

УДК 546:541.49:546.56,541.183

## Пористость композитов координационного полимера Cu-BTC с фосфорновольфрамовой кислотой и их каталитические свойства в реакции получения диметилового эфира из метанола

С. П. Гавриш, А. И. Трипольский, В. И. Гриценко, Я. Д. Лампека

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: lampeka@adamant.net

*Разработан способ одностадийного получения композитов, содержащих  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  и фосфорновольфрамовую кислоту, с контролируемым содержанием полиоксометаллата в матрице координационного полимера. Показано, что увеличение содержания полиоксометаллата в композите приводит к усложнению системы пор координационного полимера и уменьшению их размеров. Изучены каталитические свойства полученных композитов в реакции образования диметилового эфира из метанола.*

**Ключевые слова:** медь(II); 1,3,5-бензолтрикарбоксилат;  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ; HKUST-1; металл-органические каркасы; пористое строение; катализ.

Металл-органические каркасы (МОК) представляют собой класс пористых материалов координационно-химической природы, которые являются объектом интенсивных исследований благодаря перспективным сорбционным, каталитическим, люминесцентным, магнитным и другим свойствам [1—4]. Одним из путей улучшения и/или изменения функциональных характеристик данных материалов является получение композитов МОК с органическими или неорганическими соединениями, обладающими собственными полезными свойствами. К числу последних относятся наночастицы металлов и оксидов, органические и неорганические красители, графен и его производные и ряд других веществ [5—8]. Одними из перспективных допантов для МОК являются полиоксометаллаты (ПОМ) различного строения [9, 10]. Среди последних значительное внимание привлекают гетерополикислоты кеггиновского типа ( $\text{H}_n\text{EM}_{12}\text{O}_{40}$ ; E = P, Si; M = Mo, W; n = 3, 4). Благодаря высокой брэнстедовской кислотности в сочетании с наличием окислительно-восстановительных свойств они рассматриваются как перспективные катализаторы реакций органического синтеза, однако их использование в таких процессах в индивидуальном виде ограничивается высокой растворимостью и небольшими величинами удельной поверхности [11]. В связи с этим в настоящее время активно исследуются возможности иммобилизации этих соединений в матрицах как «классических» по-

ристых носителей (силикагель, активированный уголь и др.), так и МОК. Полученные на сегодня данные свидетельствуют, что композиты ПОМ с металл-органическими каркасами (ПОМ@МОК) действительно являются катализаторами ряда кислотно-основных гетерогенных жидкофазных реакций [9] и, кроме того, проявляют перспективные фото-, электрокаталитические свойства [7, 12] и обладают протонной проводимостью [13].

Необходимо отметить, что размер пор большинства использованных носителей значительно превышает размеры ионов ПОМ, что, с одной стороны, позволяет получать соответствующие композиты методом пропитки, но с другой — приводит к таким нежелательным эффектам, как агломерация частиц ПОМ, неоднородность их активных центров и вымывание ПОМ из носителя в каталитическом процессе. С этой точки зрения особенный интерес представляет известный МОК 1,3,5-бензолтрикарбоксилат меди(II),  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , обозначаемый обычно как Cu-BTC или HKUST-1 [14], в кристаллической структуре которого присутствует система чередующихся кубооктаэдрических полостей двух типов размером около 1,1 и 1,35 нм (промежутки между ними представляют собой тетраэдрические полости размером ~0,5 нм). Первые из них практически идеально соответствуют размеру анионов Кеггина, что в принципе позволяет достигнуть диспергирования ПОМ на молекулярном уровне.

Описанные на сегодня композитные материалы POM@Cu-BTC получены двумя основными методами, использующими нитрат меди(II) в качестве источника ионов металла. При сольвотермальном синтезе образуются относительно крупные кристаллы продукта, содержащего депротонированный POM и тетраметиламмонийные катионы в качестве компенсатора заряда [15]. Более мелкокристаллические (в том числе, нанокристаллические) образцы состава  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2][\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_{1/4} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , содержащие собственно гетерополикислоту, могут быть получены при взаимодействии реагентов при комнатной температуре в смеси этанол/вода 1 : 1 [16, 17].

Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают локализацию анионов POM в гидрофобных полостях размером 1,1 нм, причем во всех случаях наблюдается их полное (стехиометрическое) заполнение [15] — одна молекула гетерополикислоты на 4 формульных единицы  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , что соответствует атомному соотношению M/Cu = 1. Хотя при этом и достигается максимально возможная концентрация гетерополикислоты в композите, доступ потенциальных реагентов в глубь кристалла оказывается затрудненным, что обусловлено особенностями структуры Cu-BTC [14, 18]. В композитах такого состава ионы POM блокируют все квадратные «окна» размером ~0,7 нм между полостями 1,1 и 1,35 нм. Сообщение между полостями 1,35 нм при этом сохраняется (через тетраэдрические полости), но это требует прохождения реагентов через значительно меньшие треугольные «окна» размером ~0,4 нм. Таким образом, в случае POM@Cu-BTC проблема доступности активных центров внутри образца, в целом характерная для МОК [19], является особенно актуальной. Одним из подходов к ее решению может быть получение композитов с меньшим и контролируемым содержанием POM, поскольку облегчение диффузии реагентов в глубь кристалла МОК за счет разблокирования части широких каналов могло бы компенсировать (возможно, даже с избытком) уменьшение общего количества кислотных центров. Насколько нам известно, такие композиты не были описаны в литературе.

Ранее нами был предложен метод синтеза Cu-BTC, исходя из гидроксида меди(II), обеспечивающий практически количественный выход и хорошие сорбционные характеристики данного МОК, и показана принципиальная возможность получения композита с фосфорновольфрамовой кислотой путем введения последней в реакцию смесь [20]. Настоящая работа посвящена исследованию влияния степени заполнения решетки Cu-BTC молекулами  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  на характеристики пористой структуры образующихся композитов, а также на их катали-

тическую активность в газофазной реакции превращения метанола в диметилвый эфир.

Синтез композитов с переменным количеством фосфорновольфрамовой кислоты (образцы #0—#7) проводился следующим образом. Раствор 0,346 г  $\text{H}_3\text{BTC}$  в 14 мл смеси этанол/вода (1 : 1), содержащий различное количество  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (см. таблицу), прибавляли к суспензии 0,225 г  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в 4 мл смеси этанол/вода (1 : 1), после чего реакцию смесь перемешивали на протяжении 48 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт этанолом и высушен на воздухе. Данные по выходу продукта, рассчитанные с учетом состава образца, приведены в таблице. Для сравнения по методике [16] (взаимодействие 0,521 г  $\text{H}_3\text{BTC}$ , 1,23 г  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и 0,714 г  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  в 18 мл смеси этанол/вода (1 : 1) с последующим перемешиванием при комнатной температуре в течение 48 ч) также синтезирован образец со стехиометрическим количеством POM (обозначение S). При этом выход продукта составил 23 %, что значительно ниже, чем при синтезе из гидроксида меди.

Дифрактограммы синтезированных образцов записаны с использованием дифрактометра «D8 ADVANCE» фирмы «Bruker AXS» ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,1541$  нм). Изотермы адсорбции/десорбции азота измеряли при температуре 77 К на приборе «Sorptomatic 1990» («ThermoElectron Co.»). Перед измерением образцы прогревали в вакууме ( $10^{-2}$  мм рт. ст.) при температуре 150 °С на протяжении 4 ч. Атомное соотношение W/Cu в образцах (R) определено методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Данный параметр непосредственно характеризует степень заполнения решетки МОК фосфорновольфрамовой кислотой и для композита стехиометрического состава его величина равняется 1.

Исследование каталитической активности синтезированных образцов в реакции превращения метанола в диметилвый эфир проводилось в проточном кварцевом реакторе с внутренним диаметром 10 мм при атмосферном давлении. Образец катализатора (спрессованная таблетка вещества, раздробленная до размеров зерен 0,1—1 мм) помещался в реактор между слоями частиц кварцевого стекла. Навеска катализатора составляла 0,3 г. В качестве газа-носителя использовался аргон, расход которого составлял 55 см<sup>3</sup>/мин. Концентрация паров метанола в исходной газовой смеси составляла 10 % об. Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе «CHROM-5» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой DB-1 «Hewlett-Packard» длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Непосредственно перед проведением каталитиче-

**Зависимость выхода и состава продукта от количества введенной в реакционную смесь фосфорновольфрамовой кислоты и пористость некоторых полученных композитов**

| Образец | $H_3PW_{12}O_{40}$ , г | W/Cu ( $R$ ) | Выход   |              |     | Параметры пористости                                       |   |  |
|---------|------------------------|--------------|---------|--------------|-----|--|---|--|
|         |                        |              | $m$ , г | $m_{DS}$ , г | %   | $V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г<br>(см <sup>3</sup> /ммоль) | $V_{микропор}$ , см <sup>3</sup> /г<br>(см <sup>3</sup> /ммоль) | $S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г<br>(м <sup>2</sup> /ммоль) |
| #0      | 0,000                  | 0            | 0,752   | 0,465        | 100 | 0,70 (0,42)  | 0,61 (0,37)   | 1648 (997)   |
| #1      | 0,139                  | 0,30         | 0,824   | 0,570        | 90  | 0,57 (0,47)  | 0,49 (0,41)   | 1337 (1101)  |
| #2      | 0,278                  | 0,51         | 0,943   | 0,683        | 92  | 0,43 (0,42)  | 0,38 (0,37)   | 1030 (997)   |
| #3      | 0,416                  | 0,65         | 1,002   | 0,772        | 94  |  |   |  |
| #4      | 0,555                  | 0,75         | 1,041   | 0,811        | 92  |  |   |  |
| #5      | 0,694                  | 0,83         | 1,068   | 0,849        | 92  | 0,30 (0,36)  | 0,26 (0,31)   | 702 (845)  |
| #6      | 0,833                  | 0,90         | 1,063   | 0,853        | 89  |  |   |  |
| #7      | 1,110                  | 0,99         | 1,039   | 0,842        | 83  |  |   |  |
| S       | 0,714                  | 1            | 0,363   | 0,292        | 23  | 0,26 (0,35)  | 0,22 (0,29)   | 623 (826)  |

*Примечания.*  $m$  — вес полученного (сольватированного) продукта;  $m_{DS}$  — вес продукта, не содержащего растворителя (сушка в вакууме при 100 °С); выход в % рассчитан по формуле  $100(m_{DS}/(m_{Cu(OH)_2})(3M_{Cu(OH)_2}/M_R)$ , где  $m_{Cu(OH)_2}$  — вес исходного гидроксида меди;  $M_{Cu(OH)_2}$  (97,6 Да) — молекулярный вес  $Cu(OH)_2$ ;  $M_R = M_0(1 - R) + M_1R$  — молекулярный вес композита со степенью заполнения  $R$ ;  $M_0$  (604,9 Да) — молекулярный вес композита со степенью заполнения 0 ( $[Cu_3(BTC)_2]$ );  $M_1$  (1324,9 Да) — молекулярный вес композита со степенью заполнения 1 ( $[Cu_3(BTC)_2][H_3PW_{12}O_{40}]_{1/4}$ ); для пересчета сорбционных параметров на 1 ммоль сорбента соответствующие величины, рассчитанные на 1 г, умножены на коэффициент  $M_R/1000$ ; образец S синтезирован по методике [16].

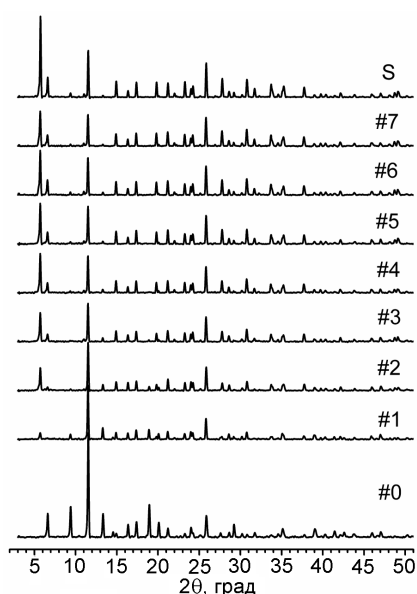


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов.

ского эксперимента образцы прогревались в реакторе при 200 °С в течение 1 ч в атмосфере аргона.

Приведенные в таблице данные свидетельствуют, что при увеличении количества  $H_3PW_{12}O_{40}$  в реакционной смеси наблюдается монотонное увеличение параметра  $R$ , характеризующего степень заполнения

пор МОК, причем для достижения величины  $R$ , близкой к 1, необходим примерно двукратный избыток ПОМ по сравнению с его стехиометрическим количеством. При этом выход продукта демонстрирует определенную тенденцию к снижению, оставаясь достаточно высоким (больше 80 %).

Сохранение кристаллической структуры МОК при введении гетерополиокислоты подтверждается данными рентгеновской дифракции — положение пиков на дифрактограммах всех образцов практически совпадает с таковым для Cu-ВТС, однако наблюдается значительное перераспределение их интенсивности (рис. 1). Наиболее характерным признаком включения ПОМ в решетку Cu-ВТС является резкое увеличение интенсивности рефлекса (111) при  $2\theta = 5,7^\circ$ . Необходимо отметить, что практически полное совпадение положений пиков затрудняет однозначную идентификацию фазового состава продуктов, поскольку композит со степенью заполнения меньше 1 может, в принципе, существовать в нескольких формах: одна частично заполненная фаза, смесь незаполненной и полностью заполненной фаз или комбинация этих вариантов. Можно, однако, ожидать, что для смеси фаз с  $R = 0$  и  $R = 1$  интенсивности всех пиков должны были бы монотонно зависеть от степени заполнения  $R$ . Для данной серии образцов такого в целом не наблюдается (это наиболее оче-

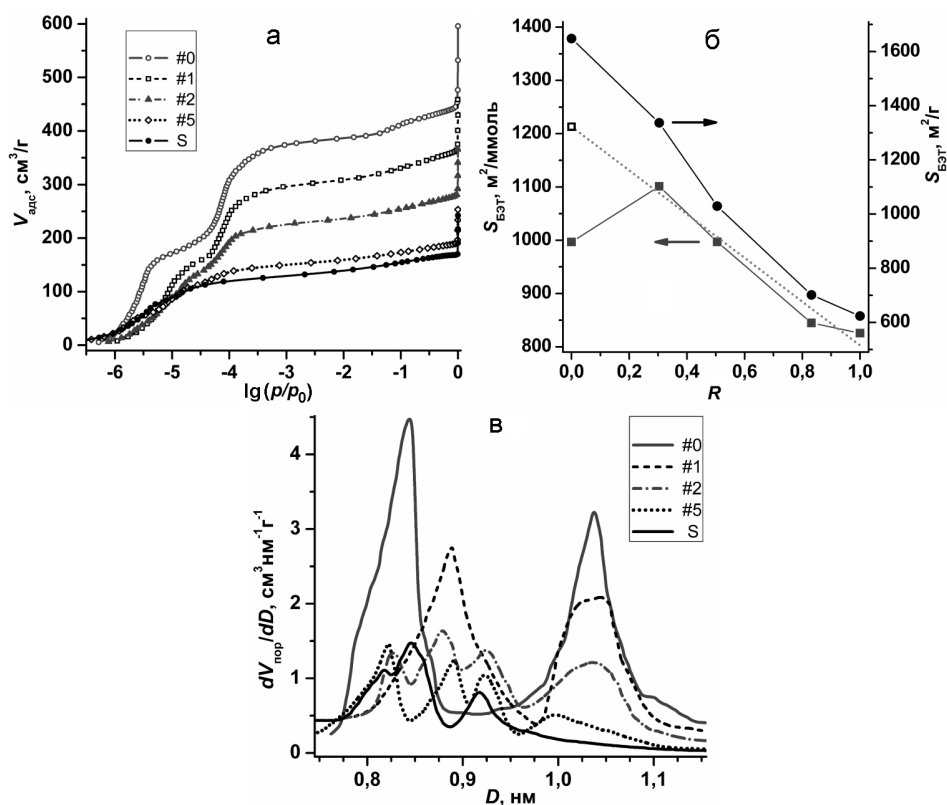


Рис. 2. *a* — Изотермы адсорбции азота при 77 К; *б* — зависимость удельной поверхности от степени заполнения решетки Cu-BTC фосфорновольфрамовой кислотой (пунктирной линией показана экстраполяция параметра  $S_{\text{БЭТ}}$ ,  $\text{м}^2/\text{ммоль}$ , к значению  $R = 0$ ); *в* — распределение микропор по размерам (метод Сайто — Фоли).

видно для рефлекса (200) при  $2\theta = 6,7^\circ$ ), что может свидетельствовать в пользу образования частично заполненной фазы.

С целью выяснения вопроса о влиянии степени заполнения МОК на пористость образующихся композитов изучены изотермы адсорбции азота на некоторых из синтезированных образцов. Установлено, что для всех исследованных образцов они относятся к типу I (рис. 2, *a*), характерному для микропористых материалов, и при увеличении степени заполнения решетки Cu-BTC фосфорновольфрамовой кислотой наблюдается значительное уменьшение объема пор и удельной поверхности, рассчитанных на 1 г десольватированного вещества (таблица).

В значительной степени этот эффект обусловлен существенным увеличением массы образца (см. таблицу), поскольку фосфорновольфрамовая кислота характеризуется большой молекулярной массой (2880 Да). Поэтому более корректно, с нашей точки зрения, сравнивать сорбционные характеристики, отнесенные к определенному объему решетки Cu-BTC или, что эквивалентно, к формульной единице  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . Соответствующие данные также приведены в таблице. В этом случае для композитов наблюдается вполне ожидаемое монотонное умень-

шение объема пор и удельной поверхности с увеличением параметра  $R$ . В то же время характеристики незаполненного образца совершенно очевидно выпадают из этой зависимости, будучи значительно заниженными, как это показано на примере изменения удельной поверхности (рис. 2, *б*).

В связи с этим необходимо отметить, что экспериментально измеренные сорбционные характеристики Cu-BTC могут варьироваться в очень широком диапазоне в зависимости от использованного метода синтеза, например от 600 до 1900  $\text{м}^2/\text{г}$  для  $S_{\text{БЭТ}}$  [21], что ниже теоретически рассчитанных максимальных значений (2150  $\text{м}^2/\text{г}$  [22];  $V_{\text{пор}}$  0,82  $\text{см}^3/\text{г}$  [23]). Тот факт, что линейная экстраполяция полученных нами данных для заполненных образцов к величине  $R = 0$  (рис. 2, *б*) дает величины, близкие к этим значениям (например,  $S_{\text{БЭТ}} = 1210 \text{ м}^2/\text{ммоль}$ , что соответствует значению около 2000  $\text{м}^2/\text{г}$ ), позволяет сделать вывод о том, что адсорбционные характеристики полученных композитов являются довольно близкими к максимально достижимым. Присутствие фосфорновольфрамовой кислоты в реакционной смеси, очевидно, значительно улучшает кристаллическое строение МОК, что может быть связано с известным темплатирующим эффектом кеггиновских анионов [9, 17].

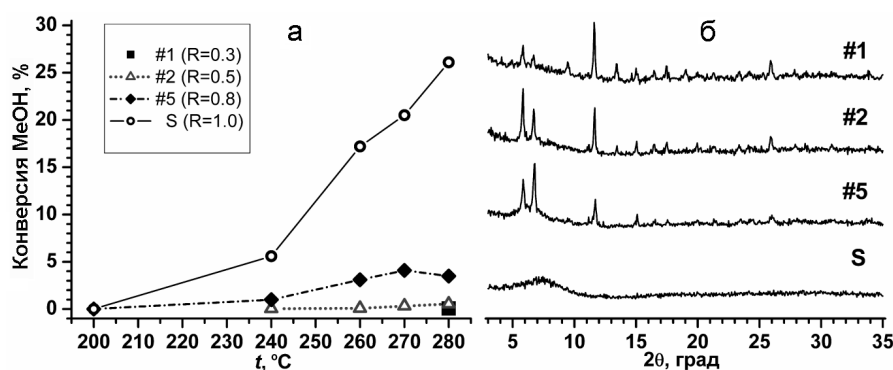


Рис. 3. *a* — Зависимость конверсии метанола в ДМЭ от температуры для исследованных в качестве катализаторов композитов; *б* — дифрактограммы образцов после проведения реакции.

Для образца Cu-BTC, не содержащего ПОМ ( $R = 0$ ), изотерма адсорбции азота в области низких давлений характеризуется наличием двух явно выраженных ступеней (рис. 2, *a*), что соответствует бимодальному распределению микропор по размерам. Анализ по методу Сайто — Фоли (рис. 2, *б*) позволяет рассчитать их диаметры, равные 0,84 и 1,04 нм, которые значительно отличаются от таковых, основанных на структурных данных, что, по-видимому, обусловлено не вполне адекватной параметризацией, разработанной изначально для цеолитов. По мере заполнения решетки Cu-BTC ионами ПОМ на кривых распределения наблюдается постепенное уменьшение количества пор размером 1,04 нм и их полное исчезновение при  $R = 1$ . Для образца с  $R = 0,3$  распределение пор по размерам все еще может рассматриваться как бимодальное — в области меньших размеров наблюдается уширенный пик с заметно смещенным максимумом (0,89 нм). В дальнейшем этот пик расщепляется на несколько компонент, что в целом согласуется с более сложной системой пор, ожидаемой для фазы с частичным заполнением полостей МОК.

С целью выяснения вопроса о влиянии степени заполнения каркаса полиоксометаллатом на каталитические свойства композитов и их стабильность некоторые из полученных образцов протестированы в реакции превращения метанола в диметилвый эфир (ДМЭ). С одной стороны, выбор данной реакции обусловлен высокой активностью в этом процессе кремниевовольфрамового аналога  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}@\text{Cu-BTC}$  ( $R = 1$ ), в присутствии которого конверсия метанола при 280 °C достигала 89 % при 100 %-ной селективности по ДМЭ [24]. С другой стороны, небольшой размер реагентов и продуктов реакции позволял ожидать, что в композитах с  $R < 1$  реакция будет происходить не только на поверхности, но и внутри кристаллов МОК.

Полученные данные показали наличие каталитической активности исследованных образцов в про-

цессе превращения метанола, причем ДМЭ был единственным зафиксированным продуктом реакции. Частично заполненные ПОМ образцы проявили низкую каталитическую активность (рис. 3, *a*), при этом наблюдалось возрастание конверсии метанола с увеличением параметра  $R$ . Вероятнее всего, низкая активность связана с разрушением катализатора в условиях процесса, что следует из изменений как в дифрактограммах (рис. 3, *б*), так и в цвете образцов (с синего на зеленый). Необходимо отметить, что для частично заполненных образцов на дифрактограммах, измеренных после проведения реакции, все-таки сохраняется ряд пиков, характерных для исходных соединений.

Каталитическая активность полностью заполненного образца намного выше, причем в исследованном диапазоне температур не наблюдалось тенденции к выходу конверсии метанола на плато. Принципиальным отличием является полное разрушение в этом случае кристалличности образца в ходе процесса (рис. 3, *б*), сопровождающееся изменением цвета композита от синего к черному. Этот факт является весьма неожиданным, поскольку имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о высокой стабильности композитов ПОМ@Cu-BTC стехиометрического состава [15, 16], в том числе и при проведении каталитических гидролитических реакций в водных растворах [25].

Таким образом, в настоящей работе показано, что метод синтеза МОК Cu-BTC с использованием гидроксида меди(II) в качестве источника ионов металла может быть адаптирован для одностадийного получения композитных материалов, содержащих инкапсулированные в полостях Cu-BTC ионы полиоксометаллатов кеггиновского типа. В отличие от описанных в литературе, предложенный способ позволяет получать образцы со степенью заполнения решетки МОК фосфорновольфрамовой кислотой, варьируемой от 0 до максимально возможного значения, и обладающие высокими адсорбционными

характеристиками. Композиты, содержащие фосфорновольфрамовую кислоту, селективно катализируют образование диметилового эфира из метанола. Их более низкая по сравнению с кремниевовольфрамовым аналогом активность, существенно зависящая от содержания ПОМ, связана, вероятно, с недостаточной стабильностью решетки МОК в условиях каталитического процесса.

Авторы выражают благодарность О. А. Запорожец за выполнение аналитических измерений и П. С. Яремову за проведение волнометрических исследований.

### Литература

1. *Functional metal-organic frameworks: Gas storage, separation and catalysis* / Ed. M. Schröder. — New York : Springer, 2010.
2. *Metal-organic frameworks applications from catalysis to gas storage* / Ed. D. Farrusseng. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011.
3. *Ortiz O. L., Ramirez L. D.* Coordination polymers and metal organic frameworks: properties, types and applications. — New York : Nova Sci. publ., 2012.
4. *Metal-organic framework materials* / Eds. L. R. Mac-Gillivray, C. M. Lukehart. — Hoboken : John Wiley and Sons, 2014.
5. *Kumar P., Vellingiri K., Kim K.-H. et al.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2017. — **253**. — P. 251—265.
6. *Chen L., Luque R., Li Y.* // *Chem. Soc. Rev.* — 2017. — **46**, N 15. — P. 4614—4630.
7. *Kempahanumakkagari S., Vellingiri K., Deep A. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* — 2018. — **357**. — P. 105—129.
8. *Chen L., Luque R., Li Y.* // *Dalton Trans.* — 2018. — **47**, N 11. — P. 3663—3668.
9. *Juan-Alcañiz J., Gascon J., Kapteijn F.* // *J. Mater. Chem.* — 2012. — **22**, N 20. — P. 10102—10118.
10. *Du D.-Y., Qin J.-S., Li S.-L. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* — 2014. — **43**, N 13. — P. 4615—4632.
11. *Kholdeeva O. A., Maksimchuk N. V., Maksimov G. M.* // *Catal. Today.* — 2010. — **157**, N 1—4. — P. 107—113.
12. *Yu X., Wang L., Cohen S. M.* // *CrystEngComm.* — 2017. — **19**, N 29. — P. 4126—4136.
13. *Meng X., Wang H.-N., Song S.-Y., Zhang H.-J.* // *Chem. Soc. Rev.* — 2017. — **46**, N 2. — P. 464—480.
14. *Chui S. S.-Y., Lo S. M.-F., Charmant J. P. H. et al.* // *Science.* — 1999. — **283**, N 5405. — P. 1148—1150.
15. *Sun C.-Y., Liu S.-X., Liang D.-D. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2009. — **131**, N 5. — P. 1883—1888.
16. *Mustafa D., Breyneart E., Bajpe S. R. et al.* // *Chem. Commun.* — 2011. — **47**, N 28. — P. 8037—8039.
17. *Bajpe S. R., Kirschhock C. E. A., Aerts A. et al.* // *Chem. Eur. J.* — 2010. — **16**, N 13. — P. 3926—3932.
18. *Peterson V. K., Southon P. D., Halder G. J. et al.* // *Chem. Mater.* — 2014. — **26**, N 16. — P. 4712—4723.
19. *Liu Y., Liu S., He D. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2015. — **137**, N 39. — P. 12697—12703.
20. *Гавриш С. П., Лампека Я. Д.* // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2013. — **49**, № 2. — С. 119—123. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 2. — P. 130—134 (Engl. Transl.)].
21. *Klimakov M., Klobes P., Thünemann A. F. et al.* // *Chem. Mater.* — 2010. — **22**, N 18. — P. 5216—5221.
22. *Düren T., Millange F., Férey G. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — **111**, N 42. — P. 15350—15356.
23. *Liu J. C., Culp J. T., Natesakhawat S. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — **111**, N 26. — P. 9305—9313.
24. *Liang D.-D., Liu S.-X., Ma F.-J. et al.* // *Adv. Synth. Catal.* — 2011. — **353**, N 5. — P. 733—742.
25. *Dhakshinamoorthy A., Asiri A. M., Garcia H.* // *Chem. Commun.* — 2014. — **50**, N 85. — P. 12800—12814.

Поступила в редакцию 30 мая 2018 г.  
В окончательном варианте 7 июня 2018 г.

## Пористість композитів координаційного полімеру Cu-BTC з фосфорновольфрамовою кислотою та їх каталітичні властивості в реакції одержання диметилового ефіру з метанолу

С. П. Гавриш, А. І. Трипольський, В. І. Гриценко, Я. Д. Лампека

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: lampeka@adamant.net

Розроблено спосіб одностадійного одержання композитів, що містять  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  і фосфорновольфрамову кислоту, з контрольованим вмістом поліоксометалату в матриці координаційного полімеру. Показано, що збільшення вмісту поліоксометалату в композиті призводить до ускладнення системи пор координаційного полімеру і зменшення їх розмірів. Досліджено каталітичні властивості одержаних композитів у реакції утворення диметилового ефіру з метанолу.

**Ключові слова:** мідь(II); 1,3,5-бензолтрикарбоксилат;  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ; HKUST-1; метал-органічні каркаси; пориста будова; каталіз.

## Porosity of Composites Formed by Coordination Polymer Cu-BTC and Phosphotungstic Acid and Their Catalytic Properties in the Preparation of Dimethyl Ether from Methanol

*S. P. Gavrish, A. I. Tripolskii, V. I. Gritsenko, Ya. D. Lampeka*

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Nauky Ave., 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: lampeka@adamant.net

*One-pot method of the preparation of composites containing  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  and phosphotungstic acid with controllable content of polyoxometallate in the matrix of coordination polymer has been developed. The increase of the content of polyoxometallate in composite was shown to result in complication of the system of pores of the coordination polymer and in reduction of their dimensions. The catalytic properties of the composites prepared in the reaction of formation of dimethyl ether from methanol have been studied.*

**Key words:** copper(II); 1,3,5-benzenetricarboxylate;  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ; HKUST-1; metal–organic frameworks; porosity; catalysis.