

**Грант РФФ № 21-43-04406 «In situ мониторинг гидротермального и сольвотермального синтезов молекулярных сит», 2020-2023 гг**

**АННОТАЦИЯ**

выполнения проекта за 2021 г.

В соответствии с планом работы в ходе первого года реализации проекта основные усилия участников проекта были направлены на:

- 1) отработку, оптимизацию и адаптацию методик и параметров синтеза выбранных серий цеолитов и MOF для проведения дальнейших *in situ* исследований;
- 2) адаптацию *in situ* ячейки ЯМР ВМУ и отработку методологии исследования гидротермального синтеза цеолитов Al-BEA и Al-MFI в условиях кристаллизации из истинных растворов, золь-гель методом и из сухого геля;
- 3) *in situ* исследования методами ЯМР ВМУ на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>27</sup>Al и <sup>29</sup>Si гидротермального синтеза цеолитов Al-BEA и Al-MFI в щелочной среде с целью установления механизма структурообразующего действия гидроксидов тетраэтиламмония и тетрапропиламмония;
- 4) *ex situ* исследования гидротермального синтеза цеолитов Al-MFI и Al-BEA в щелочной среде в присутствии гидроксидов тетраэтиламмония и тетрапропиламмония в качестве темплатов методами РФА, РФЛА, СЭМ, ЯМР, ИКС, СКР, УЗС, ДРС и N<sub>2</sub> адсорбции.

В ходе работы получены следующие результаты:

1. На основе анализа литературных данных, опыта исполнителей проекта и проведенных экспериментов выбраны методики и параметры синтеза для дальнейших *in situ* и *ex situ* исследований механизма синтеза цеолитов и металл-органических материалов:

1.1. Для установления механизма структурообразующего действия темплатов на основе катионов тетраэтиламмония и тетрапропиламмония выбраны, отработаны и адаптированы методики золь-гель кристаллизации цеолитов Al-MFI и Al-BEA из реакционных смесей оптимизированного состава: 0.03 Na<sub>2</sub>O:0.25(TEA)<sub>2</sub>O:0.02 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1 SiO<sub>2</sub>:18 H<sub>2</sub>O и 0,06Na<sub>2</sub>O:0,1ТПА<sub>2</sub>O:0,02Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>18H<sub>2</sub>O, соответственно.

1.2. Для изучения влияния способа синтеза цеолита Al-BEA на механизм кристаллизации отработаны и оптимизированы методики кристаллизации из истинных растворов (КИР), золь-гель кристаллизации (ЗГК) и кристаллизации сухого геля (КСГ) из реакционных смесей состава: 0.03 Na<sub>2</sub>O : 0.25 (TEA)<sub>2</sub>O : 0.02 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1 SiO<sub>2</sub> : 18 H<sub>2</sub>O (КИР, ЗГК) и 0.08 Na<sub>2</sub>O : 0.15 (TEA)<sub>2</sub>O : 0.02 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1 SiO<sub>2</sub> : 3 H<sub>2</sub>O (КСГ).

1.3. Для исследования механизма действия минерализующего агента отработаны, оптимизированы и адаптированы методики синтеза цеолита Al-BEA в щелочной и фторидной средах из РС состава: 0.03 Na<sub>2</sub>O : 0.25 (TEA)<sub>2</sub>O : 0.02 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1 SiO<sub>2</sub> : 18 H<sub>2</sub>O и 0,5HF : 0,25(TEA)<sub>2</sub>O : 0,02Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> : 5,6H<sub>2</sub>O, соответственно.

1.4. Для установления влияния роли гетероатома на механизм кристаллизации цеолита BEA оптимизированы методики и параметры синтеза Si-BEA, Al-BEA и Sn-BEA

во фторидной среде из РС состава:  $0,5\text{HF} : 0,25(\text{TEA})_2\text{O} : 0,005\text{Al}_2\text{O}_3 (0.01\text{SnO}_2) : \text{SiO}_2 : 5,6\text{H}_2\text{O}$ .

1.5. Для исследования влияния растворителя на механизм сольватермального синтеза металл-органических материалов со структурой Al-MIL-53 оптимизирована и адаптирована методика с использованием терефталевой кислоты (ТА) в качестве органического компонента и воды или смеси вода-диметилформамид в качестве растворителя.

1.6. Для установления влияния структуры органического линкера на механизм сольватермальной кристаллизации MIL-53 в качестве линкеров были выбраны терефталевая (ТА), фумаровая (ФА) и адипиновая (ADP) кислоты. Синтез проводили из РС состава:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{FA}(\text{ADP})/\text{ДМФ}/\text{H}_2\text{O} = 1/0,5/5.5/22$ .

2. Проведена адаптация *in situ* ЯМР ячейки и отработка методологии исследования гидротермального синтеза цеолитов Al-BEA и Al-MFI в условиях кристаллизации из истинных растворов, золь-гель методом и из сухого геля. Разработан протокол проведения ЯМР ВМУ *in situ* исследований на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$  и  $^{29}\text{Si}$ . Определены условия *in situ* эксперимента, оптимизированы методики пробоподготовки, импульсные методики и их параметры, последовательность регистрации спектров на разных ядрах, частота повторения циклов спектральных измерений (временное разрешение эксперимента). Показано, что уменьшение рабочего объема автоклава от 100 мл (стандартный автоклав) до 50-мл (ЯМР ВМУ ячейка) не влияет на кинетику кристаллизации и свойства цеолитов, полученных по выбранным методикам. Установлено, что в случае цеолита Al-BEA эффект центрифугирования в условиях вращения под магическим углом в ЯМР спектрометре практически не влияет на базовые кинетические параметры эксперимента. В случае цеолита Al-MFI эффект центрифугирования замедляет кристаллизацию ~в 1,5 раза.

3. Проведены *in situ* исследования методом ЯМР ВМУ на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$  и  $^{29}\text{Si}$  гидротермального синтеза цеолитов Al-BEA и Al-MFI в щелочной среде в присутствии гидроксидов тетраэтиламмония и тетрапропиламмония. С помощью ЯМР ВМУ  $^{29}\text{Si}$ -DP получена информация о мобильных кремнийсодержащих фрагментах реакционной смеси, соответствующих атомам кремния в окружении Q1 -  $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OH})_3$ , Q2 -  $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ , Q3 -  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$  и Q4 -  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ , а методом ЯМР ВМУ  $^{29}\text{Si}$ -CP получены данные об атомах кремния в твердых образованиях - аморфном алюмосиликате и образующихся цеолитах Al-BEA и Al-MFI. С помощью  $^{27}\text{Al}$  ВМУ ЯМР получена информация о формировании алюмосиликатных фрагментов. На основе спектральных данных ЯМР ВМУ на ядрах  $^{27}\text{Al}$  и  $^{29}\text{Si}$  построены кинетические кривые кристаллизации для каждого цеолита Al-BEA и Al-MFI. Анализ спектров ЯМР ВМУ на ядрах  $^{27}\text{Al}$  и  $^{29}\text{Si}$  и кинетических кривых указал на жидкофазный механизм в случае Al-BEA и смешанный механизм в случае Al-MFI. Регистрация спектров ЯМР ВМУ на ядрах  $^{13}\text{C}$  в ходе кристаллизации цеолитов Al-BEA и Al-MFI позволила получить информацию о структурообразующем действии темплатов на основе катионов тетраэтиламмония и тетрапропиламмония. Показано, что катионы тетраэтиламмония образуют кластеры в жидкой фазе и конденсация силикатных и алюмосиликатных ионов происходит вокруг

этих кластеров. Напротив, в случае тетрапропиламмония конденсация силикатных и алюмосиликатных ионов происходит вокруг изолированных катионов.

4. Проведены *ex situ* исследования гидротермального синтеза цеолитов Al-BEA и Al-MFI. Промежуточные продукты кристаллизации исследованы комплексом физико-химических методов. За изменениями в структуре, морфологии и пористости наблюдали методами РФА, СЭМ, ПЭМ и низкотемпературной адсорбции азота. Информацию о составе и локальной структуре атомов получали методами химического и элементного анализа, а также методами термогравиметрии и спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$  и  $^{29}\text{Si}$ . Получены кинетические зависимости степени кристалличности, выхода твердых продуктов, соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  цеолитов и объема пор от времени кристаллизации. Сопоставление результатов исследований *ex situ* с результатами экспериментов ЯМР ВМУ *in situ* указало на хорошее соответствие кинетических зависимостей в условиях *ex situ* и *in situ* исследований. Кроме того, анализ конечных продуктов методами ИКС и СЭМ показал полную идентичность структуры и морфологии конечных материалов.

5. На основе проведенного комплексного исследования предложены механизмы структурообразующего действия гидроксидов тетраэтиламмония и тетрапропиламмония в формировании структуры цеолитов Al-BEA и Al-MFI, основанные на участии кластеров  $\text{TEA}^+$  в случае Al-BEA и на участии изолированных  $\text{TPA}^+$  в случае Al-MFI.

6. Проанализированы литературные данные по *in situ* ЯМР ВМУ исследованиям синтеза цеолитов. На основе проведенного анализа опубликован обзор в журнале *Chemistry – A European Journal*.

В результате: все запланированные на год работы выполнены и составлен подробный и четкий план реализации второго этапа проекта, направленного на установление механизмов модельных серий молекулярно-ситовых катализаторов с помощью подходов *ex situ* и *in situ*.

## АННОТАЦИЯ

выполнения проекта за 2022 г.

В соответствии с планом работы в ходе второго года реализации проекта основные усилия участников проекта были направлены на:

- 1) *ex situ* исследования гидротермального синтеза цеолитов Al-BEA в условиях кристаллизации из истинных растворов (КИР), золь-гель кристаллизации (ЗГК) и кристаллизации сухого геля (КСГ) методами РФА, РФЛА, СЭМ, ПЭМ, ЯМР, ИКС, СКР и  $\text{N}_2$  адсорбции;
- 2) *in situ* исследования кристаллизации цеолита Al-BEA методами КИР, ЗГК и КСГ с помощью спектроскопии ЯМР ВМУ на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$  и  $^{29}\text{Si}$  с целью установления влияния способа синтеза на механизм кристаллизации цеолита Al-BEA;
- 3) адаптацию *in situ* ячейки ЯМР ВМУ и отработку методологии исследования сольвотермального синтеза металл-органических материалов Al-MIL-53-TA в присутствии растворителей разного состава;

- 4) разработку ячейки СКР для проведения *in situ* исследований сольвотермального синтеза металл-органических материалов и отработку методологии исследования сольвотермального синтеза Al-MIL-53-TA в присутствии растворителей разного состава;
- 5) *ex situ* исследования сольвотермального синтеза Al-MIL-53-TA в присутствии растворителей разного состава методами РФА, РФЛА, СЭМ, ЯМР, ИКС, СКР и N<sub>2</sub> адсорбции;
- 6) *in situ* исследования сольвотермального синтеза Al-MIL-53-TA в присутствии растворителей разного состава методами ЯМР ВМУ на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>27</sup>Al и СКР с целью установления влияния типа растворителя на механизм синтеза Al-MIL-53-TA;
- 7) адаптацию *in situ* ячейки ЯМР ВМУ и отработку методологии исследования гидротермального синтеза цеолитов Si-BEA, Al-BEA и Sn-BEA во фторидной среде;
- 8) адаптацию *in situ* ячейки ЯМР ВМУ и *in situ* ячейки СКР и отработку методологии исследования сольвотермального синтеза металл-органических материалов Al-MIL-53 в присутствии разных органических линкеров (Al-MIL-53-TA, Al-MIL-53-FA и Al-MIL-53-ADP).

В ходе работы получены следующие результаты:

1. Проведены *ex situ* исследования гидротермального синтеза цеолита Al-BEA методами КИР, ЗГК и КСГ в щелочной среде в присутствии гидроксида тетраэтиламмония. Получены кинетические зависимости степени кристалличности, выхода твердых продуктов, соотношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> цеолитов и объема пор от времени кристаллизации. Установленные кинетические закономерности указывают на твердофазный механизм кристаллизации в случае метода КСГ и жидкофазный механизм в случае ЗГК и КИР.
2. Проведены *in situ* исследования методом ЯМР ВМУ на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>27</sup>Al и <sup>29</sup>Si гидротермального синтеза цеолита Al-BEA методами КИР, ЗГК и КСГ в щелочной среде в присутствии гидроксида тетраэтиламмония. Установлено, что в случае метода ЗГК в исходном геле присутствует богатая натрием аморфная алюмосиликатная фаза, которая растворяется в ходе синтеза и растворенные фрагменты взаимодействуют с катионами TEA<sup>+</sup>, образуя зародыши цеолитных кристаллов. В случае метода КСГ первоначально образуется богатая катионами TEA<sup>+</sup> алюмосиликатная фаза, которая в ходе нагревания рекристаллизуется в цеолитную фазу по твердофазному механизму. В случае метода КИР наблюдаются оба типа алюмосиликатных фрагментов, содержащие катионы Na<sup>+</sup> и TEA<sup>+</sup>. В ходе кристаллизации происходит растворение Na-содержащих фрагментов, рост фрагментов, содержащих TEA<sup>+</sup>, и их быстрое превращение в цеолит. Кинетика кристаллизации цеолитов BEA-ЗГК и BEA-КСГ, полученная на основе данных ЯМР *in situ* соответствует кинетическим данным, полученным *ex situ*. В случае метода КИР кристаллизация в *in situ* экспериментах ускоряется, что, видимо, связано с необходимостью вращения образцов в ЯМР спектрометре.
3. На основе проведенного комплексного физико-химического исследования с помощью подходов *in situ* и *ex situ* предложены жидкофазные механизмы кристаллизации цеолитов Al-BEA-КИР и Al-BEA-ЗГК и твердофазный механизм кристаллизации Al-BEA-

КСГ. Предложенные механизмы дают возможность объяснить причины формирования материалов с разной текстурой и морфологией кристаллов: индивидуальных наноразмерных кристаллов (5-15 нм) в случае Al-BEA-КИР; крупных полукристаллов размером 100-200 нм в случае Al-BEA-ЗГК и иерархических агломератов нанокристаллов в случае Al-BEA-КСГ.

4. Проведена адаптация *in situ* ячейки ЯМР ВМУ и отработка методологии исследования сольвотермального синтеза металл-органических материалов Al-MIL-53-TA в присутствии растворителей разного состава. Разработан протокол проведения ЯМР ВМУ *in situ* исследований на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{27}\text{Al}$ .

5. Разработана ячейка СКР *in situ* для исследования сольвотермального синтеза металл-органических материалов и отработана методологии исследования сольвотермального синтеза Al-MIL-53-TA в присутствии растворителей разного состава.

6. Проведены *ex situ* исследования сольвотермального синтеза металл-органического материала Al-MIL-53-TA из диметилформамида и из смесей вода-диметилформамид. Установлено, что состав растворителя существенным образом влияет на скорость кристаллизации Al-MIL-53-TA: в присутствии чистого ДМФ фаза MIL-53 образуется спустя 3 часа сольвотермальной обработки при  $80^\circ\text{C}$ , в случае соотношения ДМФА/ $\text{H}_2\text{O}$  = 1/1 кристаллизация идет 5 часов, при использовании в качестве растворителя смеси ДМФА/ $\text{H}_2\text{O}$  = 1/4 кристаллический Al-MIL-53-TA образуется за 12 ч.

7. Проведены *in situ* исследования сольвотермального синтеза Al-MIL-53-TA из ДМФ и из смесей вода-ДМФ методом ЯМР ВМУ на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{27}\text{Al}$  и методом СКР. Результаты, полученные обоими методами, указали на формирование промежуточных комплексов ионов Al с карбоксильными группами терефталевой кислоты, образующие преднаклеационные строительные блоки (ПНСБ) и их ассоциаты (ПНСА), являющиеся предшественниками кристаллизации Al-MIL-53-TA. При этом, в случае чистого ДМФ наблюдалось значительно более интенсивное накопление ПНСБ и ПНСА, указывающее на существенное влияние растворителя на процесс кристаллизации.

8. На основе комплексного исследования методами *in situ* и *ex situ* предложен механизм формирования структуры металл-органического материала Al-MIL-53-TA, включающий диссоциацию терефталевой кислоты, ее взаимодействие с ионами алюминия, образование ПНСБ, их агрегацию с образованием ПНСА, формирование зародышей кристаллизации и рост кристаллов. В присутствии ДМФ интенсивное накопление ПНСБ и ПНСА приводит к увеличению скорости синтеза и формированию большого количества центров кристаллизации, что способствует образованию кристаллов малого размера. Напротив, в случае разбавлении ДМФ водой скорость депротонирования кислоты и накопления ПНСБ снижается, что сопровождается снижением скорости синтеза и формированием более крупных кристаллов MIL-53-TA.

9. Проведена адаптация *in situ* ячейки ЯМР ВМУ и отработка методологии исследования синтеза цеолитов Si-BEA, Al-BEA и Sn-BEA во фторидной среде. Разработан протокол проведения ЯМР ВМУ *in situ* исследований.

10. Разработан протокол проведения *in situ* исследований сольвотермального синтеза металл-органических координационных полимеров Al-MIL-53-TA, Al-MIL-53-FA и Al-MIL-53-ADP методами ЯМР ВМУ и СКР.

В результате все запланированные на год работы выполнены.

Помимо запланированных в проекте исследований гидротермального и сольватермального синтеза молекулярных сит проведены работы по расширению области применения подходов *in situ* и *ex situ* на методы постсинтетического модифицирования молекулярных сит. Для дальнейших *in situ* ЯМР ВМУ исследований отработаны условия ионного обмена цеолита NaY на катионы Cs и разработан протокол проведения ЯМР ВМУ исследования на ядрах  $^{23}\text{Na}$  и  $^{133}\text{Cs}$ . Кроме того, методом *in situ* СКР исследовано влияние обмена -ОН групп поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на -F на структуру образующихся на поверхности оксида алюминия форм оксида молибдена.

## АННОТАЦИЯ

выполнения проекта за 2023 г.

В соответствии с планом работы в ходе третьего года реализации проекта основные усилия участников проекта были направлены на:

- 1) *Ex situ* исследования гидротермального синтеза цеолитов Si-BEA, Al-BEA и Sn-BEA во фторидной среде методами РФА, РФЛА, СЭМ, ПЭМ, ЯМР, ИКС, СКР, и  $\text{N}_2$  адсорбции.
- 2) *In situ* исследования кристаллизации цеолитов Si-BEA, Al-BEA и Sn-BEA во фторидной среде с помощью спектроскопии ЯМР ВМУ *in situ* на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{119}\text{Sn}$  с целью установления влияния роли гетероатома на механизм кристаллизации цеолита BEA.
- 3) *Ex situ* исследования сольвотермального синтеза металл-органических координационных полимеров Al-MIL-53-FA и Al-MIL-53-ADP с использованием в качестве органических линкеров фумаровой и адипиновой кислот методами РФА, РФЛА, СЭМ, ЯМР, ИКС, СКР, и  $\text{N}_2$  адсорбции.
- 4) *In situ* исследования сольвотермального синтеза Al-MIL-53-FA и Al-MIL-53-ADP с использованием в качестве органических линкеров фумаровой и адипиновой кислот методами ЯМР ВМУ на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{27}\text{Al}$  и спектроскопии комбинационного рассеяния.
- 5) Расширение области применения разработанных в рамках выполнения текущего проекта *in situ* и *ex situ* подходов для исследования более широкого круга объектов.

В ходе работы получены следующие результаты:

1. Проведены *ex situ* исследования гидротермального синтеза цеолитов Si-BEA, Al-BEA и Sn-BEA во фторидной среде. Полученные кинетические данные по изменению структуры, морфологии, пористости промежуточных продуктов, а также кинетические зависимости выхода твердой фазы и химического состава промежуточных и конечных продуктов кристаллизации цеолитов свидетельствует о твердофазном механизме кристаллизации во фторидной среде. Анализ

кинетических закономерностей показал, что введение в реакционную смесь гетероатомов значительно влияет на кинетику кристаллизации: введение алюминия увеличивает время синтеза в 2 раза, в то время как введение олова удлиняет кристаллизацию более, чем в 20 раз. При этом наблюдаются значительные различия в размерах кристаллов: для Si-BEA он составляет 1-2 мкм, для Al-BEA - 3-4 мкм, а в случае Sn-BEA - 5-8 мкм.

2. Проведены *in situ* исследования методом ЯМР ВМУ на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{199}\text{Sn}$  гидротермального синтеза цеолитов Si-BEA, Al-BEA и Sn-BEA во фторидной среде. Результаты указывают на формирование на начальных этапах синтеза твердой аморфной фазы и жидкой фазы, содержащей фторидные ионы, ионы  $\text{SiF}_6^{2-}$  и катионы  $\text{TEA}^+$ . Состав аморфной фазы зависит от типа гетероатома и имеет силикатную природу в случае Si-BEA, алюмосиликатную – в случае Al-BEA и оловосиликатную – в случае Sn-BEA. В ходе кристаллизации твердая аморфная фаза преобразуется в кристаллическую фазу цеолита BEA, в то время как жидкая фаза практически не меняется, что подтверждает твердофазный механизм кристаллизации. Спектры  $^{13}\text{C}$ -CP ВМУ ЯМР *in situ* указывают на формирование  $\text{TEA}^+/\text{Si}[\text{O}]_4\text{F}$  комплексов на границе раздела твердой и жидкой фаз. Эти комплексы являются прекурсорами образования зародышей кристаллизации на самых ранних стадиях синтеза. Кинетика кристаллизации цеолитов Si-BEA и Al-BEA, полученная на основе данных ЯМР *in situ* соответствует кинетическим данным, полученным *ex situ*. В случае цеолита Sn-BEA кристаллизация в *in situ* экспериментах ускоряется, что, видимо, связано с вращением образцов в ЯМР спектрометре.
3. На основе проведенного комплексного физико-химического исследования с помощью подходов *in situ* и *ex situ* предложены механизмы кристаллизации цеолитов Si-BEA, Al-BEA и Sn-BEA, основанные на твердофазной реорганизации первично образованного аморфного гидрогеля, имеющего силикатную природу в случае Si-BEA, алюмосиликатную - в случае Al-BEA и оловосиликатную – в случае Sn-BEA. Предполагается, что формирование зародышей кристаллизации происходит на границе раздела твердой и жидкой фаз в результате взаимодействия  $\text{TEA}^+$  и фторидных ионов с аморфной фазой и образования комплексов типа  $\text{TEA}^+/\text{Si}[\text{O}]_4\text{F}$ . Эти комплексы являются прекурсорами кристаллизации. Процесс зародышеобразования проходит быстро и начинается на ранних стадиях практически без индукционного периода. Дальнейшие преобразования происходят путем агрегации и уплотнения зародышесодержащих первичных структур, что является более медленным процессом, зависящим от состава аморфной фазы и содержащихся в ней гетероатомов. Твердофазная реорганизация гидрогеля определяет кинетику кристаллизации и роста кристаллов и объясняет снижение скорости кристаллизации и увеличения размера кристаллов в ряду: Si-BEA < Al-BEA < Sn-BEA.
4. Сравнение механизмов кристаллизации цеолита Al-BEA в щелочной и фторидных средах позволило установить влияние минерализующего агента. При

использовании гидроксидов щелочных металлов, в качестве минерализующего агента, в исходной РС происходит частичное растворение диоксида кремния из-за высокого щелочного рН среды и образование богатой алюминием алюмосиликатной аморфной фазы ( $\text{Na}^+/\text{AlSi}$ ). При использовании плавиковой кислоты, в качестве минерализующего агента, в исходной РС наблюдается рН среды около 7, в результате алюмосиликатная фаза не растворяется, а процесс зародышеобразования происходит на границе раздела фаз.

5. Проведены *ex situ* исследования сольвотермального синтеза металл-органических материалов Al-MIL-53-FA и Al-MIL-53-ADP при использовании в качестве органических линкеров фумаровой и адипиновой кислот. Обнаружено, что органический линкер существенным образом влияет на скорость кристаллизации Al-MIL-53-FA и Al-MIL-53-ADP: при использовании в качестве линкера фумаровой кислоты кристаллизация происходит с более высокой скоростью уже при 80 оС, при использовании в качестве линкера адипиновой кислоты требуются более высокие температуры (120 оС) при этом кристаллизация протекает медленнее.
6. Проведены *in situ* исследования сольвотермального синтеза MIL-53-FA и MIL-53-ADP в растворителях состава ДМФА/ $\text{H}_2\text{O}$  = 1/1 методами ЯМР ВМУ на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$  и методом СКР. Результаты, полученные в ходе кристаллизации в присутствии фумаровой кислоты, свидетельствуют о том, что на первых этапах кристаллизации катионы алюминия взаимодействуют с фумаровой кислотой, образуя комплексы преднуклеационных строительных блоков (ПНСБ). Данные фрагменты взаимодействуют между собой с образованием ассоциатов (ПНСА). При достижении в растворе критической концентрации ассоциатов строительных блоков начинается кристаллизация MIL-53-FA. В случае использования в качестве органического линкера адипиновой кислоты на начальных этапах синтеза образуется аморфная твёрдая фаза, обогащённая алюминием, которая далее реорганизуется с образованием кристаллической структуры MIL-53-ADP.
7. На основе комплексного физико-химического исследования с помощью подходов *in situ* и *ex situ* предложены механизмы формирования структуры металл-органических материалов Al-MIL-53-FA и Al-MIL-53-ADP в присутствии различных органических линкеров. При проведении сольвотермального синтеза MIL-53-FA происходит постепенная диссоциация фумаровой кислоты, которая, взаимодействуя с ионами алюминия, образует преднуклеационные строительные блоки (ПНСБ), которые агрегируют с образованием ассоциатов (ПНСА). При достижении критической концентрации ПНСА в растворе происходит образование зародышей MIL-53-FA и их быстрая перестройка в кристаллическую фазу MIL-53-FA. При проведении синтеза MIL-53-ADP с использованием в качестве органического линкера адипиновой кислоты довольно быстро происходит образование аморфной твёрдой фазы, обогащённой алюминием. После чего данный кластер реорганизуется с образованием структуры MIL-53-ADP.

8. Полученные в ходе исследования механизмов синтеза цеолитов MFI и BEA результаты позволили рекомендовать метод парофазной кристаллизации как наиболее эффективный метод синтеза цеолитов. Основными преимуществами метода является технологичность, данный способ позволяет уменьшить количество дорогостоящего темплата в 3-4 раза, исключить отходы после синтеза, увеличить выход цеолита за счет практически полной трансформации аморфного геля в цеолит. В ходе работы были разработаны новые способы синтеза цеолитов с разными гетероатомами на основе метода ПФК. Кроме того, разработан парофазный способ ионного обмена. Поданы 3 заявки на изобретения.
9. В ходе выполнения работ по исследованию механизмов сольвотермального синтеза МОКП со структурой MIL-53 были получены ценные результаты, на основании которых были сделаны рекомендации для направленного регулирования свойств металл-органических координационных полимеров. Показано, что для получения МОКП с высокой фазовой чистотой и кристалличностью необходимо останавливать кристаллизацию на этапе завершения стадии роста кристаллов. Направленное изменение морфологии МОКП возможно при тщательном подборе среды синтеза. Так, при использовании чистого ДМФА в качестве растворителя, образуются кристаллы размером 100-200 нм, сросшиеся в агломераты размером 0,5-1 мкм. При введении в систему воды происходит сегрегация и увеличение размеров частиц.
10. Помимо запланированных в проекте исследований гидротермального и сольвотермального синтеза молекулярных сит область применения подходов *in situ* и *ex situ* была расширена на изучение более широкого круга объектов, а именно: ионообменных форм цеолитов MFI, BEA, FAU и др., металл-органических материалов со структурой MOF-5, промотированных Mo-и Ce-содержащих каталитических систем на базе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Был оптимизирован метод синтеза МОКП со структурой MOF-5 для его применения в адсорбционном и криоадсорбционном хранении водорода. С помощью разработанных подходов было исследовано влияние промоторов на структуру Mo-оксидных систем и изучены свойства CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции синтеза диметилкарбоната.

Публикации по проекту в 2023 г.

1. Ivanova I. I., Andriako E. P., Kostyukov I. A., Zasukhin D. S., Fedosov D. A., Zarubin D. N. (2023). Multinuclear MAS NMR Monitoring of the Effect of Silicate Speciation on the Mechanism of Zeolite BEA Formation: Toward Engineering of Crystal Size and Morphology. *Crystal Growth & Design*, 23(8), 5677-5689. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00336>
2. Nikiforov A. I., Chesnokov E. A., Popov A. G., Nikiforov I. A., Ivanova, I. I. (2023). Effect of Support Treatment with Modifiers, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, on the Catalytic Properties of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Propylene Metathesis. *Petroleum Chemistry*, 1-7. <https://doi.org/10.1134/S0965544123020238>

3. Grachev A. L., Maerle K. V., Nikiforov A. I., Maerle A. A. (2023). Hierarchical Catalysts Based on Cerium (IV) Oxide for Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate. *Petroleum Chemistry*, 63(2), 226-232. <https://doi.org/10.1134/S0965544123020226>
4. Nikiforov A. I., Kravchenko V. D., Chesnokov E. A., Nikiforov I. A., Popov A. G. (2023). Optimization of Metal-Organic Framework MOF-5 Synthesis for Use in Cryo-Adsorption Hydrogen Storage. *Petroleum Chemistry*, 1-9. <https://doi.org/10.1134/S0965544123060257>
5. Bachurina, D. O., Yurtaeva, A. S., Koveza, V. A., Potapenko, O. V., & Ivanova, I. I. (2023). Effects of MFI Zeolite Crystal Size on Light Olefins Production in Catalytic Cracking of Hydrocarbon Feedstocks. *Petroleum Chemistry*, 63(2), 183-190. <https://doi.org/10.1134/S096554412302024X>
6. Грачев А.Л., Маерле А.А. Гидрирование CO<sub>2</sub> в низшие олефины на тандемных катализаторах In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SAPO-34 на Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2023», Москва, 10-21 апреля 2023 г.
7. Кравченко В.Д., Никифоров А.И. Криогенная адсорбция водорода на металл-органическом координационном полимере MOF-5 на Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2023», Москва, 10-21 апреля 2023 г.
8. Давлетшин А.А., Енбаев З.С., Родионова Л.И. Влияние количества встроенных в структуру атомов Ti на каталитические свойства титансиликалита на Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2023», Москва, 10-21 апреля 2023 г.
9. Пономарева О.А. Иванова И.И. Способ осуществления процесса ионного обмена в молекулярных ситах. Заявка на патент РФ №RU2023114742А от 05.06.2023.
10. Андриако Е.П., Дубцова А.П., Добрякова И.В., Бачурина Д.О., Иванова И.И. Способ получения кристаллического элементосиликата семейства цеолитов пентасил и кристаллический элементосиликат. Заявка на патент РФ № RU2023114697А от 05.06.2023.
11. Андриако Е.П., Дубцова А.П., Добрякова И.В., Бачурина Д.О., Иванова И.И. Способ получения кристаллического элементосиликата семейства цеолитов пентасил и кристаллический элементосиликат. Заявка на патент РФ № RU2023114698А от 05.06.2023.