



# СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТО-ПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## CREATION AND STUDY OF ORGANIC ZEOLITE-LIKE MATERIALS

УДК 620.18, ВАК 05.16.08, DOI:10.22184/1993-8578.2016.70.8.78.83

К.Графская<sup>1</sup>, А.Пирязев<sup>2</sup>, Д.Анохин<sup>1,2,3</sup>, Б.Зимка<sup>1</sup>, Д.Иванов<sup>1,2,4</sup> / [dimitri.ivanov.2014@gmail.com](mailto:dimitri.ivanov.2014@gmail.com)  
K.Grafskaya<sup>1</sup>, A.Piryazev<sup>2</sup>, D.Anokhin<sup>1,2,3</sup>, B.Zimka<sup>1</sup>, D.Ivanov<sup>1,2,4</sup>

Создание органических цеолитов является одним из перспективных направлений современной химической физики. Такие материалы обладают уникальными свойствами и применимы для широкого спектра приложений. Настоящая статья посвящена способу формирования термически стабильной кубической гироидной фазы, являющейся органическим цеолито-подобным материалом. Данная структура может быть использована для создания ион-проводящих мембран, систем разделения, а также в катализе. Основой рассматриваемого способа является самоорганизация амфифильных соединений.

Creation of organic zeolites is one of the promising areas of modern chemical physics. Such materials have unique properties and are applicable for a wide range of applications. This paper deals with the method of forming thermally stable cubic gyroid phase, which is organic zeolite-like material. This structure can be used to create ion-conducting membranes, separation systems and in catalysis. The base for proposed method is the self-organization of amphiphilic compounds.

Цеолиты, как класс микропористых материалов, широко используются для катализа, адсорбционного разделения и ионного обмена [1]. Кроме того, цеолиты успешно применяются в микроэлектронике, медицине, очистке нефти и в нефтегазохимической промышленности [2]. Высокий интерес к такого рода материалам вызван особенностями их состава и уникальной регулярной пористой структурой с размерами пор от 0,3 до 2,0 нм. Основные свойства цеолитов, обусловленные их топологией, морфологией и химическим составом: огромная специфическая поверхность, возможность разделения реагента и продукта, высокая адсорбционная емкость, возможность изменения электронных свойств активных центров в присутствии сильного электрического поля, эффекты локализации в пределах пор, вызывающие преактивацию молекул.

Структуры, образованные органическими молекулами, являются наименее изученным видом пористых систем, несмотря на огромный потенциал

их использования в различных приложениях [3–5]. Концепция "органических цеолитов" впервые появилась в связи с изучением особенностей физико-химического поведения некоторых координационных комплексов [6, 7]. Однако молекулы первых "органических цеолитов" по своему составу не были по-настоящему органическими и цеолитными. Термин "органические цеолиты" был введен в [7] для определения любого твердого вещества органической природы, способного обратимо адсорбировать большое количество гидрофобных соединений [8]. Другими словами, этот термин был использован в узком смысле для обозначения пористого характера нового материала (характеристики, присущей истинным цеолитам), в то время как определение "органический" применялось для подчеркивания гидрофобной природы внутренней поверхности пор. Термин попал в литературу только в 1980–90-х годах [9, 10], а первый обзор появился в 1996 году [11]. Цеолитное поведение координационных комплексов

<sup>1</sup> Московский физико-технический институт / Moscow institute of physics and technology.

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова / Lomonosov Moscow State University.

<sup>3</sup> Институт проблем химической физики РАН / Institute of Problems of Chemical Physics of RAS.

<sup>4</sup> Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse.

было рассмотрено в [12]. В дальнейшем были опубликованы обзоры [13–15], связанные с применением координационных полимеров для создания органических цеолитов.

Обычно проблема использования органических цеолитов состоит в том, что их структура разрушается при удалении растворителя или изменении внешних условий, но среди них есть интересные исключения [16, 17]. Органические системы позволяют осуществлять относительно легкую модификацию молекулярной матрицы/каркаса путем функционализации для получения структурного разнообразия с одномерными, двумерными и трехмерными супрамолекулярными структурами (рис.1с) [18]. Разработка органических цеолитов требует решения двух проблем. Первая состоит в формировании желаемых для конкретных приложений объема и геометрии пор. Вторая – в том, чтобы сделать пористый материал достаточно стабильным в условиях эксплуатации.

В лаборатории инженерного материаловедения на факультете фундаментальной физико-химической инженерии МГУ ведутся систематические исследования процессов самоорганизации амфифильных клиноподобных соединений, в частности изучаются особенности влияния на свойства их химического строения (например, длины алкильного хвоста, количества алкильных хвостов и природы противоиона). Установлено, что наиболее эффективное воздействие на структуру образца оказывают влажность и температура. При повышении влажности наблюдается формирование в образце внутренних наноразмерных каналов. Изменение

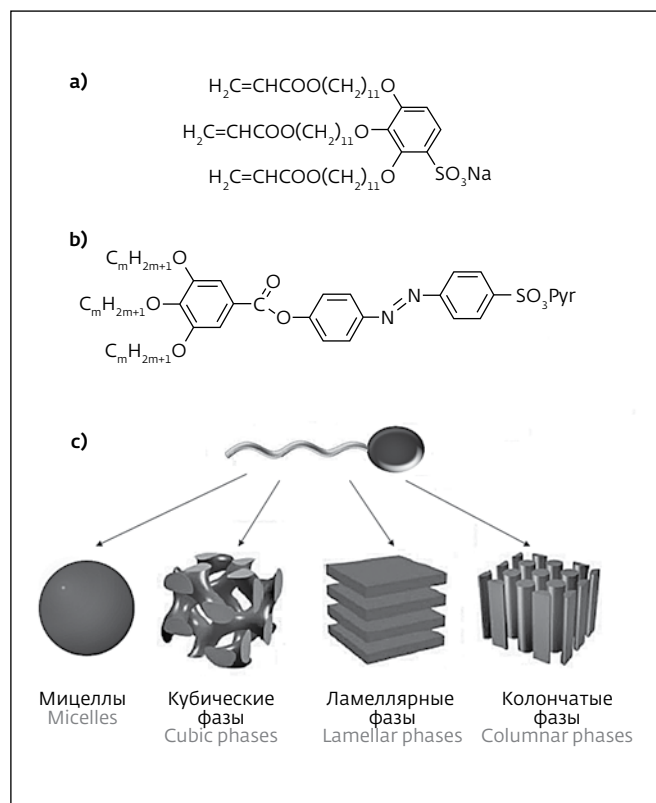


Рис.1. Химическое строение А-Na (а) и С8-Пыр (б). Самоорганизация амфифильных соединений (с)  
 Fig.1. Chemical structure of A-Na (a) and C8-Pyr (b). Self-organization of amphiphilic compounds (c)

температуры оказывает влияние на диаметр этих каналов (при повышении температуры происходит уменьшение диаметра).

**Z**eolites as a class of microporous materials, are widely used for catalysis, adsorption separation and ion exchange [1]. In addition, zeolites are successfully applied in microelectronics, medicine, petroleum refineries and in the petrochemical industry [2]. High interest in such materials is caused by peculiarities of their composition and unique regular porous structure with pore sizes of 0.3 to 2.0 nm. The main properties of zeolites, due to their topology, morphology and chemical composition are: the huge specific surface; the possibility of separating

the reactant and product; high adsorptive capacity; the possibility of changing the electronic properties of active centers in the presence of a strong electric field; the localization effects within the pores that causes preactivation of molecules.

Structures formed by organic molecules are the least studied porous systems, despite the huge potential for their use in various applications [3–5]. The concept of "organic zeolites" first appeared in connection with the study of the peculiarities of the physico-chemical behaviour of some

coordination complexes [6, 7]. However, the composition of molecules of the first "organic zeolites" was not really organic and zeolite. The term organic zeolites was introduced in [7] for the definition of any solid substances of organic nature that is able to reversibly adsorb a large number of hydrophobic compounds [8]. In other words, this term was used in a narrow sense to refer to the porous nature of the new material (characteristic inherent to the true zeolites), while the definition of "organic" was used to emphasize the hydrophobic

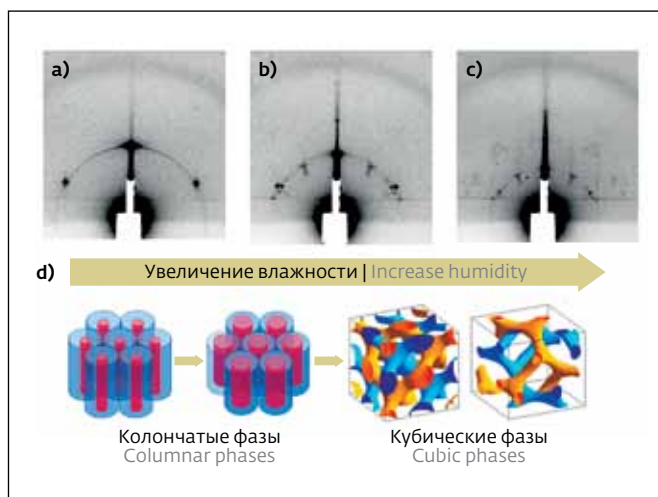


Рис.2. Дифрактограммы А-На при RH = 33% (a), RH = 50% (b), RH = 100% (c). Фазовое поведение пленки при набухании (d)  
 Fig.2. Diffraction patterns of A-Na at RH = 33% (a), RH = 50% (b) RH = 100% (c). Phase behavior of film during the swelling (d)

Одним из наиболее интересных амфифильных соединений, изучаемых в лаборатории, является секторообразный мезоген 2, 3, 4-трис(11'-акрилоилундецил-10-окси)бензолсульфонат натрия, А-На (рис.1а). Данное соединение содержит три алкильных хвоста, а в качестве противоиона – натрий. Методами большеугловой рентгеновской дифракции в геометрии со скользящим пучком было исследовано фазовое поведение тонких пленок А-На в зависимости от относительной влажности атмосферы (рис.2) [19, 20]. В нормальных условиях

стабильной фазой для данного соединения является колончатая гексагональная фаза. Но в условиях высокой влажности А-На способен поглощать воду, при этом происходит формирование кубических биконтинуальных фаз, гироидной и алмазной. Эти фазы представляют собой органические цеолиты. Их главное преимущество заключается в наличии сети непрерывных каналов, которые могут быть использованы для различных практических применений (ион-обменных мембран, систем разделения, катализа) [21]. Стоит подчеркнуть, что в образце сосуществуют две кубические фазы, что предполагает их метастабильный характер. При понижении влажности или повышении температуры (высыхании образца) структура возвращается к колончатой фазе, а кубические фазы разрушаются. Однако, кубические фазы данного соединения могут быть химически стабилизированы с помощью фотополимеризации [22].

Другим примером системы, формирующей биконтинуальные кубические фазы, является пиридиновая соль 4'-[3'', 4'', 5''-трис(октилокси)бензилокси]азобензол-4-сульфоновой кислоты (С8-Руг), содержащая азо-группу в гидрофильной части и органический противоион пиридин (рис.1b). Сухая пленка данного соединения содержит моноклинную колончатую фазу с одномерными каналами, ориентированными параллельно подложке. При нагреве до 100 °С наблюдается фазовый переход моноклинной фазы в гексагональную, который связан с разупорядочением линейных алкильных цепей и формированием колонн кругового сечения [23]. Этот

nature of the inner surface of the pores. The term began to be used in the 1980s and 1990s [9, 10], and the first review appeared in 1996 [11]. Zeolite behavior of the coordination complexes was considered in [12]. Later the reviews [13–15] were published, which related to the application of coordination polymers for the creation of organic zeolites.

Usual problem of the use of organic zeolites is that their structure is destroyed after the removal of solvent or change in external conditions, but there are interesting exceptions [16, 17]. Organic systems allow relatively

easy modification of the molecular matrix by functionalization to obtain structural diversity with the one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional supramolecular structures (Fig.1c) [18]. Development of organic zeolites requires solving two problems. The first one is the formation of the desired application-specific volume and geometry of pores. The second problem is to make a porous material quite stable under operating conditions.

The Laboratory of Material Science Engineering at the Faculty of fundamental physical

and chemical engineering of MSU conducts a systematic study of the processes of self-organization of amphiphilic V-like compounds. In particular, the influence on the properties of their chemical structure (e.g. of length of the alkyl tail, the number of alkyl tails and nature of counter-ion) are studied. It is found that the humidity and temperature have most effective impact on the structure of the sample. When humidity increases, the formation in the sample of nanosized inner channels is observed. Temperature change influences the diameter of these channels (at temperature

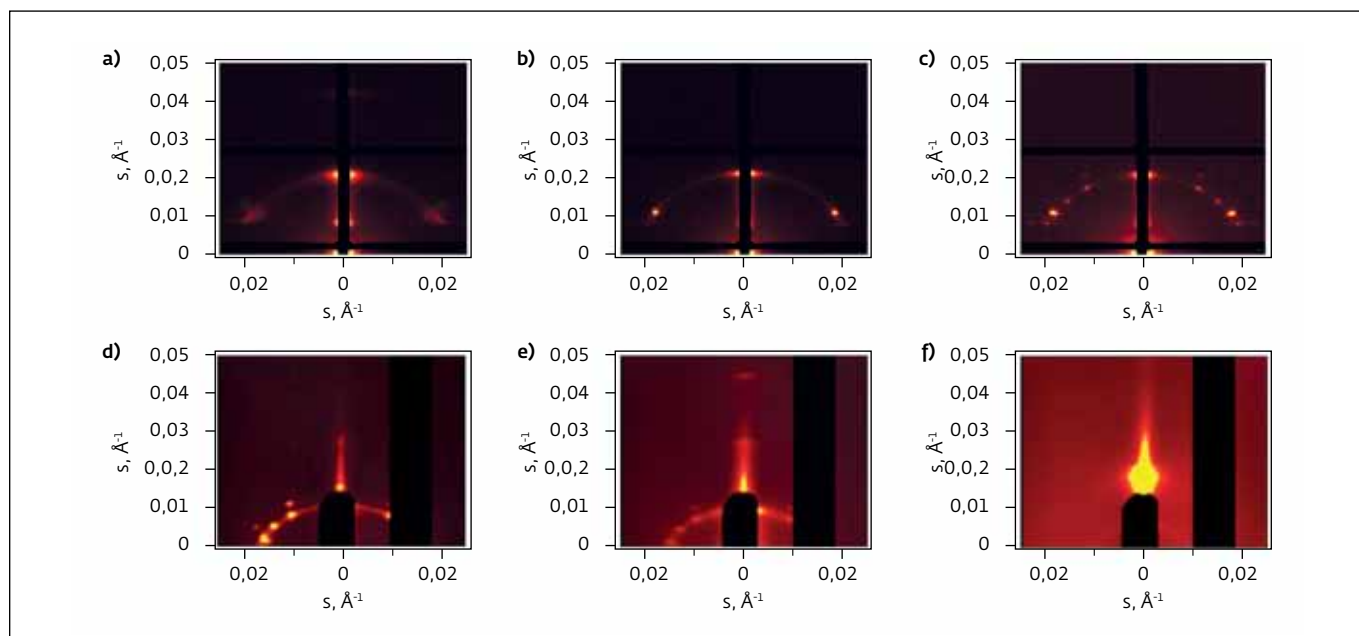


Рис.3. Дифрактограммы пленки C8-Пир в парах метанола: исходная пленка при 25°C (a), при 100°C (b), после охлаждения до 25°C (c), после удаления метанола (d), после набухания в воде при 25°C (e) и при 15°C (f)

Fig.3. Diffraction patterns of C8-Pyr film in methanol vapor: source film at 25°C (a), at 100°C (b), after cooling to 25°C (c), after removal of methanol (d), after swelling in water at 25°C (e) and at 15°C (f)

переход обратим, и в обычной атмосфере при охлаждении происходит восстановление моноклинной фазы. Иное поведение наблюдается при помещении пленки C8-Пир в пары органического растворителя, в частности метанола.

Для изучения в реальном времени процессов формирования структуры в условиях изменения внеш-

ней среды была сконструирована специальная измерительная ячейка, позволяющая проводить рентгеноструктурные исследования пленок при различных температурах в парах растворителей. На дифрактограмме пленки, находящейся в парах метанола при комнатной температуре, не наблюдается заметных изменений по сравнению с исходной сухой пленкой

increase there is a reduction of diameter).

One of the most interesting amphiphilic compounds studied in the laboratory is a sector-shaped mesogen 2, 3, 4-tris(11'-acryloylundecyl-10-hydroxy)benzenesulfonate of sodium, A-Na (Fig.1a). This compound has three alkyl tails and sodium as a counter-ion. Using methods of high-angle x-ray diffraction with a moving beam the phase behavior of thin films of A-Na was investigated depending on the relative humidity of the atmosphere (Fig.2) [19, 20]. Under normal conditions the hexagonal columnar

phase is a stable phase for this compound. But in conditions of high humidity, A-Na is able to absorb water with the formation of cubic bicontinuous phases, gyroid and diamond. These phases are an organic zeolites. Their main advantage is the occurrence of a network of continuous channels that can be used for various practical applications (ion-exchange membranes, separation systems, catalysis) [21]. It should be emphasized that two cubic phases coexist in the sample, which suggests their metastable nature. With decreasing humidity or increasing temperature

(drying of the sample), the structure reverts to a columnar phase and a cubic phases are destroyed. However, the cubic phases of this compound can be chemically stabilized using photo-polymerization [22].

Another example of a system that forms bicontinuous cubic phases, is the pyridine salt 4'-[3'', 4'', 5''-tris(octyl oxy), benzyloxy]azobenzene-4-sulfonic acid (C8-Pyr) containing azo group in the hydrophilic part and an organic counter-ion of pyridine (Fig.1b). The dry film of this compound contains monoclinic columnar phase

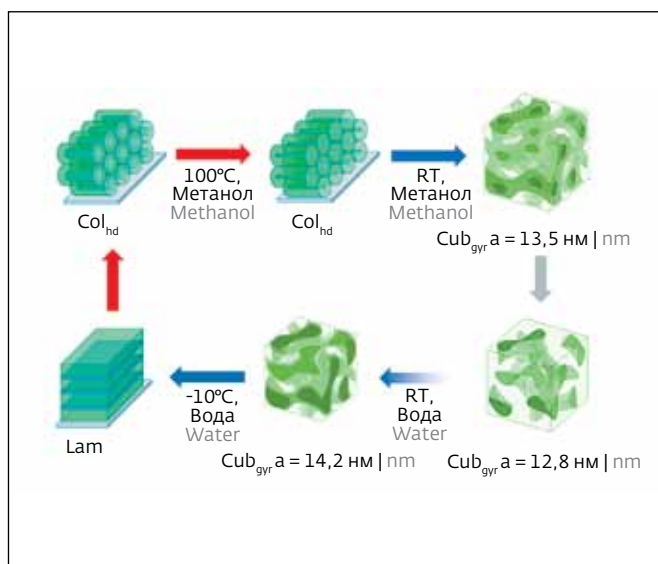


Рис.4. Схема фазового поведения образца C8-Pyr  
Fig.4. Scheme of phase behavior of C8-Pyr sample

(рис.3а). Нагрев до 100 °С приводит к фазовому переходу в гексагональную фазу (рис.3б). Однако при охлаждении пленки в присутствии метанола на дифрактограммах наблюдаются рефлексы, характерные для гироидной кубической фазы (рис.3с, 4). Важно отметить, что нагрев и охлаждение сухих пленок в парах воды не приводит к образованию кубической фазы.

Полученная при охлаждении кубическая фаза демонстрирует высокую стабильность. После удаления паров метанола гироидная фаза сохраняется,

хотя параметр ячейки уменьшается на 5% (рис.4). В сухом состоянии пленка может храниться в течение нескольких месяцев без заметного изменения структуры, нагрев также не оказывает на нее существенного влияния. Интересно отметить, что в кубической фазе пленка C8-Pyr демонстрирует способность эффективно поглощать воду. Так, образец, помещенный в насыщенную влажную атмосферу в течение небольшого времени, демонстрирует сильное увеличение параметра решетки, соответствующее содержанию воды в кубической фазе в количестве не менее 17% по объему (рис.3е). Содержание воды в образце еще больше увеличивается в случае понижения температуры ниже комнатной (рис.4). При температуре 15 °С наблюдается фазовый переход из кубической в ламеллярную фазу (рис.3ф). Эта фаза, вероятно, является термодинамически стабильной при 100%-ной влажности, и переход связан с конденсацией паров воды на поверхности пленки ниже точки росы. Переход гироидной фазы в ламеллярную наблюдался нами ранее при длительной выдержке образца в атмосфере насыщенных паров метанола [24]. Таким образом, при комнатной температуре кубическая фаза для данного соединения является неравновесным состоянием. Важно отметить, что при последующем нагреве пленки до комнатной температуры наблюдается восстановление моноклинной колончатой фазы, характерной для сухого образца.

Таким образом, создание органических цеолитов может быть реализовано, используя молекулярную самосборку амфифильных мезогенов, имею-

with one-dimensional channels oriented parallel to the substrate. Phase transition of monoclinic phase to hexagonal one is observed during heating up to 100 °C, which is associated with the disordering of the linear alkyl chains and formation of columns with circular cross section [23]. This transition is reversible, and in a normal atmosphere during cooling the monoclinic phase is recovered. A different behavior is observed if to place C8-Pyr film into vapor of organic solvent, in particular of methanol.

To study in real time of the structure formation processes

in a changing external environment a special measuring cell was designed that allows to conduct x-ray diffraction analysis of the films at different temperatures in solvents vapors. On the diffraction pattern of the film, which is investigated in the vapor of methanol at room temperature, there is no noticeable changes compared to the initial dry film (Fig.3a). Heating to 100 °C leads to transformation into the hexagonal phase (Fig.3b). However, when the film is cooled in the presence of methanol, the diffraction patterns contain reflections that are characteristic of gyroid cubic phase (Fig.3c, 4). It

is important to note that the heating and cooling of the dry films in water vapor doesn't lead to the formation of cubic phase.

The cubic phase obtained during cooling shows a high stability. The gyroid phase persists after removal of methanol vapor, although the parameter of the cell is reduced by 5% (Fig.4). Dry film can be stored for several months without noticeable changes in the structure, the heating has also no significant effect on her. It is interesting to note that in the cubic phase the C8-Pyr film demonstrates the ability to effectively absorb water. For example, after a placement for a



щих полярные группы, которые формируют ионный канал и алкильные группы различного строения. Особый интерес представляет возможность получения полимерных материалов с термически стабильной кубической гироидной фазой, являющейся органическим цеолито-подобным материалом. Стабилизация структуры может быть реализована как химическим способом путем фотополимеризацией алкильных групп, так и физическим способом путем локального упорядочения. Данная структура может быть использована для создания ион-проводящих мембран, систем разделения и в катализе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (контракт № 16-13-10369).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Čejka J. et al. Zeolites and Catalysis: Synthesis Reactions and Applications, Wiley, Weinheim, 2010.
2. Davis M.E. Nature, 2002. Vol. 417. P. 813–821.
3. Langley P.J. et al. Chem. Soc. Rev., 1999. Vol. 28. P. 279–291.
4. Holst J.R. et al. Nat. Chem., 2010. Vol. 2. P. 915–920.
5. McKeown N.B. J. Mater. Chem., 2010. Vol. 20. P. 10588–10597.
6. Allison S.A. et al. J. Chem. Soc. A, 1969. P. 1717.
7. Barrer R.M. et al. Molecular Sieves, Adv. Chem. Ser., 1973. Vol. 121. P. 1–28.
8. Lipkowski J. XIth International Symposium on Supramolecular Chemistry, Proceedings, Fukuoka (Japan), 2000. P. 64.
9. Lbragimov B.T. et al. J. Inclusion Phenom. 1994. Vol. 17. P. 317.
10. Lipkowski J. Organic Crystal Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 1991. P. 27–35.
11. Lipkowski J. Comprehensive Supramolecular Chemistry, 1996. Vol. 6. P. 691–714.
12. Lipkowski J. Inclusion Compounds. 1984. Vol. 1. P. 59–103.
13. Lee S. Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. Vol. 102. P. 75.
14. Janiak C. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997. Vol. 36. P. 1431.
15. Aoyama Y. Top. Curr. Chem. 1998. Vol. 198. P. 132.
16. Comotti A. et al. Chem. Commun., 2009. P. 284–286.
17. Tozawa T. et al. Nat. Mater. 2009. Vol. 8. P. 973–978.
18. Langley P.J. et al. Chem. Soc. Rev. 1999. Vol. 28. P. 279–291.
19. Zhang H. et al. Advanced Materials. 2013. 25. P. 3543–3548.
20. Chen Y. et al. Journal of Physical Chemistry. 2014. 118. P. 3207–3217.
21. Grafkskaia K.N. et al. Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. 17. P. 30240–30247.
22. Hernandez Rueda J.J. et al. European Polymer Journal. 2016. 81. P. 674–685.
23. Lejniaks J. et al. Chem. Phys. Chem. 2010. Vol. 11. P. 3638–3644.
24. Grafkskaia K. et al. AIP Conf. Proc. 2016. Vol. 1748. P. 040009.

short time in a saturated moist atmosphere, the sample shows a strong increase of the lattice parameter corresponding to water content in the cubic phase in an amount of not less than 17% by volume (Fig.3e). The water content in the sample increases even more in the case of lowering the temperature below ambient (Fig.4). At 15 °C, there is a phase transition from the cubic to the lamellar phase (Fig.3f). This phase is probably thermodynamically stable in 100% humidity, and the transition is associated with condensation of water vapor on the film surface below the dew point. The

transition of gyroid phase to the lamellar one was observed by us previously at prolonged storage of the sample in the atmosphere of saturated methanol vapor [24]. Thus, at room temperature the cubic phase is a non-equilibrium state of this compound. It is important to note that the recovering of monoclinic columnar phase that is characteristic of the dry sample is observed at subsequent heating of the film to room temperature.

Thus, the creation of organic zeolites can be realized using molecular self-assembly of amphiphilic mesogens having polar

groups that form an ion channel and alkyl groups of different structure. The possibility of obtaining polymeric materials with thermally stable cubic gyroid phase, which is organic zeolite-like material, is of particular interest. The structure can be stabilized using chemical photopolymerization of alkyl groups or by physical local ordering. This structure can be used to create ion-conducting membranes, separation systems and in catalysis. ■

*The project is executed at financial support of Russian Science Foundation (contract No. 16-13-10369).*