

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.183+543.544

ВОЗМОЖНОСТИ ХРОМАТОГРАФИИ В ИССЛЕДОВАНИИ
АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ
СТРУКТУР И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2022 г. Б. Р. Сайфутдинов^{1, 2, *, **}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, строение 3, Москва, 119991 Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: bulatrsaifutdinov@gmail.com

**e-mail: saif_br@phychе.ac.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

В связи с быстро расширяющимся применением металлоорганических каркасных структур (Metal-Organic Frameworks, MOFs) в разделении трудно-разделяемых смесей соединений, очистке веществ, твердофазной экстракции, гетерогенном катализе, адресной доставке лекарств и других областях важно иметь представление об адсорбционных свойствах этих материалов. В данной статье продемонстрированы возможности хроматографического метода при изучении адсорбционных свойств некоторых MOF и композитов на их основе. Показано, что неаналитическое применение хроматографии позволяет установить детали адсорбционного процесса с участием MOF, не доступные исследованию другими методами, а именно оценить доступность порового пространства MOF, в том числе микропор, и проницаемость каркаса для молекул-адсорбатов. Помимо этого, хроматография дает возможность оценить энергетику взаимодействия и степень локализации молекул-адсорбатов в порах металлоорганического каркаса. Определяемые хроматографическим методом особенности адсорбции материалами на основе MOF проливают свет на возможные механизмы адсорбционного связывания органических молекул в порах металлоорганических каркасов, что позволяет улучшить их эксплуатационные характеристики за счет регулирования структуры MOF-структур и состава композитов на их основе.

Ключевые слова: хроматография, металлоорганические каркасные структуры (MOFs), композиты, адсорбция, адсорбенты

DOI: 10.31857/S004418562206016X

ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганические каркасные структуры (Metal-Organic Frameworks, MOFs) — крупнейший класс гибридных нанопористых материалов [1]. Их трехмерная сетка построена из ионов металлов или небольших металлокластеров, выступающих в роли неорганических строительных блоков, которые связаны координационными связями с полидентатными органическими молекулами-линкерами (лигандами). Матрицы MOF обладают высокой степенью кристалличности, большими значениями удельной поверхности и объема пор, открытой пористой структурой, что позволяет использовать их в адсорбции [2, 3], разделении [4–6] и катализе [7]. Возможность варьирования химии поверхности MOF за счет изменения природы металла и органического линкера

позволяет гибко регулировать адсорбционную селективность этих материалов. Однако, сами MOF характеризуются невысокой гидролитической стабильностью, как правило, неправильной формой частиц и неомогенным распределением кристаллитов по размерам, что затрудняет их практическое применение. Как оказалось, эти недостатки могут быть преодолены за счет создания композиционных материалов на основе MOF и мезопористых носителей [8, 9]. Поэтому понимание возможных механизмов адсорбции на MOF и на композитах на их основе важно для целенаправленного синтеза новых MOF-содержащих композитов, а также для регулирования и оптимизации процессов адсорбции, разделения и катализа с использованием MOF [10].

На сегодняшний день опубликовано большое количество работ, посвященных созданию и при-

менению композитов на основе MOF и полимерных или неорганических носителей. Авторы сообщают о высокой селективности и приемлемой эффективности разделения на полученных материалах MOF@SiO₂ типа “ядро–оболочка” [9] и, в частности, на композите UiO-66@SiO₂ [8]. В работе [11] проведено разделение смесей бензол–циклогексан и циклогексан–циклогексен с использованием композиционного адсорбента HKUST-1@SiO₂. Применение композитов на основе других медьсодержащих MOF позволило авторам [12] разделить пиридин и дипиридин за счет эксклюзионного эффекта, а также установить роль полярных эффектов при адсорбции на полученных материалах. Отметим, что в цитируемой статье все разделения методом жидкостной хроматографии выполнены при фиксированном значении объемного расхода подвижной фазы. Таким образом, в этой работе не исследовалась зависимость хроматографического удерживания от скорости течения элюента через пористый слой композита. Соответственно, не ясно, достигается ли в изученных системах адсорбционное равновесие, или разделение осуществляется в неравновесных условиях. Более того, следует подчеркнуть, что в большинстве цитируемых работ авторов интересовал лишь сам факт разделения. Вероятно, поэтому возможные механизмы адсорбционного связывания молекул-адсорбатов с активными центрами в структуре металлоорганических каркасов остаются без особого внимания.

В то же время хроматография, как известно, является мощным методом исследования адсорбционных процессов, протекающих на границах раздела “твердое тело–газ” и “твердое тело–раствор” [13–15]. Именно хроматографическим методом изучены особенности адсорбции широкого ряда веществ на силикагелях, химически модифицированных кремнеземах, углеродных материалах, сверхсшитых полистиролах и других пористых полимерах. Причем в ряде случаев хроматография позволяет изучить те детали адсорбционного процесса в динамических условиях эксперимента, которые не доступны исследованию другими методами, включая прямые, особенно при малых степенях заполнения поверхности адсорбента [16].

Так, ранее нами хроматографическим методом исследованы адсорбционные свойства гидрофобного пористого полимерного алюминий-терефталата MIL-53(Al) [17, 18] и другого, медьсодержащего MOF с открытыми металлическими центрами – HKUST-1 [19] и его композитов на основе бипористого силиката BPS [20]. В случае каркаса MIL-53(Al) мы наблюдали проявление эффекта “дыхания” структуры, которое наряду с π–π-взаимодействием молекул-адсорбатов со стенками пор (линкерами) определяет селективность адсорбции гетероциклов с разным числом

ароматических колец из жидкой фазы [17]. Помимо этого, установлено, что адсорбции из растворов на MIL-53(Al) свойствен эндотермический характер, и, соответственно, процесс протекает за счет увеличения вариантности системы [18]. В то же время авторы [21], изучая адсорбцию летучих органических соединений из газовой фазы на MIL-53(Al), пришли к выводу, что адсорбционное связывание исследованных ими адсорбатов в порах каркаса обусловлено неспецифическим межмолекулярным взаимодействием.

В случае адсорбции на чистом каркасе HKUST-1 установлено, что селективность адсорбции из жидкой фазы обусловлена как межмолекулярным взаимодействием молекул-адсорбатов с открытыми металлическими центрами и органическими линкерами, так и эксклюзионными эффектами [19]. Кроме того, найдено непостоянство фактора удерживания бензола на чистом каркасе HKUST-1 при изменении объемного расхода подвижной фазы. Этот факт свидетельствует о недостижении равновесия при адсорбции на данном металлоорганическом каркасе, вероятно, из-за затрудненной диффузии молекул-адсорбатов в его микропоры. В связи с этим применение в динамической адсорбции MOF-содержащих композитов на основе неорганических или полимерных носителей, имеющих в своей структуре транспортные мезопоры, открывает возможности улучшения поверхностных свойств конечных материалов за счет синергетического эффекта, заключающегося в совместном действии в адсорбционном процессе пористых структур обоих компонентов композита. Действительно, хроматографическое исследование композитов HKUST-1@BPS показало, что адсорбционное равновесие на них достигается даже при средних значениях объемного расхода подвижной фазы [20].

Цель данной работы – показать возможности хроматографического метода в исследовании адсорбционных свойств металлоорганических каркасных структур и композитов на их основе. Обсуждение основных результатов основано на установленных ранее нами с коллегами закономерностях жидкофазной адсорбции бензола на композитах HKUST-1@BPS и соответствующих образцах сравнения – металлоорганическом каркасе HKUST-1 и бипористом силикате BPS, которые были предварительно физико-химически охарактеризованы [19, 20]. Особый акцент сделан на синергетическом эффекте, возникающем за счет совместной работы обоих компонентов композитов в условиях адсорбции. Отдельное внимание уделено обсуждению доступности микропор MOF для молекул-адсорбатов и роли транспортных мезопор BPS в протекании адсорбционного процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы, оборудование, методика синтеза и условия эксперимента подробно описаны в статьях [19, 20]. Непосредственно в хроматографическом эксперименте измеряли величину времени удерживания бензола на колонках с композиционными материалами НКУСТ-1@BPS, которую пересчитывали в фактор удерживания k [13]. Величина k непосредственно связана с константой распределения K_c между объемной жидкой фазой и адсорбированной поверхностной фазой [22]. Это позволяло определять из зависимостей K_c от температуры колонки T_c в координатах уравнения Вант-Гоффа термодинамические характеристики адсорбции – изменение энтальпии ($\Delta_a H^\circ$), энтропии ($\Delta_a S^\circ$), а по уравнению Гиббса–Гельмгольца – изменение энергии Гиббса ($\Delta_a G^\circ$) при адсорбции бензола из растворов n -C₆H₁₄– i -PrOH разного состава на композитах НКУСТ-1@BPS [19, 20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости фактора удерживания k бензола от объемного расхода подвижной фазы F на колонках, заполненных чистой медьсодержащей металлоорганической каркасной структурой (Metal-Organic Framework, MOF) НКУСТ-1, немодифицированным бипористым силикатом BPS и их композитами разного состава. Элюирование осуществлялось в режиме высокоэффективной жидкостной хроматографии растворителями n -C₆H₁₄– i -PrOH. При динамической адсорбции на мезопористых материалах в хроматографических условиях величина фактора удерживания не должна зависеть от объемного расхода подвижной фазы, так как нет диффузионных затруднений, препятствующих проникновению молекул-адсорбатов в поры и их последующей адсорбции. В этом случае статическая и динамические изотермы адсорбции практически совпадают [23]. При динамической адсорбции на микропористых материалах, к которым относятся и MOF, при быстром течении элюента сквозь пористый слой молекулы адсорбатов не успевают диффундировать в микропоры, из-за чего не устанавливается адсорбционное равновесие. Хроматографически это выражается в том, что величина фактора удерживания при адсорбции на микропористых материалах должна зависеть от объемного расхода подвижной фазы. Соответственно, изотерма адсорбции, измеренная динамическим методом (хроматография), не совпадает со статически определенной изотермой [23]. При одних и тех же равновесных концентрациях адсорбата в объемной жидкой фазе величины адсорбции на динамически измеренной изо-

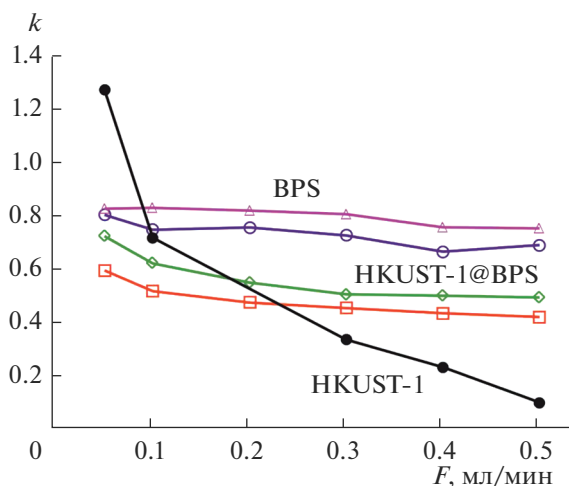


Рис. 1. Зависимости фактора удерживания k бензола от объемного расхода подвижной фазы F на колонках, заполненных чистой медьсодержащей металлоорганической каркасной структурой (Metal-Organic Framework, MOF) НКУСТ-1, немодифицированным бипористым силикатом BPS и их композитами разного состава. Возможность достижения адсорбционного равновесия за счет варьирования расхода подвижной фазы при адсорбции бензола композитами НКУСТ-1@BPS, чистым НКУСТ-1 и немодифицированным бипористым силикатом BPS.

терме адсорбции меньше, чем на соответствующей статически определенной изотерме.

Из рис. 1 видно, что при адсорбции бензола на чистом каркасе НКУСТ-1 адсорбционное равновесие не достигается ни в области средних значений объемного расхода подвижной фазы (300–500 мкл/мин), ни даже при медленном течении растворителя сквозь пористый слой (50–100 мкл/мин). Это связано с тем, что в структуре НКУСТ-1, в основном, содержатся микропоры, в то время как мезопоры присутствуют, но в малом объеме [20]. Следовательно, массообмен при течении раствора через пористый слой чистого НКУСТ-1 затруднен, из-за чего адсорбция и десорбция молекул-адсорбатов в микропорах MOF замедлены. В результате в хроматографических условиях адсорбционное равновесие в рассматриваемом случае не успевает установиться.

Улучшению массообмена в пористой структуре при течении элюента через колонку способствует развитая система транспортных мезопор в применяемых в качестве адсорбентов пористых материалах. Как видно из рис. 1, при использовании немодифицированного бипористого силиката BPS в качестве неподвижной фазы для хроматографической колонки величина фактора удерживания бензола практически не зависит от объемного расхода подвижной фазы. Наблюдаемое поведение материала BPS становится понятным, если принять во внимание развитую систе-

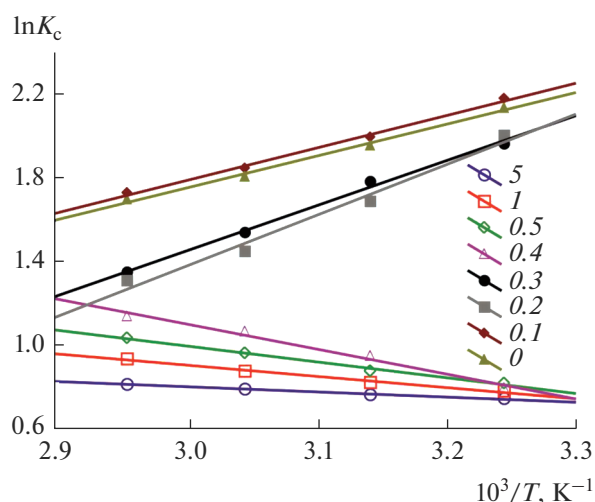


Рис. 2. Зависимости константы распределения при адсорбции бензола из растворов $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ – $i\text{-PrOH}$ с разным об. % спирта на композите НКУСТ-1@BPS от температуры в координатах уравнения Вант-Гоффа.

му мезопор в его структуре и полное отсутствие микропор [20].

Для исследованных композитов НКУСТ-1@BPS характерны зависимости k от F , свойственные материалу BPS (рис. 1). На наш взгляд, это означает, что за счет совместной работы в структуре композитов НКУСТ-1@BPS микропор каркаса НКУСТ-1 и транспортных мезопор силиката BPS преодолеваются ограничения, связанные с замедленной адсорбцией и десорбцией молекул-адсорбатов в адсорбционные центры MOF. В результате хроматография на НКУСТ-1@BPS происходит в условиях, близких к адсорбционно-му равновесию [20].

Таким образом, нами показано, что синергетический эффект, заключающийся в одновременном совместном действии адсорбционных центров в виде микропор металлоорганического каркаса НКУСТ-1 и транспортных мезопор бипористого силиката BPS, позволяет преодолеть диффузионные ограничения, наблюдающиеся при адсорбции на чистом НКУСТ-1. Поэтому при хроматографии на композитах НКУСТ-1@BPS достигается адсорбционное равновесие как при малых, так и средних значениях расхода подвижной фазы. На наш взгляд, данный факт позволяет использовать композиты НКУСТ-1@BPS в динамической адсорбции, в то время как чистый НКУСТ-1, вероятно, пригоден только для решения задач статической адсорбции.

На рис. 2 представлены зависимости логарифма константы распределения бензола от обратной температуры при адсорбции на композите НКУСТ-1@BPS. В зависимости от состава жидкой фазы $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ – $i\text{-PrOH}$ адсорбция может как

ослабевать, так и усиливаться с ростом температуры. При этом экзотермический характер, как видно из рис. 2, свойственен адсорбции из чистого $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и смешанных растворителей с малыми содержаниями $i\text{-PrOH}$. Повышенные концентрации полярного компонента в подвижной фазе вызывают переход к эндотермической адсорбции бензола на композитах $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ – $i\text{-PrOH}$ (рис. 2). Отметим, что рассматриваемые зависимости хорошо линейризуются в координатах уравнения Вант-Гоффа. В связи с этим представляется возможным рассчитать соответствующие термодинамические характеристики адсорбции.

Рассчитанные термодинамические характеристики адсорбции бензола на одном из исследованных композитов НКУСТ-1@BPS, а также соответствующие величины фактора удерживания приведены в табл. 1. Как видно из представленных данных, удерживание сначала незначительно увеличивается при добавлении $i\text{-PrOH}$ в подвижную фазу, а впоследствии уменьшается, вероятно, из-за специфической адсорбции спирта на открытых металлических центрах каркаса НКУСТ-1 и их блокировки для молекул-адсорбатов (бензола). Начиная с состава подвижной фазы $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ – $i\text{-PrOH}$, в которой содержание спирта превышает 0.3 об. %, удерживание становится слабым. В целом по характеру изменения k при одновременном изменении состава элюента рассматриваемые жидкостно-хроматографические системы близки к нормально-фазовому варианту [20].

Драматическое изменение величина k претерпевает при тех же составах подвижной фазы $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ – $i\text{-PrOH}$, при которых экзотермический характер адсорбции сменяется на эндотермический (табл. 1). Соответственно, при адсорбции бензола из растворов $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ – $i\text{-PrOH}$ с низкой концентрацией полярного компонента локализация молекул-адсорбатов в микропорах НКУСТ-1@BPS довольно сильная, судя по значениям изменения энтропии. Кроме того, адсорбция из этих растворов, судя по значениям изменения энтальпии, энергетически выгодна. Адсорбция из растворов с большим содержанием полярного компонента протекает за счет увеличения вариантности системы, так как в целом процесс энергетически не выгоден, о чем свидетельствуют положительные значения изменения энтальпии (табл. 1). Однако, вне зависимости от состава раствора, из среды которого происходит адсорбция бензола на НКУСТ-1@BPS, величины изменения энергии Гиббса отрицательные, что отражает самопроизвольность процесса. Помимо этого, следует отметить, что зависимости термодинамических характеристик адсорбции от состава подвижной фазы, найденные для композитов НКУСТ-1@BPS, схожи с аналогичной зависимостью для металлоорганического каркаса

Таблица 1. Факторы удерживания бензола на колонке с композитом НКУСТ-1@BPS при элюировании подвижными фазами n -C₆H₁₄– i -PrOH разного состава и соответствующие термодинамические характеристики адсорбции

Объемный % i -PrOH	k	$-\Delta_a H^\circ$, кДж/моль	$-T_c \Delta_a S^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_a G^\circ$, кДж/моль
0.0	3.48	12.7	7.6	5.2
0.1	3.64	12.9	7.7	5.3
0.2	2.99	15.9	20.2	4.5
0.3	2.85	13.5	18.0	4.7
0.4	0.57	-10.0	-12.6	2.5
0.5	0.60	-6.3	-8.8	2.3
1	0.56	-4.5	-6.8	2.2
5	0.52	-2.1	-4.2	2.0

НКУСТ-1, а не для силиката BPS. Поэтому, с нашей точки зрения, адсорбция молекул-адсорбатов происходит именно в микропорах MOF, в то время как мезопоры носителя BPS выполняют главным образом транспортную функцию [19, 20].

Таким образом, хроматографический метод наряду с информацией о доступности и проницаемости для молекул-адсорбатов микропор MOF позволяет изучить энергетику адсорбции на композиционных материалах на основе металлоорганических каркасных структур и оценить степень локализации молекул-адсорбатов в микропорах каркаса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что применение хроматографического метода позволяет установить особенности адсорбционного процесса на металлоорганических каркасных структурах и композитах на их основе, не доступные изучению другими методами, в том числе изучить доступность порового пространства этих материалов, в частности микропор, для молекул-адсорбатов, а также исследовать роль мезопор носителя в транспорте адсорбата через пористый слой композита. Сравнительное хроматографическое изучение чистого металлоорганического каркаса НКУСТ-1, немодифицированного бипористого силиката BPS и композитов на их основе различного состава выявило недостижение равновесия при адсорбции на чистом каркасе даже при медленном течении элюента через пористый слой, в то время как использование композитов НКУСТ-1@BPS в роли неподвижных фаз позволяет достичь равновесие уже при средних расходах элюента. Оказалось, что применение чистого металлоорганического каркаса в качестве адсорбента целесообразно при решении задач селективной адсорбции, адсорбционной очистки веществ, экстракции и в других статических методах, тогда как композиты на базе таких структур пригодны

для использования в динамических методах, в том числе при разделении.

Продемонстрировано, что хроматографический метод позволяет раскрыть энергетику адсорбции на металлоорганических каркасных структурах и их композитах. Более того, изучение адсорбции при малых заполнениях порового пространства, доступное хроматографии, дает возможность измерять непосредственно энергию и энтропию межмолекулярного взаимодействия молекулы адсорбата с адсорбционными центрами в металлоорганическом каркасе. Установлено, что в зависимости от состава жидкой фазы, из среды которой происходит адсорбция на металлоорганическом каркасе НКУСТ-1 и их композитов, характер адсорбционного процесса изменяется с экзотермического на эндотермический. Кроме того, происходит одновременное изменение степени локализации молекул-адсорбатов в порах металлоорганического каркаса и вариантности адсорбционной системы в целом. Такое поведение исследованных адсорбционных систем вызвано возможной перестройкой адсорбционного слоя при изменении состава объемной жидкой фазы и соответствующим изменением механизма адсорбции бензола на границе раздела фаз.

Полученные новые знания об адсорбционных свойствах металлоорганических каркасных структур и композитов на их основе позволят регулировать их структуру и свойства за счет оптимизации методики синтеза, а также предсказывать и управлять селективностью и эффективностью процессов с участием этих материалов при решении задач селективной адсорбции, очистки веществ, разделения, хроматографии, катализа и адресной доставки лекарств.

Автор искренне признателен своим коллегам из ИОХ РАН – д. х. н., профессору Л.М. Кустову и д. х. н. В.И. Исаевой за предоставленные образцы металлоорганических каркасных структур.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10206).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агафонов М.А., Александров Е.В., Артюхова Н.А. и др. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 5. С. 535.
2. Hashemi B., Zohrabi P., Raza N., Kim K.-H. // Trends Anal. Chem. 2017. V. 97. P. 65.
3. Oe N., Hosono N., Uemura T. // Chem. Sci. 2021. V. 12. P. 12576.
4. Kotova A.A., Thiebaut D., Vial J. et al. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 455. P. 214364.
5. Lannoeue J., Van de Voorde B., Bozbiyik B. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 226. P. 292.
6. Zhao W., Zhang C., Yan Z. et al. // PLoS ONE. 2017. V. 12. № 6. P. e0178513.
7. Isaeva V.I., Chernyshev V.V., Fomkin A.A. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 300. P. 110136.
8. Arrua R.D., Peristy A., Nesterenko P.N. et al. // Analyst. 2017. V. 142. № 3. P. 517.
9. Ehrling S., Kutzscher C., Freund P. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 263. P. 268.
10. Han X., Liu Z., Cao M. et al. // Chem. Mater. 2022. V. 34. № 15. P. 6713.
11. Nuzhdin A.L., Shalygin A.S., Artiukha E.A. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 67. P. 62501.
12. Qin W., Silvestre M.E., Kirschhofer F. et al. // J. Chromatogr. A 2015. V. 1411. P. 77.
13. Kazakevich Y., LoBrutto R. // HPLC for Pharmaceutical Scientists / Eds. by Kazakevich Y., LoBrutto R. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2007. P. 75–138.
14. Белякова Л.Д., Буряк А.К., Ларионов О.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 6. С. 551.
15. Шафигулин Р.В., Константинов А.В., Буланова А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 11. С. 1729.
16. Martin T., Galarneau A., Di Renzo F. et al. // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 9. P. 1725.
17. Сайфутдинов Б.Р., Исаева В.И., Александров Е.В., Кустов Л.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 5. С. 1039.
18. Сайфутдинов Б.Р., Коннова М.Е., Исаева В.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 1. С. 16.
19. Isaeva V.I., Saifutdinov B.R., Chernyshev V.V. et al. // Molecules. 2020. V. 25. № 7. P. 2648.
20. Saifutdinov B.R., Isaeva V.I., Chernyshev V.V. et al. // Polymers. 2022. V. 14. № 11. P. 1373.
21. Парийчук М.Ю., Копытин К.А., Онучак Л.А., Мартина Ю.В. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 619.
22. Сайфутдинов Б.Р. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 528.
23. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.