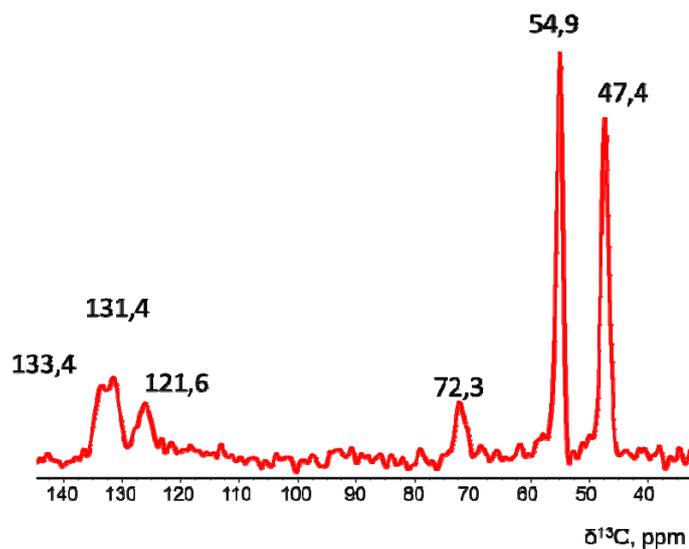


Рис. 4.1.6.  $^{13}\text{C}$  ВМУ ЯМР-спектр свежесинтезированного образца ВЕС.

На рис. 4.1.7 представлены ИК-спектры в области «отпечатков пальцев» для образца исходного ВЕС и после силилирования в ДМСО. На рис. 4.1.7 Б) представлена микрофотография кристалла образца ВЕС.

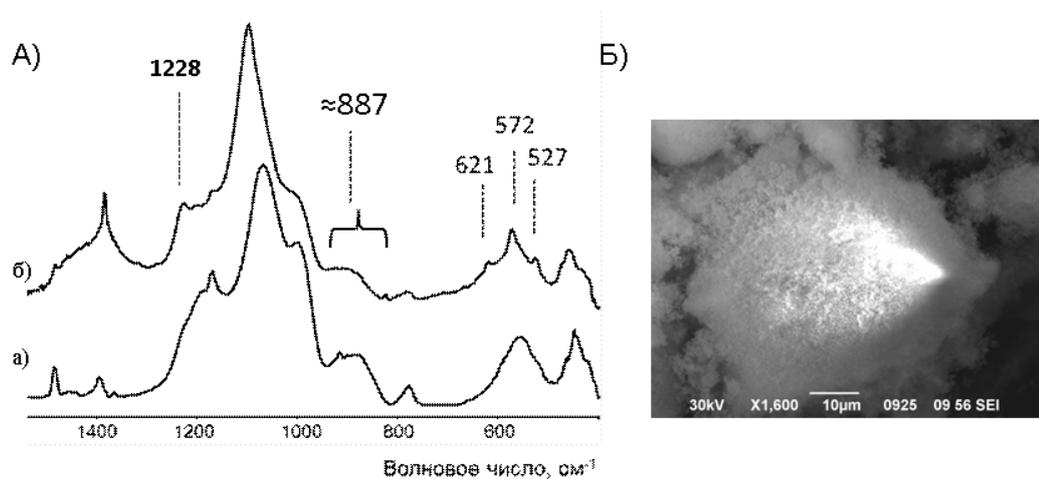


Рис. 4.1.7. А) ИК-спектры образцов а) исходный германосиликат со структурой ВЕС, б) силилированный образец. Б) микрофотография исходного образца ВЕС.

На рис. 4.1.8 представлены ЯМР-спектры на ядрах  $^{19}\text{F}$  для образцов ВЕС обработанных при разной концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Сигналы фтора соответствуют разной концентрации германия в кубических субъединицах.

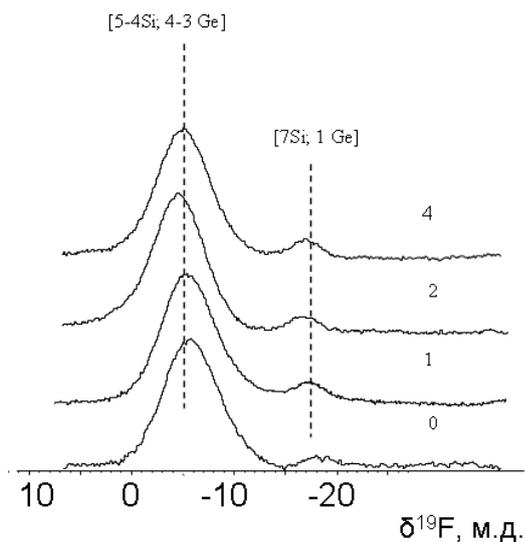


Рис. 4.1.8.  $^{19}\text{F}$  ВМУ ЯМР-спектры свеже синтезированного образца ВЕС и обработанных при разной концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (0,1,2,4 ммоль/г образца, соответственно).

На Рис. 4.1.9 – 4.1.12 представлены рентгеновские дифрактограммы пяти образцов цеолитов ВЕС, которые показали хорошую степень кристалличности и были отобраны для измерений в Европейском синхротронном центре ESRF в Гренобле

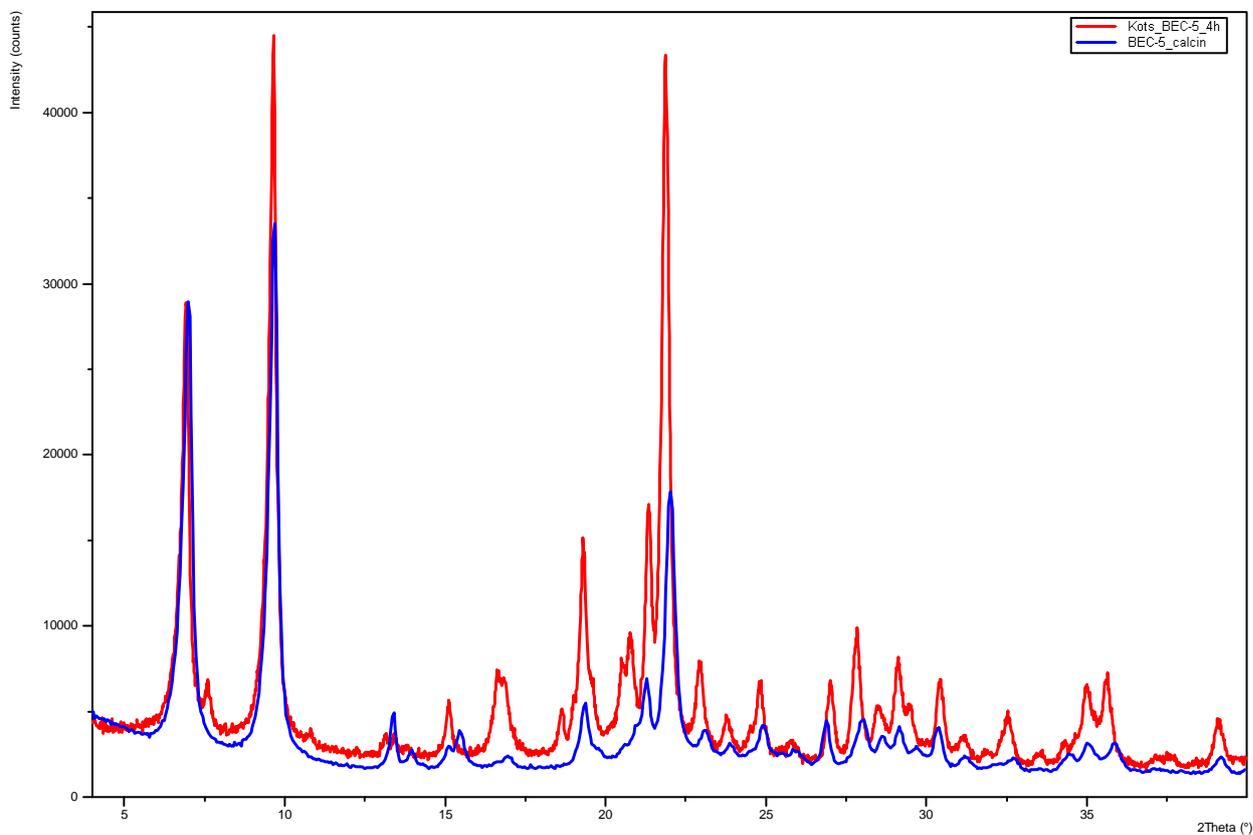


Рис. 4.1.9. Дифрактограмма образцов ВЕС-5 (красная кривая) и ВЕС-5 после прокаливания (образец ВЕС-5-calcin, синяя кривая).

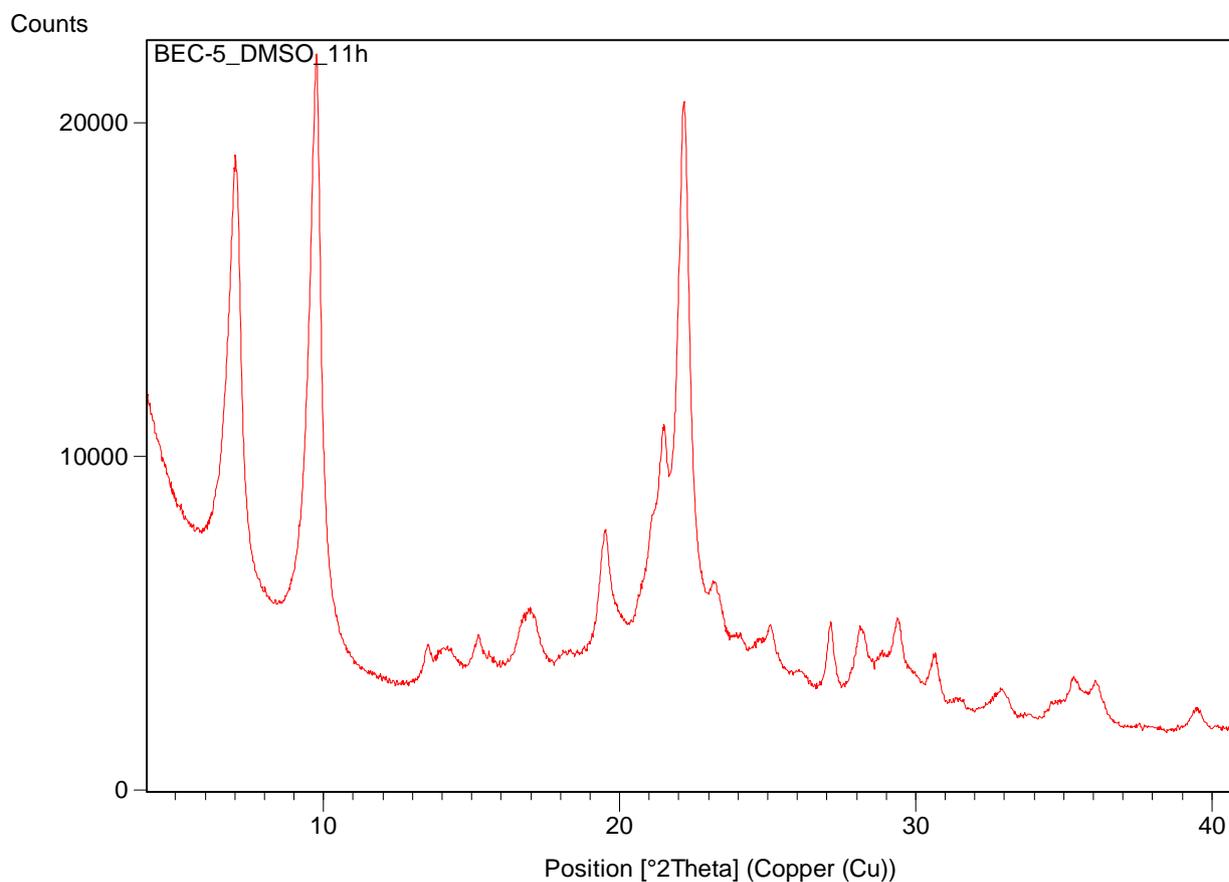


Рис. 4.1.10. Дифрактограмма образца ВЕС-5 после обработки в ДМСО (образец ВЕС-5-DMSO).

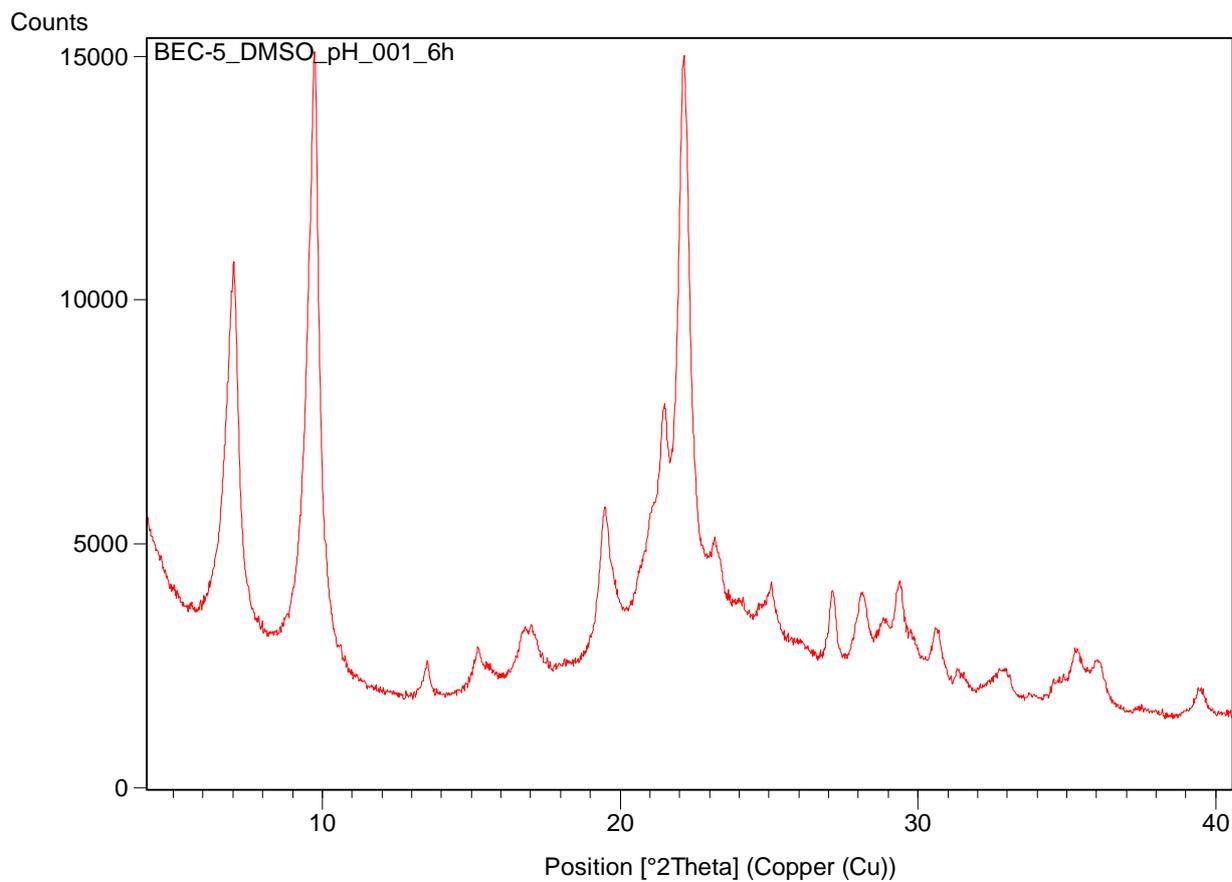


Рис. 4.1.11. Дифрактограмма образца ВЕС-5 после обработки гексафторсиликатом аммония при 70°С в 0,001М НСl в ДМСО (образец ВЕС-5-DMSO\_pH\_001).

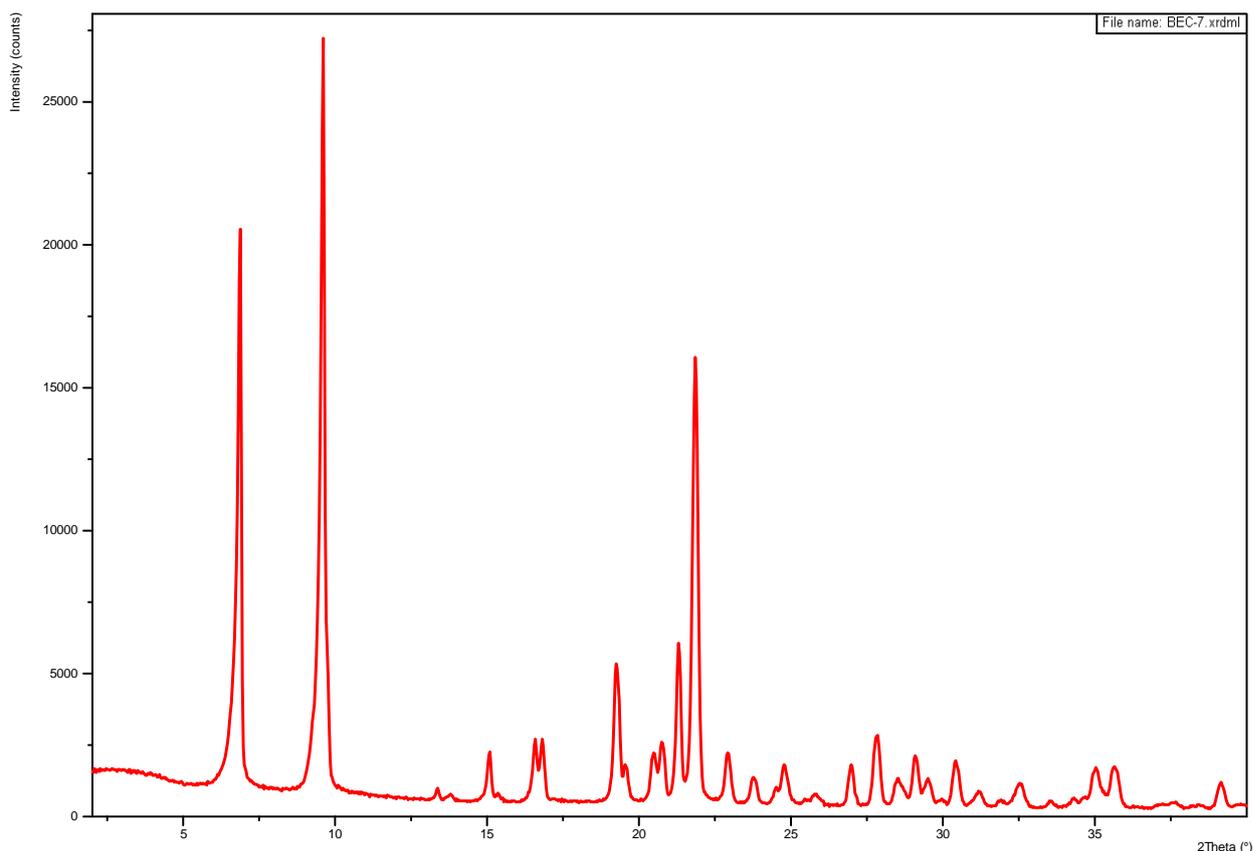


Рис. 4.1.12. Дифрактограмма образца BEC-7.

### Образцы MFI.

Основные физико-химические параметры использованных образцов приведены в Таблице 4.1.3.

Таблица 4.1.3. Физико-химические свойства использованных цеолитов типа MFI.

	CBV8014	CBV8014-тпо
Структурный тип	MFI	MFI
Si/Al	40	40
Размер частиц, мкм	0,3-1	0,3-1
Объём микропор, см <sup>3</sup> /г	0,120	0,105
Объём «транспортных» пор, см <sup>3</sup> /г	0,117	0,149

Материал состоит из мелких кристаллитов цеолита MFI размером 60-70 нм (по данным РФА), агломерированных в частицы 0,3-1 мкм (Рисунок 4.1.13).

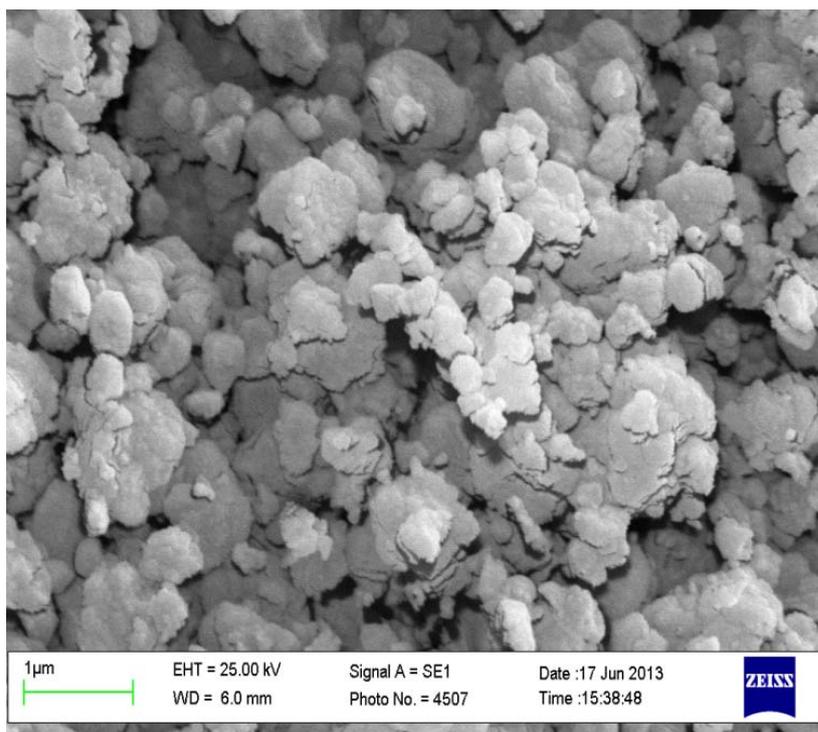


Рисунок 4.1.13. Микрофотографии СЭМ образца CBV8014.

Согласно данным по низкотемпературной адсорбции азота (Рисунок 4.1.14), CBV8014 характеризуется наличием микропор, а также мезопор с широким распределением пор по размеру. Термопаровая обработка незначительно уменьшает объем микропор, но увеличивает долю мезопор за счет частичного разрушения микропор. Кроме того, наличие «ступеньки» для CBV8014-тпо при относительном давлении 0,2-0,3 указывает на появление мезопор регулярного размера.

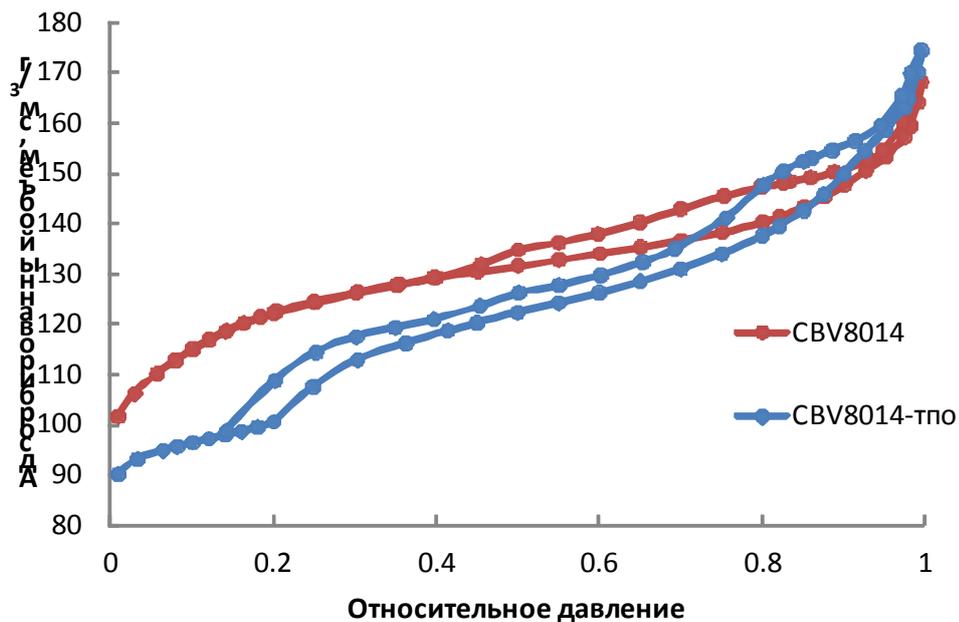


Рис. 4.1.14. Низкотемпературная адсорбция  $N_2$  для CBV8014 и CBV8014-тпо.

Исходный образец CBV8014 согласно данным ТПД  $NH_3$  (Рис. 4.1.15) обладает высокой концентрацией кислотных центров, которые практически полностью разрушаются после тпо.

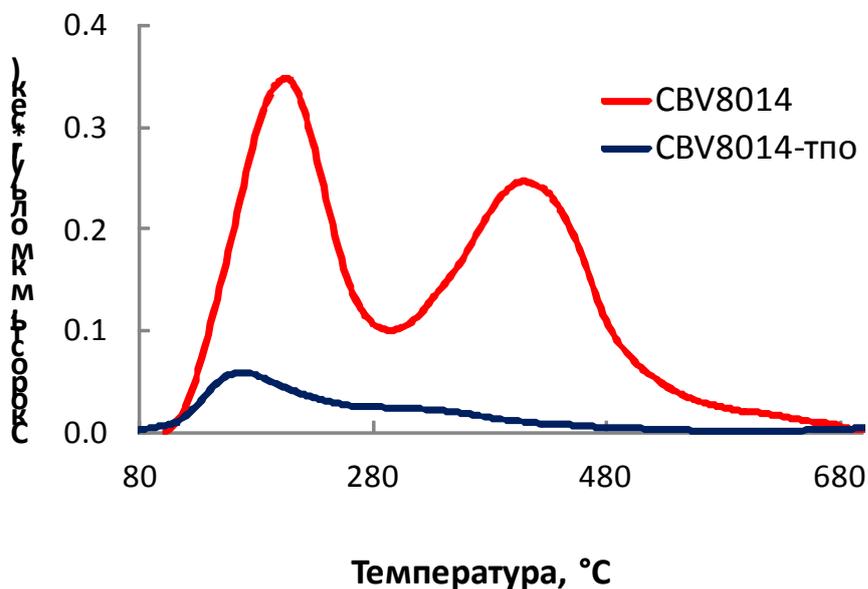


Рис. 4.1.15. ТПД  $NH_3$  для CBV8014 и CBV8014-тпо.

Данные по ИКС адсорбированного CO (Рис. 4.1.16) хорошо согласуются с результатами ТПД  $NH_3$  и указывают на падение концентрации бренstedовских центров после тпо, в то же время сила оставшихся бренstedовских центров не изменяется.

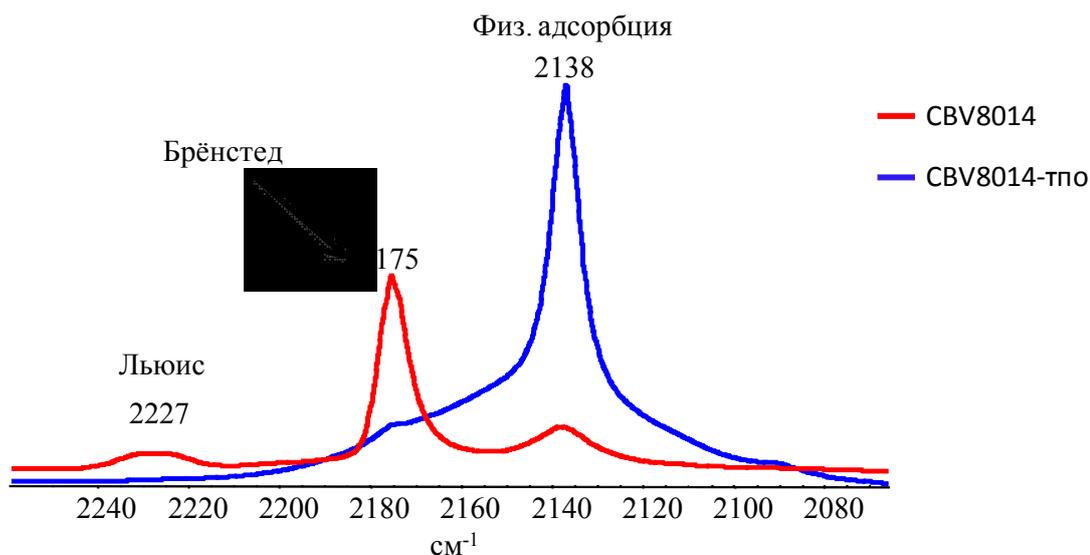


Рис. 4.1.16. ИКС адсорбированного СО для CBV8014 и CBV8014-тпо.

Анализ отжига образца после каталитического эксперимента с привлечением данных масс-спектрометрии (Рис. 4.1.17) позволяет сделать вывод о присутствии двух типов кокса: «легкого», с высоким соотношением Н/С и «тяжелого», который характеризуется практически полным отсутствием водорода, и, вероятно, соответствует высококонденсированным ароматическим продуктам.

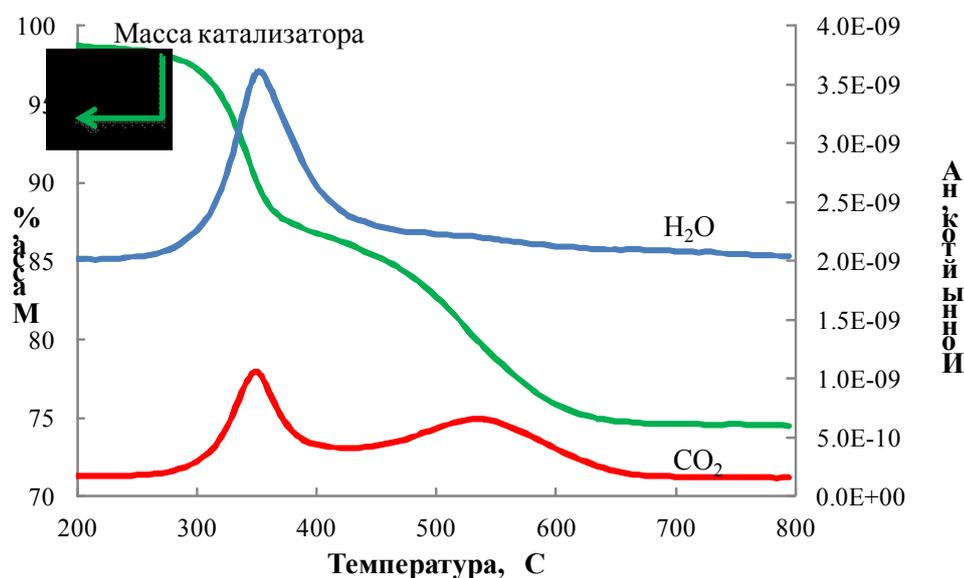


Рис. 4.1.17. Совмещенный TG-MS анализ закоксованного образца CBV8014.

Восемь образцов CBV8014 – один исходный и семь модифицированных были получены различными способами непосредственно перед дифракционными измерениями и отобраны для измерений в Европейском синхротронном центре ESRF в Гренобле.

#### 4.2. Металл-органические каркасные структуры.

Список синтезированных образцов приведен в таблице 4.2.1.

Таблица 4.2.1. Список синтезированных образцов MOF.

№	Образец	Состав	Комментарии
1	MIL-53(Al) <sub>свч</sub>	AlOHbdc, bdc = бензол-1,4-дикарбоксилат	Образец синтезирован в СВЧ-полях
2	MIL-53(Al) <sub>свчDEF</sub>	AlOHbdc, bdc = бензол-1,4-дикарбоксилат	Образец синтезирован в СВЧ-полях в N,N'-диэтилформамиде
3	MIL-53(Al) <sub>солев.</sub>	AlOHbdc	Образец получен сольвотермальным синтезом
4	NH <sub>2</sub> -MIL-53(Al) <sub>свч</sub>	AlOHabdc, abdc = 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилат	Образец синтезирован в СВЧ-полях
5	MIL-53(Fe) <sub>свч</sub>	FeOHbdc, bdc = бензол-1,4-дикарбоксилат	Образец синтезирован в СВЧ-полях
6	NH <sub>2</sub> -MIL-101(Al) <sub>солев.</sub>	Al <sub>3</sub> O(abdc) <sub>3</sub>	Образец получен сольвотермальным синтезом
7	NH <sub>2</sub> -MIL-101(Al) <sub>свч</sub>	Al <sub>3</sub> O(abdc) <sub>3</sub>	Образец синтезирован в СВЧ-полях
8	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O/MIL-53(Al) <sub>свч</sub>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O + AlOHbdc	MIL-53(Al) <sub>свч</sub> с нанесенным прекурсором (Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O) до восстановления
9	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O/MIL-53(Al) <sub>солев.</sub>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O + AlOHbdc	MIL-53(Al) <sub>солев.</sub> с нанесенным прекурсором (Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O) до восстановления
10	RhCl <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O/MIL-53(Al) <sub>свч</sub>	RhCl <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O + AlOHbdc	MIL-53(Al) <sub>свч</sub> с нанесенным прекурсором (RhCl <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O) до восстановления
11	RhCl <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O/MIL-53(Al) <sub>солев.</sub>	RhCl <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O + AlOHbdc	MIL-53(Al) <sub>солев.</sub> с нанесенным прекурсором RhCl <sub>3</sub>

			4H <sub>2</sub> O до восстановления
12	10%Co/MIL-53(Al) <sub>СВЧ</sub>	Co <sup>0</sup> + AlOHbdc	10%Co/MIL-53(Al) <sub>СВЧ</sub> восст. 400°C в H <sub>2</sub>
13	10%Co/MIL-53(Al) <sub>СОЛЬВ.</sub>	Co <sup>0</sup> + AlOHbdc	10%Co/MIL-53(Al) <sub>СОЛЬВ.</sub> восст. 400°C в H <sub>2</sub>
14	5%Rh/MIL-53(Al) <sub>СОЛЬВ.</sub>	Rh <sup>0</sup> + AlOHbdc	5%Rh/MIL-53(Al) <sub>СОЛЬВ.</sub> восст. 400°C в H <sub>2</sub>
15	10%Co/MIL-53(Al) <sub>СВЧ</sub>	Co <sup>0</sup> + AlOHbdc	10%Co/MIL-53(Al) <sub>СВЧ</sub> восст. 400°C в H <sub>2</sub> после катализа – синтез Фишера- Тропша
16	10%Co/MIL-53(Al) <sub>СОЛЬВ.</sub>	Co <sup>0</sup> + AlOHbdc	10%Co/MIL-53(Al) <sub>СОЛЬВ.</sub> восст. 400°C в H <sub>2</sub> после катализа – синтез Фишера - Тропша
17	5%Rh/MIL-53(Al) <sub>СОЛЬВ.</sub>	Rh <sup>0</sup> + AlOHbdc	5%Rh/MIL-53(Al) <sub>СОЛЬВ.</sub> восст. 400°C в H <sub>2</sub> после катализа – гидроформилирование
18	MOF-199/MCM-41	Cu <sub>2</sub> (btc) <sub>3</sub> + MCM-41	Композитный адсорбент – микропористый каркас MOF-199, нанесенный на мезопористый силикат MCM-41

Порошковые дифракционные измерения на лабораторном дифрактометре EMPYREAN шести образцов показали (см. Рис. 4.2.1 – 4.2.6), что для получения надежной количественной информации о тонких структурных особенностях необходимо добиваться лучшей степени кристалличности для всей серии образцов данного типа.

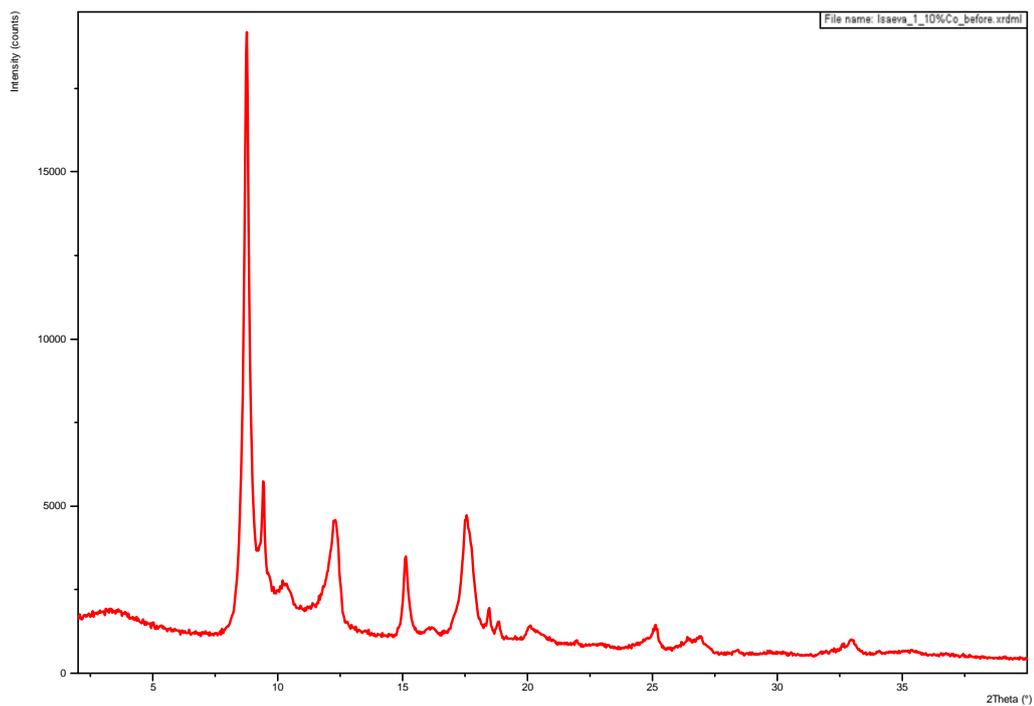


Рис. 4.2.1. Дифрактограмма образца 12 (см. Таблицу 4.2.1).

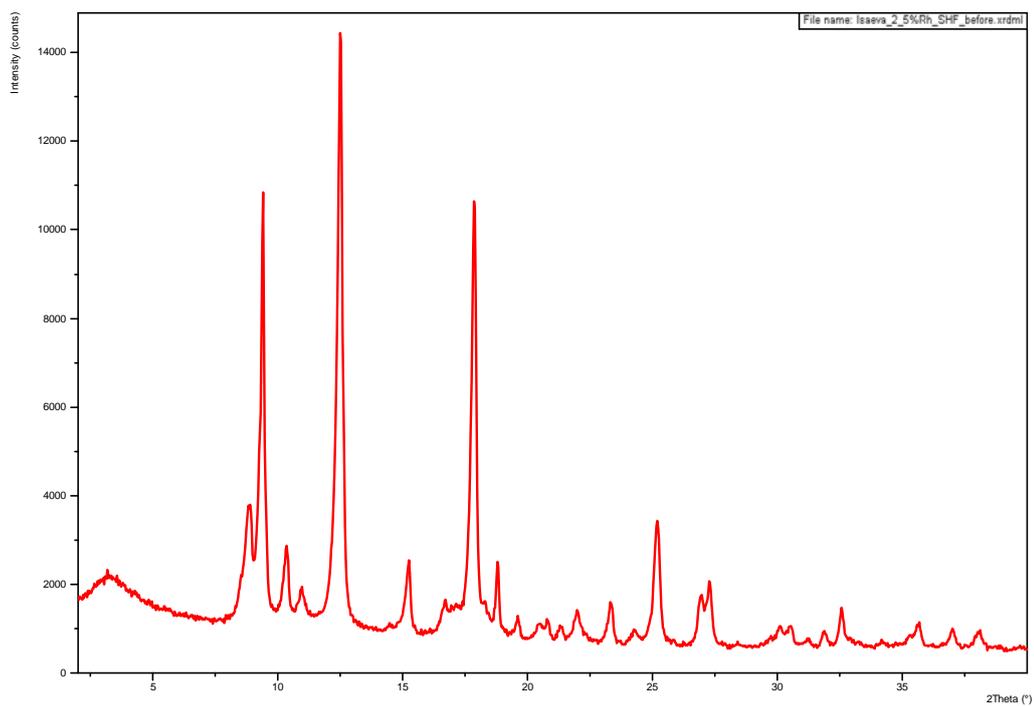


Рис. 4.2.2. Дифрактограмма образца 10 (см. Таблицу 4.2.1).

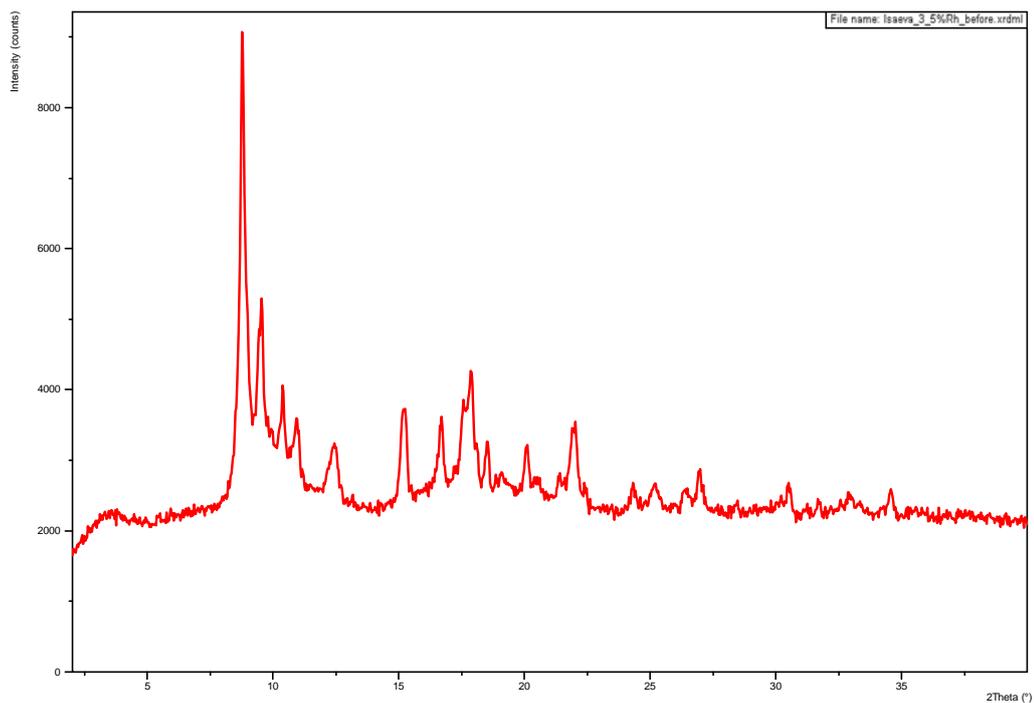


Рис. 4.2.3. Дифрактограмма образца 14 (см. Таблицу 4.2.1).

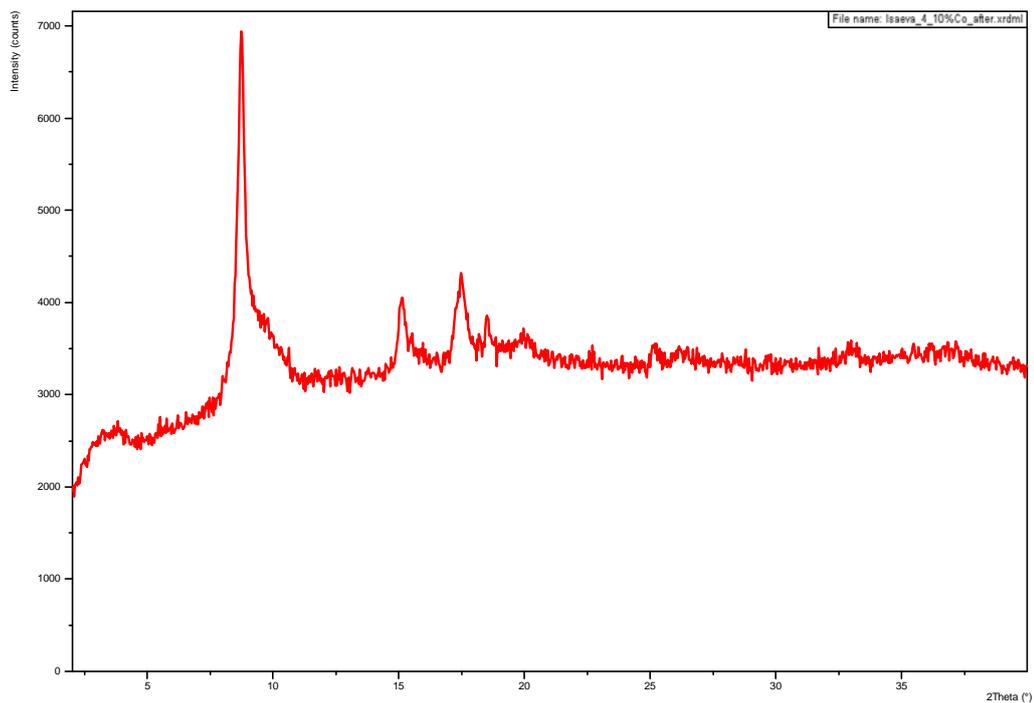


Рис. 4.2.4. Дифрактограмма образца 16 (см. Таблицу 4.2.1).

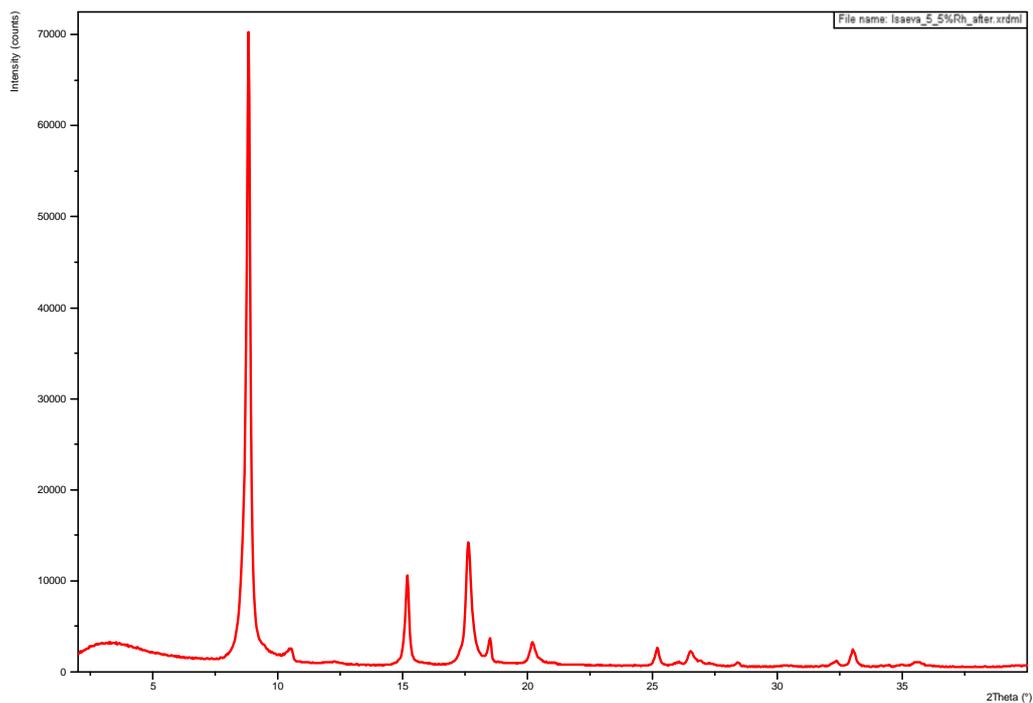


Рис. 4.2.5. Дифрактограмма образца 17 (см. Таблицу 4.2.1).

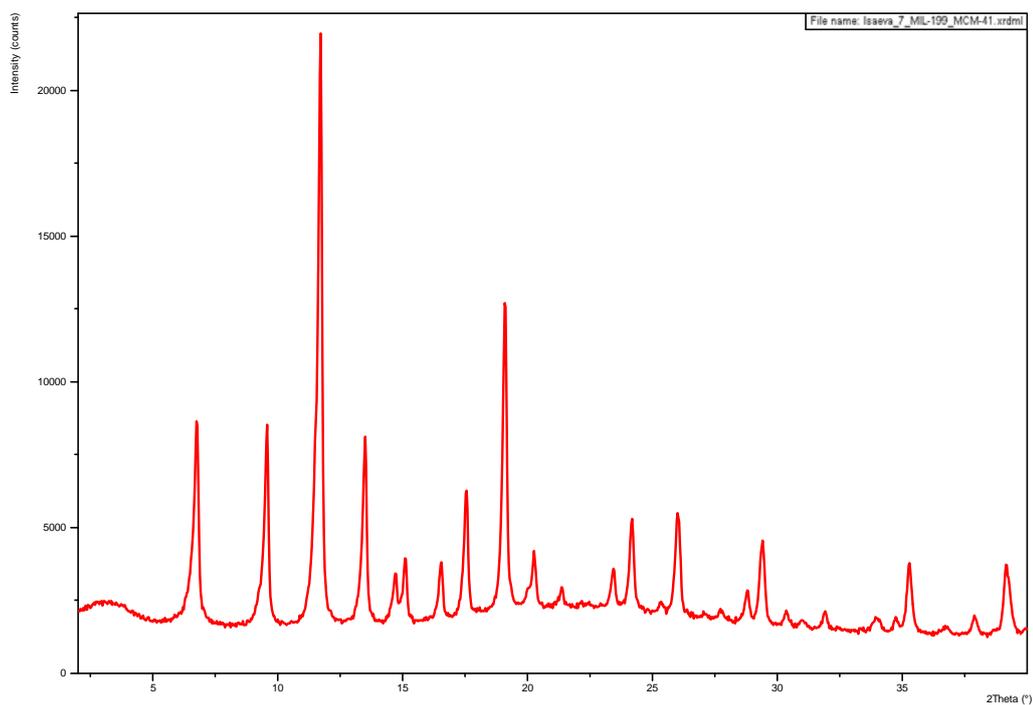


Рис. 4.2.6. Дифрактограмма образца 18 (см. Таблицу 4.2.1).

### 4.3. Интерметаллические соединения редкоземельных элементов.

#### Новые интерметаллиды с родием

При изучении фазовых равновесий в системах Ce-Rh-Al и Ce-Rh-Ga были обнаружены новые соединения, составы которых представлены в таблице 4.3.1.

Таблица 4.3.1. Составы (атомные %) новых интерметаллидов с родием.

Образец	Ce	Rh	Al или Ga
Cha-64	10.1	16.2	Al 73.7
Cha-67	7.7	15.4	Al 76.9
Chg-51	11.11	44.44	Ga 44.45
Chg-52	9.09	45.45	Ga 45.46

Микроструктуры образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50 XVP и энерго-дисперсионного детектора INCA-ENERGY 450.

Соединения Cha-64 и Cha-67 получены практически без примесей, что хорошо видно при исследовании микроструктуры образцов этих соединений (Рис. 4.3.1):

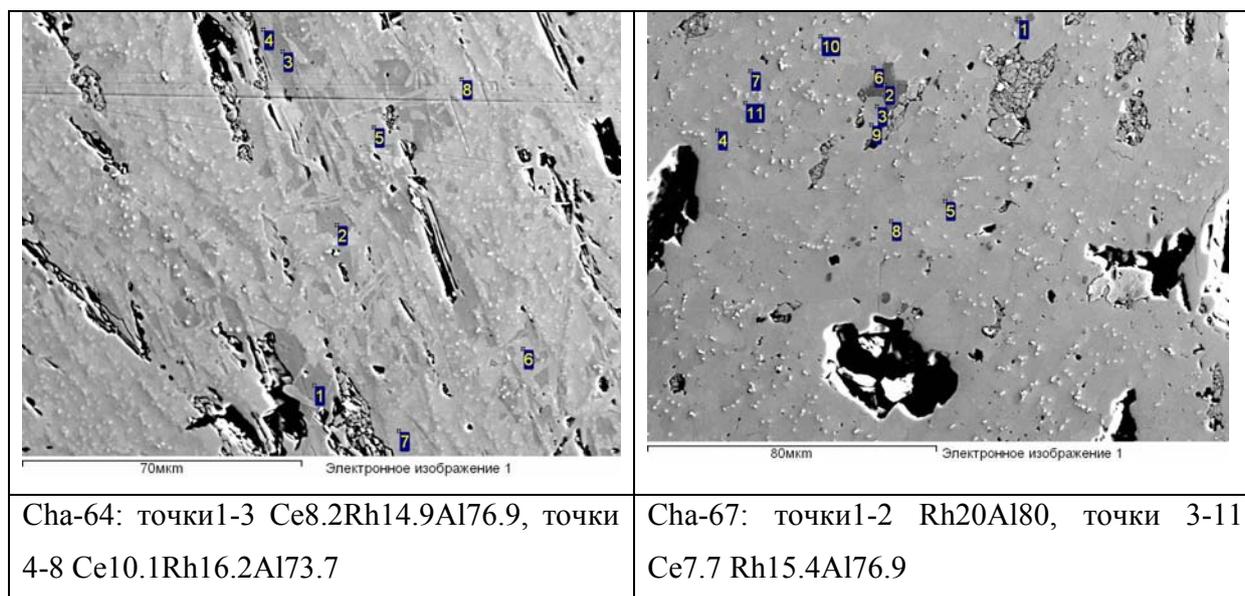


Рис. 4.3.1. Изображение микроструктуры образцов Cha-64 (слева) и Cha-67 (справа), полученное с помощью детектора отраженных электронов.

Исследование образца Cha-67 методом дифференциального термического анализа показало наличие небольшого экзотермического эффекта при температуре 638° С и двух значимых эффектов при 830° С и 840° С. Поскольку рентгенограммы образца Cha-67,

отожженного при температурах 640° С и 900° С, выглядят по-разному (Рис. 4.3.2), мы предположили, что новый интерметаллид претерпевает полиморфное превращение при 638° С.

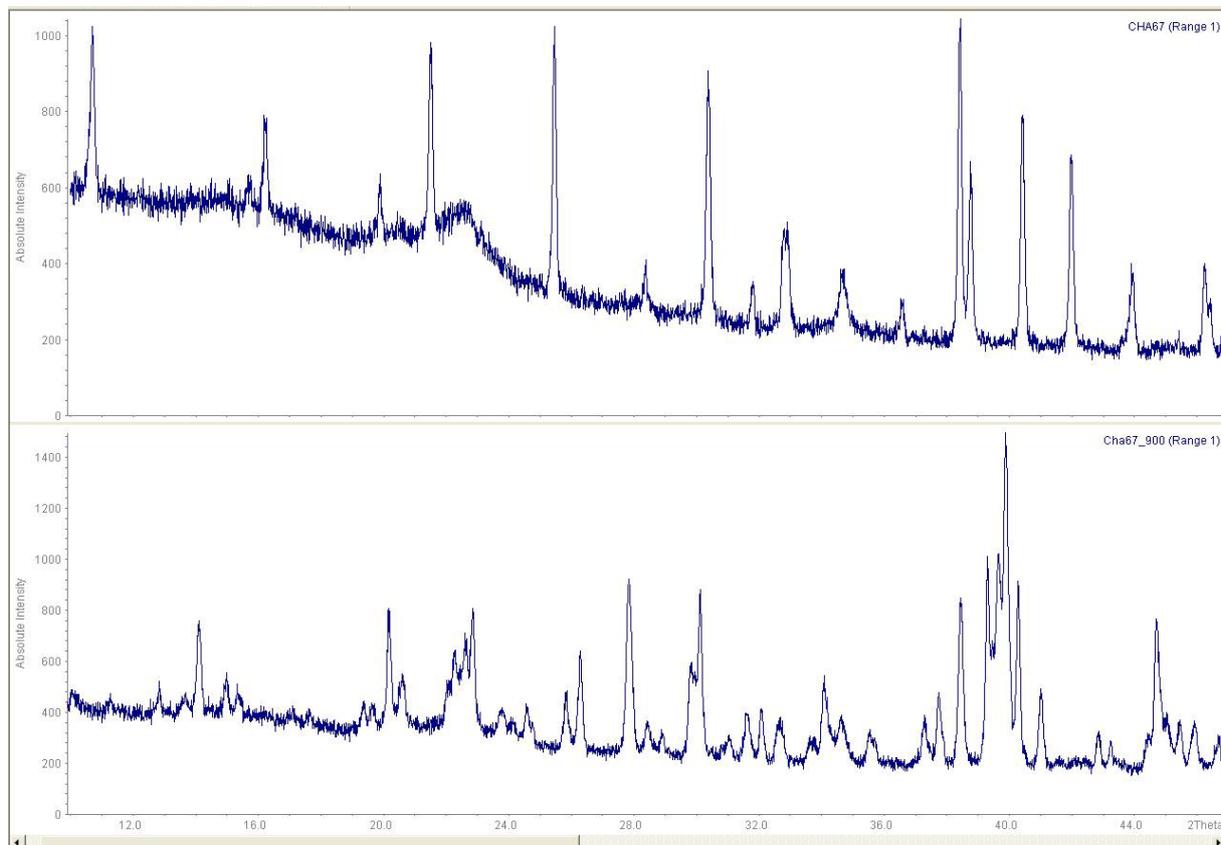


Рис. 4.3.2. Рентгеновские дифрактограммы образцов Cha-67, отожженных при 640° С (вверху) и 900° С (внизу). Измерены на лабораторном порошковом дифрактометре Stoe Stadi-P.

Как видно из составов образцов галлидов Chg-51 и Chg-52 (Таблица 4.3.1) эти новые соединения имеют очень близкий состав, что делает их синтез в виде однофазных сплавов довольно трудной задачей. Это убедительно показали рентгенограммы сплавов Chg-51 и Chg-52 (Рис. 4.3.3), на которых присутствуют дифракционные линии, относящиеся к обоим соединениям. Причем соотношение присутствие фаз в образцах можно легко оценить по низкоугловому пику на  $2\theta=4^\circ$  для соединения состава  $\text{Ce}_{9.09}\text{Rh}_{45.45}\text{Al}_{45.46}$  и пику  $2\theta=5^\circ$ , характерному для соединения  $\text{Ce}_{11.11}\text{Rh}_{44.44}\text{Al}_{44.45}$ .

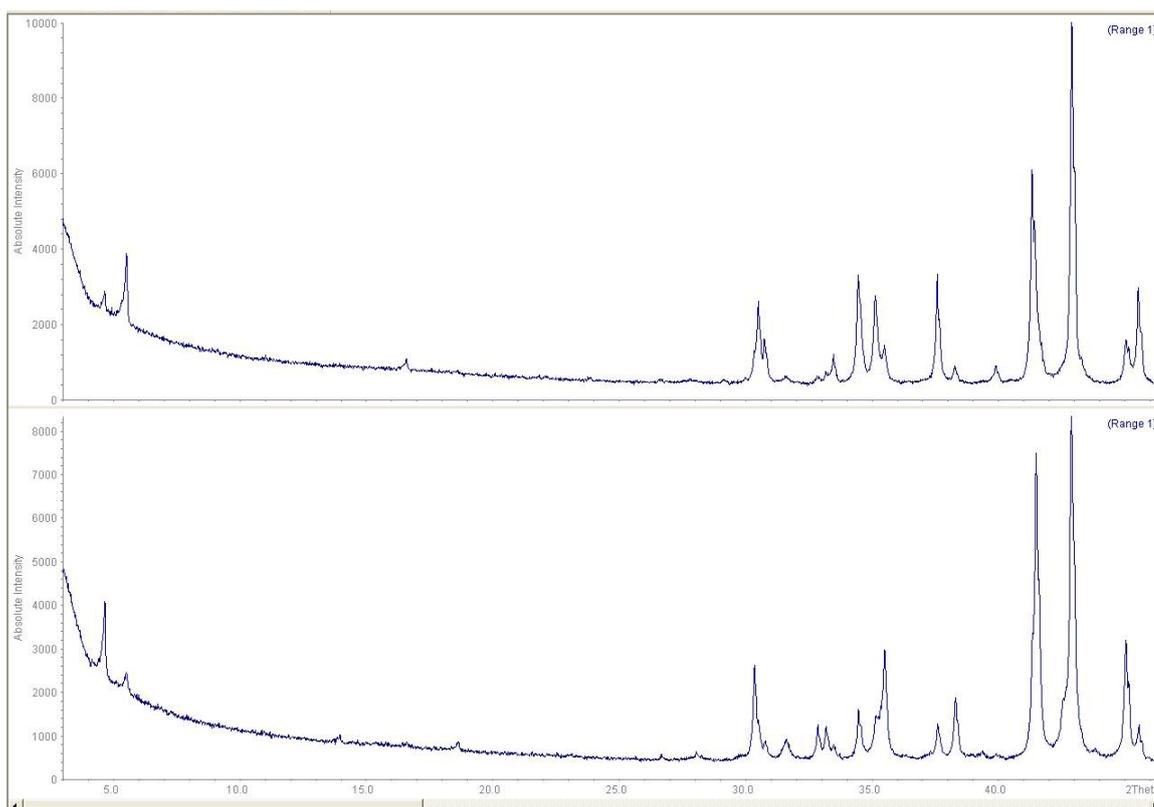


Рис. 4.3.3. Рентгеновские диффрактограммы образцов Chg-51 (вверху) и Chg-52 (внизу). Измерены на лабораторном порошковом дифрактометре Stoe Stadi-P.

Образцы Cha-64, Cha-67, Chg-51 и Chg-52 были отобраны для измерений в Европейском синхротронном центре ESRF в Гренобле с целью установления особенностей их кристаллических структур.

#### Новые интерметаллиды с палладием

Тройная система Ce-Pd-Al богата тройными соединениями, и на сегодняшний день в литературе уже описано более 10 интерметаллидов. Однако фазовая диаграмма этой системы до сих пор не опубликована. Наши исследования равновесий в системе показали, что в области богатой алюминием (>50% Al) и небольшого содержания церия (<10%) существуют несколько новых тройных интерметаллидов. Их изучение серьезно осложняется тем, что монокристаллы этих соединений не образуются ни при синтезе в электрической дуге, ни при дальнейшем гомогенизирующем отжиге. В связи с этим встает задача определения структуры таких соединений из порошковых дифракционных данных, а следовательно прежде всего необходимо получить однофазные образцы. Это в свою очередь затруднено прежде всего тем, что пока неизвестна структура соединения, неизвестен и ее состав. Т.е. получается замкнутый

круг. В таком случае приходится действовать методом последовательного приближения к составу соединения. Локальный рентгеноспектральный анализ играет в таких исследованиях очень существенную роль, поскольку дает важную информацию о присутствующих примесях даже при их малых количествах (<2%).

Образцы Cda-186, Cda272, Cda-275 и Cda-407 содержат в качестве основной фазы новые соединения. Составы сплавов представлены в таблице 4.3.2:

Таблица 4.3.2. Составы (атомные %) новых интерметаллидов с палладием.

Образец	Ce	Pd	Al
Cda-186	10.79	24.33	64.88
Cda-272	5	31	64
Cda-275	7	33	60
Cda-407	4.55	25	70.45

Микроструктуры сплавов представлены на Рис. 4.3.4. Существенным является практически однофазный состав образцов. Состав примесей определен микроанализатором с хорошей точностью, поскольку проводили калибровку прибора по известным соединениям с фиксированным составом.

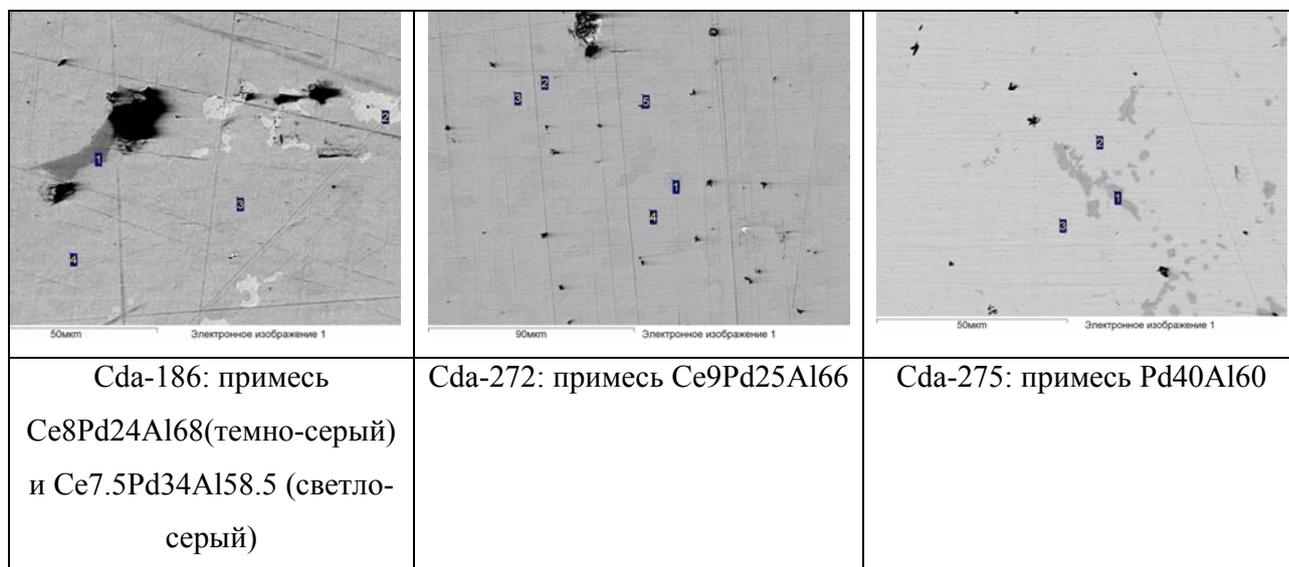


Рис. 4.3.4. Изображение микроструктуры образцов Cda-186 (слева), Cda-272 (в центре) и Cda-275 (справа), полученное с помощью детектора отраженных электронов.

Рентгеновские дифрактограммы четырех образцов из Таблицы 4.3.2 представлены на следующем Рис. 4.3.5:

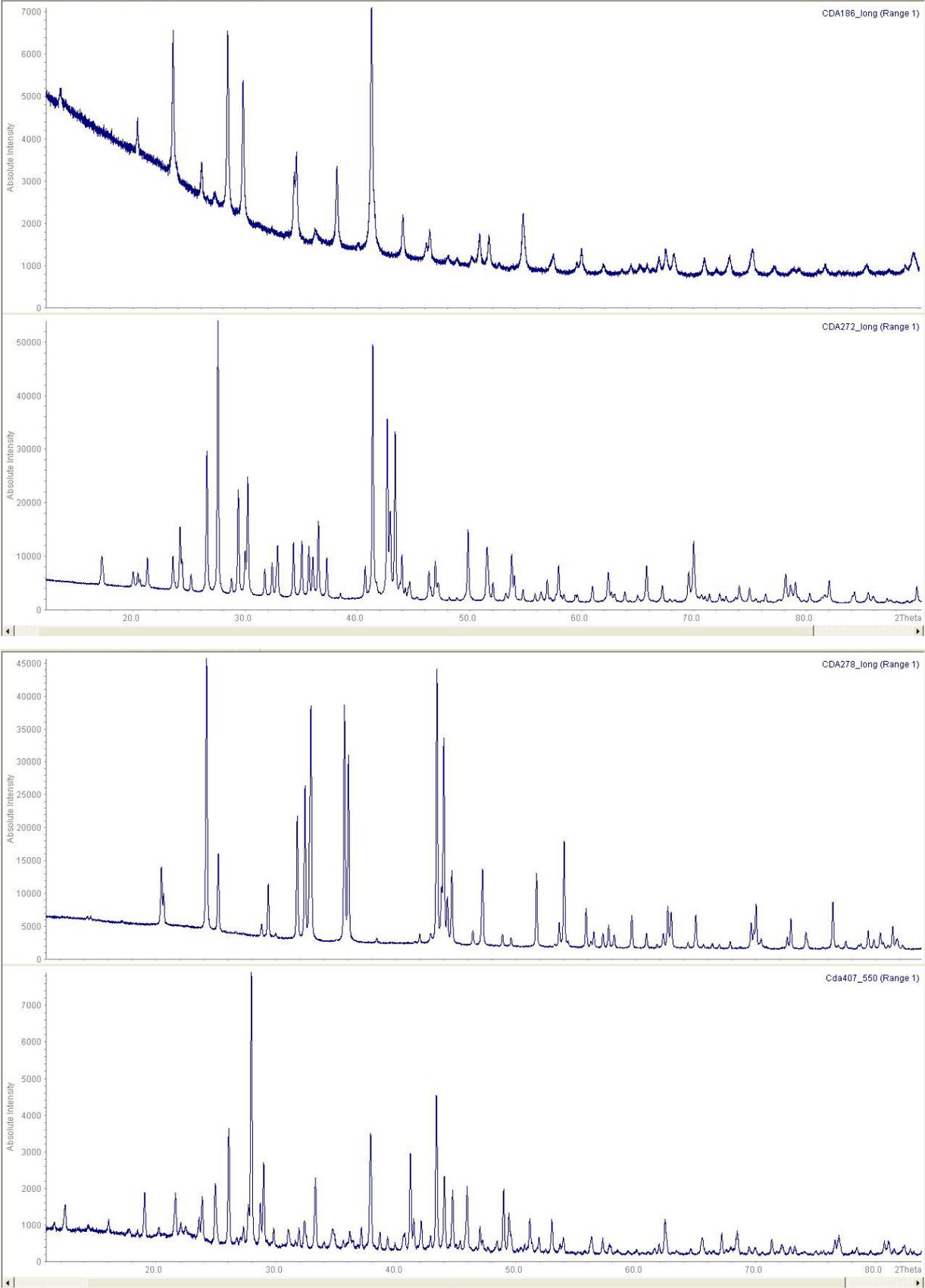


Рис. 4.3.5. Рентгеновские дифрактограммы образцов Cda-186, Cda-272, Cda-278 и Cda-407 (сверху - вниз). Измерены на лабораторном порошковом дифрактометре Stoe Stadi-P.

#### Новые интерметаллиды с платиной

Поиск новых тройных соединений в системе Ce-Pt-Al с большим содержанием алюминия обусловлен существованием в этой области системы соединений с уникальными физическими (магнитными и транспортными) свойствами при низких температурах. Методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в электрической дуге в атмосфере аргона из элементарных компонентов (Ce, Pt, Al) высокой чистоты с последующим отжигом при 550° С и 700° С в вакуумированных кварцевых ампулах были получены соединения  $CePt_2Al_2$  (образец CPA211) и  $Ce_{12.7}Pt_{35.2}Al_{52.1}$  (образец CPA201).

По результатам предварительного рентгеноструктурного исследования было сделано заключение, что алюминид состава  $CePt_2Al_2$  может существовать в двух различных полиморфных модификациях - ромбической и тетрагональной. Кристаллы ромбической модификации обнаружены внутри образца, а кристаллы тетрагональной модификации образуются на поверхности образца сразу после плавления в электрической дуге. Рентгенофазовый анализ литого образца (без отжига) и отожженного образца (Рис. 3.3.6) демонстрирует наличие в нем только ромбической модификации  $CePt_2Al_2$ .

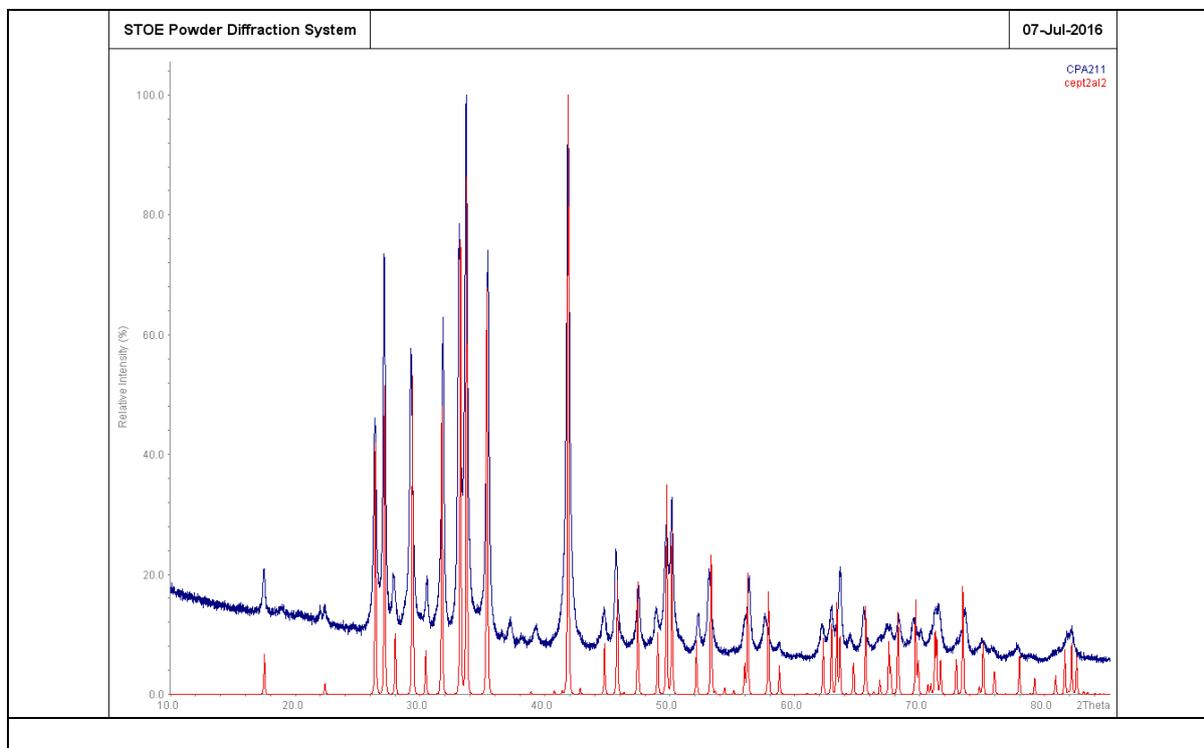


Рис. 4.3.6. Рентгеновская дифрактограмма образца CPA211 (синяя кривая) и расчетная дифрактограмма (красная) ромбической модификации  $CePt_2Al_2$ .

Локальный анализ подтверждает состав полученного соединения, но не позволяет распознать разные полиморфные модификации. Согласно ДТА (Рис. 4.3.7, слева) на термограмме присутствуют особенности при 280° С, 1072° С и 1080° С. Рентгенофазовый анализ образцов после 1072° С и 1080° С показал, что алюминид  $\text{CePt}_2\text{Al}_2$  в образце после 1080° С отсутствует полностью, а в образце после 1072° С присутствует только незначительное количество ромбической модификации  $\text{CePt}_2\text{Al}_2$ .

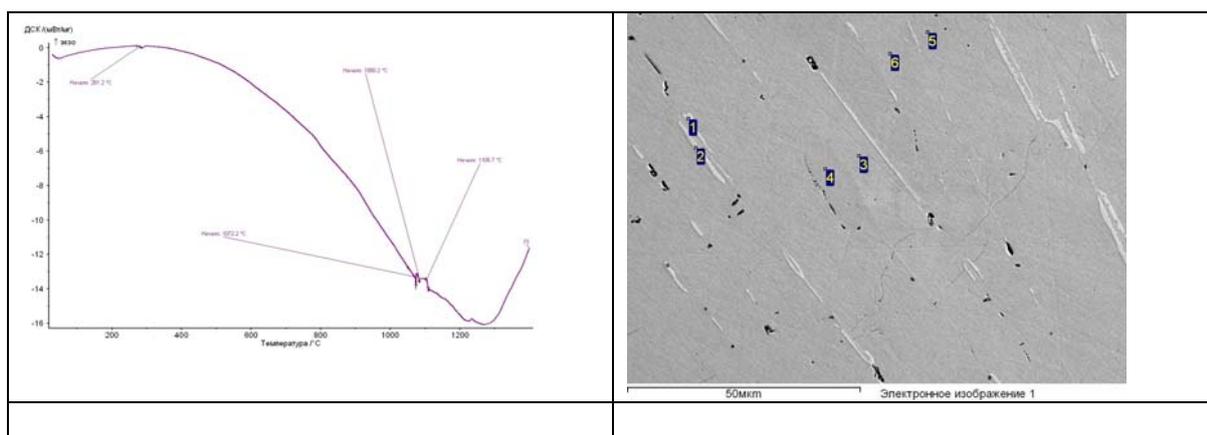


Рис. 4.3.7. Результат ДТА образца CPA211 (слева) и изображение его микроструктуры (справа), полученное с помощью детектора отраженных электронов.

Предварительные исследования образца CPA211 ( $\text{CePt}_2\text{Al}_2$ ) показали необходимость проведения дополнительных прецизионных синхротронных измерений при температурах 260, 280, 300° С с последующим анализом рентгенограмм на предмет поиска возможного фазового перехода из одной полиморфной модификации в другую.

Локальный анализ образца CPA201 ( $\text{Ce}_{12.7}\text{Pt}_{35.2}\text{Al}_{52.1}$ ), отожженного при 550° С, показывает наличие в нем трех фаз:  $\text{Ce}_{12.7}\text{Pt}_{35.2}\text{Al}_{52.1}$ ,  $\text{CePt}_3\text{Al}_3$  и  $\text{PtAl}$ . В свою очередь на соответствующей рентгеновской дифрактограмме (Рис. 4.3.8) присутствуют отражения четырех фаз  $\text{CePt}_3\text{Al}_3$  и  $\text{PtAl}$ , а также два набора межплоскостных расстояний для фазы состава  $\text{Ce}_{12.7}\text{Pt}_{35.2}\text{Al}_{52.1}$ , существующей по-видимому в двух модификациях.

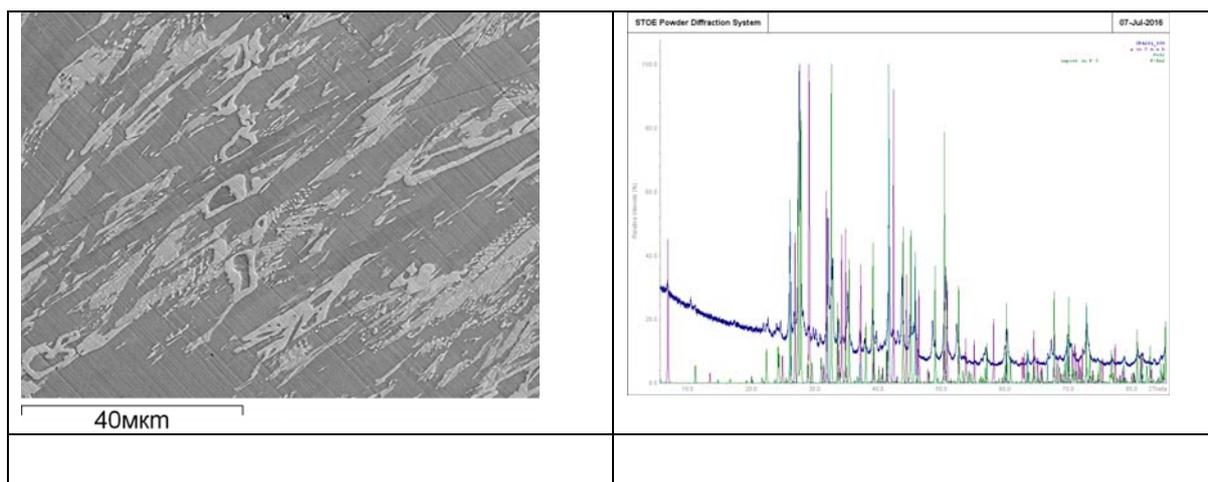


Рис. 4.3.8. Рентгеновская дифрактограмма образца CPA201 (справа, синяя кривая) и изображение его микроструктуры (слева), полученное с помощью детектора отраженных электронов.

Дополнительный отжиг образца  $Ce_{12.7}Pt_{35.2}Al_{52.1}$  при  $700^\circ C$  в течение 30 суток приводит к полному исчезновению одной из модификаций  $Ce_{12.7}Pt_{35.2}Al_{52.1}$ . Проведение съемки этого образца на излучении высокого разрешения при различных температурах в интервале от  $550^\circ C$  до  $700^\circ C$  позволит выявить возможный фазовый переход из одной модификации в другую и установить параметры элементарных ячеек обеих модификаций.

#### Новый интерметаллид в системе Ce-Ru-Ga

Образец CRG113 состава  $Ce_{16.2}Ru_{38.8}Ga_{45.0}$  получен в системе Ce-Ru-Ga наряду с другими тройными соединениями при исследовании интерметаллидов с валентными флуктуациями атомов церия. Соединение не удается получить в однофазном виде, его образцы содержат примеси близко расположенных к нему фаз, в частности, на рентгенограмме присутствуют линии  $Ce_2Ru_2Ga_3$  и  $Ce_2Ru_{3-x}Ga_{5+x}$ . Результаты локального рентгеноспектрального анализа хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа и демонстрируют присутствие тех же кристаллических фаз.

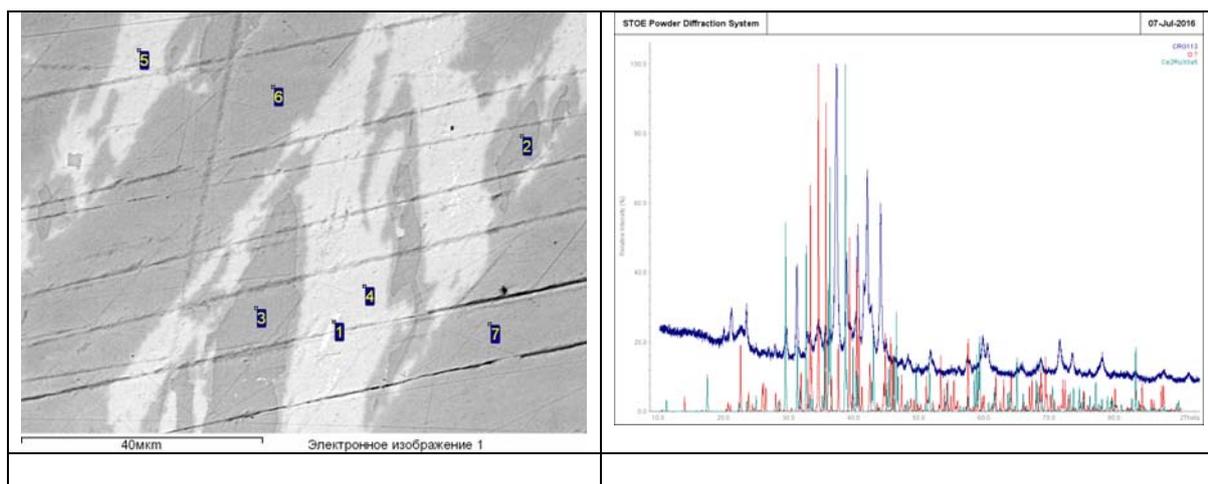


Рис. 4.3.9. Рентгеновская дифрактограмма образца CRG201 (справа, синяя кривая) и изображение его микроструктуры (слева), полученное с помощью детектора отраженных электронов.

Монокристаллы нового галлида получить не удается. Определение параметров элементарной ячейки сопряжено с определенными трудностями из-за наложения пиков других фаз. Предварительные параметры элементарной ячейки при уточнении отличаются невысоким критерием качества, и, следовательно, не могут считаться достоверными. Получение качественной синхротронной рентгенограммы для образца CRG113 (Ce<sub>16.2</sub>Ru<sub>38.8</sub>Ga<sub>45.0</sub>) сделает возможным определение не только параметров, но и решение кристаллической структуры нового галлида.

По результатам предварительных исследований новых тройных ИМС для измерений в Европейском синхротронном центре ESRF в Гренобле были отобраны 16 образцов.

#### 4.4. β-Замещенные металлопорфирины.

Комплекс Pd(II) тетраэтилового эфира копропорфина I (образец CPIPdOH).

ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1,22(12H, т, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,19((8H, т, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,47(12H, с, C-CH<sub>3</sub>), 4,22(16H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO), 9,68(4H, с, CH). MS (MALDI-TOF): m/z 926.4 (рассчитано для [M+H]<sup>+</sup> 926.5). UV-vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub>, нм (log ε\*10<sup>-3</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]) 392 (254), 510-513 (12.4), 545 (45.6).

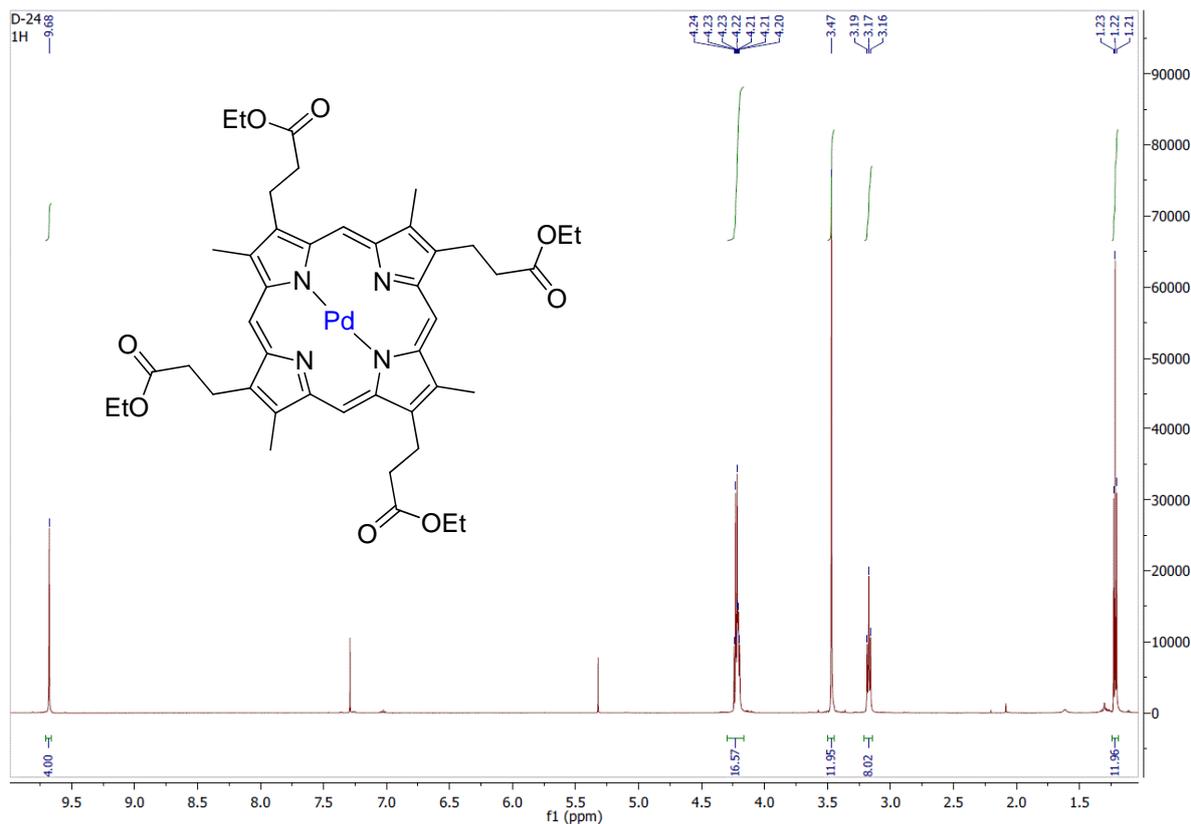


Рис. 4.4.1. MALDI-TOF масс-спектр образца CPIPdOH.

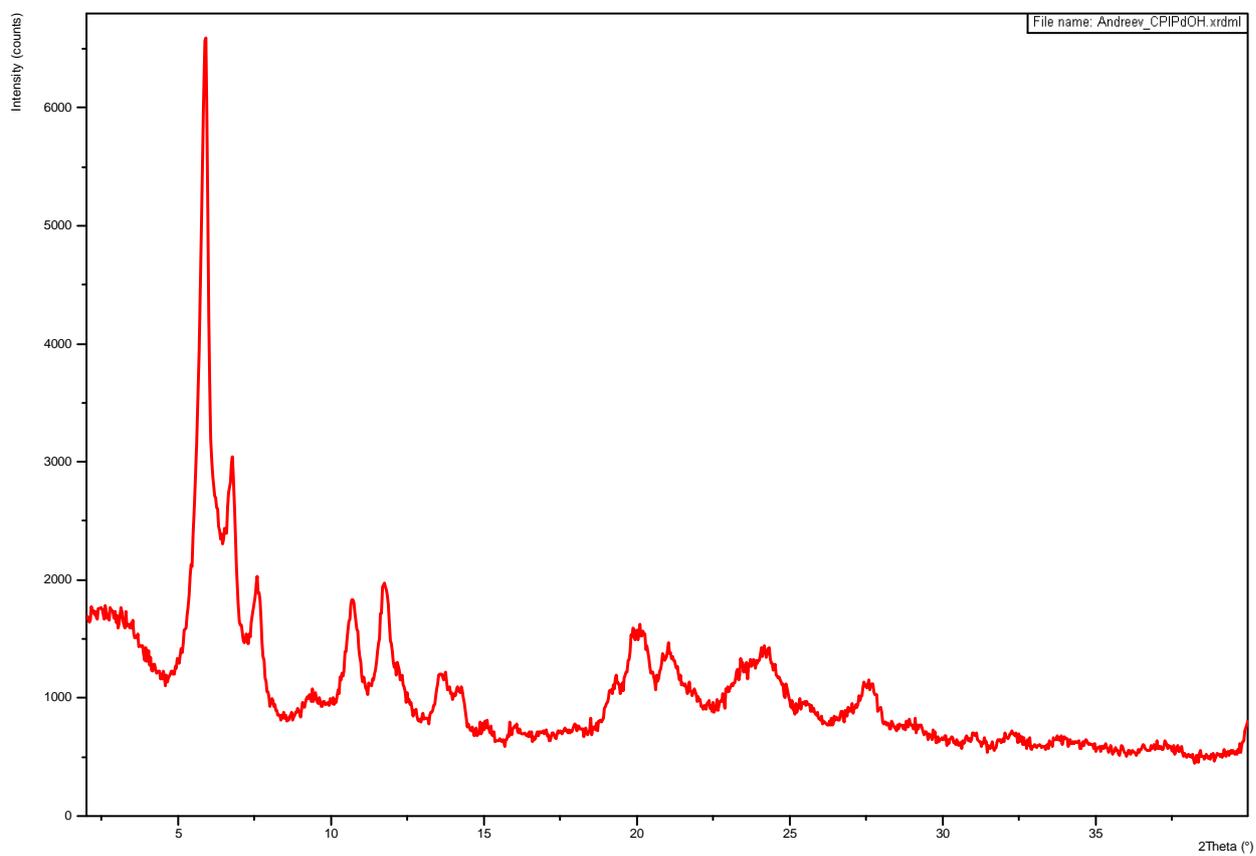


Рис. 4.4.2. Рентгеновская дифрактограмма образца CPIPdOH.

Дифрактограмма CPIPdOH (Рис. 4.4.2), измеренная на лабораторном порошковом дифрактометре, показала удовлетворительную степень кристалличности образца и возможность определения параметров его элементарной ячейки, и он был отобран для измерений в Европейском синхротронном центре ESRF в Гренобле.

Комплексы Ru(II) тетраэтилового эфира копропорфирина I (образцы CPIRu-verh и CPIRu-niz).

В зависимости от условий кристаллизации комплекса с Ru(II) были получены образцы, которые характеризуются различными рентгеновскими дифрактограммами (Рис. 4.4.3). При этом обе дифрактограммы свидетельствуют о хорошей кристалличности образцов CPIRu-verh и CPIRu-niz, и они были отобраны для измерений в Европейском синхротронном центре ESRF в Гренобле.

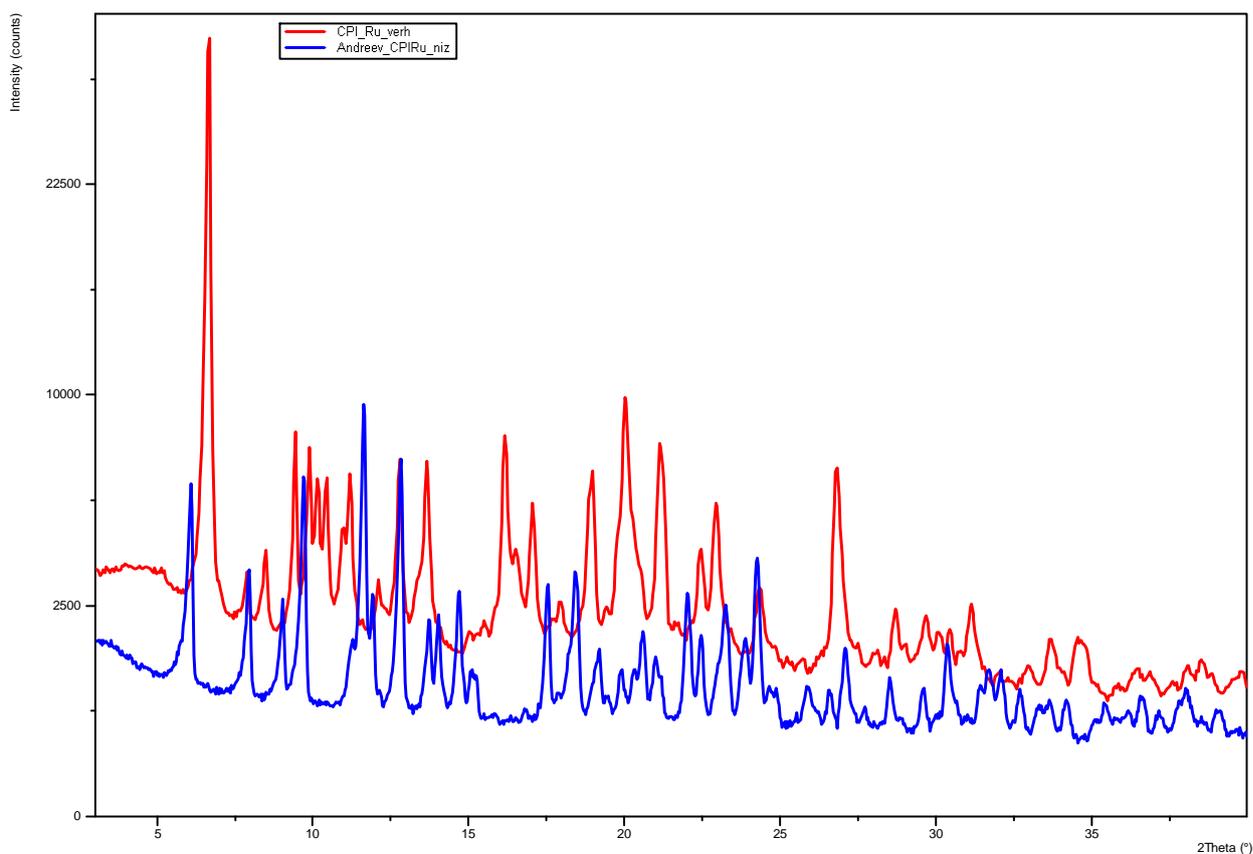


Рис. 4.4.3. Рентгеновские дифрактограммы образцов CPIRu-verh (красная кривая) и CPIRu-niz (синяя кривая).

Комплекс Pd(II) диэтилового эфира мезопорфирина IX (образец E-I).

ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,14-1,14(6H, т-т,  $\text{CH}_3$ ), 1,88-1,90(6H, т,  $\text{CH}_3$ ), 3,29-3,32(4H, т-т,  $\text{CH}_2$ ), 3,62(3H, с,  $\text{C-CH}_3$ ), 3,63(3H, с,  $\text{C-CH}_3$ ), 3,65(3H, с,  $\text{C-CH}_3$ ), 3,66(3H, с,  $\text{C-CH}_3$ ), 4,06-4,10(4H, т-т,  $\text{CH}_2$ ), 4,16-4,20(4H, к-к,  $\text{CH}_2$ ), 4,40-4,43(4H, т-т,  $\text{CH}_2$ ), 10,11(1H, с,  $\text{CH}$ ), 10,12(1H, с,  $\text{CH}$ ), 10,12(1H, с,  $\text{CH}$ ), 10,13(1H, с,  $\text{CH}$ ). UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\log \epsilon \cdot 10^{-3}$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]) 391 (254), 513-515 (12.4), 545 (45.6).

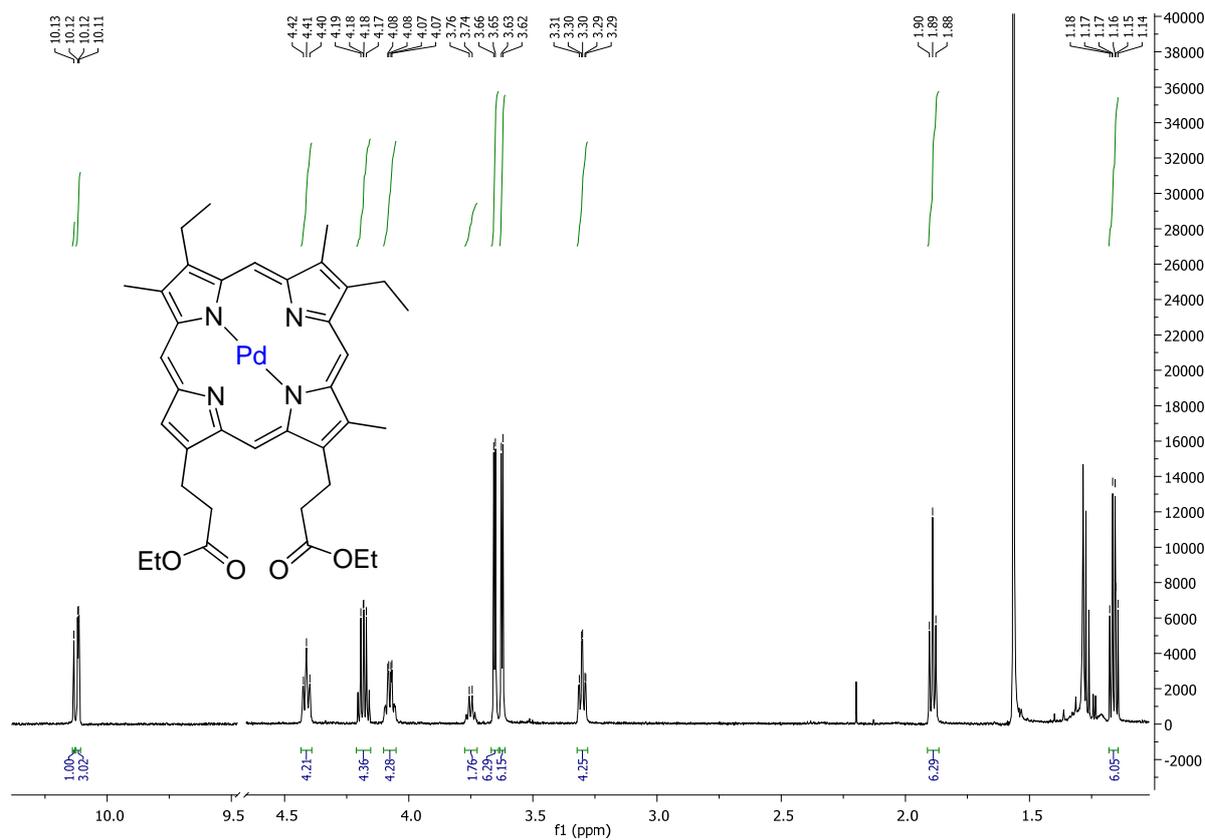


Рис. 4.4.4. MALDI-TOF масс-спектр образца E-I.

Дифрактограмма E-I (Рис. 4.4.5), измеренная на лабораторном порошковом дифрактометре, показала хорошую степень кристалличности образца, он был отобран для измерений в Европейском синхротронном центре ESRF в Гренобле.

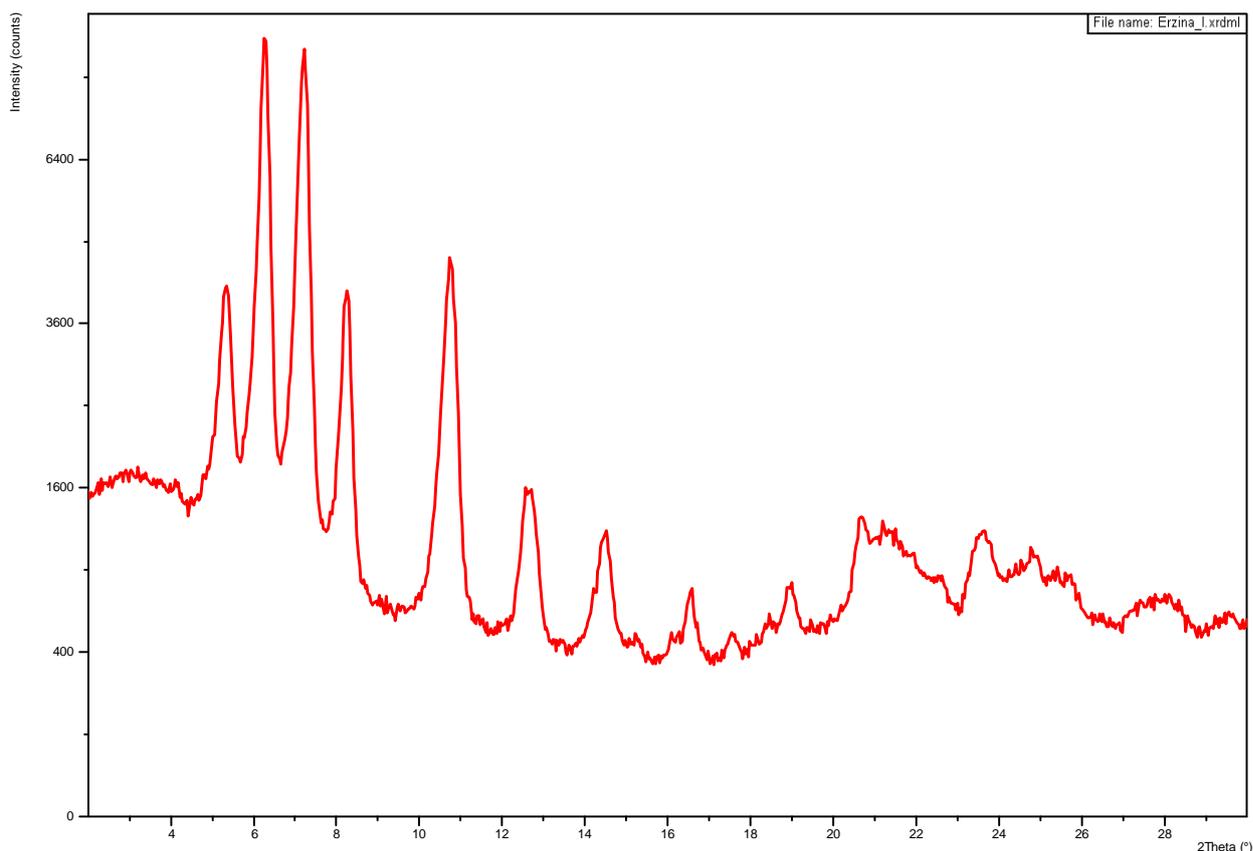


Рис. 4.4.5. Рентгеновская дифрактограмма образца Е-І.

Комплекс Pd(II) азометинового производного тетраизопропилового эфира копропорфина І с метиламином.

ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,22 (6H, м, 13- $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1,22 (3H, т, 13- $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1,41(3H, т, 8- $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2,69 (2H, т,  $J=7.9$  Гц, 8- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ), 2,92 (2H, т,  $J=7.9$  Гц, 13- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ), 3,14 (4H, т,  $J=7.9$  Гц, 3-,18- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ), 3,34 (3H, с, 7-  $\beta\text{-CH}_3$ ), 3,42 (3H, с, 17- $\beta\text{-CH}_3$ ), 3,43 (3H, с, 2- $\beta\text{-CH}_3$ ), 3,50 (2H, т,  $J=7.9$  Гц, 8- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ), 3,78 (3H, с,  $\text{CH}_3$  в  $\text{CH}=\text{N-Me}$ ), 3,92 (2H, т,  $J=7.9$  Гц, 13- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ), 4,17 (4H, кв,  $J=7.3$  Гц, 3-,18-  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ), 4,25 (4H, м, 13- $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4,25 (2H, к, 13- $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4,35 (2H, к, 8- $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 9,48 (1H, с,  $\text{CH}$  в  $\text{CH}=\text{N-Me}$ ), 9,49 (1H, с, 15- $\text{H}$ ), 9,60 (1H, с, 5- $\text{H}$ ), 9,61 (1H, с, 20- $\text{H}$ ). MS (MALDI-TOF):  $m/z$  912.4. (рассчитано для] +  $\text{M}]^+$  912.4. UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\log \epsilon \cdot 10^{-3}$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]) 397(252), 516 (11.2), 549(46.5).

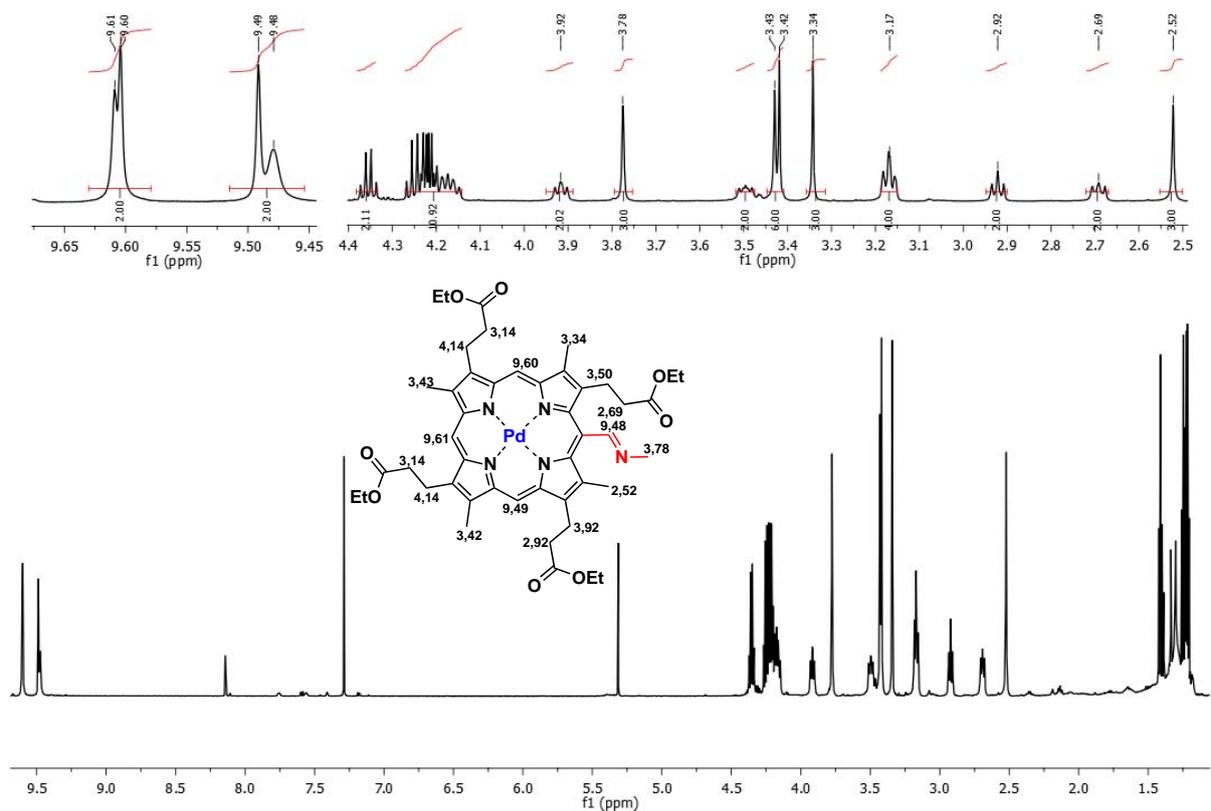


Рис. 4.4.6. MALDI-TOF масс-спектр образца комплекса с Pd(II).

Данное соединение пока получено в минимальном количестве (менее 2 мг), которое не позволяет проводить измерения на лабораторном порошковом дифрактометре.

Азотиновые производные комплекса Pd(II) мезопорфирина IX с метиламином (a-d), полученные в условиях кинетического контроля (образец DM34).

(a): ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,20 (3H, т,  $J=7.9$  Гц,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1,77 (3H, т,  $J=7.9$  Гц,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3,07 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,23-3,27 (4H, к,  $J=7.3$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 3,54 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,51-3,55 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ), 3,57 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,90-3,94 (2H, к,  $J=7.3$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 3,99 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ), 4,19 (4H, м), 4,30 (4H, м), 9,87 (1H, с, H), 9,91 (1H, с, H), 9,92 (1H, с, H) 10,4 (1H, с, CH в  $\text{CH}=\text{N-Me}$ ). UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\log \epsilon \cdot 10^{-3}$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]) 395(251), 513-515 (11.4), 548(46). MS (MALDI-TOF):  $m/z$  768,3. Рассчитано для  $[\text{M}]^+$  768,2.

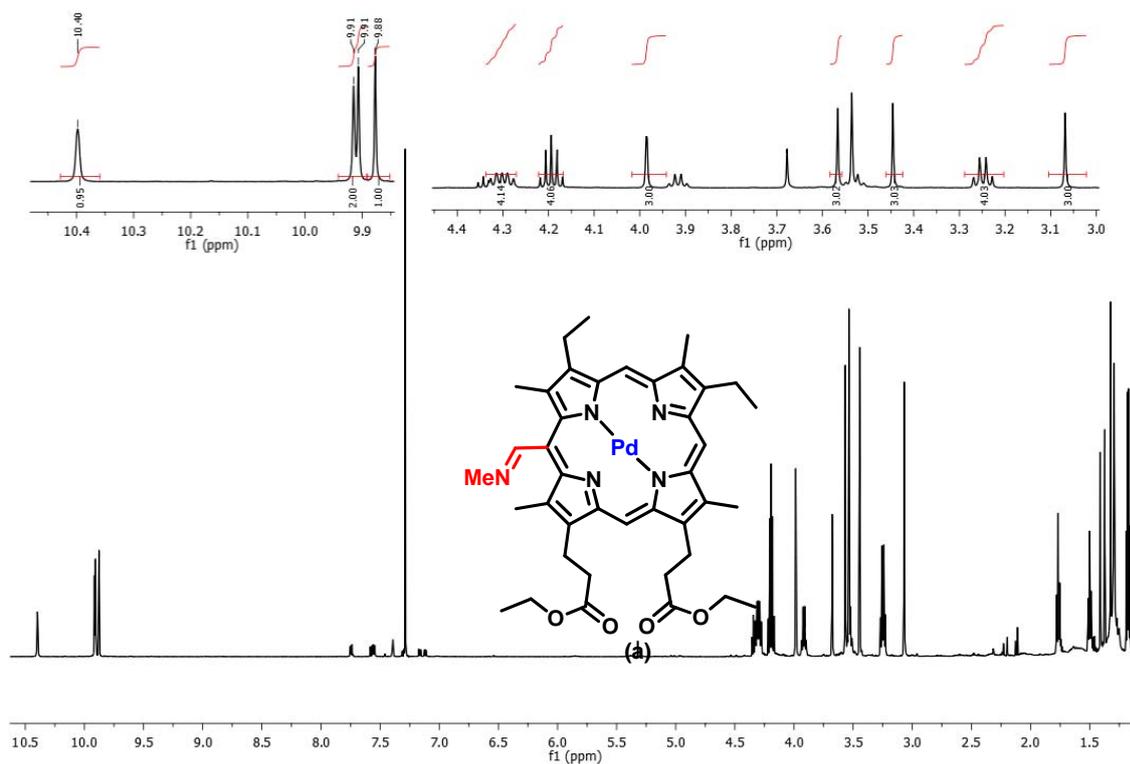


Рис. 4.4.7. MALDI-TOF масс-спектр образца DM34 (а).

(b,c): ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,82 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 2,87 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,41 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,44 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,52 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,48 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,52 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,92 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ), 3,90 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ), 9,68 (1H, с, H), 9,73 (1H, с, H), 9,74 (1H, с, H), 9,76(1H, с, мезо-H), 9,80 (1H, с, Мезо-H), 9,87 (1H, с, CH в  $\text{CH}=\text{N-Me}$ ), 10,03 (1H, с, CH в  $\text{CH}=\text{N-Me}$ ) UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\log \epsilon \cdot 10^{-3}$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]) 396(251), 513-514 (11.4), 549(46). MS (MALDI-TOF):  $m/z$  768,3. Рассчитано для  $[\text{M}]^+$  768,2.

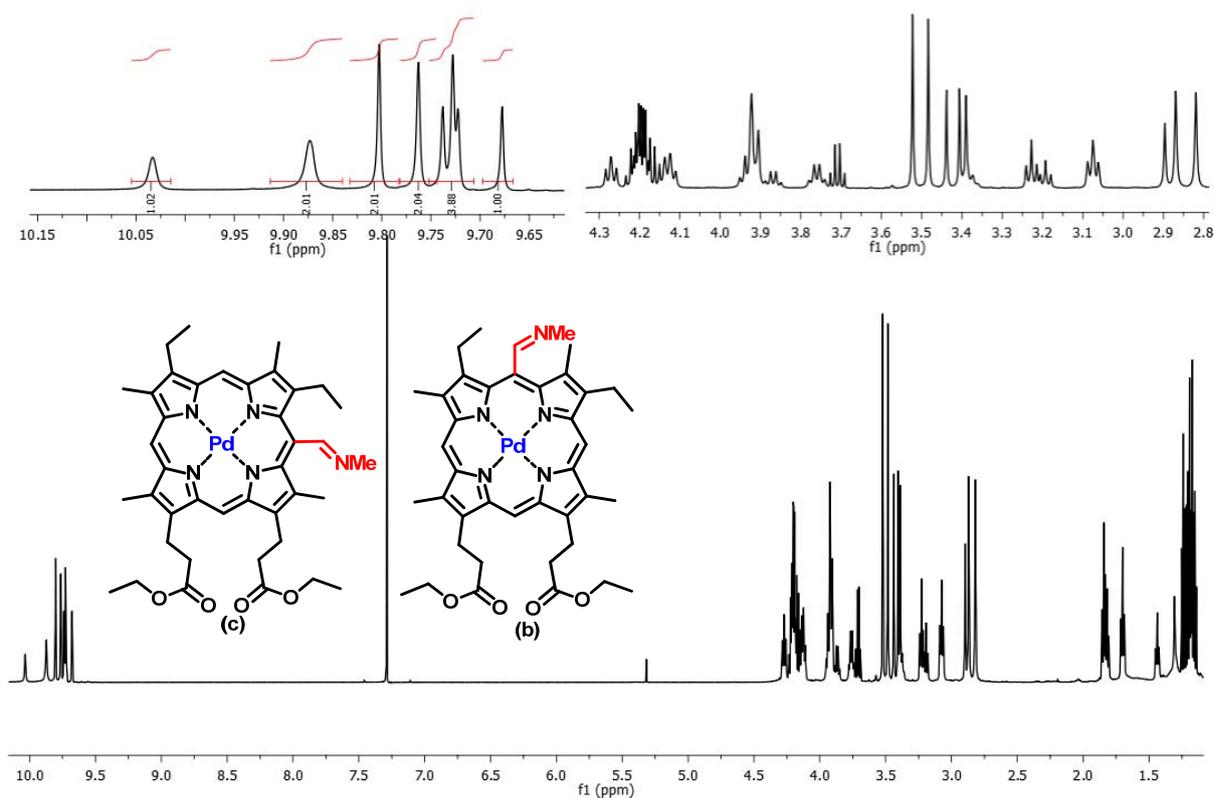


Рис. 4.4.8. MALDI-TOF масс-спектр образца DM34 (b,c).

(d): UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ): 1,35-1,38 (6H, м), 1,85-1,89 (6H,м), 2,86-2,92 (4H, м), 3,48 (3H, с,  $\beta$ -Me), 3,52 (3H, с,  $\beta$ -Me), 3,54 (3H, с,  $\beta$ -Me), 3,56 (3H, с,  $\beta$ -Me), 3,82-3,85 (2H, м), 2,87-3,90 (2H, м), 3,91 (3H, с, NCH<sub>3</sub>), 3,99-4,02 (4H, м), 4,30-3,34 (4H, м), 9,91(1H, с, мезо-H), 9,95 (2H, с, Мезо-H), 10,52 (1H, с, CH в CH=N-Me).  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\log \varepsilon \cdot 10^{-3}$  [M $\cdot$ lcm $^{-1}$ ]) 395(251), 513-515 (11.4), 549(46). MS (MALDI-TOF): m/z 768,3. Рассчитано для [M]<sup>+</sup> 768,2. Получили смесь изомеров: 0,021 г (20 a) 41%, 0,016 г (20 b,c) 32%, 0,002 г (20 d) 4%.

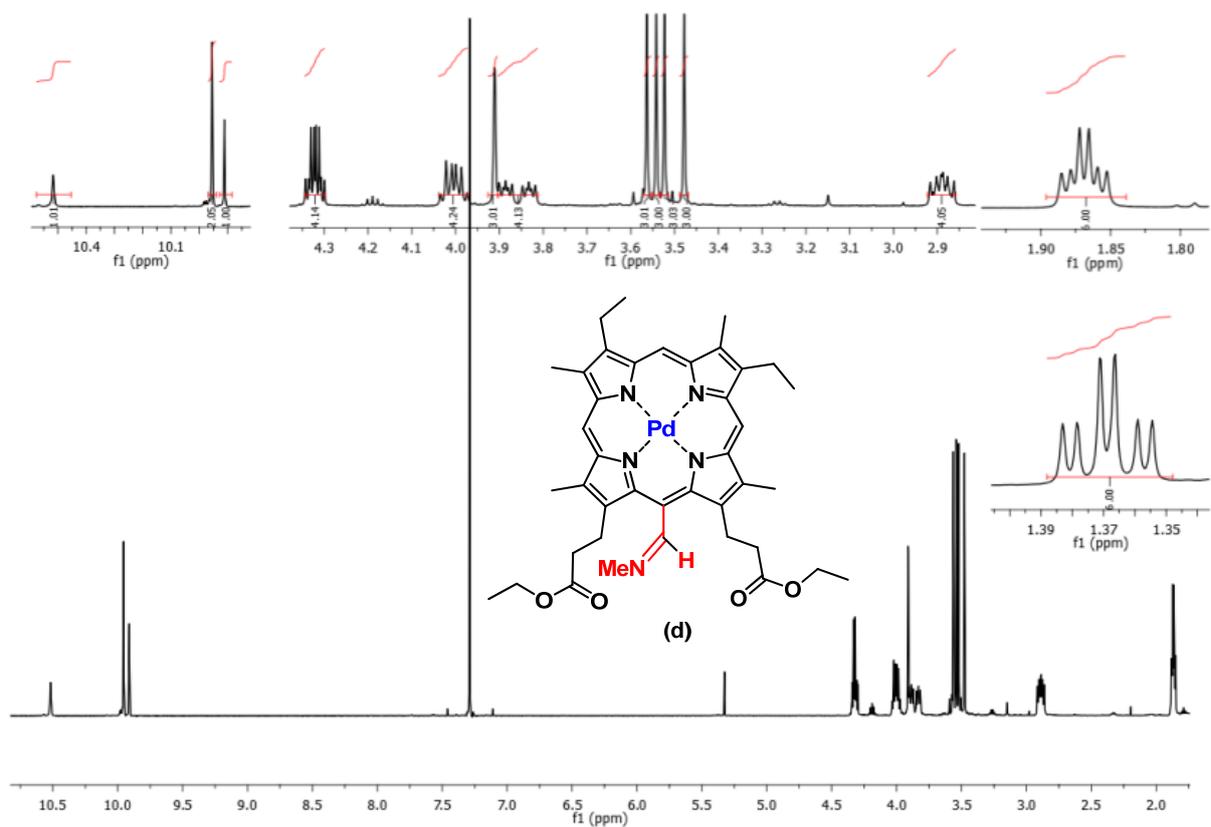


Рис. 4.4.9. MALDI-TOF масс-спектр образца DM34 (d).

Дифрактограмма образца DM34 (a) (Рис. 4.4.10), измеренная на лабораторном порошковом дифрактометре, показала хорошую степень кристалличности образца, он был отобран для измерений в Европейском синхротронном центре ESRF в Гренобле.

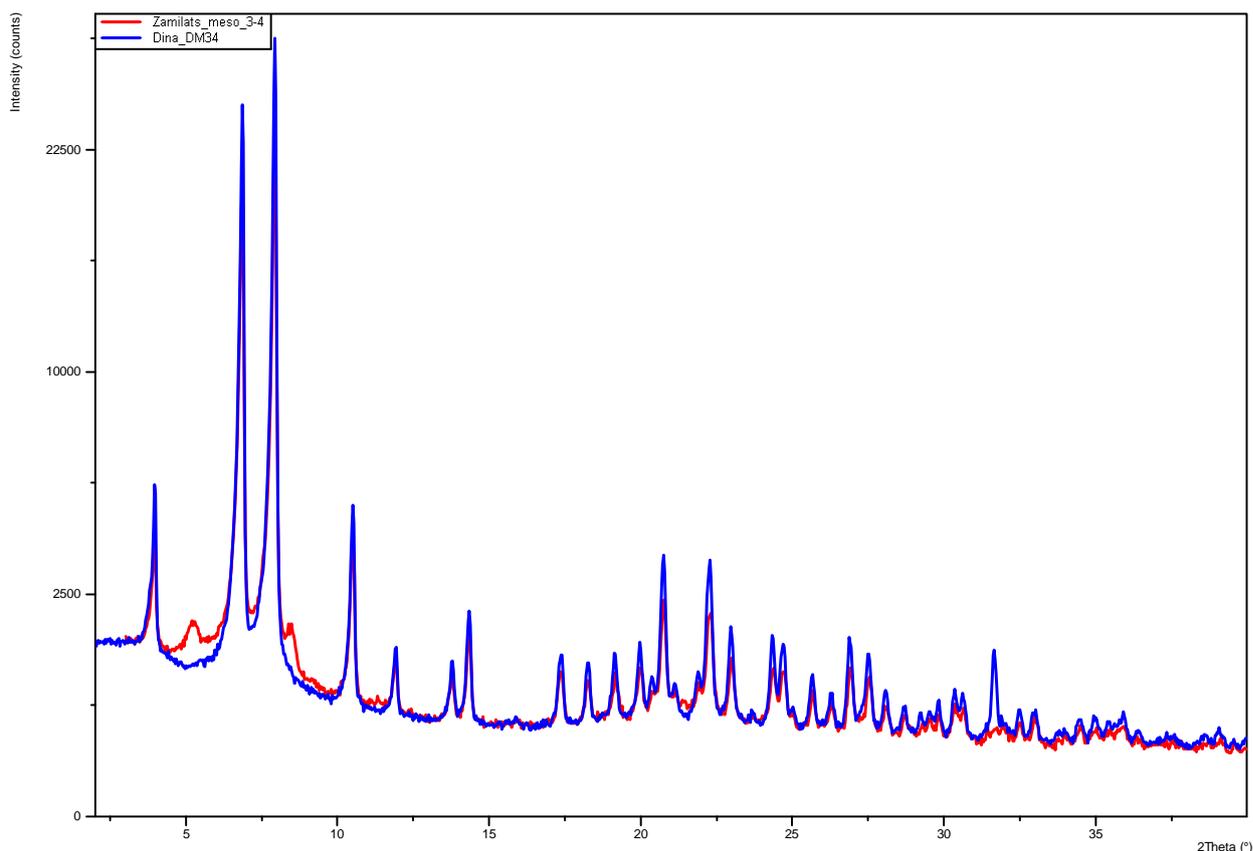


Рис. 4.4.10. Рентгеновская дифрактограмма образца DM34 (а), перекристаллизованного (синяя кривая) и непосредственно выпавшего в осадок (красная кривая).

Образцы всех соединений, описанных ниже, пока что получены в минимальных количествах (менее 2 мг), которые не позволяют проводить измерения на лабораторном порошковом дифрактометре. Поэтому для них приведены только ЯМР данные.

Азотетинные производные комплекса Pd(II) мезопорфирина IX с метиламином (a-d) в условиях термодинамического контроля.

(a): ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,20 (3H, т,  $J=7.9$  Гц,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1,77 (3H, т,  $J=7.9$  Гц,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3,07 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,23-3,27 (4H, к,  $J=7.3$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 3,54 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,51-3,55 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ), 3,57 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,90-3,94 (2H, к,  $J=7.3$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 3,99 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ), 4,19 (4H, м), 4,30 (4H, м), 9,87 (1H, с, H), 9,91 (1H, с, H), 9,92 (1H, с, H) 10,4 (1H, с, CH в  $\text{CH}=\text{N-Me}$ ). UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\log \epsilon \cdot 10^{-3}$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]) 395(251), 513-515 (11.4), 548(46). MS (MALDI-TOF):  $m/z$  768,3. Рассчитано для  $[\text{M}]^+$  768,2.

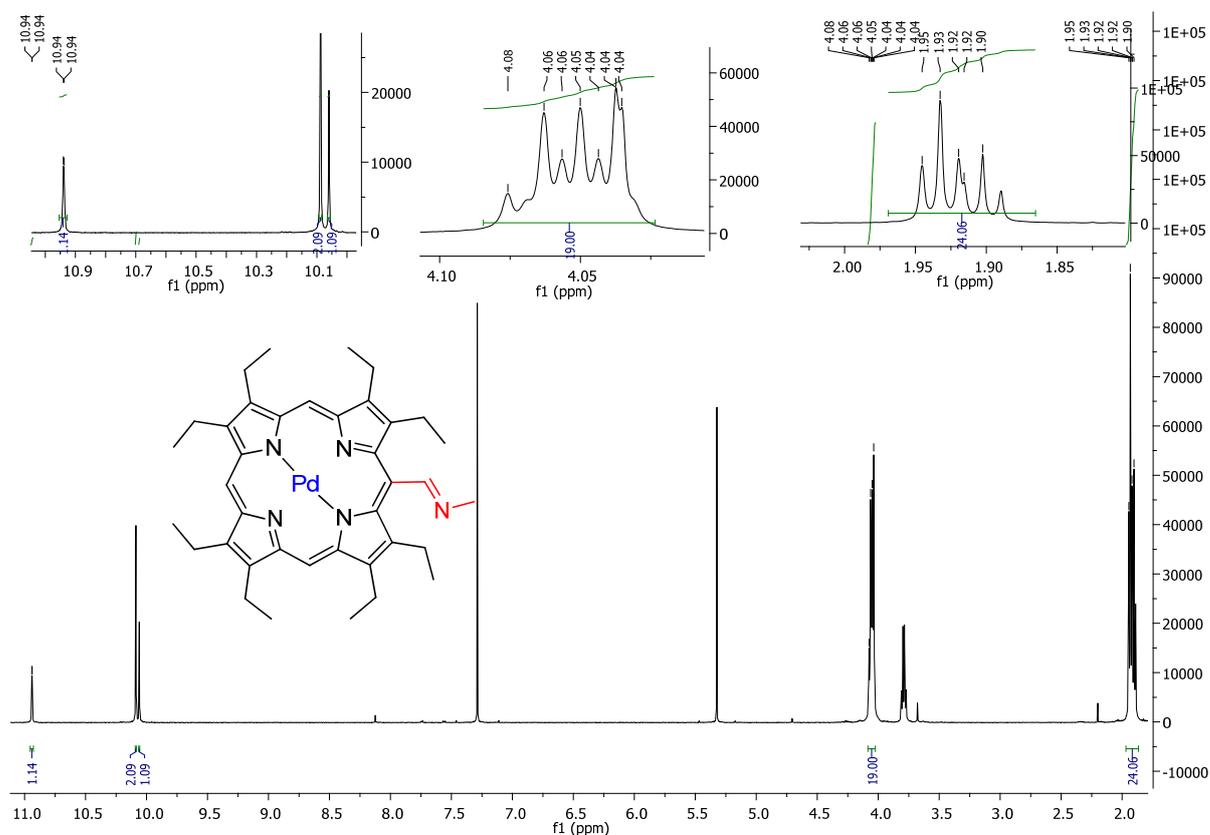
(b,c): ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,82 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 2,87 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,41 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,44 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,52 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,48 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,52 (3H, с,  $\beta\text{-Me}$ ), 3,92 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ),

3,90 (3H, с, NCH<sub>3</sub>), 9,68 (1H, с, H), 9,73 (1H, с, H), 9,74 (1H, с, H), 9,76(1H, с, мезо-H), 9,80 (1H, с, Мезо-H), 9,87 (1H, с, CH в CH=N-Me), 10,03 (1H, с, CH в CH=N-Me) UV-vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub>, nm (log ε\*10<sup>-3</sup> [M-1cm<sup>-1</sup>]) 396(251), 513-514 (11.4), 549(46). MS (MALDI-TOF): m/z 768,3. Рассчитано для [M]<sup>+</sup> 768,2.

(d): UV-vis (CHCl<sub>3</sub>): 1,35-1,38 (6H, м), 1,85-1,89 (6H, м), 2,86-2,92 (4H, м), 3,48 (3H, с, β-Me), 3,52 (3H, с, β-Me), 3,54 (3H, с, β-Me), 3,56 (3H, с, β-Me), 3,82-3,85 (2H, м), 2,87-3,90 (2H, м), 3,91 (3H, с, NCH<sub>3</sub>), 3,99-4,02 (4H, м), 4,30-3,34 (4H, м), 9,91(1H, с, мезо-H), 9,95 (2H, с, Мезо-H), 10,52 (1H, с, CH в CH=N-Me). λ<sub>max</sub>, nm (log ε\*10<sup>-3</sup> [M-1cm<sup>-1</sup>]) 395(251), 513-515 (11.4), 549(46). MS (MALDI-TOF): m/z 768,3. Рассчитано для [M]<sup>+</sup> 768,2. Получили смесь изомеров: 0,021 г (20 a) 41%, 0,016 г (20 b,c) 32%, 0,002 г (20 d) 4%.

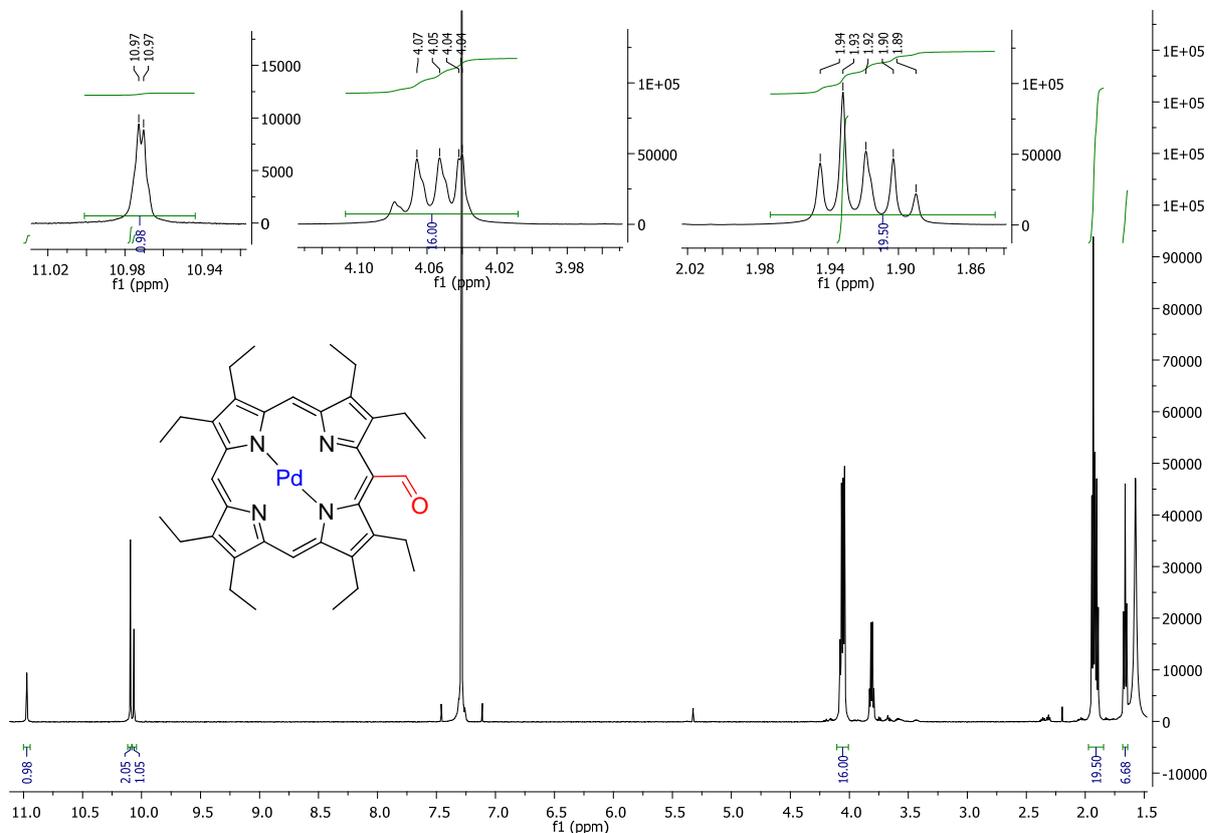
Азотетинное производное комплекса Pd(II) октоэтилпорфирина с метиламином.

ЯМР 1H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1,90-1,95 (24H, м, CH<sub>3</sub>), 4,04-4,08 (19H, м), 10,06 (1H, с, H), 10,09 (2H, с, H) 10,94 (1H, д, CH в CH=N-Me). MS (MALDI-TOF): m/z 680,3. Рассчитано для [M]<sup>+</sup> 680,2.



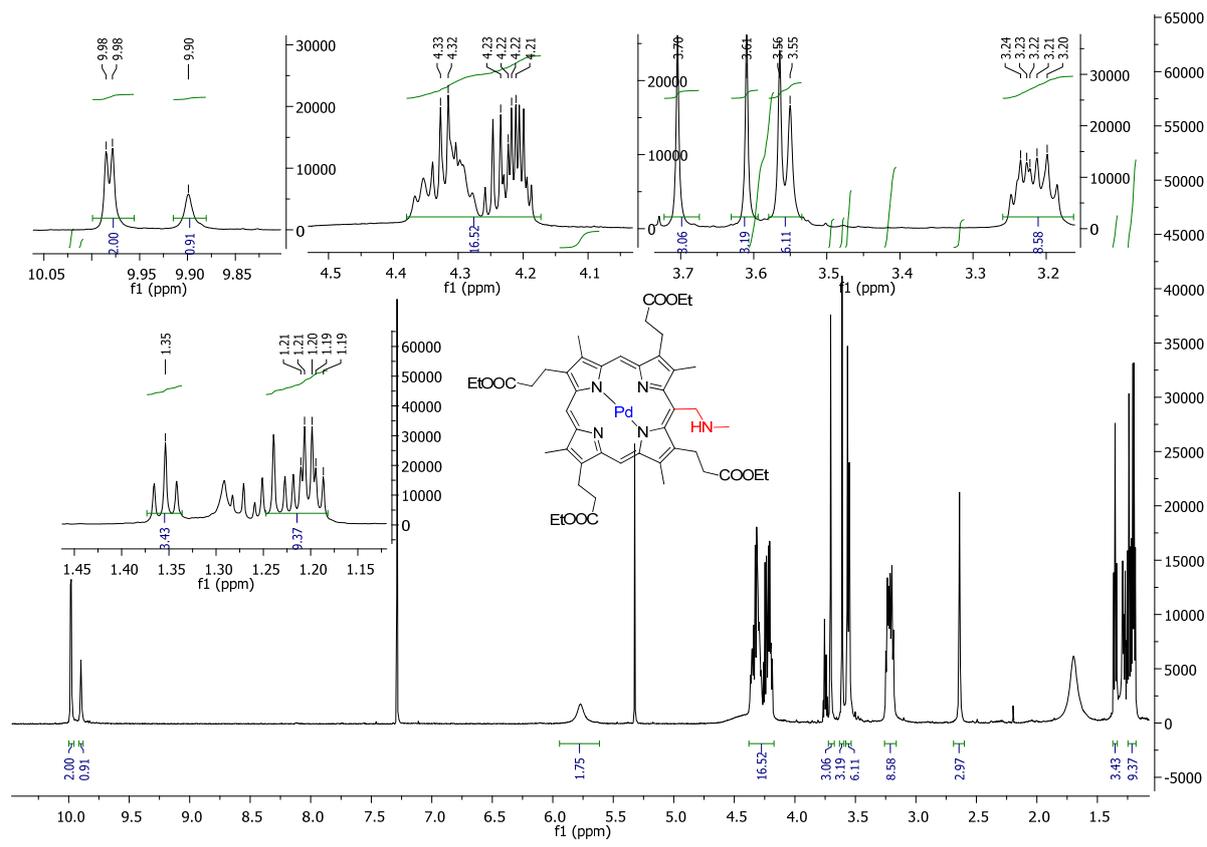
Формильное производное комплекса Pd(II) октоэтилпорфирина.

ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,89-1,94 (24H, м,  $\text{CH}_3$ ), 4,04-4,08 (16H, м), 10,07 (1H, с, H), 10,09 (2H, с, H) 10,97 (1H, д, CH в CHO). MS (MALDI-TOF):  $m/z$  667,1. Рассчитано для  $[\text{M}]^+$  667,2.



Комплекс Pd(II) метиламинопроизводного тетраэтилового эфира копропорфирина I.

ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,19-1,24 (9H, м,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1,35 (3H, т,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2,54 (3H, с,  $-\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ ), 3,20-3,24 (8H, м,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ), 3,35 (3H, с,  $\beta\text{-CH}_3$ ), 3,56 (3H, с,  $-\beta\text{-CH}_3$ ), 3,61 (3H, с,  $-\beta\text{-CH}_3$ ), 3,70 (3H, с,  $-\beta\text{-CH}_3$ ), 4,20-4,25 (8H, м,  $\text{CH}_2$ ), 4,30-4,34 (8H, м,  $\text{CH}_2$ ), 5,77 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 9,90 (1H, с, H), 9,98 (1H, с, H), 9,98 (1H, с, H).



#### 4.5. Фталоцианины.

Для всех образцов фталоцианинов были измерены экспериментальные спектры MALDI-TOF/TOF, экспериментальные спектры поглощения (ЭСП) и рентгеновские дифрактограммы, которые приведены ниже.

Образец 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-*трет*-бутилфталоцианина гадолия.

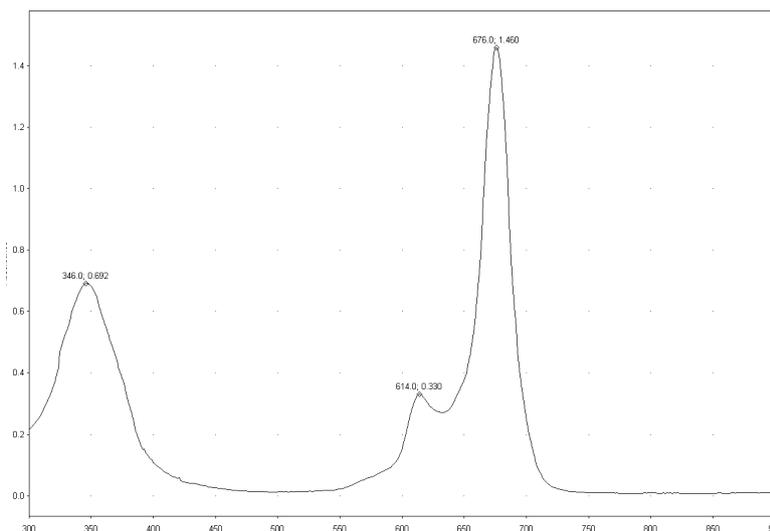


Рис. 4.5.1. Электронный спектр поглощения *трет*-бутилзамещенного фталоцианина гадолиния в бензоле.

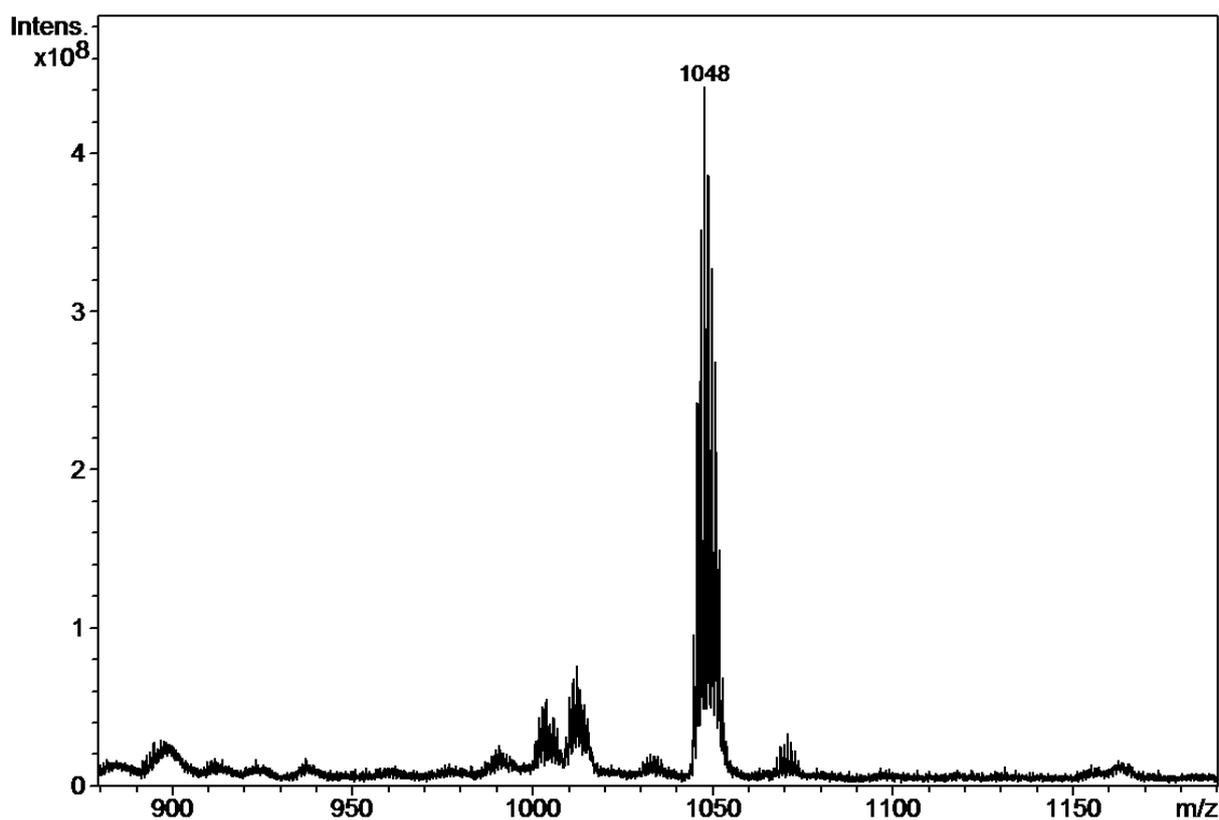


Рис. 4.5.2. Масс-спектр MALDI TOF *трет*-бутилзамещенного фталоцианина гадолиния.

Дифрактограмма данного соединения (образец АТ-22, Рис. 4.5.3), измеренная на лабораторном порошковом дифрактометре, показала, что полученный образец является

рентгеноаморфным, и кроме того – неоднородным. Необходимо искать новые условия кристаллизации для получения образцов, пригодных для синхротронных прецизионных измерений.

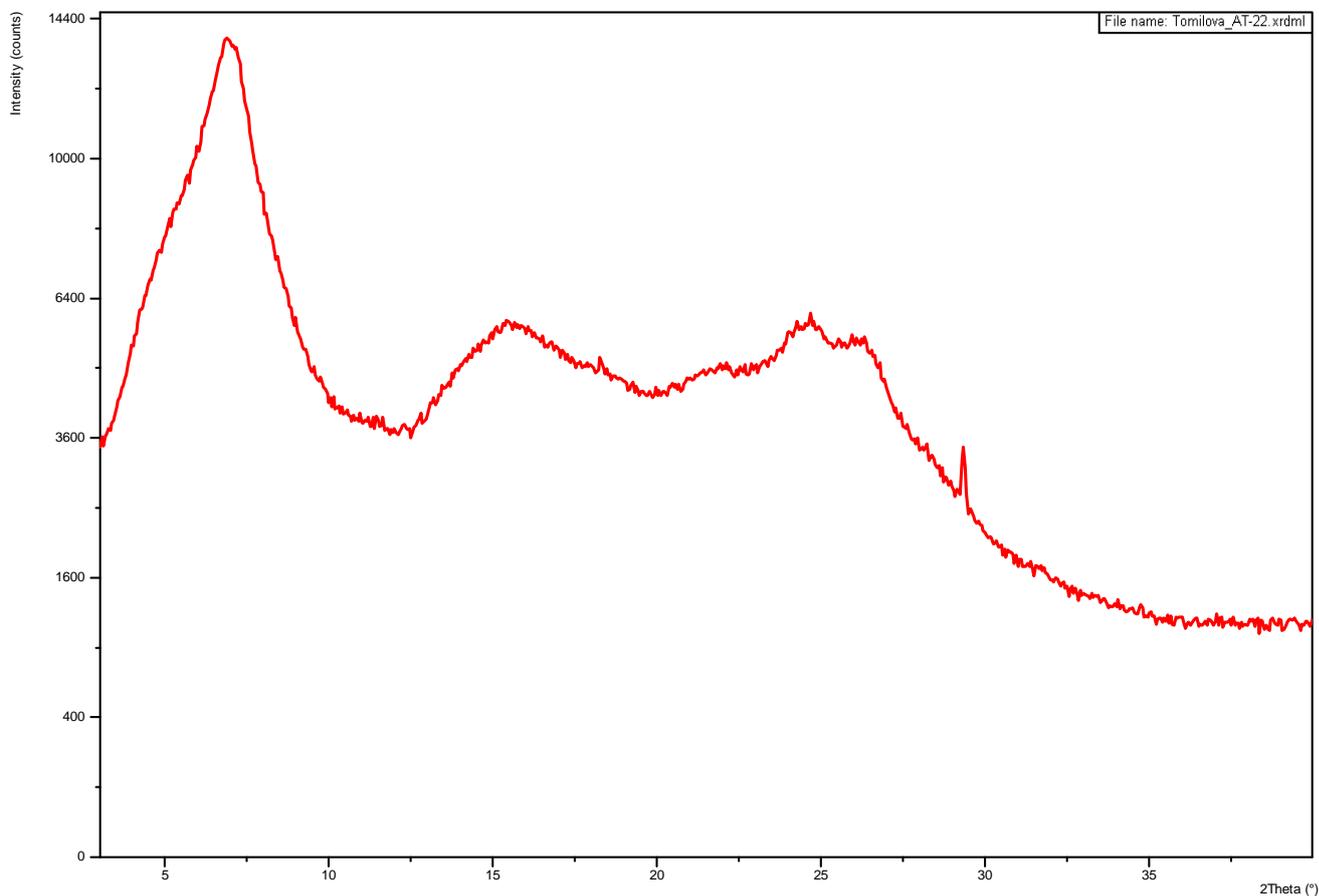


Рис. 4.5.3. Рентгеновская дифрактограмма образца *трет*-бутилзамещенного фталоцианина гадолиния.

Образец 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-*трет*-бутилфталоцианина платины.

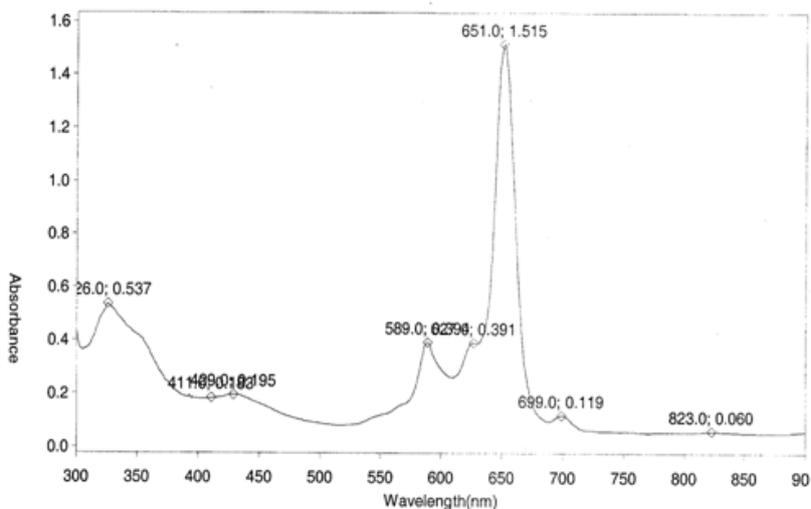


Рис. 4.5.4. Электронный спектр поглощения *трет*-бутилзамещенного фталоцианина платины в бензоле.

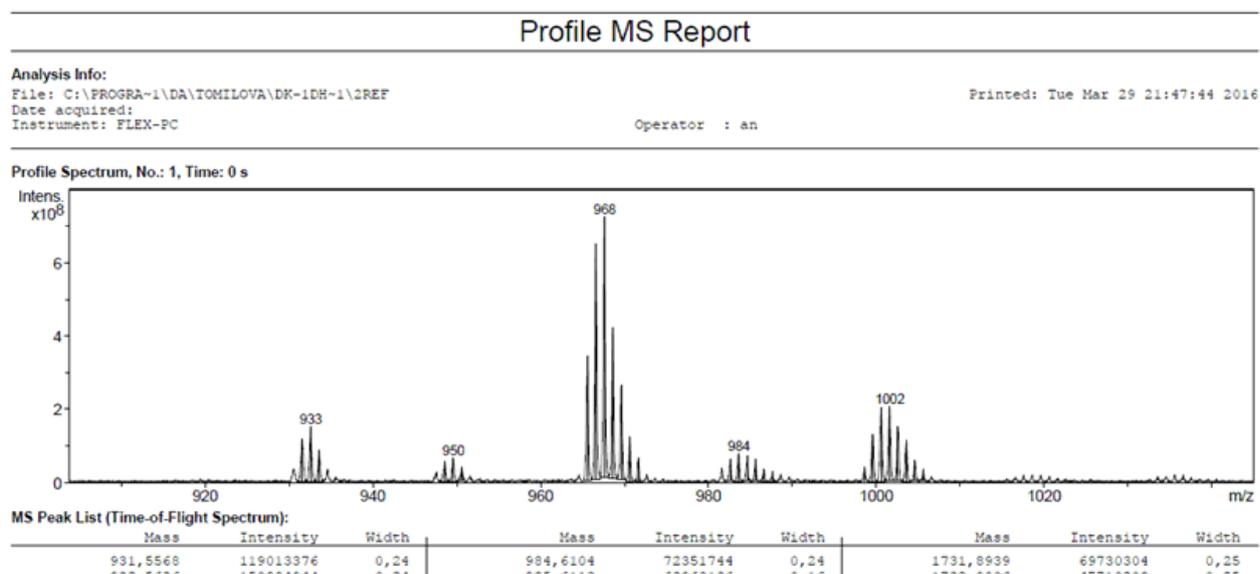


Рис. 4.5.5. Масс-спектр MALDI TOF *трет*-бутилзамещенного фталоцианина платины.

Для получения образца с хорошей кристалличностью использовали различные методы кристаллизации, однако, пока они не привели к желаемому результату. В качестве примера на Рис. 4.5.6 приведены дифрактограммы двух образцов *трет*-бутилзамещенного фталоцианина платины, закристаллизованных различными методами и измеренные на лабораторном порошковом дифрактометре, которые показывают, что степень кристалличности образцов является неприемлемой для синхротронных прецизионных измерений. И кроме того, один из полученных образцов (красная кривая) не является однофазным.

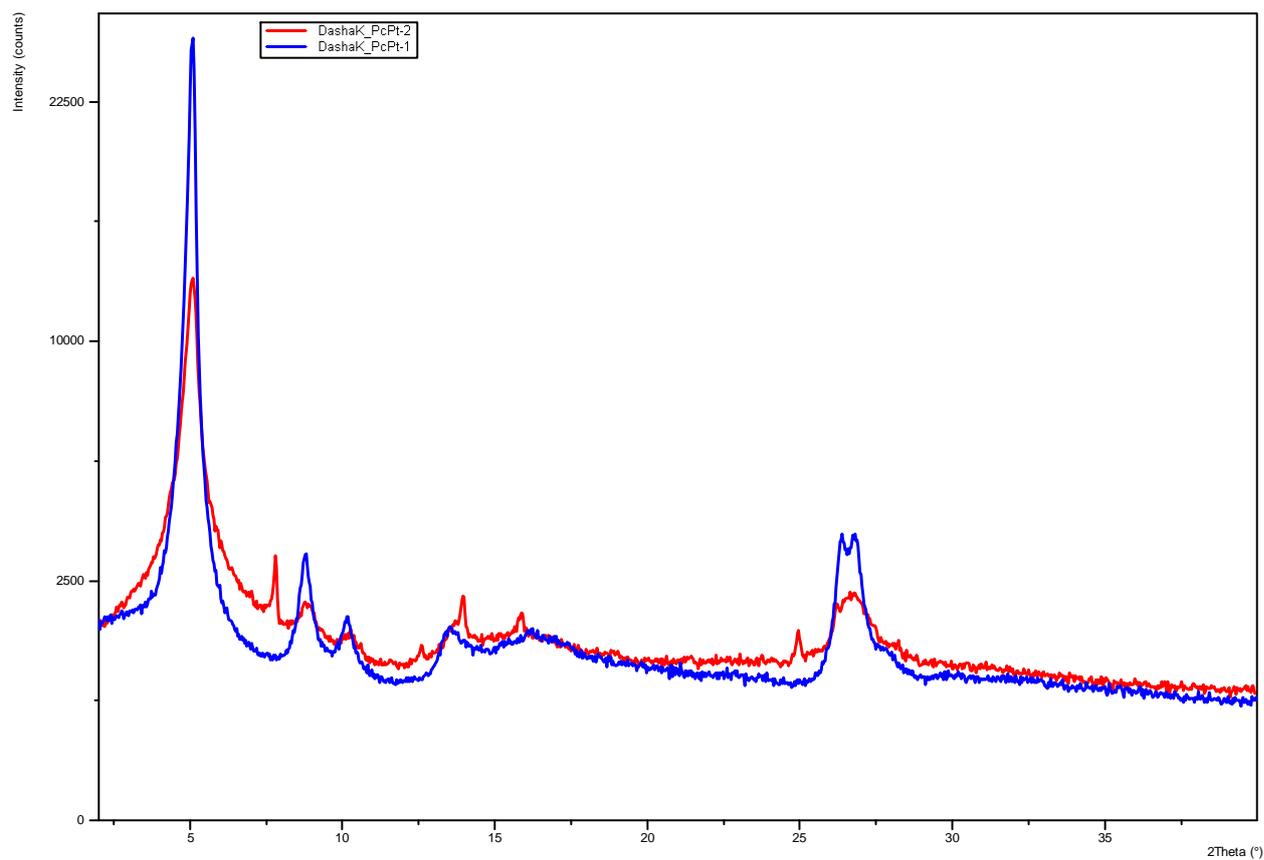


Рис. 4.5.6. Рентгеновские дифрактограммы двух образцов *tert*-бутилзамещенного фталоцианина платины, закристаллизованных двумя различными способами.

Образец 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-*tert*-бутилфталоцианина Fe (III).

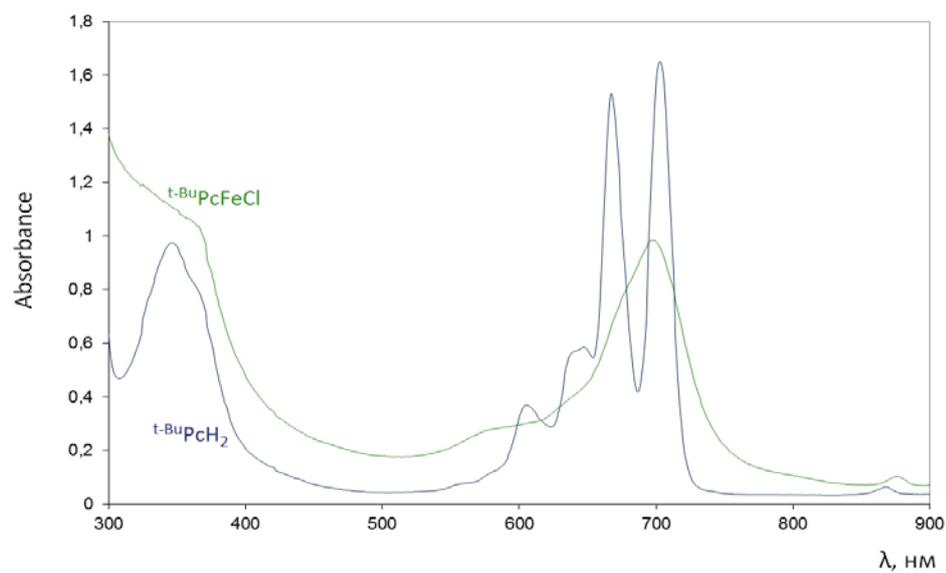


Рис. 4.5.7. Электронные спектры поглощения *трет*-бутилзамещенного фталоцианина Fe(III) ( ${}^t\text{-BuPcFeCl}$ ) и исходного *трет*-бутилзамещенного фталоцианина ( ${}^t\text{-BuPcH}_2$ ) в пиридине.

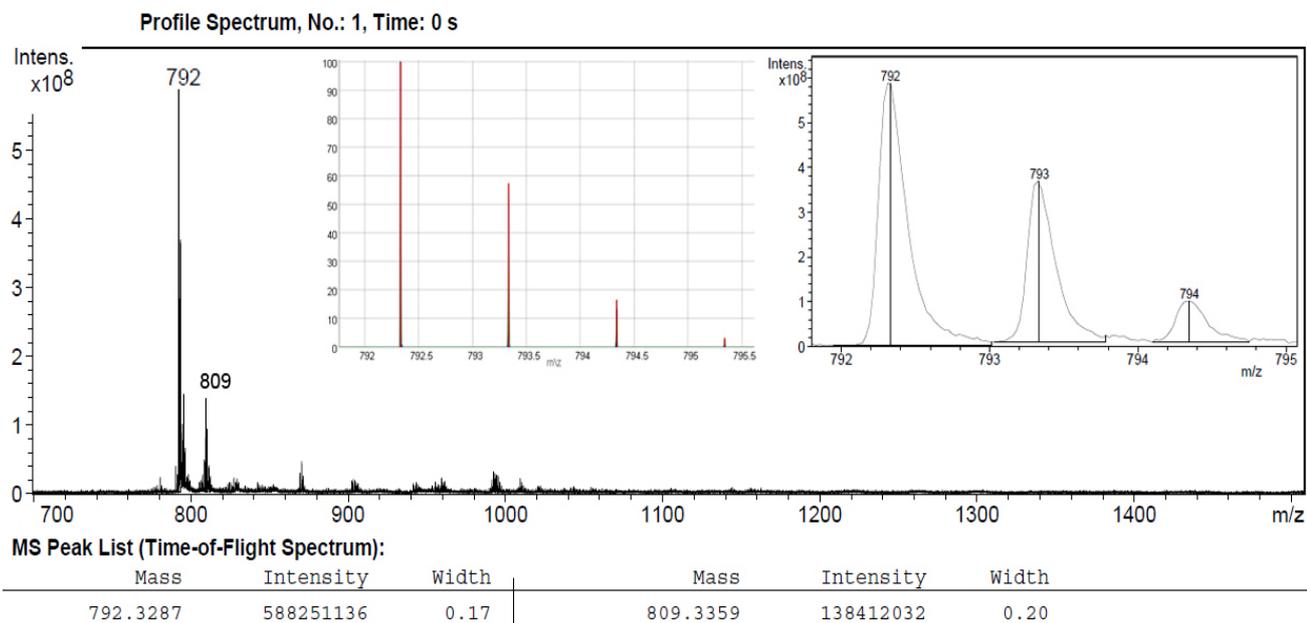


Рис. 4.5.8. Масс-спектр MALDI TOF *трет*-бутилзамещенного фталоцианина Fe(III).

Дифрактограмма данного соединения (Рис. 4.5.9), измеренная на лабораторном порошковом дифрактометре, показала, что степень кристалличности полученного образца является неудовлетворительной для синхротронных прецизионных измерений. Необходимо искать новые условия кристаллизации.

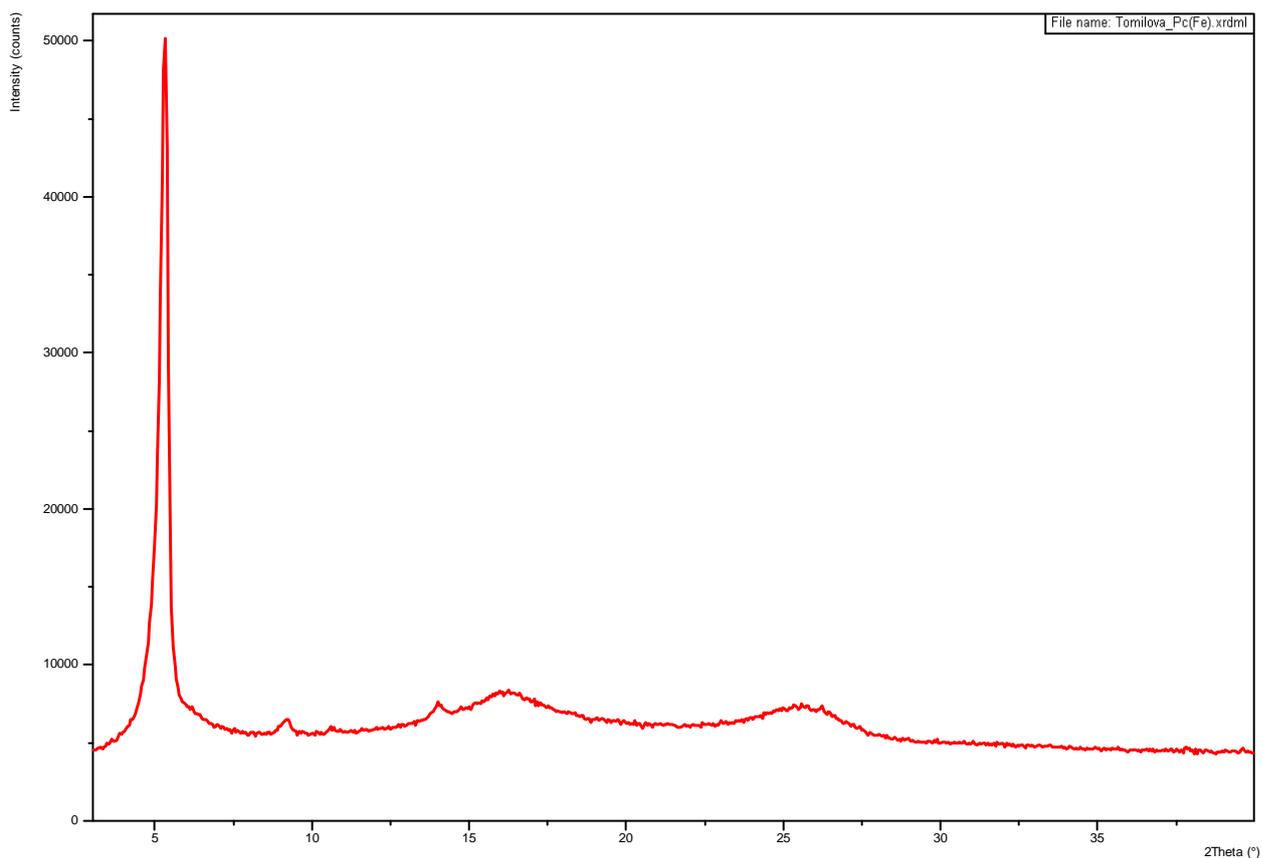


Рис. 4.5.9. Рентгеновская дифрактограмма образца *tert*-бутилзамещенного фталоцианина Fe(III).

Бис[тетракис(5,7-бис(4-*tert*-бутилфенил)-6*H*-1,4-дiazепино)[2,3-*b,g,l,q*]порфиразинато] церия ([<sup>*t*</sup>BuPhDzPz]<sub>2</sub>Ce, образец S5-N13)

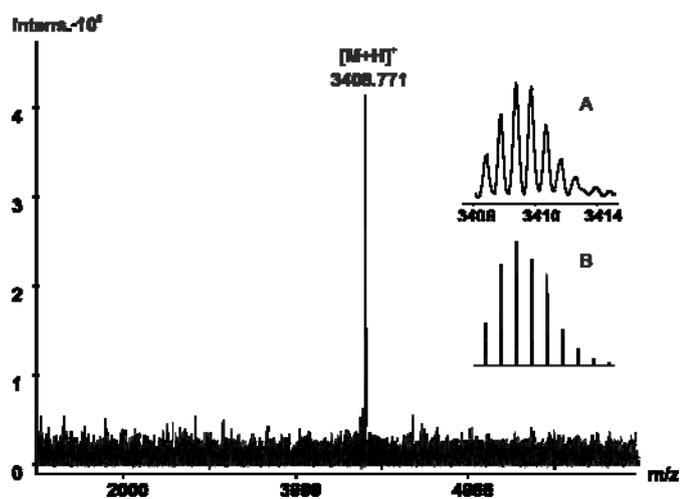


Рис. 4.5.10. Масс-спектр MALDI-TOF/TOF соединения  $[(^{i\text{BuPh}}\text{DzPz})_2\text{Ce}]$ . На вставке: экспериментальное изотопное распределение молекулярного иона (А) и расчетное изотопное распределение молекулярного иона (В).

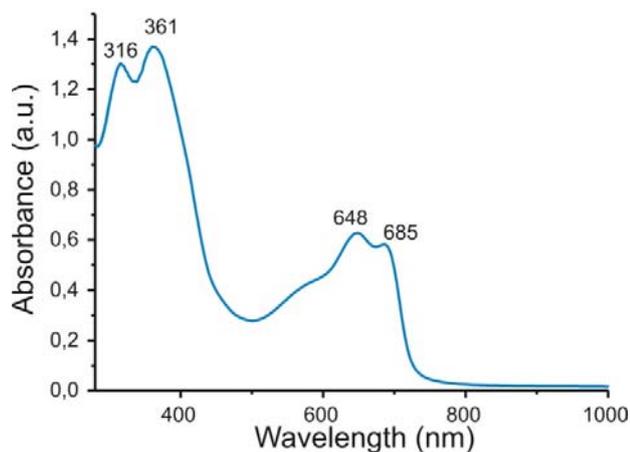


Рис. 4.5.11. Электронные спектры поглощения  $[(^{i\text{BuPh}}\text{DzPz})_2\text{Ce}]$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

{Тетракис(5,7-бис(4-*трет*-бутилфенил)-6*H*-1,4-дiazеино)[2,3-*b,g,l,q*]порфиразинато} {2,3,9,10,16,17,23,24-октабутилфталоцианинато} лютеция (( $^{i\text{BuPh}}\text{DzPz})$ ( $^{\text{Bu}}\text{Pc}$ )Lu, образец Lu-het-8).

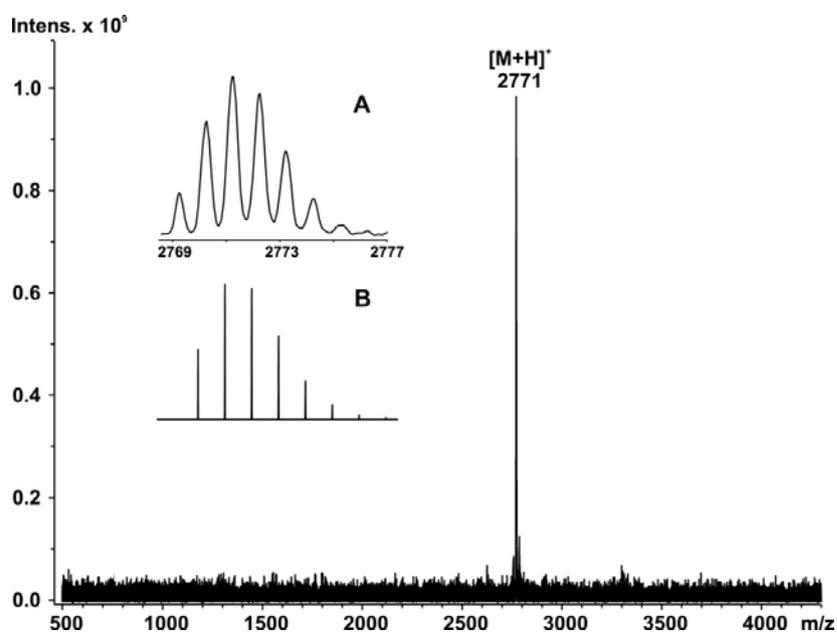


Рис. 4.5.12. Масс-спектр MALDI-TOF/TOF соединения  $(^{i\text{BuPh}}\text{DzPz})(^{\text{Bu}}\text{Pc})\text{Lu}$ . На вставке: экспериментальное изотопное распределение молекулярного иона (А) и расчетное изотопное распределение молекулярного иона (В).

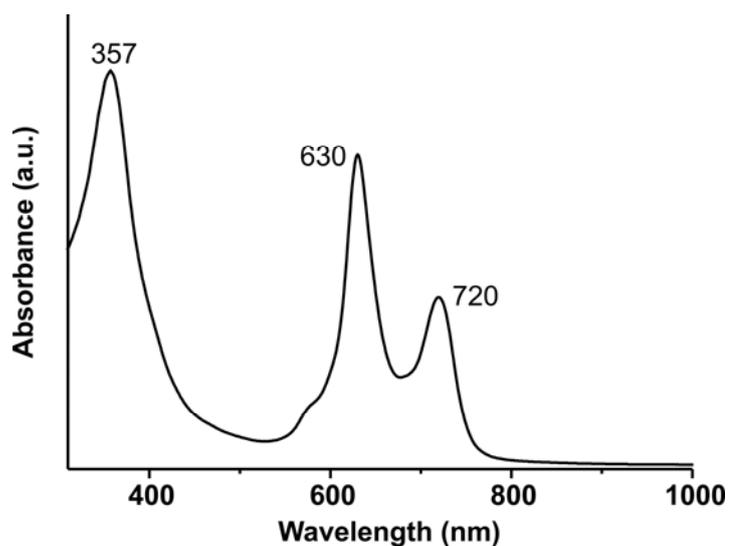


Рис. 4.5.13. Электронные спектры поглощения  $({}^t\text{BuPhDzPz})({}^{\text{Bu}}\text{Pc})\text{Lu}$  в пиридине.

Дифрактограммы образцов S5-N13 (комплекс с Ce) и Lu-het-8 (комплекс с Lu) (Рис. 4.5.14), измеренные на лабораторном порошковом дифрактометре, показали плохую кристалличность обоих образцов. Необходимо искать новые условия кристаллизации для получения образцов этих соединений, пригодных для синхротронных прецизионных измерений.

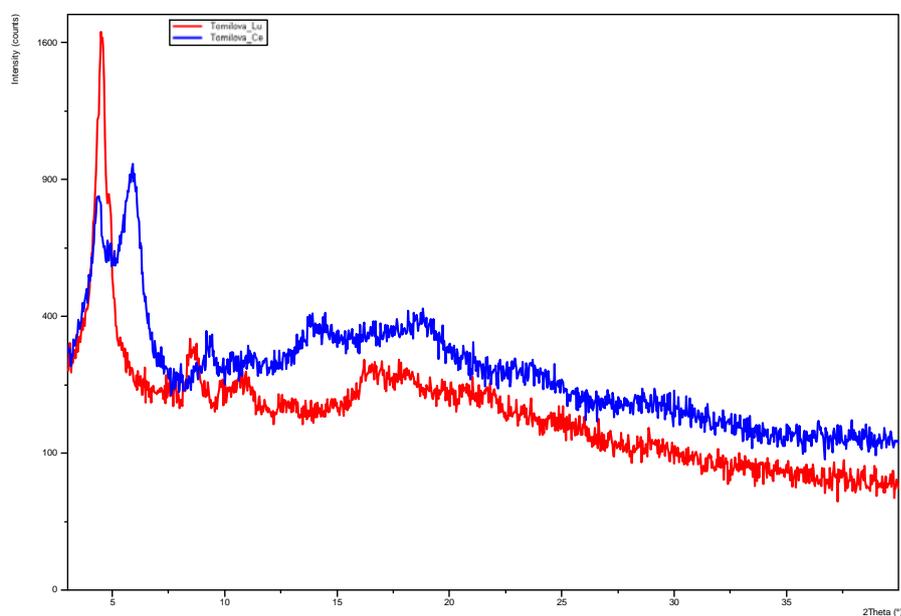


Рис. 4.5.14. Рентгеновские дифрактограммы образцов Lu-het-8 (красная кривая) и S5-N13 (синяя кривая).

## 5. ОТБОР ОБРАЗЦОВ ДЛЯ СИНХРОТРОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ,

При отборе образцов для синхротронных измерений опирались на два основных критерия, которым порошковые образцы были удовлетворять. Первое, образец должен обладать приемлемой степенью кристалличности, которая оценивалась по результатам дифракционных измерений на лабораторном порошковом дифрактометре в Москве. Чем больше дифракционных пиков можно наблюдать на дифрактограмме, и чем меньше полуширина каждого пика - тем больше структурной информации мы сможем в дальнейшем извлечь из синхротронной дифрактограммы данного образца. Соответствие этому критерию совершенно необходимо для образцов с известным типом ожидаемой кристаллической структуры, но подвергнутым постсинтетической модификации, когда принципиально важными являются количественные характеристики тонких структурных особенностей, таких как соотношение заселенностей одной кристаллографической позиции атомами с близкими атомными номерами, например, атомами Al и Si, или искажения координационных полиэдров при небольших изменениях содержания малых «гостевых» молекул в полостях структуры. В то же время для образцов с неизвестной кристаллической структурой этот критерий применяли в «смягченном» варианте, если лабораторные дифракционные измерения показывали высокую вероятность индирования дифрактограммы, пусть даже и с небольшим количеством широких дифракционных пиков. Как показывает практика, определение параметров элементарной ячейки (индирование) для соединения с неизвестной кристаллической структурой позволяет оценить состав образца, наличие или отсутствие в нем молекул растворителя, и более того, приводит к установлению кристаллической структуры в 80% случаев, пусть и с относительно невысокой точностью.

Второй важный критерий, который учитывали при отборе образцов для синхротронных измерений, включал в себя оценку стабильности образца в различных условиях, в первую очередь – при нормальных условиях, т.е. при контакте с атмосферой, пусть даже время этого контакта составляло несколько секунд. Например, хорошо известно, что церий-содержащие интерметаллиды, очень быстро окисляются на открытом воздухе. С учетом этого обстоятельства церий-содержащие порошковые образцы, отобранные для синхротронных измерений, помещались в Москве в кварцевые капилляры в специальных вакуумных камерах, где они и отпаивались. Кроме того, некоторые образцы довольно быстро разлагались при хранении, в течение нескольких дней, о чем свидетельствовали регулярные повторные измерения на лабораторных порошковых дифрактометрах в Москве. К таким соединениям, в

частности, относятся прокаленные образцы цеолитов ВЕС, сложные производные фталоцианинов и металл-органических каркасных структур.

Ко всем образцам, синтезированным на первом этапе и детально охарактеризованным (см. раздел 4), были приложены два вышеуказанных критерия. В результате для синхротронных измерений были отобраны 55 образцов, полный список которых приведен в Таблице 5.1.

Таблица 5.1. Список образцов, отобранных для измерений на синхротронной станции ID22 на этапе I.

№	Панель*	Код образца	$2\theta_{\min} - 2\theta_{\max}$ (°)
	<b>D</b>		
1	D1	CPA-201	0 – 30 1 – 15
2	D2	CPA-211	1 – 15
3	D3	CHA-67	1 – 15
4	D4	CRA 176	0 – 35
5	D5	LRA 42	0 – 35
6	D6	CHG 51	0 – 35
7	D7	CHG 52	0 – 35
8	D8	CDA 407	0 – 35
9	D9	CHA 64	0 – 35
10	D10	CHA 186	0 – 35
11	D11	CDA 272	0 – 35
12	D12	CRG 113	0 – 35
13	D13	CDA 275	0 – 35
14	D14	SRA 34b	0 – 35
15	D15	SRA 29a	0 – 35
	<b>A</b>		
16	A1	1CsY	0 – 30
17	A2	2CsY	0 – 30
18	A3	3CsY	0 – 30
19	A4	4CsY	0 – 30

20	A5	4CsY-b	0 – 30
21	A6	BEC-5-DMSO-pH-0,01	0 – 30
22	A7	BEC-7	0 – 30
23	A8	BEC-5-calc	0 – 30
24	A9	BEC-5	0 – 30
25	A10	CBV8014-svezh	0 – 30
26	A11	CBV8014_after_BBF-9	0 – 30
27	A12	CBV8014_after_BBF-8	0 – 30
28	A13	CBV8014_after_BBF-20	0 – 30
29	A14	CBV8014_after_BBF-6	0 – 30
30	A15	CBV8014_after_BBF-5	0 – 30
	<b>B</b>		
31	B1	CPIRu-verh	0 – 25
32	B2	CPIPdOH	0 – 25
33	B3	E-I	0 – 25
34	B4	CPIRu-niz	0 – 25
35	B5	DM34	0 – 25
36	B6	CBV8014-tp_after_BBF-21	0 – 25
37	B7	CBV8014-tp	0 – 25
38	B8	VIP-007 calc	0 – 25
39	B9	VIP-007 180 min	0 – 25
40	B10	VIP-007 120 min	0 – 25
41	B11	Silicate UOP(MFI)	0 – 25
42	B12	Sn-MFI Si/Sn=120	0 – 25
43	B13	AG7	0 – 25
44	B14	MOR	0 – 25
45	B15	Y-5	0 – 25
	<b>C</b>		
46	C1	AG8	0 – 25
47	C2	KUZ-1	0 – 25
48	C3	KUZ-2	0 – 25
49	C4	KUZ-3	0 – 25

50	C5	KUZ-4	0 – 25
51	C6	CDA-411	0 – 35
52	C7	BEC-5-DMSO	0 – 25
53	C8	BEC-5_b	0 – 25
54	C9	Nilotinib	0 – 25
55	C10	Ticagrelor	0 – 25
56	C11	Abirateron	0 – 25
57	C12	AB-413	0 – 25

\* Определения панелей А, В, С и D даны в разделе 6.

В Таблице 5.1, образцы 1 – 15 и 51 принадлежат к классу интерметаллидов; 16 – 30, 36 – 46, 52 и 53 – цеолиты; 31 – 35 -  $\beta$ -замещенные порфирины. В семействах фталоцианинов и металл-органических каркасных структур отбор подходящих образцов продолжается.

Образцы 47 – 50, которые представляют собой допированные висмутом (Cs, Rb, Tl, Cd)-смешанные галогениды, и 54 – 57 (фармацевтические субстанции) были задействованы в измерениях в качестве перспективных материалов с неизвестной структурой.

## 6. СИНХРОТРОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ НА СТАНЦИИ ID22.

Для проведения синхротронных измерений на станции ID22 в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, Франция) по согласованию с дирекцией ESRF был сформирован эксперимент **МА-3313**, и выделено экспериментальное время в количестве 6 квантов измерений по 8 часов в каждом кванте, всего – 48 часов. Измерения были назначены на следующие дни: начало измерений – 08:00 29 июня 2016 года, окончание измерений – 08:00 01 июля 2016 года.

Для непосредственного участия в проведении измерений в ESRF были командированы семь исследователей из Москвы:

Чернышев В.В., ведущий научный сотрудник МГУ имени М.В. Ломоносова,

Турсина А.И., старший научный сотрудник МГУ имени М.В. Ломоносова,

Рыбаков В.Б., старший научный сотрудник МГУ имени М.В. Ломоносова,

Марушина Е.В., аспирантка МГУ имени М.В. Ломоносова,

Коц П.А., аспирант МГУ имени М.В. Ломоносова,

Эрзина Д.Р., техник, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина,

Замилацков И.А., научный сотрудник ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина,

на срок с 26 июня 2016 года по 03 июля 2016 года.

Для измерений были отобраны 55 порошковых образцов, полный список которых приведен в Таблице 5.1 (раздел 5). Образцы были загружены в кварцевые и боросиликатные капилляры диаметром 0.5 – 1.0 мм, которые затем отжигали. Капилляры закрепляли в специальных держателях, которые устанавливали на панелях, приспособленных для роботизированной установки смены образцов в процессе измерений. Панели промаркированы латинскими буквами – А, В, С и D, на каждой панели устанавливаются до 15 образцов. В течение 48 экспериментальных часов все образцы были измерены. Области углов дифракции  $2\theta$  варьировали в различных пределах в зависимости от степени кристалличности образцов, которую оценивали по результатам предварительных дифракционных измерений на лабораторном дифрактометре. Как правило, области углов измерений лежали в пределах 0 – 25, 0 – 30 или 0 – 35°  $2\theta$ . Длина волны синхротронного рентгеновского излучения составила 0.399927(2) Å. Пятьдесят три порошковые дифрактограммы высокого разрешения были измерены при комнатной температуре.

Три образца интерметаллидов – СРА-201, СРА-211 и СНА-67 (Таблица 5.1) были измерены при высоких температурах в областях температур 260 – 300 °С и 550 – 855 °С с использованием высокотемпературного фена для уточнения характеристик претерпеваемых

структурных трансформаций. Для них были измерены 24 дифрактограммы для углов  $0 - 20^\circ$   $2\theta$ .

Все полученные экспериментальные синхротронные дифрактограммы, рисунки которых показаны в конце раздела, были приведены к стандартному цифровому виду и в настоящее время задействованы в структурных исследованиях.

На рисунках 6.1 – 6.5 внизу представлен фотоотчет о проведении измерений.



Рис. 6.1. Общий вид сверху экспериментального зала.



Рис. 6.2. Вход из экспериментального зала в комнаты управления станции ID22.



Рис. 6.3. Измерительная установка ID22, вид со стороны падающего пучка рентгеновского синхротронного излучения. Слева – роботизированная установка для смены образцов (желтого цвета).

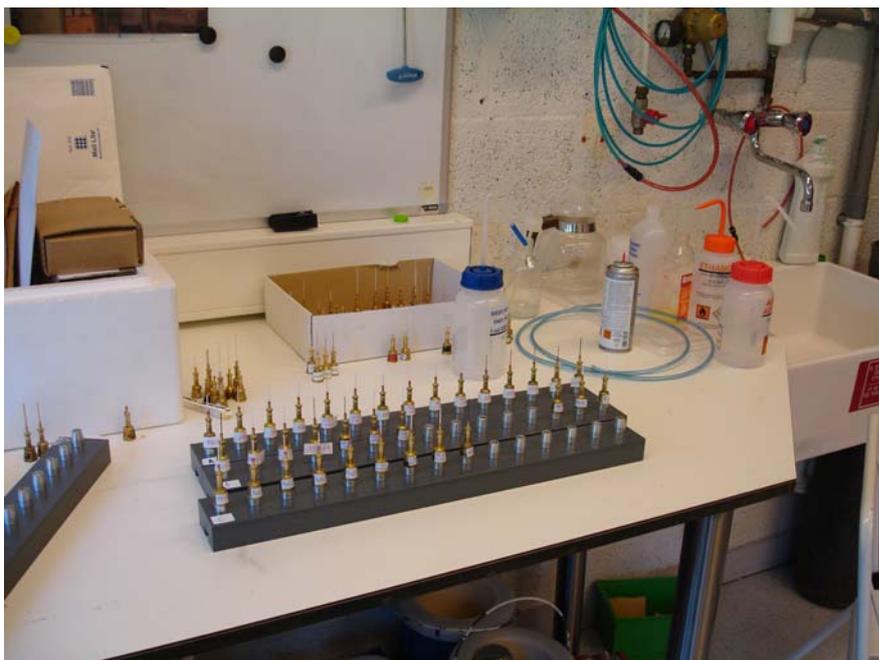
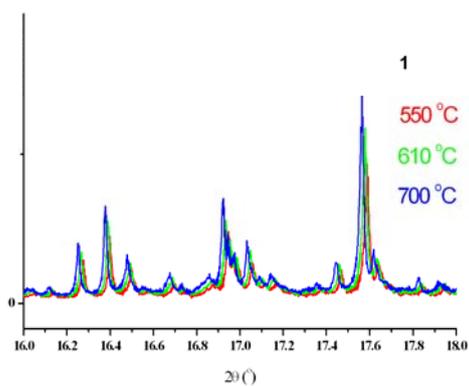
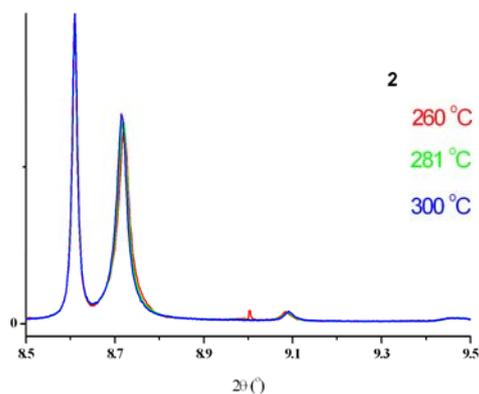
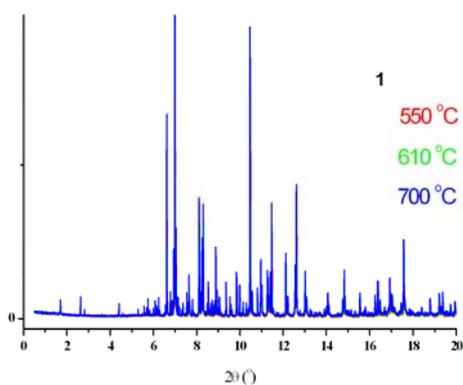
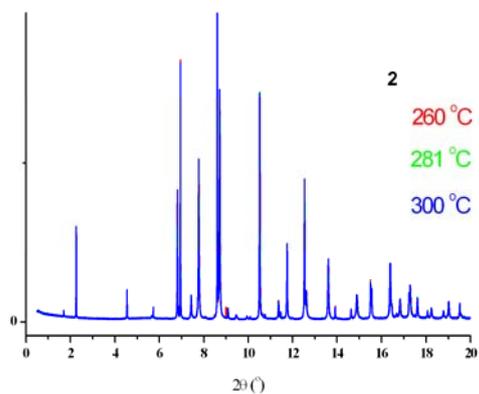
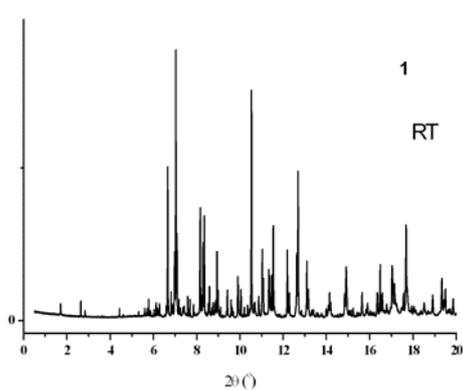


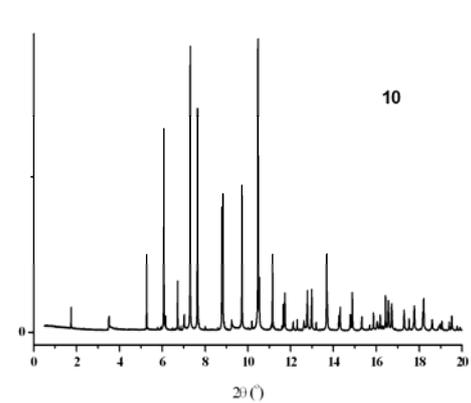
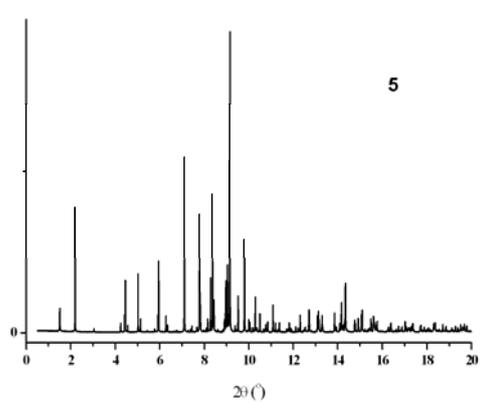
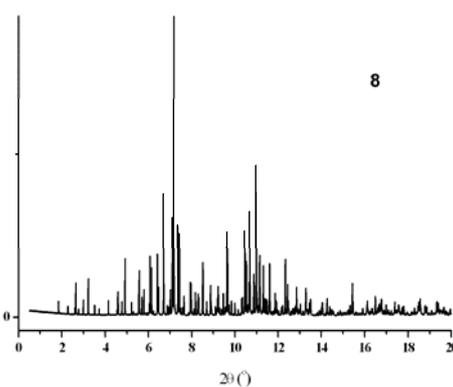
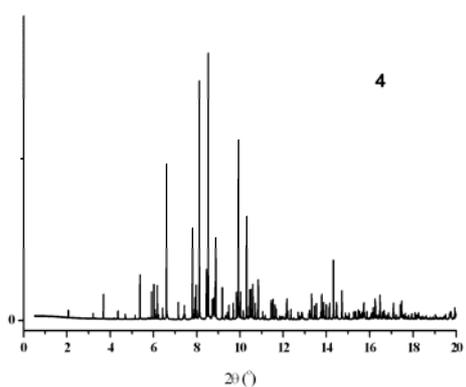
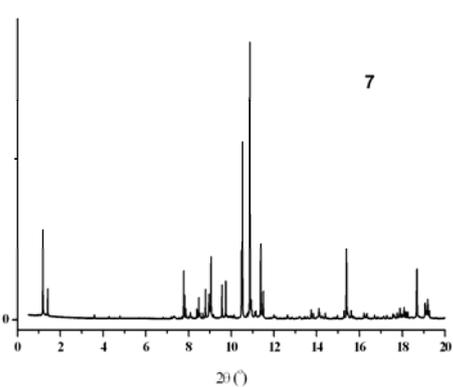
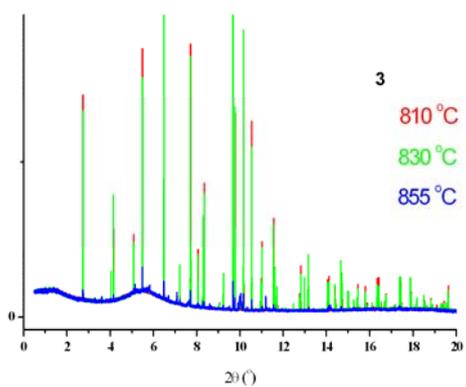
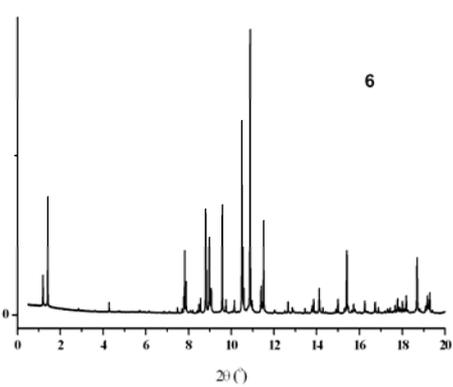
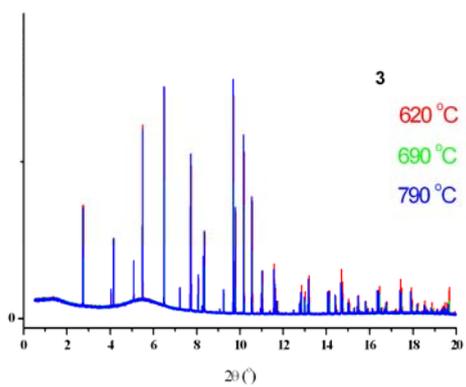
Рис. 6.4. Держатели с подготовленными образцами устанавливают на специальных панелях для обеспечения роботизированной смены образцов в процессе измерений.

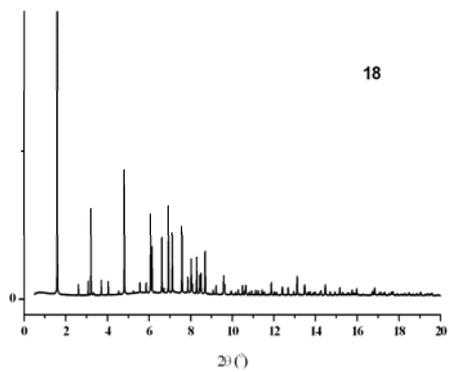
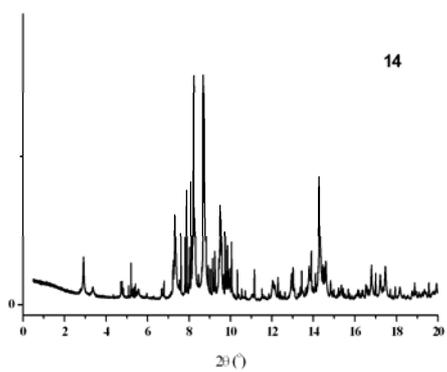
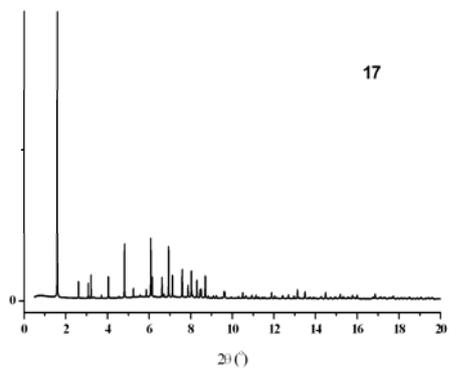
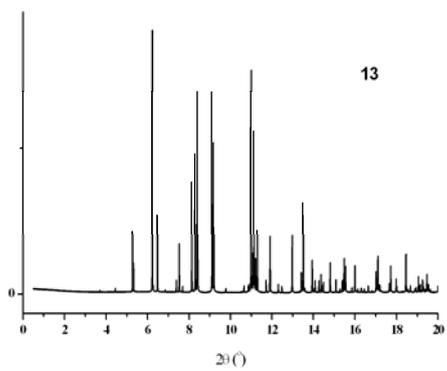
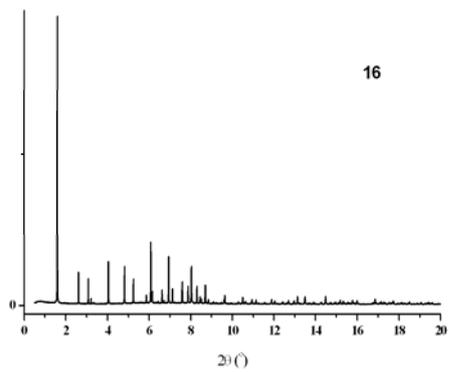
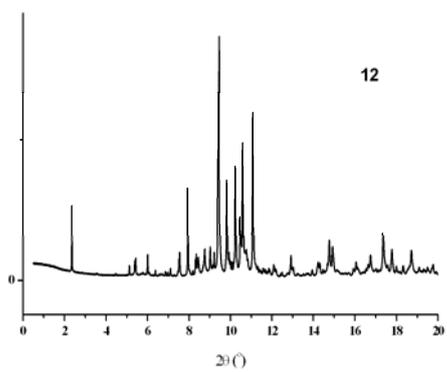
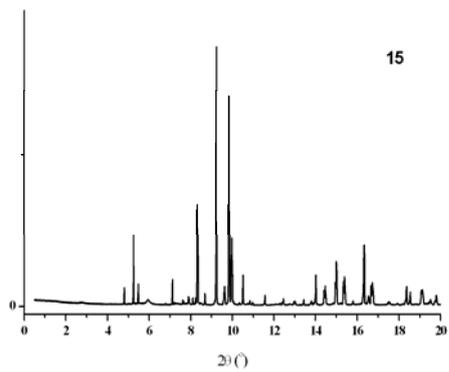
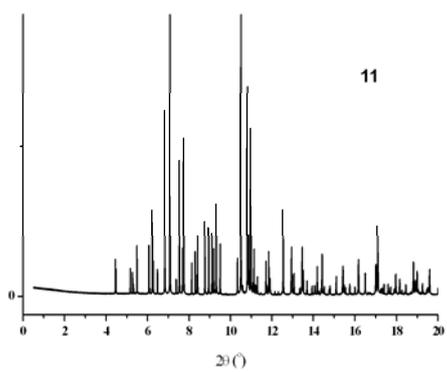


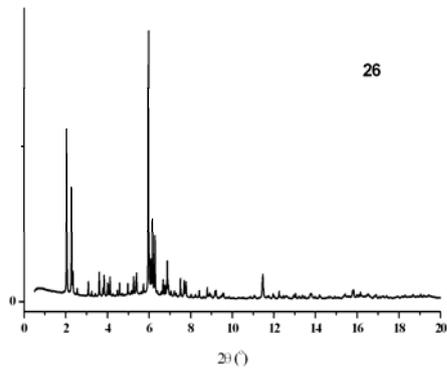
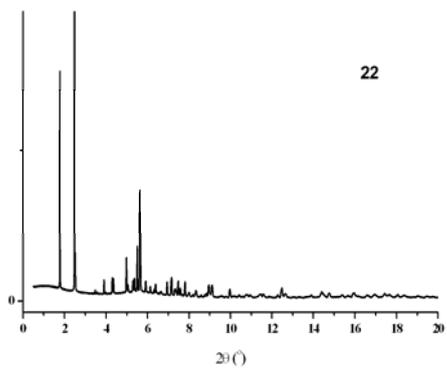
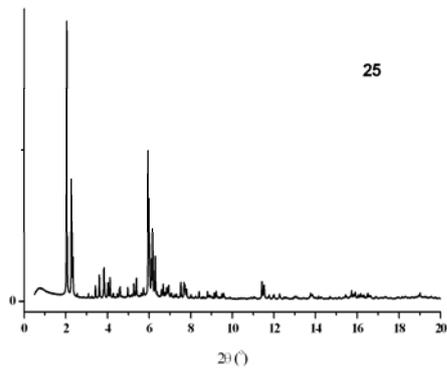
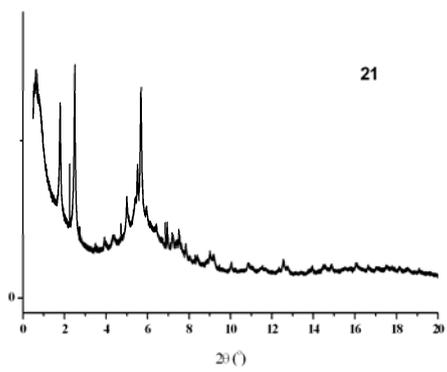
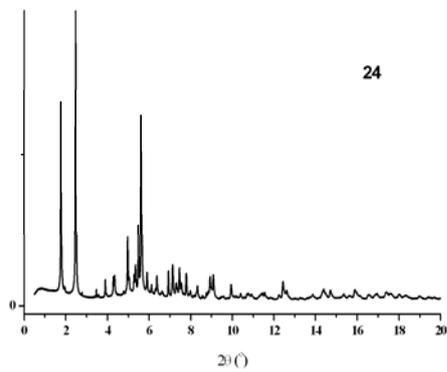
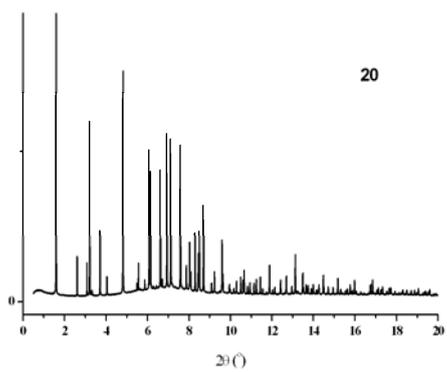
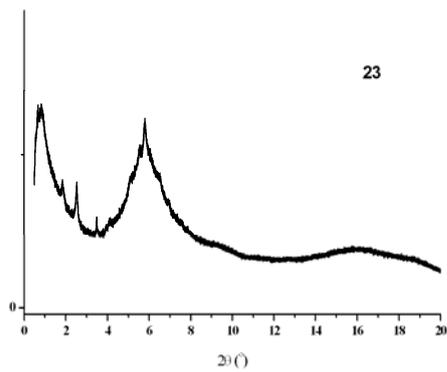
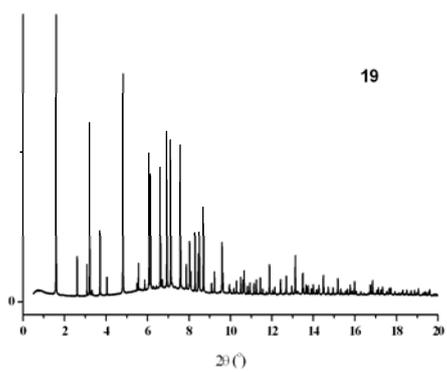
Рис. 6.5. Контроль за измерениями осуществляется из комнаты управления, откуда можно наблюдать за всеми перемещениями измерительной установки через установленные веб-камеры, а также получать экспериментальную информацию непосредственно в процессе измерений.

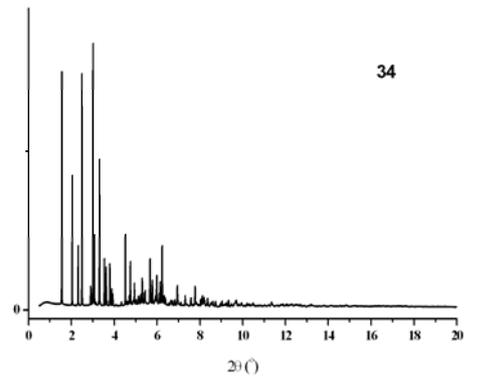
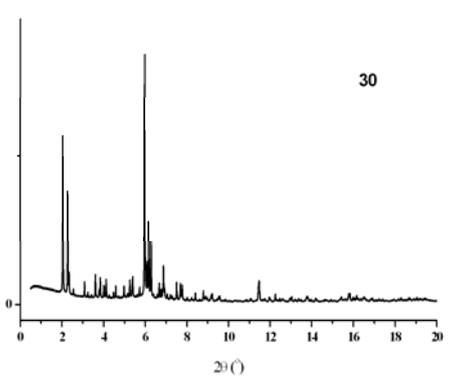
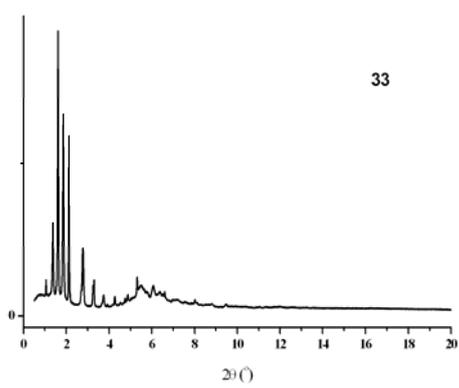
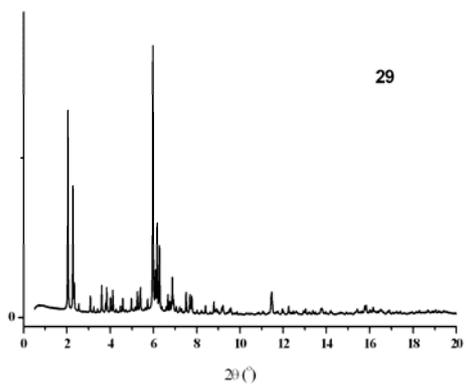
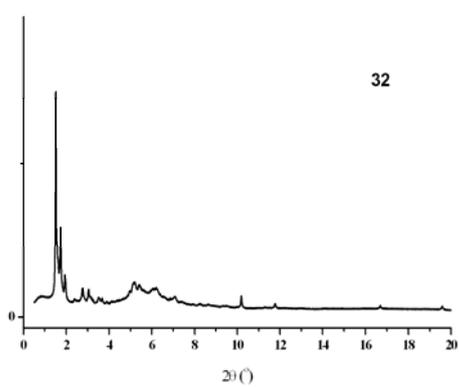
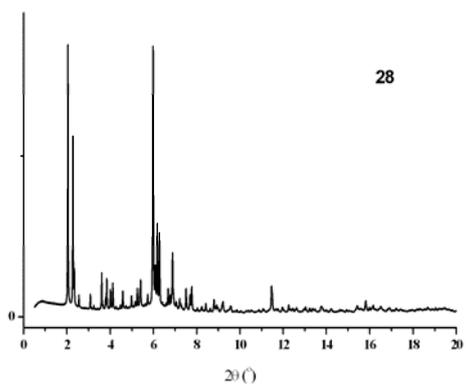
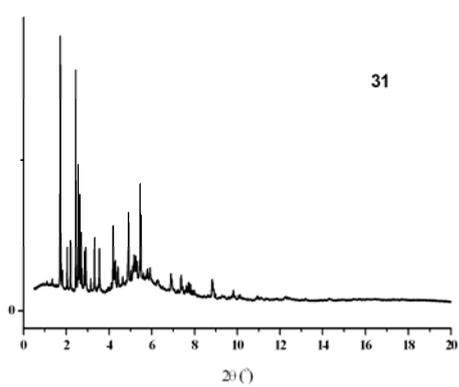
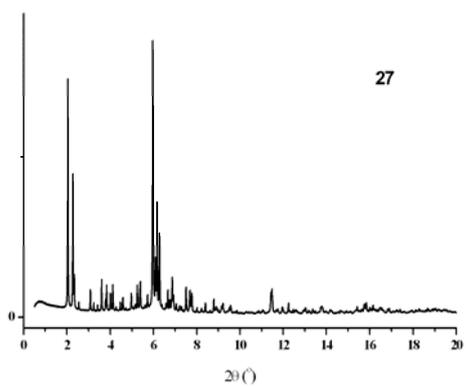
Внизу представлены графические изображения всех дифрактограмм, измеренных на станции ID22 на этапе I. Номера на рисунках соответствуют номерам образцов из таблицы 6.1.

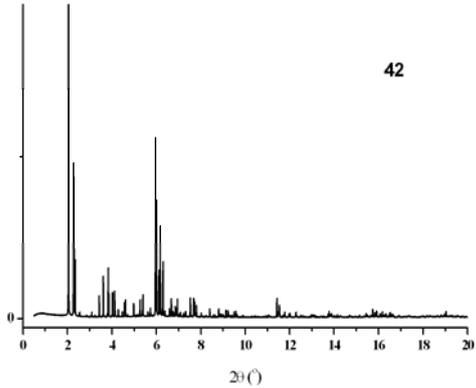
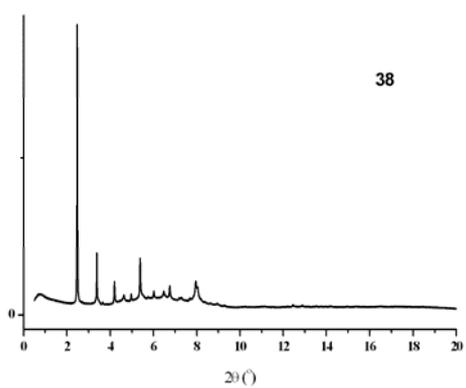
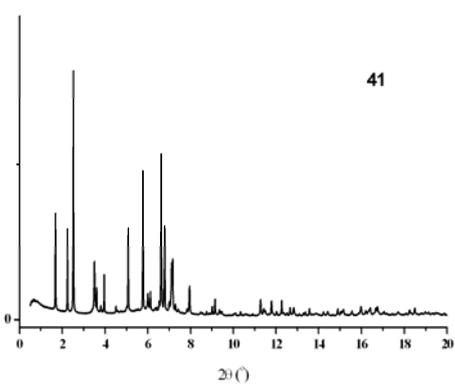
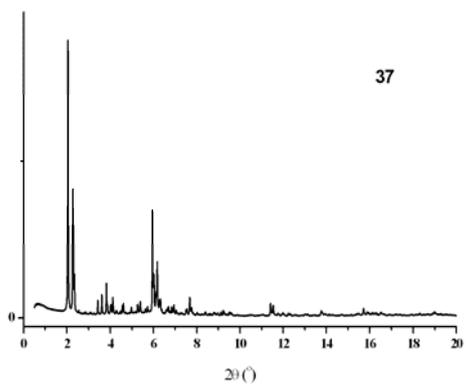
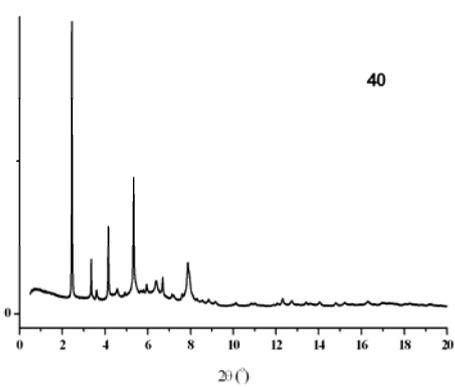
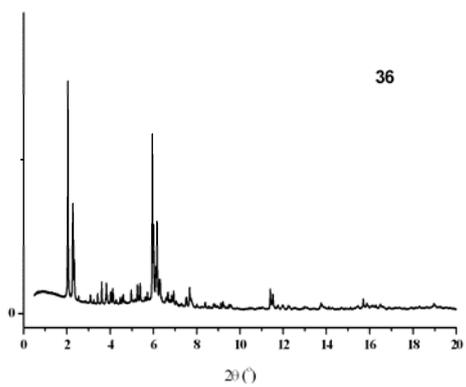
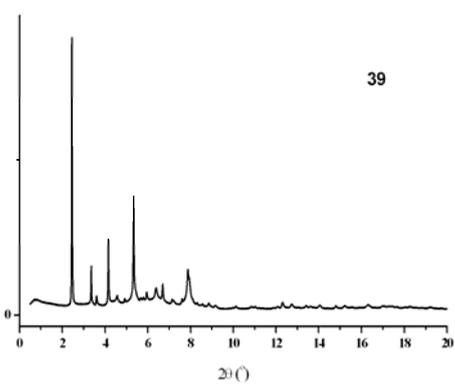
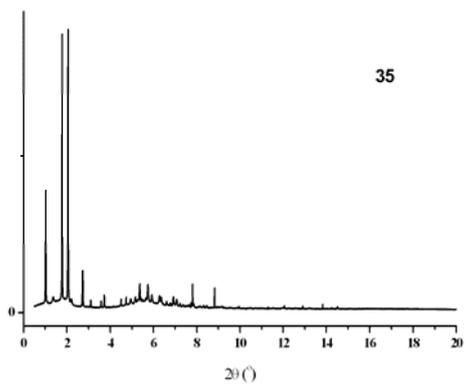


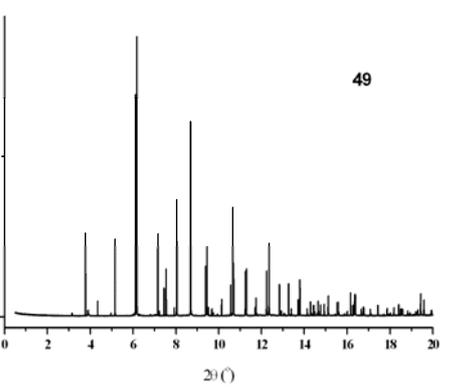
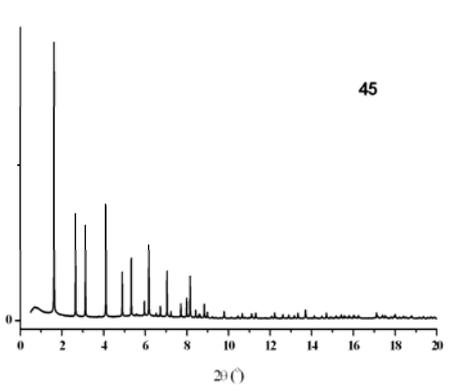
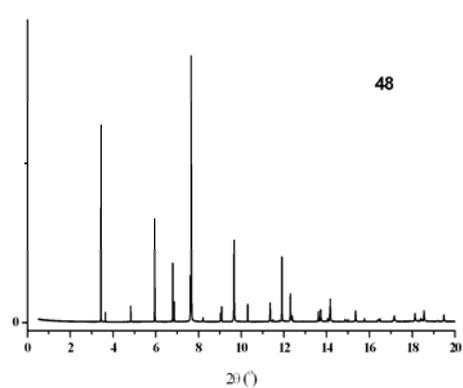
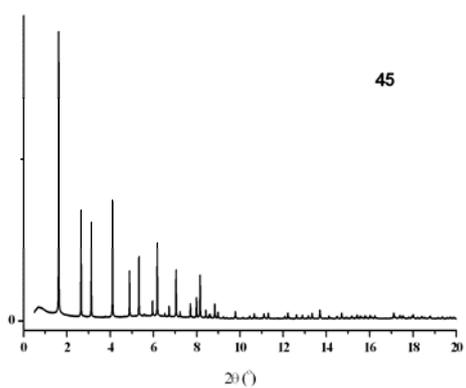
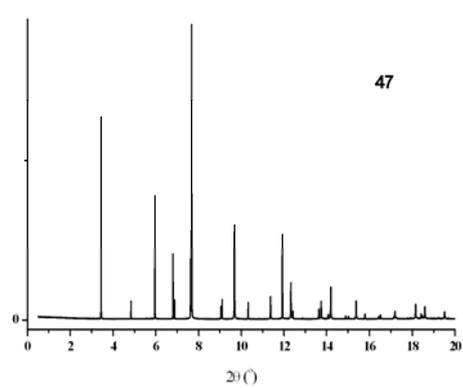
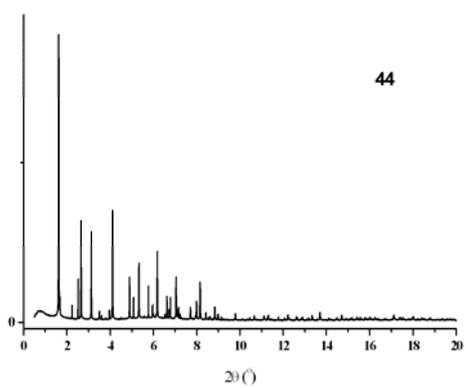
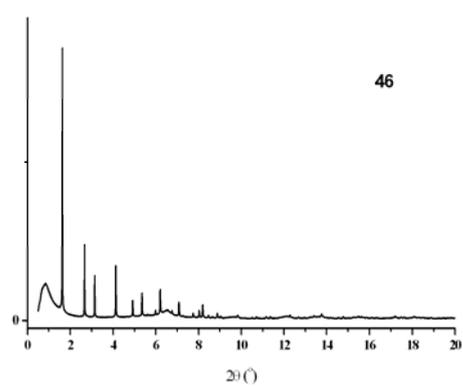
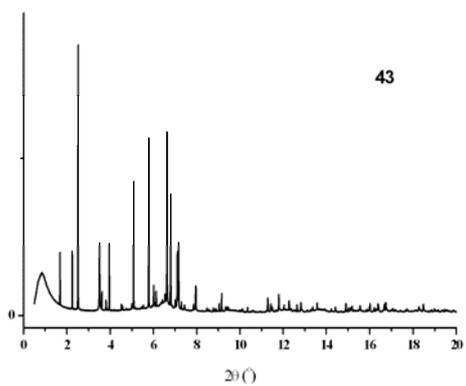


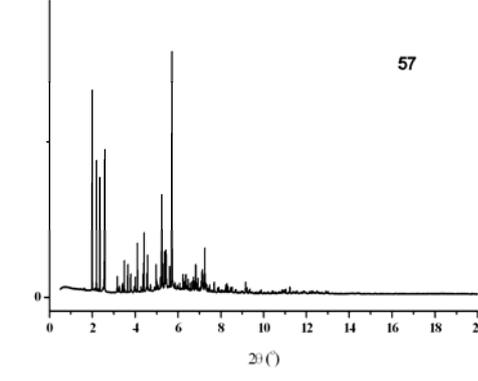
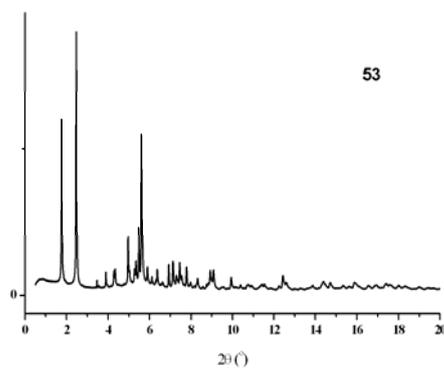
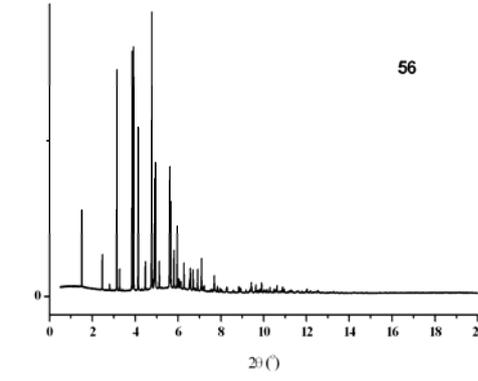
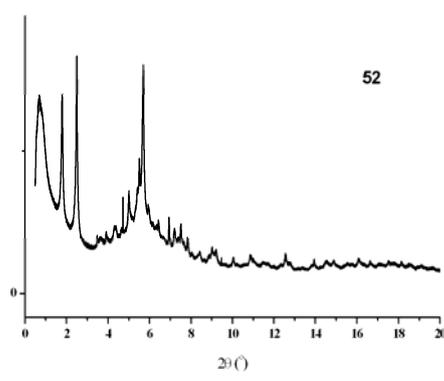
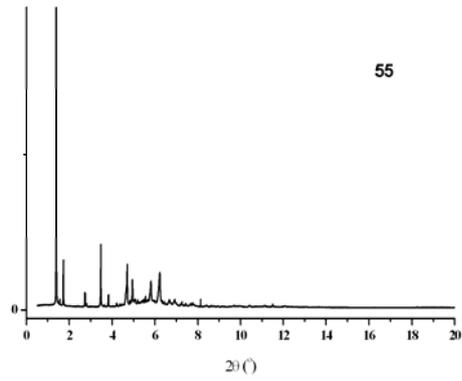
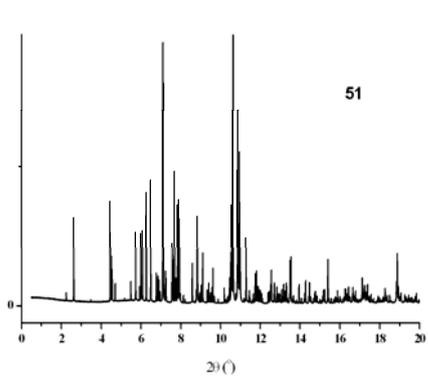
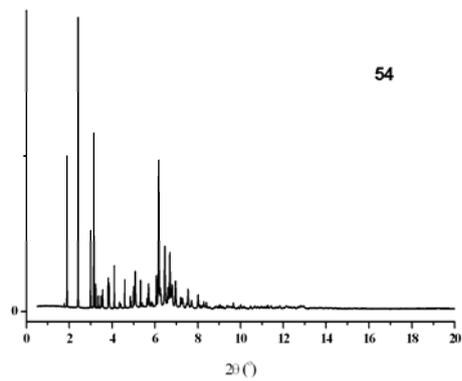
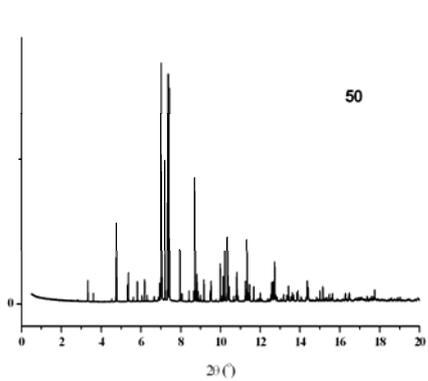












## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работы первого этапа выполнены в полном объеме. Основные результаты (*достигнуты Получателем субсидии*):

1. Подготовлен аналитический обзор современной научно-технической и методической литературы, затрагивающей научно-технические проблемы, связанные с установлением связей между свойствами и структурами исследуемых материалов.
2. Обоснованы используемые методов исследования.
3. Проведены патентные исследования в соответствии с ГОСТ Р 15.011-96, подготовлен отчет.
4. Синтезированы 117 образцов.
5. 73 образца детально охарактеризованы спектральными методами, ДСК/ТГ, методами электронной микроскопии, методом рентгеновской дифракции.
6. Отобраны 55 образцов для синхротронных измерений.
7. Проведены синхротронные измерения на станции ID22.

Выполнены следующие работы за счет внебюджетных источников (*выполнены Иностранном партнером*):

8. Проведены синхротронные измерения на станции ID22 в течение 48 экспериментальных часов, измерены 55 образцов. Подготовлен аннотационный отчет.

На первом этапе Проекта отработывалась вся технологическая цепочка осуществляемых работ – от синтеза образцов, через их предварительную характеризацию и отбор, к прецизионным синхротронным измерениям, и затем к описанию связей свойств и структуры, которые позволят целенаправленно модифицировать синтез для достижения оптимальных показателей различных свойств. Полученные на первом этапе положительные результаты закладывают хороший фундамент для успешного выполнения проекта на следующих этапах, а также показывают, что стратегия проведения работ по проекту выбрана правильно.

Основные результаты, полученные на первом этапе выполнения проекта, размещены на официальном сайте МГУ по адресу <http://istina.msu.ru/projects/22178096/>.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. E. Breyse, F. Fajula, A. Finiels, G. Fremy, D. Tichit, C. Moreau // *J. Catalysis* 233 (2005) 288-296.
2. K.S. Walton, M.B. Abney, M.D. Le Van // *Microporous and Mesoporous Materials* 91 (2006) 78-84.
3. M.N. Bae // *Bull. Korean. Chem. Soc.* 28 (2007) 236-243.
4. Y.D. Joshib, P.N. Joshia, S.S. Tamhankara, V.P. Joshic, B.B. Idagec, V.V. Joshid, V.P. Shiralkar // *Thermochimica Acta* 387 (2002) 121-130.
5. M. Hunger, U. Schenk, A. Buchholz // *J. Phys. Chem. B* 104 (2007), 12230-12236.
6. W. Ruiping, G. Maiping, W. Jun // *Chin. J. Chem. Eng.* 17 (2009) 365-371.
7. P. Norby, F.I. Poshni, A.F. Gualfieri, J.C. Hanson, C.P. Grey // *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 839-856.
8. H. Liu, C. P. Grey // *Microporous and Mesoporous Materials* 53 (2002) 109–120.
9. H. Koller, B. Burger, A.M. Schneider, G. Engelhardt, J. Weitkamp // *Microporous Materials* 5 (1995) 219-232.
10. J.C. Kim, H-X. Li, C-Y. Chen, M.E. Davis // *Microporous Materials*, 2 (1994) 413-423.
11. I. Hannus , I. Kiricsi, P. Lentz, J.B. Nagy // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 158 (1999) 29–34.
12. P. Norby, F.I. Poshni, A.F. Gualtieri, J.C. Hanson, C.P. Grey // *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 839-856.
13. R. Jelinek, A. Malekt, G.A. Ozin // *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9236-9240.
14. F. Yagi, N. Kanuka, H. Tsuji, S. Nakata, H. Kita, H. Hattori // *Microporous Materials* 9 (1997) 229-235.
15. W. S. Wieland, R.J. Davis, J.M. Garcesy // *J. Catalysis* 173 (1998) 490–500.
16. M. Hunger, U. Schenk, B. Burger, J. Weitkamp // *Angew. Chem.* 36 (1997) 2504-2505.
17. W. Wang, M. Seiler, I.I. Ivanova, J. Weitkamp, M. Hunger // *Chem. Commun.* (2001) 1362–1363.
18. P. Concepcio'n-Heydorn, C. Jia, D. Herein, N. Pfander, H.G. Karge, F.C. Jentoft // *J. Molecular Catalysis A: Chemica*, 162 (2000) 227–246.
19. H.G. Karge, H.K. Beyer // *Molecular Sieves* 3 (2002) 47-159.
20. Д. Брек «Цеолитовые молекулярные сита», М., Мир, 1976.
21. H. S. Sherry // *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 1158-1162.
22. A. Malek, G.A. Ozin, P.M. Macdonald // *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16662-16668.

23. J. Weitkamp, S. Ernst, M. Hunger, T. Roser, S. Huber, U.A. Schubert, P. Thomasson, H. Knozinger // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 731-737.
24. Y. Q. Zhuang, X. Gao, Y. P. Zhu, Z. H. Luo // *Powder Technology* 221 (2012) 419–430.
25. R.B. Rostami, M. Ghavipour, Di Zu., Y. Wang, R.M. Behbahani // *Royal Soc. Chem.* 5 (2015) 81965.
26. Y. Hirota, K. Murata, M. Miyamoto Y. Egashira, N. Nishiyama // *Catal. Lett.* 40 (2010)V. 22.
27. T. Mokrani, M. Scurrrell // *Catalysis Reviews* 51 (2009) 1.
28. C.D. Chang, A.J. Silvestri // *J. Catal.* 47 (1977) 249.
29. M. Stöcker // *Microporous and Mesoporous Materials* 29 (1999) 3.
30. D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, A. Holmen // *Micropor. Mesopor. Mater.* 29 (1999) 191.
31. X. Wu, M. G. Abraha, R. G. Anthony // *Applied Catalysis A: General.* 260 (2004) 63.
32. B. Vora, J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, P. Barger // *Catal. Tod.* 141 (2009) 77.
33. Zh. Liu, Ch. Sun, G. Wang, Q. Wang, G. Cai // *Fuel Processing Technology* 62 (2000) 161.
34. A. Corma, in: E. van Steen, M. Claeys, L.H. Callanan (Eds.), *Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials*, Elsevier, Amsterdam, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 154 (2004) 25-30.
35. E. Taarning, S. Saravanamurugan, M.S. Holm, J. Xiong, R.M. West, C.H. Christensen // *Chem. Sus. Chem.* 2 (2009) 625-627.
36. Y. Roman-Leshkov, M. E. Davis // *ACS Catal.* (2011) 1566-1580.
37. A. Corma, M.T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia // *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2277-2280.
38. International Zeolite Association, [iza-online.org](http://iza-online.org).
39. F. Gao, M. Jaber, K. Bozhilov, A. Vicente, C. Fernandez, V. Valtchev // *J. Am. Chem. Soc.* 131 2(009) 16580–16586.
40. Zhu, G Chuah, S Jaenicke // *J. Catal.* 227 (2004) 1-10.
41. P.A. Kots, V.L. Sushkevich, I.I. Ivanova, submitted in 2016.
42. Liu, N. Kasian, A. Tuel // *Microporous Mesoporous Mater.* 190 (2014) 171-180.
43. G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson and W. M. Meier // *Nature* 272 (1978) 437–438.
44. S. Sklenak, J.Dedecek, C. B. Li, B. Wichterlova, V. Gabova, M. Sierka, J. Sauer // *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 7286.
45. S. Sklenak, J. Dedecek, C. Li, B. Wichterlova, V. Gabova, M. Sierka, Sauer // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1237.
46. J. Dedecek, D. Kaucky, B. Wichterlova // *Chem. Commun.* 970 (2001) 15-20.

47. J. Dedecek, D. Kaucky, B. Wichterlova, O. Gonsiorova // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5406.
48. J. Dedecek, Z. Sobalik, B. Wichterlova // *Catal. Rev.: Sci. Eng.* 54 (2012) 135.
49. X.B. Feng, W.K. Hall // *Catal. Lett.* 46 (1997) 11–16.
50. M.J. Rice, A.K. Chakraborty, A.T. Bell // *J. Catal.* 194 (2000) 278–285.
51. S. Brandenberger, O. Kroecher, A. Tissler, R. Althoff // *Appl. Catal. A-Gen.* 373 (2010) 168–175.
52. P. Sarv, C. Fernandez, J.P. Amoureux, K. Keskinen // *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19223–19226.
53. J.A. van Bokhoven, D.C. Koningsberger, P. Kunkeler, H. van Bekkum, A.P.M. Kentgens // *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 12842–12847.
54. J.A. van Bokhoven, T.-L. Lee, M. Drakopoulos, C. Lamberti, S. Thiess, J. Zegenhagen // *Nat. Mater.* 7 (2008) 551–555.
55. O.H. Han, C.S. Kim, S.B. Hong // *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 469–472.
56. J. Dedecek, V. Balgova, V. Pashkova, P. Klein, B. Wichterlova // *Chem. Mater.* 24 (2012) 3231–3239.
57. V. Gabova, J. Dedecek, J. Cejka // *Chem. Commun.* 14 (2003) 1196–1197.
58. J. Dedecek, L. Capek, P. Sazama, Z. Sobalik, B. Wichterlova // *Appl. Catal., A* 393 (2011) 244.
59. J. Dedecek,; M. J. Lucero, C. B. Li, F. Gao, P. Klein, M. Urbanova, Z. Tvaruzkova, P. Sazama, S. Sklenak // *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11056.
60. J. Dedecek, V. Balgová, V. Pashkova, P. Klein, B. Wichterlová // *Chem. Mater.* 24 (2012) 3231–3239
61. P. Sazama, J. Dědeček, V. Gábová, B. Wichterlová, G. Spoto, S. Bordiga // *J. Catal.* 254 (2008) 180–189.
62. J.L. C. Rowsell, O.M Yaghi // *Microporous and Mesoporous Materials* 73 (2004) 3–14.
63. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi. // *Science* 295 (2002) 469–472.
64. G. Férey. // *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 191–214.
65. J. R. Long, O. M. Yaghi // *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1213–1214.
66. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, M. O’Keeffe, M. Paik Suhh, J. Reedijk // *Cryst. Eng. Comm.* 14 (2012) 3001–3004.
67. H.-C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi // *Chem. Rev.* 112 (2012) 673–674.

68. M. Tafipolsky, S. Amirjalayer, R. Schmid // *Microporous and Mesoporous Materials* 129 (2010) 304–318.
69. J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena // *ACS Catal.* 4 (2014) 361–378.
70. P.J Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta // *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 2638-2684.
71. O. M Yaghi, M. O’Keefi, N. W. Ockwig, M. Eddaoudi, J. Kim // *Nature* 423 (2003) 705-714.
72. N.L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O’Keefi, O.M Yaghi // *Cryst. Eng. Comm.* 68 (2002) 401-404.
73. A.J. Fletcher, K.M. Thomas, M.J. Rosseinsky // *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2491-2510.
74. S.-I. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki // *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 2081-2084.
75. F.A. Paz., J. Klinowski // *Inorg. Chem.* 43 (2004) 3882-3893.
76. Farha O.K., Spokoyny A.M., Mulfort K.L., Hawthorne M.F., Mirkin C.A, Hupp J.T. // *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12680.
77. J. L.Rowsell; A. R. Millward, K. S. Park, O.M. Yaghi // *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5666-5667.
78. H.-L. Jiang, Q. Xu // *Chem. Commun.* 47 (2011) 3351–3370.
79. Q. Wei; D. Yang; T.E. Larson, T.L. Kinnibrugh, R. Zou, N. J. Henson, T. Timofeeva, H. Xu, Y. Zhao, B.R. Mattes // *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 10166–10171.
80. D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel // *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 7502–7513.
81. M.D. Allendorf, C.A. Bauer, R.K. Bhakta, R. J. T. Houk // *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1330–1352.
82. A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia // *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 5262–5284.
83. Y.-H. Kiang, G.B. Gardner, S. Lee, Z. Xu, E.B. Lobkovsky // *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8204.
84. Z. Xu, Y.-H. Kiang, S. Lee, E.B. Lobkovsky, N. Emmott, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 8376.
85. G. S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray // *Coordination Chemistry Reviews* 246 (2003) 169–184.
86. L. Ma, C. Abney, W. Lin // *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1248.
87. A. Corma, H. Garcia, F. X. Llabrés i Xamena // *Chemical Reviews* 110 (2010) 4606-4655.
88. Z. Wang, S.M. Cohen // *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1315–1329.
89. J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.-Y. Su // *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 6011-6061.
90. J.R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R.V. Belosludov, T.C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita // *Nature* 436 (2005) 237 – 241.

91. C.M. Doherty, D. Buso, A J. Hill, S. Furukawa, S. Kitagawa, P. Falcaroa // *ACC. Chem. Res.*, 47 (2014) 396–405.
92. L. Alaerts, E. Seguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P.A. Jacobs, D.E. De Vos, *Chem.–Eur. J.* 12 (2006) 7353–7363.
93. D.-Y. Hong, Y.K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang // *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1537–1552.
94. M. Ma, A. Gross, D. Zacher, A. Pinto, H. Noei, Y. Wang, R.A. Fischer, N. Metzler // *Cryst. Eng. Comm.* 13 (2011) 2828–2832.
95. L. Zhang, Y. Jian, J. Wang, C. He, X. Li, T. Liu, C. Duan // *Dalton Trans.* 41 (2012) 10153–10155.
96. M. Müller, A. Devaux, C.-H. Yang, L. De Cola, R. A. Fischer, *Photochem. Photobiol. Sci.* 9 (2010) 846–853.
97. M. Meilikhov, K. Yusenko, D. Esken, S. Turner, G. Van Tendeloo, R.A. Fischer // *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 3701.
98. J. Juan-Alcaniz, J. Gascon, F. Kapteijn // *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 10102.
99. A. Corma, H. Garcia // *Chem. Commun.* (2004) 1443
100. S. Hermes, M.-K. Schröder, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R.W. Fischer, R. Fischer // *Angewandte Chemie : Int. ed. Eng.* 44 (2005) 6237–41.
101. N. Stock, S. Biswas // *Chem. Rev.* 112 (2012) 933–969.
102. N. Liédana, A. Galve, C. Rubio, C. Téllez, J. Coronas // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 5016–5021.
103. J. Juan-Alcaniz, E.V. Ramos-Fernandez, U. Lafont, J. Gascon, F.J. Kapteijn *Catal.* 269 (2010) 229–241.
104. R. Canioni, C. Roch-Marchal, F. Sécheresse, P. Horcajada, C. Serre, M. Hardi-Dan, G. Férey, J.-M. Grenèche, F. Lefebvre, J.-S. Chang, Y.-K. Hwang., O. Lebedev, S. Turner, G. Van Tendeloo // *J. Materials Chemistry.* 21 (2011) 1226.
105. C.Y. Sun, S.X. Liu, D.D. Liang, K.Z. Shao, Y.H. Ren, Z.M. Su // *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 1883–1888.
106. S.R. Bajpe, E. Breynaert, D. Mustafa, M. Jobbagy, A. Maes, J.A. Martens, C.E.A. Kirschhock // *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9768–9771.
107. J. Juan-Alcaniz, M. Goesten, A. Martinez-Joaristi, E. Stavitski, A.V. Petukhov, J. Gascon, F. Kapteijn // *Chem. Commun.* 47 (2011) 8578–8580.
108. S. Qiu, G. Zhu. // *Coordination Chemistry Reviews* 253 (2009) 2891–2911.

109. C. Janiak, J. K. Vieth. // *New J. Chem.* 34 (2010) 2366-2388.
110. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi. // *Science* 341 (2013) 1230444 – 12.
111. J. Juan-Alcañiz, J. Ferrando-Soria, I. Luz, P. Serra-Crespo, E. Skuipen, V. P. Santos, E. Pardo, F. X. Llabrés i Xamena, F. Kapteijn, J. Gascon // *Journal of Catalysis* 307 (2013) 295-304.
112. K. Hwang, D.-Y. Hong, J. S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey // *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 4144.
113. D. Esken, X. Zhang, O.I. Lebedev, F. Schroder, R.A. Fischer // *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1314-1319.
114. D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel // *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 7502.
115. M. Sabo, A. Henschel, H. Frode, E. Klemm, S. Kaskel // *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3827.
116. H.-L. Jiang, B. Liu, T. Akita, M. Haruta, H. Sakurai, Q. Xu // *Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 11302.
117. H.-L. Jiang, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta, Q. Xu // *Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 1304.
118. K. Park, S. B. Choi, H. J. Nam, D.-Y. Jung, H. C Ahn, K Choi, H. Furukawa, J. Kim // *Chem. Commun.* 46 (2010) 3086–3088.
119. H.-L. Jiang, Q. Xu // *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 13705.
120. S-I. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura // *Progress in Polymer Science.* 34 (2009) 240-279.
121. D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, R.A. Fischer // *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1418.
122. D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, R.A. Fischer // *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (2011) 176.
123. C. Scherb, R. Koehn, T. Bein // *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 3046–3051.
124. D. Bradshaw, A. Garai, J. Huo // *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 2344–2381.
125. M. Shah, M. C. McCarthy, S. Sachdeva, A. K. Lee, H.-K. Jeong. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 2179–2199.
126. L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp. // *Chem. Rev.* 112 (2012) 1105–1125.
127. H.R. Ott, C. Walti // *J. Superconductivity* 13 (2000) 837-846.
128. E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, C. Paul, E.W. Scheidt, A. Griбанov, Y. Seropegin, H. Noel, M. Sigrist, P. Rogl // *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 270031-270034.
129. J. Dshemuchadse, W. Steurer // *Acta Cryst.* A71 (2015) 335–345.

130. R. Pöttgen, D. Johrendt // *Chem. Mater.* 12 (2000) 875-897.
131. R. Pöttgen, B. Chevalier // *Z. Naturforsch.B.* 70 (2015) 289–304.
132. R. Pöttgen, O. Janka, B. Chevalier // *Z. Naturforsch.B* 71 (2016) 737–764.
133. R. Pöttgen, O. Janka, B. Chevalier // *Z. Naturforsch.B* 71 (2016) 165–191.
134. R. Pöttgen, B. Chevalier // *Z. Naturforsch.B.* 70 (2015) 695–704.
135. Y.-F. Yang, Z. Fisk, H.-O. Lee, J. D. Thompson, D. Pines // *Nature* 454 (2008) 611-615.
136. K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, A. O. Tsokol // *Reports on Progress in Physics.* 68 (2005) 1479-539.
137. S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, B. Hillebrands // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010) 193001.
138. T. Graf , F. Casper , J. Winterlik , B. Balke, G. Fecher, C. Felser. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635 (2009) 976–981.
139. T. Graf, C. Felser, S.P. Parkin // *Rev. Progress in Solid State Chemistry.* 39 (2011) 1-50.
140. R.N. Shelton, L.S. Hausermann-Berg, M.J. Johnson, P. Klavins, H.D. Yang // *Phys. Rev. B* 34 (1986) 199.
141. S. Niemann and W. Jeitschko // *J. Solid State Chem.* 114 (1995) 337-342.
142. V. M. T. Thiede, W. Jeitschko, S. Niemann, and T. Ebel // *J. Alloys Compd.* 267 (1998) 23-28.
143. M. Daszkiewicz, P. Swatek, D. Kaczorowski // *J. Alloys Compd.* 517 (2012) 26-30.
144. T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Umeo, Y. Saiga, Y. Matsushita, R. Tamura, K. Nishimoto, Ishii, T. Suzuki, and T. Takabatake // *J. Phys. Soc. Jpn.* 79 (2010) 033704.
145. V.W. Burnett, D. Yazici, B.D. White, N.R. Dilley, A.J. Friedman B. Brandom, M.B. Maple // *J. Solid State Chem.* 215 (2014) 114.
146. T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Umeo, Y. Saiga, Y. Matsushita, R. Tamura, K. Nishimoto, I. Ishii, T. Suzuki, and T. Takabatake // *J. Phys. Soc. Jpn.* 79 (2010) 033704.
147. T. Onimaru, N. Nagasawa, K. T. Matsumoto, K. Wakiya, K. Umeo, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Matsushita, and T. Takabatake // *Phys. Rev. B* 86 (2012) 184426.
148. R. Higashinaka, A. Nakama, M. Ando, M. Watanabe, Y. Aoki, and H. Sato // *J. Phys. Conf. Ser.* 273 (2011) 012033.

149. K.A. Lorenzer, P. Dalladay Simpson, F. Kubel, A. Sidorenko, A. Prokofiev, S. Paschen // *Solid State Phenomena* 194 (2013) 31-34.
150. N. Kurita, Han-Oh Lee, Y. Tokiwa, C.F. Miclea, E.D. Bauer, F. Ronning, J. D. Thompson, Z. Fisk, Pei-Chun Ho, M. Brian Maple, P. Sengupta, I. Vekhter, and R. Movshovich // *Phys. Rev. B* 82, 174426.
151. D.T. Adroja, A.D. Hillier, Y. Muro, T. Takabatake, A.M. Strydom, A. Bhattacharyya, A. Daoud-Aladin, J.W Taylor // *Physica Scripta* 88 (2013) 068505-068525.
152. A. Strydom, V. Avzuragova, A. Tursina, S. Nesterenko. // *Book of abstracts 20th Intern. Conf. Magn.* (ICM2015) 2015.p.24. Barcelona, Spain.
153. E. Murashova, J. Kurenbaeva, A. Tursina // *J. Alloys Compd.* 442 (2007) 89-92.
154. W. Hermes, S. Matar, R. Pöttgen // *Z. Naturforsch.* 64b (2009) 901-908.
155. S. Linsinger, M. Eul, W. Hermes, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen // *Z. Naturforsch.* 64b (2009) 1345-1352.
156. S. Linsinger, M. Eul, U.Ch. Rodewald, R. Pöttgen // *Z. Naturforsch.* 65b (2010) 1185-1190.
157. S. Linsinger, R.-D. Hoffmann, M. Eul, R. Pöttgen // *Z. Naturforsch.* 67b (2012) 219 - 225.
158. J. Riecken, W. Hermes, B. Chevalier, R.-D. Hoffmann, F.M. Schappacher, R. Pöttgen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 1094-1099.
159. Z. Kurenbaeva, E. Murashova, A. Tursina, V. Gribanova, Y. Seropegin // *Collected Abstracts of the XII Intern. Conf. Cryst. Chem. Intermetallic Comp.* (XII IMC), Lviv, Ukraine, 2013, p. 105.
160. V. Gribanova, E. Murashova, Yu. Seropegin, A. Gribanov // *J. Alloys Compd.* 585 (2014) 352-356.
161. R. Mishra, W. Hermes, U.Ch. Rodewald, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008) 470-474.
162. F. Tappe, W. Hermes, M. Eul, R. Pöttgen // *Intermetallics* 17 (2009) 1035-1040.
163. Zh.M. Kurenbaeva., E.V. Murashova, D.N. Hannanov, A.B. Ilyukhin, A.I. Tursina, Yu.D. Seropegin, // *Collected Abstracts of the XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds* (XI IMC), Lviv, Ukraine, 2010, p.103.
164. R. Zaremba, U. Rodewald, R. Hoffmann // *Monatsh. Chem.* 138 (2007) 523-528.
165. Ж.М. Куренбаева, А.И. Турсина, Е.В. Мурашова, С.Н. Нестеренко, Ю.Д. Серопегин // *Ж. Неорг. Химии.* 56 (2011) 256-260.

166. J. Riecken, W. Hermes, B. Chevalier, R.-D. Hoffmann, F.M. Schappacher, R. Pöttgen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007), 1094-1099.
167. V. Gribova, E. Murashova, Yu. Seropegin, A. Gribov // *J. Alloys Compd.* 585 (2014) 352-356.
168. R. Mishra, W. Hermes, U.Ch. Rodewald, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008) 470-474.
169. F. Tappe, W. Hermes, M. Eul, R. Poettgen // *Intermetallics* 17 (2009) 1035-1040.
170. K. Shablinskaya, E. Murashova, A. Tursina, Zh. Kurenbaeva, A. Yaroslavtsev, Yu. Seropegin // *Intermetallics* 23 (2012) 106-110.
171. K. Shablinskaya, E. Murashova, Zh. Kurenbaeva, A. Yaroslavtsev, Yu. Seropegin, D. Kaczorowski // *J. Alloys Compd* 575 (2013) 183-189.
172. L.-L. Li, E. W.-G. Diau. // *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 291.
173. Bo Liu, Weihong Zhu, Yueqiang Wang, Wenjun Wu, Xin Li, Baoqin Chen, Yi-Tao Long and Yongshu Xie. // *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 7434-7444.
174. A. Kay, M. Gratzel. // *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 6272–6277.
175. M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. L. Officer, W. M. Campbell, A. K. Burrell, M. Graatzel // *Langmuir* 20 (2004) 6514–6517.
176. W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Gratzel, D. L. Officer // *J. Phys. Chem. C*, 211 (2007) 11760–11762.
177. J.K. Park, H.R. Lee, J.P. Chen, H. Shinokubo, A. Osuka, D. Kim // *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 16691–16699.
178. T.E. O. Screen, K.B. Lawton, G.S. Wilson, N. Dolney, R. Ispasoiu, T. Goodson Iii, S.J. Martin, D.D.C. Bradley, H.L. Anderson // *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 312–320.
179. J. Rochford, D. Chu, A. Hagfeldt and E. Galoppini // *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 4655–4665.
180. J.R. Stromberg, A. Marton, H.L. Kee, C. Kirmaier, J.R. Diers, C. Muthiah, M. Taniguchi, J.S. Lindsey, D.F. Bocian, G.J. Meyer, D. Holten // *J. Phys. Chem.* , 111 (2007) 15464–15478.
181. S. Eu, S. Hayashi, T. Umeyama, A. Oguro, M. Kawasaki, N. Kadota, Y. Matano, H. Imahori. // *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3528–3537.
182. C.C. Clark, G.J. Meyer, Q. Wei and E. Galoppini // *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 11044–11046.

183. C.W. Lee, H.P. Lu, C.M. Lan, Y.L. Huang, Y.R. Liang, W.N. Yen, Y.C. Liu, Y.S. Lin, E.W.G. Diau, C.Y. Yeh. // *Chem.–Eur. J.* 15 (2009) 1403–1412.
184. H.P. Lu, C.Y. Tsai, W.N. Yen, C.P. Hsieh, C.W. Lee, C.Y. Yeh, E.W.G. Diau // *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20990–20997.
185. V.A. Nuay, D.-H. Kim, S.-H. Lee and J.-J. Ko // *Bull. Korean Chem. Soc.* 30 (2009) 2871–2872.
186. R. Ambre, K.-B. Chen, C.-F. Yao, L. Luo, E.W.-G. Diau and C.-H. Hung. // *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 11907–11916.
187. C.-Y. Lin, Y.-C. Wang, S.-J. Hsu, C.-F. Lo and E. W.-G. Diau // *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 687–693.
188. C.H. Wu, T.Y. Pan, S.H. Hong, C.L. Wang, H.H. Kuo, Y.Y. Chu, E.W. Diau, C.Y. Lin. // *Chem. Commun* 48 (2012) 4329–4331.
189. H.P. Lu, C.L. Mai, C.Y. Tsia, S.J. Hsu, C.P. Hsieh, C.L. Chiu, C.Y. Yeh, E.W.G. Diau // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 10270–10274.
190. M. Tanaka, S. Hayashi, S. Eu, T. Umeyama, Y. Matano, H. Imahori. // *Chem. Commun.* (2007) 2069–2071.
191. S. Eu, S. Hayashi, T. Umeyama, Y. Matano, Y. Araki and H. Imahori // *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 4396–4405.
192. A.J. Mozer, M.J. Griffith, G. Tsekouras, P. Wagner, G.G. Wallace, S. Mori, K. Sunahara, M. Miyashita, J C. Earles, K.C. Gordon, L.C. Du, R. Katoh, A. Furube, D.L. Officer. // *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 15621–15623.
193. Tao Zhang, Xing Qian, Peng-Fei Zhang, Yi-Zhou Zhu, and Jian-Yu Zheng. // *Chem. Commun.* 51 (2015) 3782-3785.
194. S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel // *Nat. Chem.* 6 (2014) 242-247.
195. A. Yella, C.-L. Mai, S. M. Zakeeruddin, S.-N. Chang, C.-H. Hsieh, C.-Y. Yeh, M. Grätzel // *Angew. Chem., Int. Ed.* 53 (2014) 2973-2977.
196. M. Urbani, M. Grätzel, M. Khaja Nazeeruddin., T. Torres // *Chem. Rev.* 114 (2014) 12330–12396.
197. N.R.S. Gobo., T.J. Brocksom., J. Zukerman-Schpector, K.T. de Oliveira // *European J. Org. Chem.* (2013) 5028-5031.
198. V.E. Pushkarev., A.Y. Tolbin., F.E. Zhurkin, N.E. Borisova., S.A. Trashin., L.G. Tomilova., N.S. Zefirov // *Chemistry – A European Journal.* 18 (2012) 9046-9055.

199. M. Mayukh, C.M. Sema, J.M. Roberts, D.V. McGrath // *J. Org. Chem.* 75 (2010) 7893-7896.
200. Y. Feng, X. Zhang, W. Feng // *Organic Electronics.* 11 (2010) 1016-1019.
201. S.M. Paradine, M.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 2036-2039.
202. L.M. Davids, B. Kleemann // *Cancer Treatment Reviews.* 37 (2011) 465-475.
203. S.G. Kimani, T.A. Shmigol, S. Hammond, J.B. Phillips, J.I. Bruce, A.J. MacRobert, M.V. Malakhov, J.P. // *Photochemistry and Photobiology* 89. (2013) 139-149.
204. T.V. Dubinina, D.V. Dyumaeva, S.A. Trashin, M.V. Sedova, A.S. Dudnik, N.E. Borisova, L.G. Tomilova, N.S. // *Dyes and Pigments.* 96 (2013) 699-704.
205. G. de la Torre, M. Nicolau, T. Torres, in *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials* (Ed.: H. S. Nalwa), Academic Press, San Diego, 2001, pp. 1-111.
206. C.E. Dent, R.P. Linstead, A.R. Lowe // *J. Chem. Soc. (Resumed)* (1934) 1033-1039.
207. И.П. Москалев // *Координационная химия.* 16 (1990) 147-158.
208. V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova, V.T. Yu // *Russ. Chem. Rev.* 77 (2008) 875.
209. J. Jiang, K. Kasuga, D.P. Arnold, in *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials* (Ed.: H. S. Nalwa), Academic Press, San Diego, 2001, pp. 113-210.
210. A. De Cian, M. Moussavi, J. Fischer, R. Weiss // *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3162-3167.
211. V.E. Pushkarev, M.O. Breusova, S.E. Nefedov, L.G. Tomilova // *Mendeleev Communications.* 17 (2007) 220-221.
212. K. Kasuga, S. Takahashi, K. Tsukahara, T. Ohno // *Inorg. Chem.* 29 (1990) 354-356.
213. S.D. Kolnin, A.V. Postnikov, E.R. Milaeva, S.V. Koroleva, E.N. Lebedeva // *Russ Chem Bull.* 43 (1994) 2129-2130.
214. A.G. Martynov, K.P. Birin, Y.G. Gorbunova, A.Y. Tsivadze // *Macroheterocycles* 6 (2013) 23-32.
215. L.G. Tomilova, A.V. Ivanov, I.V. Kostyuchenko, E.V. Shulishov, O.M. Nefedov // *Mendeleev Communications.* 12 (2002) 149-150.
216. S.W. Oliver, T.D. Smith // *J. Chem. Soc., Perkin Transactions 2.* (1987) 1579-1582.
217. N. Jiazan, S. Feng, L. Zhenxiang, Y. // *Inorg. Chim. Acta.* 139 (1987) 165-168.
218. Y. Liu, K. Shigehara, A. Yamada // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65 (1992) 250-257.
219. V.E. Pushkarev, M.O. Breusova, E.V. Shulishov, Y.V. Tomilov // *Russ Chem Bull.* 54 (2005) 2087-2093.
220. Y.G. Gorbunova, L.A. Lapkina, A.G. Martynov, I.V. Biryukova, A.Y. Tsivadze // *Russ. J. Coord. Chem.* 30 (2004) 245-251.

221. V.E. Pushkarev, M.O. Breusova, E.V. Shulishov, Y.V. Tomilov // *Russ. Chem. Bull.* 54 (2005) 2087-2093.
222. S. Bo, D. Tang, X. Liu, Z. Zhen // *Dyes and Pigments.* 76 (2008) 35-40.
223. A.G. Martynov, Y.G. Gorbunova // *Inorg. Chim. Acta.* 360 (2007) 122-130.
224. N. Kobayashi, S.I. Nakajima, H. Ogata, T. Fukuda // *Chemistry-A European Journal.* 10 (2004) 6294-6312.
225. T.V. Dubinina, A.V. Ivanov, N.E. Borisova, S.A. Trashin, S.I. Gurskiy, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov // *Inorg. Chim. Acta.* 36 (2010) 1869-1878.
226. В.В. Чернышев // *Изв. Академии наук. Серия химическая.* (2001) 2174-2190.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
М.В.ЛОМОНОСОВА" (МГУ ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА)

УДК 546

Инв. № АААА-Б16-216082320008-2

№ госрегистрации АААА-А16-116071450023-0

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной политике и  
организации научных исследований  
МГУ имени М. В. Ломоносова



*А.А. Федянин*  
А.А. Федянин  
"08" июля 2016 г.

ОТЧЕТ

О ПАТЕНТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Структурная характеристика новых перспективных материалов на синхротронной  
станции высокого разрешения ID22

по теме:

Синтез и отбор образцов, измерения  
(промежуточный)

Этап 1

ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям  
развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»

Соглашение о предоставлении субсидии от 06.05.2016 г. №14.616.21.0069

Руководитель проекта,  
в.н.с., д.ф.-м.н.

*В.В. Чернышев*  
(подпись, дата)

В.В. Чернышев  
(30.06.2016)

Москва 2016

*Иштена В.И.*

Иштена В.И.

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель проекта,  
ведущий научный сотрудник,  
д.ф.-м.н.



подпись  
30 июня 2016

В.В. Чернышев  
(Реферат, Основная часть,  
Заключение, Выводы и  
рекомендации)

### Исполнители:

ведущий научный сотрудник,  
д.х.н.



подпись  
30 июня 2016

И.И. Иванова  
(Приложение А,Б,В)

старший научный сотрудник,  
канд. хим. наук



подпись  
30 июня 2016

А.И. Турсина  
(Приложение А,Б,В)

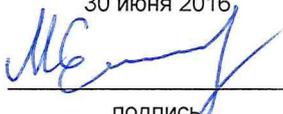
старший научный сотрудник,  
канд. хим. наук



подпись  
30 июня 2016

В.Б. Рыбаков  
(Приложение А,Б,В)

инженер



подпись  
30 июня 2016

Е.В. Марушина  
(Приложение А,Б,В)

## Реферат

Цель работы – проведение патентных исследований за последние 16 лет по патентным базам основных стран (США, международных патентных агентств и РФ) по теме проекта «Структурная характеристика новых перспективных материалов на синхротронной станции высокого разрешения ID22».

Патентные исследования проведены в соответствии с ГОСТ Р 15.011-96 «СРППП. Патентные исследования». Патентный поиск проводился за период с 2000 по 2016 годы по патентным базам США, Европейского патентного агентства (ЕПА), всемирной организации интеллектуальной собственности (ВОИС), РФ.

**Ключевые слова для поиска:** металл-органические каркасные структуры, пористые координационные полимеры, цеолиты, катализ, тетрапиррольные сэндвичевые комплексы с редкоземельными элементами, фотосенсибилизаторы на основе порфиринов, тройные интерметаллиды с редкоземельными элементами.

Индексы МПК: В01J29/85, В01J20/10, В01J20/30, В01J23/75, В01J37/16, В01J31/22, В01J35/00, В01J31/18, В01J23/44 В01J31/16, В01J20/22, В01D53/02, В01J20/02, В01J20/04, В01J20/28, В01D39/16, В01D15/04, В01D53/22, В22D25/02, В22F9/24, В82Y30/00, В82Y40/00, С01В39/54, С01В37/08, С01С1/04, С07С65/03, С07С63/307, С07F07/30, С07F07/22, С07F07/02, С07D487/22, С07F05/00, С07F15/00, С07F1/00, С07F3/00, С07D487/22, С07B47/00, С07F3/06, С07D487/22, С07С211/65, С08G79/00, С08L25/00, С08K5/3467, С09В47/06, С09В47/08, С09В47/067, С09D11/00, С09В69/00, С09В57/10, G11C13/02, С22F1/16, С22С12/00, С22F1/00, С22С1/00, С30В29/52, С30В13/00, H01L43/10, H01F1/22, H01F1/40, H01L43/08, H01L35/22, H01L35/18, H01L35/34, H01B1/02, H01G9/20, H01L51/00, H01L31/04, H01L51/46.

Результаты оформлены в виде формуляров. База патентов включает 10 патентов США, 5 патентов Китая, 2 патента Японии, 1 патент Корейской Республики, 2 Европейских патента, 1 патент РФ.

Отчет хранится у руководителя проекта.

## Содержание

П.1.Основная часть отчета	145
П.1.1 Исследование патентной чистоты объекта техники	145
П.1.2 Анализ и обобщение полученной информации; обоснование оптимальных путей достижения конечного результата работы	145
П.1.3 Оценка соответствия завершенных патентных исследований заданию на их проведение, достоверности их результатов, степени решения поставленных перед патентными исследованиями задач, обоснование необходимости проведения дополнительных патентных исследований	146
ПРИЛОЖЕНИЕ А Форма задания №1 на проведение патентных исследований	147
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Регламент поиска №1	149
ПРИЛОЖЕНИЕ В Форма отчета о поиске №1	152
Заключение	165
Выводы и рекомендации	167

## П.1. Основная часть отчета

### П.1.1. Исследование патентной чистоты объекта техники

Результаты исследования патентной чистоты объекта техники приведены ниже в виде формуляров патентов по разным странам, выбранные по ключевым словам, заданным в поиске, далее будет дан анализ и обобщение полученной информации в соответствии с поставленными перед патентными исследованиями задачами; обоснование оптимальных путей достижения конечного результата данной работы (ее этапа); оценка соответствия завершенных патентных исследований заданию на их проведение, достоверности их результатов, степени решения поставленных перед патентными исследованиями задач, обоснование необходимости проведения дополнительных патентных исследований. В заключении даны обобщенные выводы по результатам проведенных патентных исследований; предложения по использованию результатов патентных исследований для совершенствования синтеза, направленного на создание новых материалов.

### П.1.2. Анализ и обобщение полученной информации; обоснование оптимальных путей достижения конечного результата работы

Новые материалы всегда привлекают к себе внимание, так как благодаря своим уникальным свойствам показывают высокий потенциал в технологических применениях, например, в катализаторах, запоминающих устройствах, преобразователях солнечной энергии, фотонных кристаллах и биосенсорах.

В качестве перспективных новых материалов рассматриваются материалы различного состава, такие как металл-органические каркасные соединения (MOF), композитные материалы на основе MOF, силикоалюмофосфаты с контролируемыми свойствами (размер кристаллов, кислотность внешней поверхности, общая кислотность, распределение кремния по кристаллу) со структурой SAPO-34 для создания на их основе катализатора конверсии метанола в низшие олефины, модифицированные цеолиты различных типов (ZSM-5, MFI, BEA), интерметаллиды, порфирины, содержащие донорные и акцепторные заместители, металлокомплексы фталоцианинов.

Все вышеупомянутые соединения получают разнообразными методами химического синтеза, причем набор этих методов растет лавинообразно. Важными особенностями синтеза новых материалов становятся возможность получения кристаллитов контролируемого размера и подавления кислотности на их внешней поверхности, использование внешнего воздействия

(электромагнитные поля, ультразвук, термообработка, лазерное облучение, СВЧ-активация реакционной массы и др.), непосредственное получение на выходе гибридных материалов, применение темплатных методов синтеза.

П.1.3. Оценка соответствия завершенных патентных исследований заданию на их проведение, достоверности их результатов, степени решения поставленных перед патентными исследованиями задач, обоснование необходимости проведения дополнительных патентных исследований

Проведенные патентные исследования полностью соответствуют заданию на их проведение, а полученные результаты позволяют с обоснованным доверием относиться к сделанным выводам о состоянии области и путей улучшения объекта исследований. В полном объеме решены поставленные перед патентными исследованиями задачи, нет необходимости проведения дополнительных патентных исследований.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

УТВЕРЖДАЮ

Проректор - начальник Управления научной политики и  
организации научных исследований

МГУ имени М. В. Ломоносова



А.А. Федянин



М.П.

06 мая 2016 г.



### ФОРМА ЗАДАНИЯ НА ПРОВЕДЕНИЕ ПАТЕНТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### Форма задания №1

**Наименование работы (темы):** «Структурная характеристика новых перспективных материалов на синхротронной станции высокого разрешения ID22»

**шифр работы (темы):** «14.616.21.0069»

**Этап работы:** 1 этап

**Задачи патентных исследований:** Поиск патентов по базам США, Европейского патентного агентства (ЕПА), всемирной организации интеллектуальной собственности (ВОИС), РФ за период с 2000 по 2016 годы по ключевым словам: металл-органические каркасные структуры, пористые координационные полимеры, цеолиты, катализ, тетрапиррольные сэндвичевые комплексы с редкоземельными элементами, фотосенсибилизаторы на основе порфиринов, тройные интерметаллиды с редкоземельными элементами.

### КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Виды патентных исследований	Подразделения-исполнители	Ответственные исполнители (Ф.И.О.)	Сроки выполнения патентных исследований. Начало. Окончание	Отчетные документы
Поиск патентов по базам США за период с 2000 по 2016 годы	Химический факультет МГУ	И.И. Иванова А.И. Турсина В.Б. Рыбаков Е.В. Марушина	06.05.2016 - 30.06.2016	Формуляры патентов
Поиск патентов по базам Европы за период с 2000 по 2016 годы	Химический факультет МГУ	И.И. Иванова А.И. Турсина В.Б. Рыбаков Е.В. Марушина	06.05.2016 - 30.06.2016	Формуляры патентов
Поиск патентов по базам ВОИС с 2000 по 2016 годы	Химический факультет МГУ	И.И. Иванова А.И. Турсина В.Б. Рыбаков Е.В. Марушина	06.05.2016 - 30.06.2016	Формуляры патентов
Поиск патентов по базам Китая, Кореи и РФ за период с 2000 по 2016 годы	Химический факультет МГУ	И.И. Иванова А.И. Турсина В.Б. Рыбаков Е.В. Марушина	06.05.2016 - 30.06.2016	Формуляры патентов

Декан Химического факультета МГУ

академик

исполнители работы:

В.н.с., д.х.н.

С.н.с., к.х.н.

С.н.с., к.х.н.

Инженер

 В.В. Лунин 06 мая 2016 г.

 И.И. Иванова 06 мая 2016 г.

 А.И. Турсина 06 мая 2016 г.

 В.Б. Рыбаков 06 мая 2016 г.

 Е.В. Марушина 06 мая 2016 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б  
ФОРМА РЕГЛАМЕНТА ПОИСКА

Регламент поиска №1

06 мая 2016г.

дата составления регламента

**Наименование работы (темы):** «Структурная характеристика новых перспективных материалов на синхротронной станции высокого разрешения ID22»

**шифр работы (темы):** «14.616.21.0069»

Номер и дата утверждения задания: задание №1 от 6 мая 2016 г.

(Этап работы: 1 этап).

**Цель поиска информации:** Поиск патентов по базам США, Европейского патентного агентства (ЕПА), всемирной организации интеллектуальной собственности (ВОИС), РФ за период с 2000 по 2016 годы по ключевым словам: металл-органические каркасные структуры, пористые координационные полимеры, цеолиты, катализ, тетрапиррольные сэндвичевые комплексы с редкоземельными элементами, фотосенсибилизаторы на основе порфиринов, тройные интерметаллиды с редкоземельными элементами.

**Обоснование регламента поиска:** работы по данной тематике проводились только в США, Японии, Корее и Китае, основные работы проводились в период 2000-2015 годы, более ранние работы, как правило, включены в работы, вышедшие в период поиска.

Начало поиска: 6 мая 2016 г.

Окончание поиска: 30 июня 2016 г.

Предмет поиска	Страна поиска	Источники информации, по которым будет проводиться поиск								Ретро спектривность	Наименование информационной базы (фонда)
		патентные		НТИ*		конъюнкту рные		другие			
(объект исследования, его составные части, товар)		Наименование	Классификационные рубрики: МПК (МКИ)*, МКПО*, НКИ* и другие	Наименование	Рубрики УДК* и другие	Наименование	Код товара: ГС*, СМТ К*,	Наименование	Классификационные		

							БТН*		инд екс ы		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Синтез образцов новых перспективных материалов	США Корейс кая Респуб лика Китай, ЕС, РФ	патен ты	B01J29/85, B01J20/10, B01J20/30, B01J23/75, B01J37/16, B01J31/22, B01J35/00, B01J31/18, B01J23/44 B01J31/16, B01J20/22, B01D53/02, B01J20/02, B01J20/04, B01J20/28, B01D39/16, B01D15/04, B01D53/22, B22D25/02, B22F9/24, B82Y30/00, B82Y40/00, C01B39/54, C01B37/08, C01C1/04, C07C65/03, C07C63/307, C07F07/30, C07F07/22, C07F07/02, C07D487/22, C07F05/00, C07F15/00, C07F1/00, C07F3/00, C07D487/22, C07B47/00, C07F3/06, C07D487/22, C07C211/65, C08G79/00, C08L25/00, C08K5/3467, C09B47/06, C09B47/08,								

			C09B69/00, C09B57/10, G11C13/02, C22F1/16, C22C12/00, C22F1/00, C22C1/00, C30B29/52, C30B13/00, H01L43/10, H01F1/22, H01F1/40, H01L43/08, H01L35/22, H01L35/18, H01L35/34, H01B1/02, H01G9/20, H01L51/00, H01L31/04, H01L51/46								
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Декан Химического факультета МГУ

академик

06 мая 2016 г



В.В. Лунин

\*МПК (МКИ) — международная патентная классификация (международная классификация изобретений);

НКИ — национальная классификация изобретений;

МПКО — международная классификация промышленных образцов;

НТИ — научно-техническая информация;

ГС — гармонизированная система (гармонизированная товарная номенклатура);

СМТК — стандартная международная торговая классификация ООН;

БТН — Брюссельская таможенная номенклатура;

УДК — универсальная десятичная классификация.

ПРИЛОЖЕНИЕ В  
ФОРМА ОТЧЕТА О ПОИСКЕ

**Форма отчета о поиске №1**

В.1 Поиск проведен в соответствии с заданием Проректора - начальника Управления научной политики и организации научных исследований МГУ имени М. В. Ломоносова А.А. Федянина и Регламентом поиска №1 от 06.05.2016 г.

В.2 **Этапы работы** – первый этап.

В.3 **Начало поиска:** 6 мая 2016 г. **Окончание поиска:** 30 июня 2016 г.

В.4 **Сведения о выполнении регламента поиска** (указывают степень выполнения регламента поиска, отступления от требований регламента, причины этих отступлений) - Регламент поиска выполнен полностью.

В.5 **Предложения по дальнейшему проведению поиска и патентных исследований:** проведение дальнейших патентных исследований не требуется.

В.6 Материалы, отобранные для последующего анализа.

Таблица В.6.1. Патентная документация

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификаци онный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5

Обобщающий отчет сделан по данной форме из отчетов отдельных исполнителей по разным базам данных.

База патентов США, Формуляр 1

Предмет поиска (объект исследования , его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификацион ный индекс*	Заявитель (патентообладател ь), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирован
--	---	--	--	---

		публикации*		ия (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент США No US 20110084429 A1  H01L43/10, H01F1/22, H01F1/40, H01L43/08	International Business Mashines Corporation, США  Номер заявки: US 12/709,099 Дата приоритета: 2001-02-23 Дата подачи заявки: 2011-04-14	Соединения и методы синтеза соединений характеризующихся гигантским магнитным сопротивлением и спин-поляризованным туннелированием	

База патентов США, Формуляр 2

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент США No US 20110265919 A1  H01L35/22, C22F1/16, C22C12/00, C22F1/00, H01L35/18, B22D25/02, H01L35/34	Showa Denko K.K., США  Номер заявки: US 13/179,287 Дата приоритета: 2004-04-21 Дата подачи заявки: 2011-11-03	Процесс производства термоэлектрических полупроводниковых сплавов, модулей для термоэлектрической конверсии, термоэлектрических генераторов, сплавов на основе редкоземельных металлов, материал для термоэлектрической конверсии и система для термоэлектрической	

			ой конверсии с использованием сплаво на основе заполненных скуттерудитов	
--	--	--	--	--

База патентов США, Формуляр 3

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент США No US 20130175484 A1 H01B1/02	Trustees Of Boston College, Gmz Energy, Inc., США  Номер заявки: US 13/719,966 Дата приоритета: 2010-12-20 Дата подачи заявки: 2013-07-11	Термоэлектрические материалы и метод приготовления термоэлектрических материалов со средним размером зерна менее 1 мкм	

База патентов ВОИС, Формуляр 4

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых	Патент ВОИС No	Technische Universitat Wien, Австрия	Получение клатратов интерметаллидов	

перспективных материалов	WO2015039161  C30B29/52, C30B13/00	Номер заявки: PCT/AT2014/0502 14 Дата приоритета: 2013-09-20 Дата подачи заявки: 2015-03-26		
--------------------------	---	--	--	--

База патентов ЕПА, Формуляр 5

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент ЕПА No EP2240615  C22C1/00, C22C12/00, H01L35/18	Biometric Technology Solutions Limited, Ирландия  Номер заявки: EP20080862671 Дата приоритета: 2007-12-19 Дата подачи заявки: 2013-07-13	Способ получения термоэлектрического интерметаллического соединения	

База патентов ВОИС, Формуляр 6

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)

1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент ВОИС No WO2016090612  C01B39/54, C01B37/08	Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Китай  Номер заявки: PCT/CN2014/0936 24 Дата приоритета: 2007-12-19 Дата подачи заявки: 2014-12-11	Метод синтеза микро- и мезопористых молекулярных сит SAPO-34	

База патентов ВОИС, Формуляр 7

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент ВОИС No WO2016061727 A1  B01J29/85, C01B39/54, B82Y40/00, C01B37/08, B01J20/10	Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Китай  Номер заявки: PCT/CN2014/0889 21 Дата приоритета: 2014-12-20 Дата подачи заявки: 2016-04-28	Метод синтеза тонкослойных наноразмерных молекулярных сит SAPO-34	

База патентов ВОИС, Формуляр 8

Предмет поиска (объект исследования)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа.	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа

его составные части)	Классификационный индекс*	приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*		или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент ВОИС No WO2014047801 A1  C01B39/54, C01B37/08	Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Китай  Номер заявки: PCT/CN2012/0819 95 Дата приоритета: 2014-04-03 Дата подачи заявки: 2012-09-26	Молекулярные сита SAPO-34 и методы их синтеза	

База патентов США, Формуляр 9

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент США No US 20150255732 A1  C07F 7/30 20060101 C07F007/30; C07F 7/22 20060101 C07F007/22; C07F 7/02 20060101 C07F007/02	Bender; Timothy P.; Lessard; Benoit H.; Abdelrahman; Ahmed; Tevtia; Ami, США  Номер заявки: US 14/197,903 Дата приоритета: 2013-03-12 Дата подачи заявки: 2014-09-11	Синтез арилоксизамещенных фталоцианинов элементов IV группы	

## База патентов США, Формуляр 10

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент США No US 6642376 B2  C07D487/22, G11C13/02, C07F5/00	Jonathan S. Lindsey, Thoralf Gross, США  Номер заявки: US 10/135,220 Дата приоритета: 2001-04-30 Дата подачи заявки: 2003-11-04	Синтез гетеролептических фталоцианиновых и фталоцианин-порфириновых комплексов сэндвичевого строения	

## База патентов США, Формуляр 11

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент США No US 6491796 B1  C09B47/06, C09B47/08, C09B47/067	Agi Corporation, National Tsing Hua University, США  Номер заявки: US 09/888,589 Дата приоритета: 2001-06-26 Дата подачи	Синтез различных металлокомплексов в фталоцианинов под воздействием микроволнового облучения в отсутствие растворителя	

		заявки: 2002-12-10		
--	--	-----------------------	--	--

База патентов США, Формуляр 12

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент США No US 7880026 B2  C07F15/00, C07F1/00, C07F3/00	The Board Of Trustees Of The University Of Illinois, США  Номер заявки: US 11/785,102 Дата приоритета: 2006-04-14 Дата подачи заявки: 2011-02-01	Способы синтеза образцов металл-органических каркасов	

База патентов США, Формуляр 13

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент США No US 9295982 B2	Beijing Star New Material Co., Ltd., США  Номер заявки:	Материалы на основе металл-органических каркасов и способы их	

	B01J20/30, B82Y30/00, B01J31/16, B01J20/22, B01D53/02, B01J20/02, B01J20/04, B01J20/28	US 14/246,142 Дата приоритета: 2013-11-29 Дата подачи заявки: 2016-03-29	получения	
--	---	---	-----------	--

База патентов ЕПА, Формуляр 14

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент ЕПА No EP 2 899 223 A1  B01J23/75, B01J37/16, B22F9/24, B82Y40/00, B82Y30/00, C08G79/00,	Kyoto University, Япония  Номер заявки: PCT/JP2013/07510 9  Дата приоритета: 2012-09-20 Дата подачи заявки: 2013-09-18	Комплекс, содержащий наночастицы металла, и способ его получения	

База патентов ЕПА, Формуляр 15

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5

Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент ЕПА No EP 2740754 A4  B82Y40/00, B01J31/22, B01J35/00, B01J23/745, C01C1/04, C07C63/307, B82Y30/00, B01J31/16, B01J31/18, C07C65/03, B01J23/44	University of Kyoto, Япония  Номер заявки: EP20120821892 Дата приоритета: 2011-08-05 Дата подачи заявки: 2015-10-14	Комплекс порфирина и наночастиц металла, и процесс его производства	
--	---	--	---	--

База патентов США, Формуляр 16

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент США No US20110297610 A1  B01D39/16, B01D15/04	Rafael Auras, Susan Selke, Dhayalan Elangovan, Yuzay Isinay E., США  Номер заявки: US 12/893,845 Дата приоритета: 2009-09-29 Дата подачи заявки: 2011-12-08	Методы получения композитов с полимерными и металл-органическими каркасными структурами	

База патентов США, Формуляр 17

Предмет поиска (объект)	Страна выдачи, вид и номер охранного	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер	Название изобретения (полной модели,	Сведения о действии охранного
-------------------------	--------------------------------------	--	--------------------------------------	-------------------------------

исследования, его составные части)	документа. Классификационный индекс*	заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	образца)	документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент США No US 7658784 B2  B01D53/22	Gkss- Forschungszentrum Geesthacht, США  Номер заявки: US 11/400,821 Дата приоритета: 2005-04-13 Дата подачи заявки: 2010-02-09	Композитные материалы, в частности – композитные мембраны, и процесс их получения	

База патентов США, Формуляр 18

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент США No US 8148519 B2  C07D487/22, C07B47/00, C09D11/00	National Chiao Tung University, National Chung Hsing University, Китай  Номер заявки: US 12/485,811 Дата приоритета: 2008-11-17 Дата подачи заявки: 2012-04-03	Фотосенсибилизаторы на основе порфиринов для фоточувствительных солнечных батарей	

База патентов ЕПА, Формуляр 19

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент ЕПА No EP2977412 A2  H01G9/20, H01L51/00, C09B69/00, C09B47/00	National Chung Hsing University, Китай  Номер заявки: EP20150173501 Дата приоритета: 2014-07-01 Дата подачи заявки: 2016-01-27	Фоточувствительный краситель на основе порфирина и фоточувствительные солнечные батареи	

База патентов ВОИС, Формуляр 20

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Синтез образцов новых перспективных материалов	Патент ВОИС No WO2015174774 A3  H01L31/04, C07F3/06, C07D487/22, C09B57/10, C07C211/65	Korea University Research And Business Foundation, Корея  Номер заявки: PCT/KR2015/004880 Дата приоритета: 2014-05-15 Дата подачи заявки:	Новое производное порфирина, и новое фоточувствительное покрытие солнечных батарей на его основе	

2016-06-02

## База патентов РФ, Формуляр 21

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс*	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации*	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
тетрапиррольные сэндвичевые комплексы с редкоземельными элементами	Патент РФ No RU 2554877  <u>H01L51/46</u> <u>C08L25/00</u> <u>C08K5/3467</u>	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова" (МГУ)  Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физиологически активных веществ Российской академии наук (ИФАВ РАН) Россия  Номер заявки: 2554877 Дата приоритета: 2014-02-24 Дата подачи заявки: 2015-06-02	Композиция для создания органических фотогальванических элементов на основе фталоцианинов и их аналогов	

## Заключение

Проведенные патентные исследования показали, что во всем мире идет активный поиск методов синтеза соединений, на основе которых пытаются создать целые семейства новых материалов с контролируемыми свойствами.

Известно, что коксообразование во внутрисполостном пространстве силикоалюмофосфатов, относящихся к классу цеолитов, является основной причиной потери активности в конверсии метанола. Для увеличения срока службы данных катализаторов применяются различные подходы к синтезу кристаллитов контролируемого размера и подавлению кислотности на внешней поверхности. Установлено, что конверсия метанола в сларри-реакторе, а также образование продуктов уплотнения в таких условиях крайне мало изучено. В патентной литературе есть сведения о синтезе кристаллов цеолита типа MFI (ZSM-5) с контролируемыми размерами кристаллов в широком диапазоне содержания алюминия в структуре и показаны основные пути модифицирования кислотных свойств таких материалов для создания на их основе катализаторов олигомеризации.

Для приготовления образцов металл-органических каркасов с контролируемыми морфологией и размером кристаллитов в основном используют синтез под воздействием ультразвука и формирование в условиях СВЧ-активации реакционной массы. В то же время число патентов, в которых приводятся сведения о приготовлении гибридных материалов, представляющих собой наночастицы металлов, закрепленных в матрицах MOF крайне ограничено. Для приготовления композитов на основе MOF-материалов используют материалы различной природы, преимущественно углеродные и полимерные. Такие композиты используются, в основном, для процессов адсорбции и газоразделения.

Интерметаллические сплавы с редкоземельными элементами в подавляющем большинстве патентов были получены методом электродуговой плавки в атмосфере инертного газа с последующей термообработкой в вакууме и отжигом с варьированием температуры и длительности отжига.

Для создания фотовольтаических ячеек используют различные типы порфиринов, получаемые разнообразными методами. При этом, несмотря на широкий спектр структур, представленных в патентах, постоянно находят дополнительные возможности для создания новых фотосенсибилизаторов на основе порфиринов и родственных соединений для преобразователей солнечной энергии.

Синтез фталоцианиновых комплексов для последующего промышленного внедрения наиболее часто осуществляется по темплатному методу на основе замещенных фталонитрилов

и солей соответствующих металлов. При этом возможно использование подходов в которых исходный нитрил является также и средой проведения реакции, в том числе с использованием микроволновой активации. Наиболее широко представлены патенты по практическому применению фталоцианинов *d*-элементов и субфталоцианинов: в качестве красителей, полупроводниковых материалов и средств для хранения информации. Количество патентов по синтезу комплексов лантанидов сэндвичевого строения ограничено.

На основании проведенного патентного поиска и полученных в ходе анализа данных можно утверждать, что разрабатываемые методы синтеза металл-органических каркасных структур и некоторых цеолитов могут привести к созданию нового катализатора для получения синтез-газа из метана, и в результате - к формированию патентной заявки. Исследование показало постоянно растущую потребность в подобных катализаторах в различных странах. Поэтому разработка по крайней мере одного из объектов исследования при выполнении настоящего Соглашения о предоставлении субсидии, является весьма перспективной ввиду востребованности данного продукта.

Если рассматривать рынок биогаза, попутного нефтяного газа и природного газа, суммарное мировое производство которых превышает 1000 млрд. м<sup>3</sup>, то основной выигрыш будет заключаться в снижении энергопотребления при эксплуатации разрабатываемого катализатора. Большинство известных катализаторов конверсии метана в синтез-газ быстро дезактивируются за счет коксообразования. При использовании нового катализатора мы ожидаем снижение скорости коксообразования в несколько раз, сокращая при этом количество циклов регенерации, что снижает общее энергопотребление на 25-30%, и, как следствие, сокращает операционные эксплуатационные расходы.

Кроме того, эксплуатация нового катализатора может внести существенный вклад в охрану окружающей среды. По различным оценкам, в России на факелах ежегодно сжигается около 40 млрд. м<sup>3</sup> попутных нефтяных газов, что составляет порядка 25% от мирового объема их сжигания. Помимо экологического ущерба, экономические потери от сжигания такого объема углеводородов, составляющего почти 10% отечественной добычи природного газа, оцениваются в 12 млрд. долл. в год.

## ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Таким образом, проведенные патентные исследования подтверждают актуальность:

- разработки методов получения образцов MOF с контролируемым размером кристаллитов, получение гибридных наноматериалов, представляющих собой частицы металлов, внедренных в матрицы MOF, а также создания композитных материалов на основе кристаллитов MOF, нанесенных на пористые носители в качестве эффективных адсорбентов и катализаторов;

- установления природы и временной эволюции продуктов уплотнения во внутрикристаллическом пространстве силикоалюмофосфатов SAPO-34 при конверсии метанола в сларри-реакторе, локализации атомов алюминия по тетраэдрическим позициям структуры MFI, а также влияние пост-синтетических обработок на распределение алюминия, изучение структуры продуктов уплотнения и их изменения во время конверсии бутан-бутиленовой фракции;

- структурных и физических исследований интерметаллических соединений различных классов;

- поиска новых высокоэффективных и экологичных материалов на основе функционализированных порфиринов и их комплексов, позволяющих преобразовывать энергию солнечного света в электрическую;

- разработки методов синтеза новых замещенных фталоцианиновых комплексов как планарного, так и сэндвичевого строения. В качестве центральных ионов-комплексообразователей особый интерес представляю лантаниды и d-элементы. С целью уменьшения агрегационных эффектов и улучшения растворимости целевых соединений предпочтительным является введение объёмных заместителей (алкил-, алкокси-, арил-арилокси).

Представляется целесообразной подача патентных заявок на оригинальные способы получения новых функциональных материалов, если таковые будут разработаны в рамках настоящего проекта.