



(51) МПК
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 31/04 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2010139410/05**, **17.02.2009**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.02.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

27.02.2008 FR 0801089

07.10.2008 FR 0805540

(43) Дата публикации заявки: **10.04.2012** Бюл. № 10

(45) Опубликовано: **20.08.2013** Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **VOLKRINGER C., LOISEAU T., FERREY G., MORAIS C.M., TAULELLE F., MONTUILLIOUT V., MASSIOT D. Synthesis, crystal structure and Ga-71 solid state NMR of a MOF-type gallium trimesate (MIL-96) with mu(3)-oxo bridged trinuclear units and a hexagonal 18-ring network, MICROPOROUS MESOPOROUS MATER. 2007, 105, 111-117. US 7202385 B2, 10.04.2007. RU 2076845 C1, 10.04.1997. RU 2235591 C1, 10.09.2007.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **27.09.2010**

(86) Заявка РСТ:
FR 2009/000177 (17.02.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/115683 (24.09.2009)

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры", пат.пов. А.В.Мишу, рег.№ 364**

(72) Автор(ы):

**ШАПЛЕ Жераль (FR),
 СИМОН-МАССЕРОН Анжелик (FR),
 ПАТАРЭН Жоэль (FR),
 БА Николая (FR),
 БАЗЕР-БАШИ Дэльфин (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

ИФП (FR)

(54) НОВЫЙ ГИБРИДНЫЙ ОРГАНИЧЕСКО-НЕОРГАНИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ИМ-19 И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение касается нового кристаллизованного гибридного материала. Материал имеет смешанную органическо-неорганическую матрицу, содержащую

неорганическую решетку с металлическими центрами на основе элемента галлия, соединенными между собой органическими мостиковыми связями. Описан твердый промежуточный материал, получаемый во

время синтеза упомянутого гибридного органическо-неорганического материала. Описан способ получения заявленного кристаллизованного гибридного материала, включающий растворение предшественника галлия в воде, добавление терефталевой кислоты и, возможно, фтористоводородной кислоты, кристаллизацию, фильтрование,

промывку и сушку. Кристаллизованный продукт активируют и, в случае необходимости, прокаливают. Изобретение расширяет ассортимент гибридных материалов со смешанной органическо-неорганической матрицей, используемых в качестве катализаторов и адсорбентов. 3 н. и 11 з.п. ф-лы, 3 ил., 3 пр., 4 табл.

RU 2 4 9 0 0 5 9 C 2

RU 2 4 9 0 0 5 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 31/04 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010139410/05, 17.02.2009**

(24) Effective date for property rights:
17.02.2009

Priority:

(30) Convention priority:
27.02.2008 FR 0801089
07.10.2008 FR 0805540

(43) Application published: **10.04.2012 Bull. 10**

(45) Date of publication: **20.08.2013 Bull. 23**

(85) Commencement of national phase: **27.09.2010**

(86) PCT application:
FR 2009/000177 (17.02.2009)

(87) PCT publication:
WO 2009/115683 (24.09.2009)

Mail address:

129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364

(72) Inventor(s):

ShAPLE Zheral' (FR),
SIMON-MASSERON Anzhelik (FR),
PATAREhN Zhoehl' (FR),
BA Nikolja (FR),
BAZER-BASHI Dehl'fin (FR)

(73) Proprietor(s):

IFP (FR)

(54) NEW HYBRID ORGANIC-INORGANIC MATERIAL IM-19 AND METHOD OF ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to a new crystallised hybrid material. Material comprises mixed organic-inorganic matrix including inorganic lattice with metallic centers based on gallium interconnected by organic bridges. Invention covers solid intermediate material obtained in synthesis of said hybrid organic-inorganic material. Proposed

method comprises dissolution of gallium precursor in water, adding terephthalic acid and, possibly, hydrofluoric acid, crystallisation, filtration, flushing and drying. Crystallised product is activated and, if necessary, calcined.

EFFECT: expanded range of hybrid materials with mixed matrix used as catalysts and adsorbents.

14 cl, 3 dwg, 3 ex

Область техники

Настоящее изобретение касается нового кристаллизованного гибридного материала со смешанной органическо-неорганической матрицей, называемого в дальнейшем ИМ-19, способа его получения, а также его применения в качестве катализатора или адсорбента.

Уровень техники

Семейство твердых пористых материалов, значение которых неоспоримо для применения как в повседневной жизни, так и в промышленности, постоянно является предметом исследовательских работ, проводимых в области технологии материалов.

Неорганические твердые пористые вещества широко изучаются с целью увеличения раскрытия их структур для облегчения доступа реактивов в активный центр или для выхода продуктов из этого активного центра.

Начиная с 1990-х годов, особый интерес вызвали гибридные соединения со смешанной органическо-неорганической матрицей, что позволило довести число групп, различающих типы пористых материалов, до 3: неорганические материалы, углеродистые материалы и гибридные материалы, называемые также координационными полимерами.

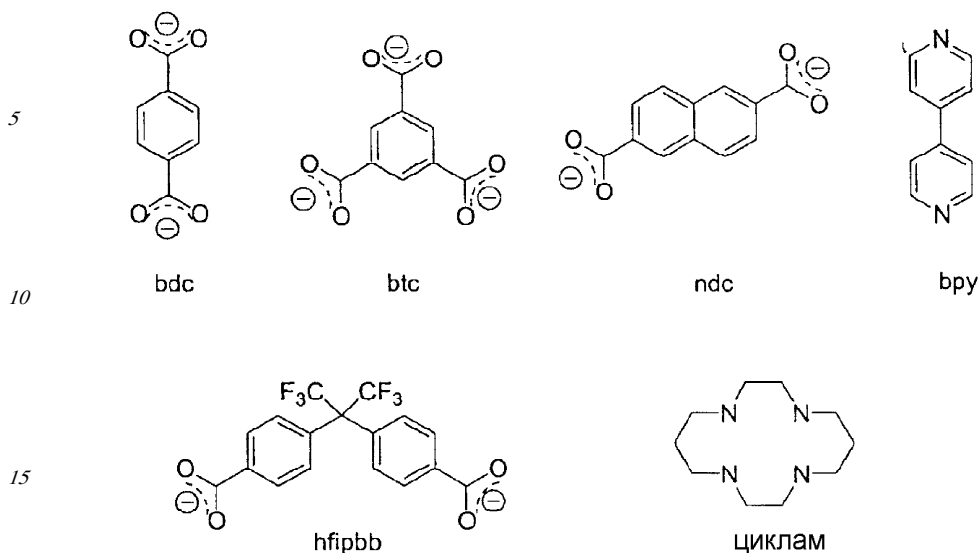
Эти координационные полимеры, первые из которых были описаны в 1960-х годах, являются объектом все возрастающего числа публикаций. Действительно, возросший интерес к этим материалам позволил за короткое время достичь их большого разнообразия (Férey G., L'actualité chimique, январь 2007, № 304). Концептуально гибридные пористые твердые материалы со смешанной органическо-неорганической матрицей по существу подобны пористым материалам с неорганическим каркасом. Как и последние, они объединяют химические соединения с образованием пористости. Основное отличие состоит в природе этих соединений. Это отличие представляет особый интерес и порождает все разнообразие в этой категории твердых веществ. Действительно, за счет применения органических лигандов размер пор можно регулировать при помощи длины углеродной цепи. Каркас, который в случае неорганических пористых материалов мог принять только несколько элементов (Si, Al, Ge, Ga, в случае необходимости Zn), в данном случае может использовать все катионы (кроме щелочных металлов). Для этих материалов не требуется никакого специального структурирующего реактива, так как данную функцию выполняет растворитель.

Таким образом, понятно, что этот класс материалов позволяет получать множество структур и, следовательно, твердых веществ, которые можно точно адаптировать для соответствующего назначения.

Координационные полимеры состоят из двух элементов, называемых соединителями и лигандами, в которых ориентация и число центров связывания являются определяющими в структуре гибридного материала. Разнообразие этих лигандов и соединителей порождает, как было указано выше, огромное количество гибридных материалов. В синтезе участвуют также другие вспомогательные дополнительные соединения: речь идет, например, о блокирующих агентах, противоионах.

Лигандом обозначают органическую часть гибридного материала. Чаще всего этими лигандами являются ди- или три-карбоксилаты или производные пиридина. Ниже представлены несколько наиболее часто встречающихся лигандов: bdc=бензол-1,4-дикарбоксилат, btc=бензол-1,3,5-трикарбоксилат, ndc=нафталин-2,6-дикарбоксилат, bpy=4,4'-бипиридин, hfpbb=4,4'-(гексафторизопропилиден)-бис-

бензоат, циклам=1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан.



20 Что касается неорганического соединения, играющего роль соединителя, то оно представляет собой просто катион, димер, тример или тетрамер или цепь, плоскость и даже трехмерную структуру.

25 Коллективы Яги и Ферея описали большое число новых материалов (соответственно ряд MOF и ряд MIL). Многие другие коллективы пошли по этому пути, и в настоящее время число описанных новых материалов все возрастает. Чаще всего исследователи ставят перед собой задачу разработки упорядоченных структур, имеющих исключительно большие пористые объемы, хорошую термическую

30 Например, Yaghi et al. описали ряд структур на основе бора в патенте US2006/0154807 и показали их значение в области хранения газа. Патент US-7202385 (Mueller et al.) представляет наиболее полное перечисление структур, описанных в литературе, и прекрасно иллюстрирует многообразие уже существующих в настоящее время материалов.

35 Т. Loiseau et al. (Chem. Eur. J. 2004, 10, 1373-1382) описывают фазу MIL-53 на основе атомов алюминия и лиганда bdc (бензол-1,4-дикарбоксилат). Это соединение имеет трехмерную структуру, в которой одномерные неорганические цепи со звеном -Al-O(H)- связаны между собой депротонированными терефталевыми соединителями (bdc=O₂C-C₆H₄-CO₂). Каждый атом алюминия является гексакоординированным, при этом два атома кислорода гидроксильных групп находятся в апикальном положении, а

40 четыре атома кислорода из терефталевых соединителей находятся в экваториальном положении. Кроме того, органический лиганд связан с четырьмя атомами алюминия (с двумя соседними парами атомов алюминия). Свободные молекулы терефталевой кислоты (H₂bdc=HO₂C-C₆H₄-CO₂H) занимают «остающееся свободным в каркасе

45 пространство» в соотношении H₂bdc/Al, равном 0,7.

Разработав способ синтеза, использующий другой тип исходного металлического вещества на основе элемента галлия, авторы получили новый гибридный материал со смешанной органическо-неорганической матрицей.

Описание изобретения

50 Объектом настоящего изобретения является новый кристаллизованный гибридный материал, называемый IM-19, со смешанной органическо-неорганической матрицей, содержащей неорганическую решетку металлических центров на основе элемента галлия, связанных между собой органическими лигандами типа терефталата (или bdc),

и являющийся изоструктурным с материалами МП-53.

Гибридный материал ИМ-19 в соответствии с настоящим изобретением характеризуется дифракционной рентгенограммой, включающей, по меньшей мере, полосы, указанные в таблице 1. Эту дифракционную рентгенограмму получили путем рентгенографического анализа с использованием классического метода порошков при помощи дифрактометра STOE STADI-P, оборудованного передним монохроматором Ge (111) и детектором PSD. Анализы материала были произведены методом Дебая-Шеррера под углом 5-50° (2θ) с разрешением 0,01° (2θ) и шагом 0,1° в течение 85 секунд.

На основании положения дифракционных пиков, характеризованных углом 2θ, применив отношение Брэгга, вычисляют характерные для образца межплоскостные расстояния d_{hki} . Погрешность измерения $\Delta(d_{hki})$ на d_{hki} вычисляют в зависимости от абсолютной погрешности $\Delta(2\theta)$, связанной с измерением 2θ. Принято считать, что допустимой является абсолютная погрешность $\Delta(2\theta)$, равная $\pm 0,02^\circ$. Относительную интенсивность I/I_0 , связанную с каждым значением d_{hki} , измеряют по высоте соответствующего дифракционного пика. Дифракционная рентгенограмма гибридного материала ИМ-19 в соответствии с настоящим изобретением содержит, по меньшей мере, полосы при значениях d_{hki} , приведенных в таблице 1. В столбце d_{hki} указаны средние значения межплоскостных расстояний в ангстремах (Å). Каждое из этих значений следует связать с погрешностью измерения $\Delta(d_{hki})$, находящейся в пределах от $\pm 0,3 \text{ \AA}$ до $\pm 0,01 \text{ \AA}$.

Таблица 1 Средние значения d_{hki} и значения относительной интенсивности, измеренные на дифракционной рентгенограмме гибридного материала ИМ-19					
2θ (°)	d_{hki} (Å)	I/I_0	2θ (°)	d_{hki} (Å)	I/I_0
9,24	9,56	F	31,33	2,85	ff
12,47	7,10	FF	32,11	2,79	ff
17,68	5,01	f	33,78	2,65	ff
18,12	4,89	ff	34,42	2,60	ff
18,56	4,78	f	34,91	2,57	ff
19,34	4,59	ff	35,92	2,50	ff
20,62	4,30	ff	36,36	2,47	ff
23,29	3,82	ff	36,75	2,44	ff
24,73	3,60	ff	37,83	2,38	ff
25,10	3,54	f	40,56	2,22	ff
26,06	3,42	ff	41,82	2,16	ff
26,83	3,32	ff	42,34	2,13	ff
27,09	3,29	ff	42,65	2,12	ff
27,50	3,24	ff	44,27	2,04	ff
28,00	3,18	ff	44,78	2,02	ff
29,25	3,05	ff	47,59	1,91	ff
29,97	2,98	ff	47,90	1,90	ff
30,11	2,97	ff	48,92	1,86	ff
31,19	2,87	ff			

где: FF=очень высокая; F=высокая; m=средняя; mf=средняя низкая; f=низкая; ff=очень низкая. Интенсивность I/I_0 дается по отношению к шкале относительной интенсивности, где самой интенсивной полосе дифракционной рентгенограммы присвоено значение 100: ff<15; 15≤f<30; 30≤mf<50; 50≤m<65; 65≤F<85; FF≥85.

На фиг.1 показана дифракционная рентгенограмма твердого гибридного материала ИМ-19.

По своим показателям гибридный материал IM-19 входит в моноклинную систему с параметрами ячейки $a=19,187(3) \text{ \AA}$, $b=7,628(2) \text{ \AA}$, $c=6,669(1) \text{ \AA}$ и углами $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=95,86(1)^\circ$.

Объектом настоящего изобретения является также кристаллизованный гибридный материал в сыром виде как синтезирован, полученный в качестве промежуточного во время получения гибридного материала IM-19. Этот кристаллизованный гибридный материал в сыром виде как синтезирован является гибридным материалом со смешанной органическо-неорганической матрицей, содержащей решетку металлических центров на основе галлия, связанных между собой органическими лигандами типа терефталата. Он имеет дифракционную рентгенограмму, включающую, по меньшей мере, полосы, приведенные в таблице 2.

Эта рентгенограмма была получена в тех же условиях, что были описаны ранее для таблицы 1.

Таблица 2

Средние значения d_{hki} и значения относительной интенсивности, измеренные на дифракционной рентгенограмме промежуточного гибридного материала в сыром виде как синтезирован

2θ ($^\circ$)	d_{hki} (\AA)	I/I_0	2θ ($^\circ$)	d_{hki} (\AA)	I/I_0
8,88	9,95	FF	32,45	2,76	ff
10,15	8,71	FF	32,99	2,71	ff
12,50	7,08	ff	33,61	2,66	ff
14,58	6,07	f	33,93	2,64	ff
15,03	5,89	mf	34,21	2,62	ff
16,92	5,24	mf	35,02	2,56	ff
17,80	4,98	FF	36,04	2,49	ff
18,17	4,88	ff	39,95	2,25	ff
20,32	4,37	ff	40,48	2,23	ff
21,16	4,20	f	41,34	2,18	ff
21,66	4,10	ff	41,43	2,18	ff
22,54	3,94	ff	42,60	2,12	ff
24,23	3,67	f	43,08	2,10	ff
24,99	3,56	ff	43,52	2,08	ff
26,45	3,37	ff	43,74	2,07	ff
26,60	3,35	ff	44,16	2,05	ff
26,83	3,32	m	45,24	2,00	ff
27,95	3,19	ff	45,49	1,99	ff
28,39	3,14	ff	47,43	1,92	ff
30,32	2,95	ff	47,55	1,91	ff
31,56	2,83	ff	48,76	1,87	ff
32,07	2,79	f			

где: FF=очень высокая; F=высокая; m=средняя; mf=средняя низкая; f=низкая; ff=очень низкая. Интенсивность I/I_0 дается по отношению к шкале относительной интенсивности, где самой интенсивной полосе дифракционной рентгенограммы присвоено значение 100: $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$.

На фиг.2 показана дифракционная рентгенограмма промежуточного кристаллизованного твердого материала в сыром виде как синтезирован, полученного во время получения гибридного материала IM-19.

По своим показателям кристаллизованный промежуточный материал в сыром виде как синтезирован входит в орторомбическую систему с параметрами ячейки $a=17,422(2) \text{ \AA}$, $b=12,146(2) \text{ \AA}$, $c=6,737(1) \text{ \AA}$ и углами $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

Объектом настоящего изобретения является также способ получения кристаллизованного гибридного материала IM-19 со смешанной органическо-

неорганической матрицей. Этот способ включает, по меньшей мере, следующие этапы:

- i) растворение, по меньшей мере, одного предшественника галлия в воде,
- ii) добавление терефталевой кислоты (H_2bdc),
- iii) в случае необходимости добавление фтористоводородной кислоты,
- iv) кристаллизацию,

v) фильтрацию, промывку, сушку для получения кристаллизованного промежуточного твердого материала в его сыром виде как синтезированный,

vi) активацию упомянутого кристаллизованного промежуточного твердого

материала в сыром виде как синтезированный, включающую последовательно первый этап а), осуществляемый сольво-термальным путем при температуре от 120 до 220°C в присутствии полярного растворителя, выбранного из диметилсульфоксида (DMSO) и диметилформамида (DMF), второй этап б) обмена в присутствии спиртового растворителя и третий этап с), на котором твердый материал, полученный после упомянутого этапа б), нагревают до температуры 150-280°C, и

vii) охлаждение активированного твердого материала для получения упомянутого материала IM-19, и

viii) в случае необходимости нагрев полученного материала IM-19 до температуры 300-400°C для получения обезвоженного, пористого и не содержащего растворителя материала.

Предшественник галлия выбирают из солей галлия (III), таких как хлориды, сульфаты, ацетаты или нитраты галлия. Предпочтительно предшественником галлия является нитрат галлия.

Молярный состав смеси, полученной во время получения гибридного материала IM-19 (этапы i)-iii)), может меняться следующим образом: 1 моль предшественника галлия, 0,5-3 моль терефталевой кислоты, 0-1 моль фтористоводородной кислоты, 100 моль воды.

Смесь, полученную после этапа iii), подвергают гидротермальной обработке для достижения кристаллизации промежуточного твердого материала.

Этап кристаллизации iv) осуществляют при температуре от окружающей температуры до 260°C, предпочтительно от 150 до 230°C в течение 12-72 часов в условиях давления самостоятельно развивающейся реакции.

Сушку на этапе v) способа получения материала IM-19 производят от 20°C и до температуры 200°C. Чаще всего сушку осуществляют от 20 до 100°C, предпочтительно от 20 до 80°C в течение времени, которое может меняться от 1 до 24 часов, чаще всего от 4 до 10 часов.

Предпочтительно твердый материал, полученный после сушки на этапе v), промывают предпочтительно водой, теплым раствором диметилформамида (DMF), а затем этанолом.

После упомянутого этапа v) способа получения материала IM-19 получают кристаллизованный промежуточный твердый материал в сыром виде как синтезированный, в котором присутствует терефталевая кислота. На фиг.2 показана дифракционная рентгенограмма этого твердого материала, которая соответствует средним значениям d_{hki} и значениям измеренной относительной интенсивности, представленным в таблице 2.

После этого упомянутый кристаллизованный промежуточный материал активируют на этапе vi) таким образом, чтобы освободить его поры от терефталевой кислоты и получить материал IM-19 сначала в обезвоженном виде после этапа с) активации, затем в гидратированном виде после этапа vii).

Первый этап а) обработки активации осуществляют с использованием кристаллизованного твердого материала в его сыром виде как синтезирован, который помещают в автоклав в присутствии полярного растворителя, выбранного из диметилсульфоксида (DMSO) и диметилформамида (DMF), предпочтительно (DMF), при этом массовое отношение полярный растворитель/кристаллизованный твердый материал в сыром виде как синтезирован, предпочтительно массовое отношение DMF/твердый материал в сыром виде как синтезирован составляет от 20 до 200, предпочтительно от 50 до 150. Упомянутый этап а) предпочтительно осуществляют при температуре от 150 до 180°C. Предпочтительно его осуществляют в течение времени от 1 до 10 дней, предпочтительнее - от 2 до 10 дней и еще предпочтительнее - от 4 до 10 дней.

Предпочтительно после упомянутого этапа а) осуществляют охлаждение до температуры в пределах от окружающей температуры до 50°C, затем фильтрацию и сушку суспензии, полученной на упомянутом этапе а). Предпочтительно сушку производят при температуре от 20 до 50°C.

Предпочтительно ее осуществляют в течение времени от 8 до 24 часов. При этом получают кристаллизованный твердый материал, содержащий окклюдированные молекулы полярного растворителя.

На втором этапе б) обработки активации полярный растворитель, предпочтительно DMF, присутствующий в порах твердого материала, полученного на первом этапе а) обработки активации, меняют на спиртовой растворитель, предпочтительно выбранный из метанола, этанола и изопропанола. Предпочтительно упомянутым спиртовым растворителем является этанол. Как правило, на упомянутом втором этапе твердый материал, полученный на упомянутом этапе а), погружают в упомянутый спиртовой растворитель, предпочтительно в этанол в соответствии с массовым отношением спиртовой растворитель/твердый материал, предпочтительно этанол/твердый материал, составляющим от 200 до 1000, предпочтительно от 350 до 800. Предпочтительно упомянутый второй этап осуществляют без перемешивания. Его осуществляют при температуре в пределах от окружающей температуры до 75°C, предпочтительно при окружающей температуре.

При этом после упомянутого этапа б) обработки активации получают суспензию, которую предпочтительно фильтруют, затем сушат, чтобы получить порошок. Сушку производят при температуре в пределах от окружающей температуры до 70°C, предпочтительно при окружающей температуре в течение времени от 2 до 12 часов.

На третьем этапе с) обработки активации твердый материал, полученный на упомянутом этапе б), нагревают до температуры от 150 до 280°C, предпочтительно в течение времени от 8 часов до 3 дней. Материал, полученный после упомянутого третьего этапа с), является обезвоженным и не содержит никакого растворителя.

В конечном счете материал IM-19 получают путем охлаждения твердого материала, активированного в соответствии с упомянутым этапом vi), предпочтительно в воздушной атмосфере. Его получают в гидратированном виде.

В случае необходимости за этим этапом охлаждения может следовать этап воздушной сушки при температуре, составляющей, по меньшей мере, от 300 до 400°C, предпочтительно в течение 1 дня. Полученный на этом этапе материал является обезвоженным, не содержащим растворителя и пористым. Речь идет о новом кристаллизованном гибридном материале, характеризующемся дифракционной рентгенограммой, включающей, по меньшей мере, полосы, представленные в таблице 3.

Эту дифракционную рентгенограмму получили путем рентгенографии с использованием классического метода порошков при помощи дифрактометра PANALYTICAL X'PERT PRO MPD, оборудованного передним, симметричным и криволинейным монохроматором Ge (111) для меди и детектором PSD X'Celerator с активной длиной 2,122 мм. Регистрацию показаний производили по геометрии Брэгга-Брентано для угловой области от 5,5000 до 50,0021° по 2 θ в течение общего времени 36 минут и 39 секунд.

Таблица 3

Средние значения d_{hki} и значения относительной интенсивности, измеренные на дифракционной рентгенограмме материала, полученного на третьем этапе обработки активации

2 θ (°)	d_{hki} (Å)	I/I_0
8,67	10,19	FF
10,78	8,20	ff
13,47	6,57	ff
14,89	5,94	ff
17,21	5,15	f
17,44	5,08	ff
18,35	4,83	ff
19,64	4,52	ff
20,87	4,25	ff
24,85	3,58	ff
25,84	3,44	ff
27,99	3,19	ff
31,79	2,81	ff
32,47	2,76	ff
33,78	2,65	ff
33,98	2,64	ff
34,63	2,59	ff
40,71	2,21	ff
42,53	2,12	ff
43,62	2,07	ff
46,53	1,95	ff

где: FF=очень высокая; F=высокая; m=средняя; mf=средняя низкая; f=низкая; ff=очень низкая. Интенсивность I/I_0 дается по отношению к шкале относительной интенсивности, где самой интенсивной полосе дифракционной рентгенограммы присвоено значение 100: ff<15; 15≤f<30; 30≤mf<50; 50≤m<65; 65≤F<85; FF≥85.

По своим показателям этот пористый материал входит в орторомбическую систему с параметрами ячейки a=16,734(3) Å, b=13,282(3) Å, c=6,741(2) Å и углами $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

Этот пористый материал, дифракционная рентгенограмма которого содержит, по меньшей мере, полосы, приведенные в таблице 3, можно получить путем нагрева при температуре от 150 до 350°C твердого материала, полученного на этапе а) обработки активации.

Настоящее изобретение касается также использования гибридного материала IM-19 в качестве адсорбента или в качестве катализатора.

Настоящее изобретение проиллюстрировано нижеследующими примерами, которые ни в коем случае не являются ограничительными.

Примеры

Пример 1: Получение и характеристика гибридного материала IM-19 со смешанной органическо-неорганической матрицей в соответствии с настоящим изобретением (с использованием фтористоводородной кислоты)

18,33 г дистиллированной воды налили в сосуд из ПТФЭ внутренним объемом 40

мл. Добавили 2,66 г гидратированного нитрата галлия (Alfa Aesar). Смесь перемешивали в течение 5 минут при помощи электромагнитной мешалки. После гомогенизации добавили 0,52 г водного раствора фтористоводородной кислоты (40 мас.%, Riedel de Haën). Раствор перемешивали в течение 5 минут. После этого добавляли 1,74 г терефталевой кислоты (Fluka). Смесь перемешивали в течение 5 минут. Полученная смесь имеет следующий молярный состав: 1 моль нитрата галлия, 1 моль терефталевой кислоты, 1 моль HF, 100 моль H₂O. После этого сосуд из ПТФЭ перемещают в автоклав, затем нагревают без перемешивания до 220°C в течение 3 дней. После охлаждения полученный кристаллизованный твердый материал промывают водой, теплым раствором DMF и затем этанолом. После воздушной сушки при 25°C в течение примерно 6 часов получают кристаллизованный промежуточный твердый материал в виде кристаллического порошка, соответствующего твердому материалу в его сыром виде как синтезирован с дифракционной рентгенограммой, содержащей, по меньшей мере, полосы, представленные в таблице 2.

Активацию кристаллизованного твердого материала сначала осуществляют путем сольво-термального нагрева кристаллизованного твердого материала в сыром виде как синтезирован в растворе DMF (степень заполнения автоклава: 50%; массовое отношение DMF/кристаллизованный твердый материал=75) при 160°C в течение 7 дней (ручное встряхивание автоклава 1 раз в день). После охлаждения полученную суспензию фильтруют и сушат при 25°C в течение 12 часов. Получают твердый материал, содержащий внутри своих пор DMF. Его погружают в раствор абсолютного этанола на 24 часа без перемешивания для осуществления второй фазы активации (массовое отношение EtOH/твердый материал=500). После фильтрования и сушки при 25°C в течение 6 часов полученный порошок на третьем этапе нагревают в воздухе при 220°C в течение 24 часов. После воздушного охлаждения получают твердый продукт в виде порошка, который подвергают рентгенографическому анализу и идентифицируют как материал, содержащий кристаллы твердого материала IM-19, характеризующегося дифракционной рентгенограммой, содержащей, по меньшей мере, полосы, представленные в таблице 1.

Пример 2: Получение и характеристика гибридного материала IM-19 со смешанной органическо-неорганической матрицей в соответствии с настоящим изобретением (без фтористоводородной кислоты)

6,61 г дистиллированной воды налили в сосуд из ПТФЭ внутренним объемом 20 мл. Добавили 0,96 г гидратированного нитрата галлия (Alfa Aesar). Смесь перемешивали в течение 5 минут при помощи электромагнитной мешалки. После этого добавили 0,61 г терефталевой кислоты (Fluka). Смесь перемешивали в течение 5 минут. Полученная смесь имеет следующий молярный состав: 1 моль нитрата галлия, 1 моль терефталевой кислоты, 100 моль H₂O. После этого сосуд из ПТФЭ перемещают в автоклав, затем нагревают без перемешивания до 160°C в течение 1 дня. После охлаждения полученный кристаллизованный твердый материал фильтруют, промывают водой, потом теплым раствором DMF и затем этанолом. После воздушной сушки при 25°C в течение примерно 6 часов получают кристаллизованный промежуточный твердый материал в виде кристаллического порошка, соответствующего твердому материалу в его сыром виде как синтезирован с дифракционной рентгенограммой, содержащей, по меньшей мере, полосы, представленные в таблице 2.

Активацию кристаллизованного твердого материала сначала осуществляют путем сольво-термального нагрева кристаллизованного твердого материала в сыром виде

как синтезирован в растворе DMF (степень заполнения автоклава: 50%; массовое отношение DMF/кристаллизованный твердый материал=75) при 160°C в течение 7 дней (ручное встряхивание автоклава 1 раз в день). После охлаждения полученную суспензию фильтруют и сушат при 25°C в течение 12 часов. Получают твердый материал, содержащий внутри своих пор DMF. Его погружают в раствор абсолютного этанола на 24 часа без перемешивания для осуществления второй фазы активации (массовое отношение EtOH/твердый материал=500). После фильтрования и сушки при 25°C в течение 6 часов полученный порошок на третьем этапе нагревают в воздухе при 220°C в течение 24 часов. После воздушного охлаждения получают твердый продукт в виде порошка, который подвергают рентгенографическому анализу и идентифицируют как материал, содержащий кристаллы твердого материала IM-19, характеризующегося дифракционной рентгенограммой, содержащей, по меньшей мере, полосы, представленные в таблице 1.

Пример 3: Получение и характеристика гибридного материала IM-19 при разных молярных составах реакционной смеси и разных температурах реакции

Были воспроизведены примеры 1 (синтезы a-e) и 2 (синтезы f-h), но с изменением молярного состава смеси и/или температур реакции, при этом другие условия остались такими же. Эти различные параметры представлены в таблице 4.

№ синтеза	Гидратированный нитрат галлия (моль)	Терефталевая кислота (моль)	Фтористоводородная кислота (моль)	Вода (моль)	Температура (°C)
a	1	0,5	0,5	100	180
b	1	0,5	1,0	100	180
c	1	1,0	1,0	100	180
d	1	1,0	1,0	100	200
e	1	2,0	1,0	100	220
f	1	1	-	100	160
g	1	2	-	100	160
h	1	3	-	100	160

Эти твердые материалы синтезированы с воспроизведением экспериментальных протоколов, описанных соответственно в примерах 1 и 2.

После этапа активации и охлаждения активированного твердого материала получают кристаллизованный порошок, содержащий кристаллы IM-19.

Формула изобретения

1. Кристаллизованный гибридный материал IM-19 со смешанной органическо-неорганической матрицей, содержащей неорганическую решетку с металлическими центрами на основе элемента галлия, соединенными между собой органическими лигандами типа терефталата, характеризующийся дифракционной рентгенограммой, включающей, по меньшей мере, полосы, указанные в нижеследующей таблице:

2 θ (°)	d _{hki} (Å)	I/I ₀	2 θ (°)	d _{hki} (Å)	I/I ₀
9,24	9,56	F	31,33	2,85	ff
12,47	7,10	FF	32,11	2,79	ff
17,68	5,01	f	33,78	2,65	ff
18,12	4,89	ff	34,42	2,60	ff
18,56	4,78	f	34,91	2,57	ff
19,34	4,59	ff	35,92	2,50	ff
20,62	4,30	ff	36,36	2,47	ff
23,29	3,82	ff	36,75	2,44	ff

24,73	3,60	ff	37,83	2,38	ff
25,10	3,54	f	40,56	2,22	ff
26,06	3,42	ff	41,82	2,16	ff
26,83	3,32	ff	42,34	2,13	ff
27,09	3,29	ff	42,65	2,12	ff
27,50	3,24	ff	44,27	2,04	ff
28,00	3,18	ff	44,78	2,02	ff
29,25	3,05	ff	47,59	1,91	ff
29,97	2,98	ff	47,90	1,90	ff
30,11	2,97	ff	48,92	1,86	ff
31,19	2,87	ff			

где FF - очень высокая; F - высокая; m - средняя; mf - средняя низкая; f - низкая; ff - очень низкая, при этом интенсивность I/I_0 дается по отношению к шкале относительной интенсивности, где самой интенсивной полосе дифракционной рентгенограммы присвоено значение 100: $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$.

2. Материал по п.1, отличающийся тем, что входит в моноклинную систему с параметрами ячейки $a=19,187(3) \text{ \AA}$, $b=7,628(2) \text{ \AA}$, $c=6,669(1) \text{ \AA}$ и углами $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=95,86(1)^\circ$.

3. Кристаллизованный гибридный материал в сыром виде, как синтезирован, со смешанной органическо-неорганической матрицей, содержащей решетку с металлическими центрами на основе галлия, связанными между собой органическими лигандами типа терефталата, имеющий дифракционную рентгенограмму, включающую, по меньшей мере, полосы, приведенные в нижеследующей таблице:

2θ (°)	d_{hki} (Å)	I/I_0	2θ (°)	d_{hki} (Å)	I/I_0
8,88	9,95	FF	32,45	2,76	ff
10,15	8,71	FF	32,99	2,71	ff
12,50	7,08	ff	33,61	2,66	ff
14,58	6,07	f	33,93	2,64	ff
15,03	5,89	mf	34,21	2,62	ff
16,92	5,24	mf	35,02	2,56	ff
17,80	4,98	FF	36,04	2,49	ff
18,17	4,88	ff	39,95	2,25	ff
20,32	4,37	ff	40,48	2,23	ff
21,16	4,20	f	41,34	2,18	ff
21,66	4,10	ff	41,43	2,18	ff
22,54	3,94	ff	42,60	2,12	ff
24,23	3,67	f	43,08	2,10	ff
24,99	3,56	ff	43,52	2,08	ff
26,45	3,37	ff	43,74	2,07	ff
26,60	3,35	ff	44,16	2,05	ff
26,83	3,32	m	45,24	2,00	ff
27,95	3,19	ff	45,49	1,99	ff
28,39	3,14	ff	47,43	1,92	ff
30,32	2,95	ff	47,55	1,91	ff
31,56	2,83	ff	48,76	1,87	ff
32,07	2,79	f			
48,76	1,87	ff			

где FF - очень высокая; F - высокая; m - средняя; mf - средняя низкая; f - низкая; ff - очень низкая, при этом интенсивность I/I_0 дается по отношению к шкале относительной интенсивности, где самой интенсивной полосе дифракционной

рентгенограммы присвоено значение $100: ff < 15; 15 \leq f < 30; 30 \leq mf < 50; 50 \leq m < 65; 65 \leq F < 85; FF \geq 85$.

4. Кристаллизованный материал в сыром виде, как синтезирован, по п.3, отличающийся тем, что он относится к орторомбической системе с параметрами ячейки $a=17,422(2) \text{ \AA}$, $b=12,146(2) \text{ \AA}$, $c=6,737(1) \text{ \AA}$ и углами $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

5. Способ получения кристаллизованного гибридного материала со смешанной органическо-неорганической матрицей по п.1 или 2, включающий, по меньшей мере, следующие этапы:

- i) растворение, по меньшей мере, одного предшественника галлия в воде,
- ii) добавление терефталевой кислоты (H_2bdc),
- iii) в случае необходимости добавление фтористоводородной кислоты,
- iv) кристаллизацию,

v) фильтрование, промывку, сушку для получения кристаллизованного промежуточного твердого материала в сыром виде, как синтезирован, охарактеризованного в п.3,

vi) активацию упомянутого кристаллизованного твердого материала в сыром виде, как синтезирован, содержащую последовательно первый этап а), осуществляемый сольво-термальным путем при температуре от 120 до 220°C в присутствии полярного растворителя, выбранного из диметилсульфоксида (DMSO) и диметилформамида (DMF), второй этап б) обмена в присутствии спиртового растворителя и третий этап с), состоящий в нагревании твердого материала, полученного после упомянутого этапа б), до температуры $150-280^\circ\text{C}$, и

vii) охлаждение активированного твердого материала для получения упомянутого материала IM-19, и

viii) в случае необходимости нагрев полученного материала IM-19 до температуры $300-400^\circ\text{C}$ для получения обезвоженного, пористого и не содержащего растворитель материала.

6. Способ по п.5, в котором предшественник галлия выбирают среди солей галлия (III).

7. Способ по п.6, в котором предшественником галлия является нитрат галлия.

8. Способ по одному из пп.5-7, в котором молярный состав смеси, полученной во время этапов i)-iii), меняется следующим образом: 1 моль предшественника галлия, 0,5-3 моль терефталевой кислоты, 0-1 моль фтористоводородной кислоты, 100 моль воды.

9. Способ по п.5, в котором смесь, полученную после этапа iii), подвергают гидротермальной обработке для достижения кристаллизации промежуточного твердого материала, при этом этап кристаллизации осуществляют при температуре окружающей температуры до 260°C в течение 12-72 ч в условиях давления самостоятельно развивающейся реакции.

10. Способ по п.5, в котором сушку на этапе v) производят при $20-200^\circ\text{C}$ в течение времени, которое меняется от 1 до 24 ч.

11. Способ по п.5, в котором массовое отношение полярного растворителя к кристаллизованному твердому материалу в сыром виде, как синтезирован, применяемому на этапе а) обработки активации, составляет от 20 до 200.

12. Способ по п.5, в котором после этапа а) производят охлаждение при температуре в пределах от окружающей температуры до 50°C , затем фильтрование и сушку суспензии, полученной на упомянутом этапе а), при этом сушку предпочтительно производят при температуре от 20 до 50°C .

13. Способ по п.5, в котором массовое отношение спиртового растворителя к твердому материалу, применяемому на этапе b) обработки активации, составляет от 200 до 1000.

5 14. Способ по п.5, в котором после этапа b) обработки активации получают суспензию, которую затем фильтруют и сушат при температуре в пределах от окружающей температуры до 70°C.

10

15

20

25

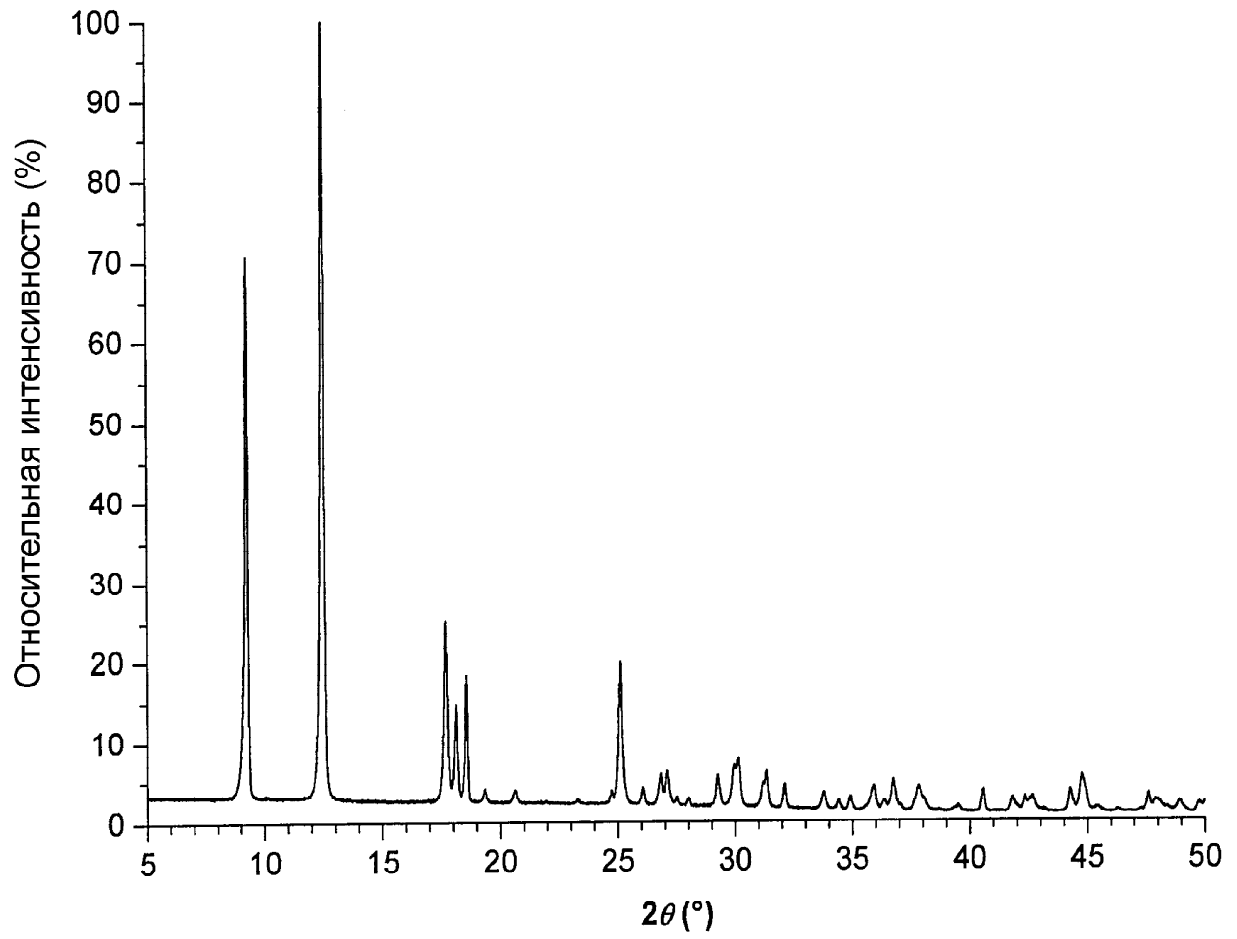
30

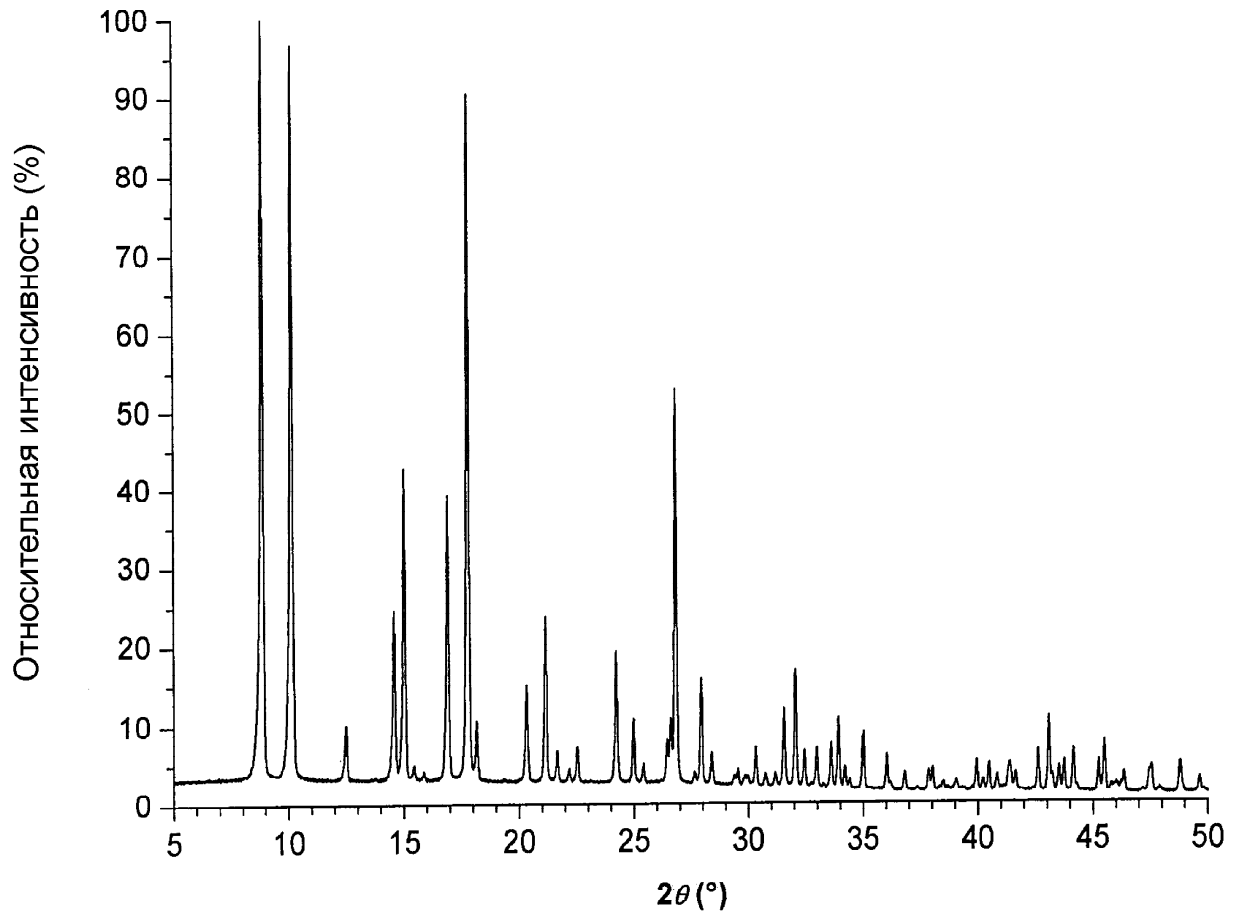
35

40

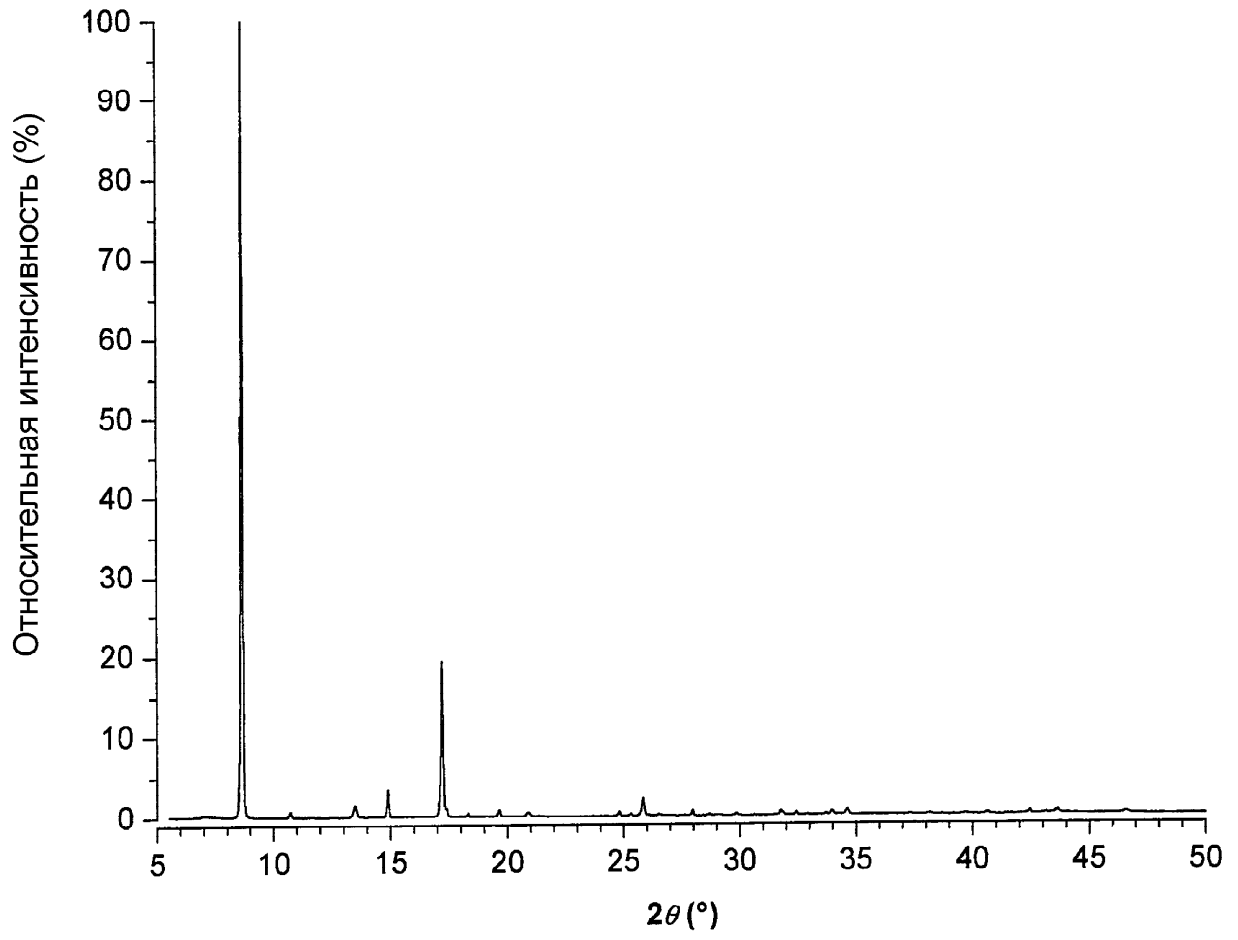
45

50

**ФИГ. 1**



ФИГ. 2



ФИГ. 3