

УДК 542.97

DOI 10.17223/24135542/12/5

**А.В. Швыдко<sup>1</sup>, Е.П. Вентлянд<sup>1</sup>, И.А. Лукоянов<sup>1</sup>, К.И. Шефер<sup>2</sup>,  
Е.Ю. Герасимов<sup>2</sup>, В.Н. Панченко<sup>1,2</sup>, М.Н. Тимофеева<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск, Россия)

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия)

**Синтез и исследование каталитических свойств  
композиционных материалов на основе ZIF-8  
и слоистого оксида алюминия в реакции конденсации  
бензальдегида с малонитрилом**

*Представлены результаты синтеза композиционных материалов на основе цеолитоподобного Zn-имидазолятного каркаса ZIF-8 и слоистого нанooksида алюминия (Nafen<sup>TM</sup>,  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и исследования их каталитических свойств в реакции конденсации бензальдегида с малонитрилом (реакция Кнёвенагеля). Показано, что варьирование количества ZIF-8 в структуре  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  позволяет регулировать природу активных центров и контролировать активность и селективность реакции.*

**Ключевые слова:** композиционные материалы; ZIF-8; слоистый нанooksид алюминия; реакция Кнёвенагеля; основность.

**Введение**

Реакция Кнёвенагеля используется в органической химии в синтезе широкого спектра соединений, обладающих биологической активностью [1]. Одним из основных недостатков данной реакции является применение гомогенных катализаторов, таких как гидроксиды щелочных металлов и органические основания [2, 3]. По этой причине остро стоит вопрос поиска эффективных гетерогенных катализаторов. Это позволит улучшить процессы разделения, рециркуляции, уменьшить количество отходов. Один из подходов создания гетерогенных катализаторов основан на закреплении азотсодержащих органических соединений на поверхности носителя, например синтез аминокфункционального мезопористого оксида кремния [4], диаминокфункционального мезополимера [5] и аминокфункционализированного мезопористого циркония [6]. В работах [7–8] была показана возможность применения металлических органических каркасов (МОКП), содержащих  $\text{-NH}_2$  группы в бензольном кольце органического линкера.

Цеолитные имидазолятные каркасные структуры (ZIF- $n$ ) были использованы в качестве катализаторов для реакции Кнёвенагеля в [9–11]. ZIF- $n$  представляют собой расширенные трехмерные структуры, состоящие из тетраэдрических атомов металлов (например, Zn, Co, Cu), соединенных имидазолятными линкерами [12]. Согласно данным [9–11] применение

этих материалов позволяет проводить реакцию Кнёвенагеля при температурах 25–60°C. Такой катализатор может быть легко отделен и использован повторно. Стоит отметить, что причины высокой активности ZIF-*n* в [9–11] изучены не были.

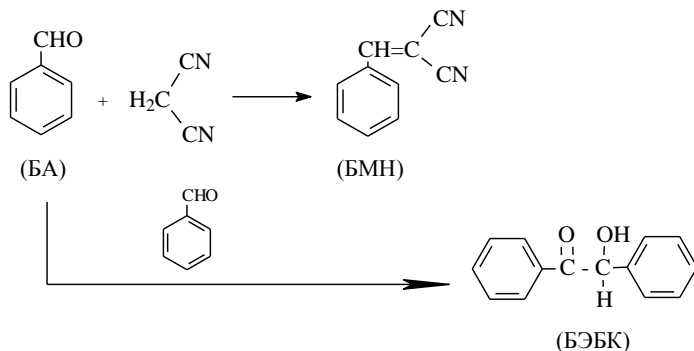


Рис. 1. Реакция конденсации БА с МН

В данной работе представлены результаты синтеза композиционных материалов, получаемых закреплением различного количества ZIF-8 на слоистом наноксиде алюминия (Nafen<sup>TM</sup>, *n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Можно ожидать, что варьирование содержания ZIF-8 в структуре *n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволит регулировать природу активных центров и таким образом контролировать активность и селективность реакции конденсации бензальдегида (БА) с малонитрилом (МН) (реакция Кнёвенагеля; рис. 1).

### Экспериментальная часть

В работе использовались маланонитрил (Acros Organics), толуол, метанол (Acros Organics), декан (Acros Organics), 2-метилимидазол (Aldrich), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O («ч»), слоистый наноксид алюминия (Nafen<sup>TM</sup>). Бензальдегид был очищен фракционной перегонкой в вакууме. ZIF-8 был получен по методике, описанной в [13]. ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> материалы были синтезированы сольвотермическим методом, основанным на формировании ZIF-8 в структуре слоистого нано Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в растворе метанола. Образование цеолитной структуры ZIF-8 было подтверждено методом рентгенофазового анализа. Природа основных центров была исследована методом ИК-спектроскопии с использованием CDCl<sub>3</sub> в качестве молекулы-зонда. ИК-спектры регистрировали на приборе Shimadzu FTIR-8400S с применением приставки DRS-8300S в области 400–7 000 см<sup>-1</sup> и разрешением 4 см<sup>-1</sup>.

Реакцию конденсации БА с МН проводили в стеклянном термостатированном реакторе, снабженном мешалкой и обратным холодильником. Катализаторы перед каждым экспериментом активировались прокаливанием при 150°C в течение 2 ч для удаления адсорбированной воды. В реактор загружали 0,29 ммоль МН в 6 мл толуола, 0,29 ммоль БА, 0,21 ммоль декана и смесь нагревали до 45°C. При перемешивании в реактор добавляли

0,006–0,015 г катализатора. Момент прибавления катализатора считали за начало реакции. Через определенные интервалы времени отбирали пробы и анализировали методом ГЖХ. Хроматографический анализ проводили на хроматографе Agilent 7820 с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка HP-5 25 м).

## Результаты и их обсуждение

### 1. Синтез и характеристика ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композитов

Сольвотермическим методом с формированием ZIF-8 в структуре слоистого нано Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в растворе метанола были синтезированы композиты с содержанием ZIF-8 8,1, 12,9 и 17,4 мас. %. Исследование структуры материалов методом растровой электронной микроскопии показало, что *n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представляет собой стержнеподобные нановолокна с длиной 0,4–0,6 мкм и диаметром 10–15 нм (рис. 2, а).

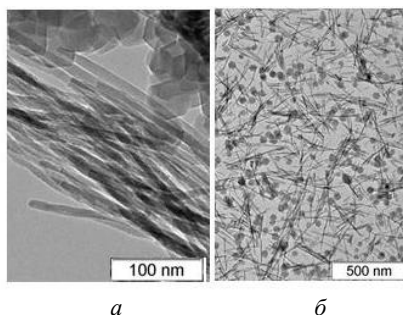


Рис. 2. ПЭМ снимки 8,1% ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

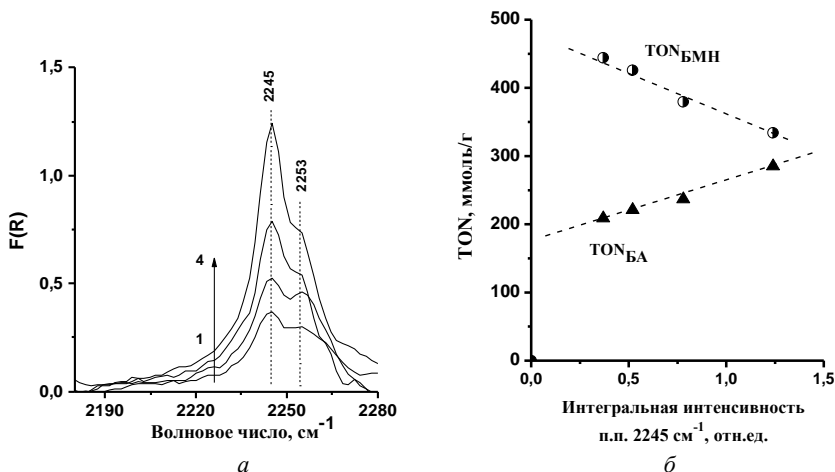


Рис. 3. ИК-спектры CDCl<sub>3</sub>, адсорбированного на ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а); зависимость активности системы (TON<sub>БА</sub> и TON<sub>БМН</sub>) от интегральной интенсивности полосы 2 245 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре CDCl<sub>3</sub>, адсорбированного на ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б)

Введение ZIF-8 в слоистую структуру приводит к эксфолиации слоистого материала. В образце 8,1% ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно выявить две области. Первая область состоит из отдельных нановолокон, где ZIF-8 образует равномерно распределенную фазу (рис. 2, б). Вторая область состоит из малых пластинок нановолокна, а кристаллы ZIF-8 расположены между ними. Форма кристалла ZIF-8 не изменяется, но размер кристалла зависит от его концентрации и варьирует в интервале 40–100 нм. Вероятно, небольшие расстояния между нановолокнами предотвращают образование крупных кристаллов ZIF-8.

Основные свойства ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композитов были изучены методом ИК-спектроскопии с использованием CDCl<sub>3</sub> в качестве молекулы зонда. В ИК-спектрах адсорбированного CDCl<sub>3</sub> наблюдается 2 полосы – 2 245 и 2 253 см<sup>-1</sup> (рис. 3), характеризующие взаимодействие молекулы CDCl<sub>3</sub> с основными центрами. Сила этих центров в единицах протонного сродства (РА) равна 858 и 839 кДж/моль. На данный момент природа этих центров пока не ясна, однако можно предположить, что они относятся к центрам, образованным Zn-ОН группами и атомам азота в имидозолиевом кольце [14]. С увеличением содержания ZIF-8 в композите интегральная интенсивность полосы 2 245 см<sup>-1</sup> растет. Это может указывать на изменение количества основных центров.

## **2. Исследование каталитических свойств ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции БА с МН**

Каталитические свойства ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> материалов были изучены в реакции конденсации БА с МН (см. рис. 1) при 45°C, мольном соотношении БА/МН равном 1/1 и загрузке катализатора 4,55 мас. % (в расчете на БА). Стоит отметить, что в присутствии *n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реакция не протекает, однако при введении ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> материалов она идет гетерогенно. Визуально отмечено, что катализатор представляет собой отдельную фазу. После отделения ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от реакционной массы реакция останавливается. В присутствии ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> основным продуктом реакции является бензилиденемалонитрил (БМН).

Типичные кинетические кривые накопления БМН и расходования БА в ходе реакции в присутствии ZIF-8 и 8,1% ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показаны на рис. 4, а. На рис. 4, б показана зависимость конверсии БА от содержания ZIF-8 в ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Хорошо прослеживается тенденция роста скорости реакции с увеличением содержания ZIF-8 в композите, что может быть связано с изменением природы кислотно-основных центров в системе. Вероятно, взаимодействие между ZIF-8 и поверхностными -ОН группами *n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к снижению основных центров и появлению Бренстедовских кислотных центров (-NH группы несвязанных органических линкеров). В то же время количество основных центров повышается с увеличением содержания ZIF-8, что приводит к изменению активности системы (TON<sub>БА</sub>), рассчитанной по формуле:

$$TON_{BA} = \frac{\Delta_{BA}}{M_{кат}}, \quad (1)$$

где  $TON_{BA}$  – эффективность основного центра,  $\Delta_{BA}$  – количество превращенного БА (ммоль),  $M_{кат}$  – количество катализатора в реакционной системе (г). Активность системы ( $TON_{BA}$ ) линейно возрастает с увеличением интегральной интенсивности полосы  $2\,245\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре  $CDCl_3$ , адсорбированного на  $ZIF-8/n-Al_2O_3$  (см. рис. 3, б).

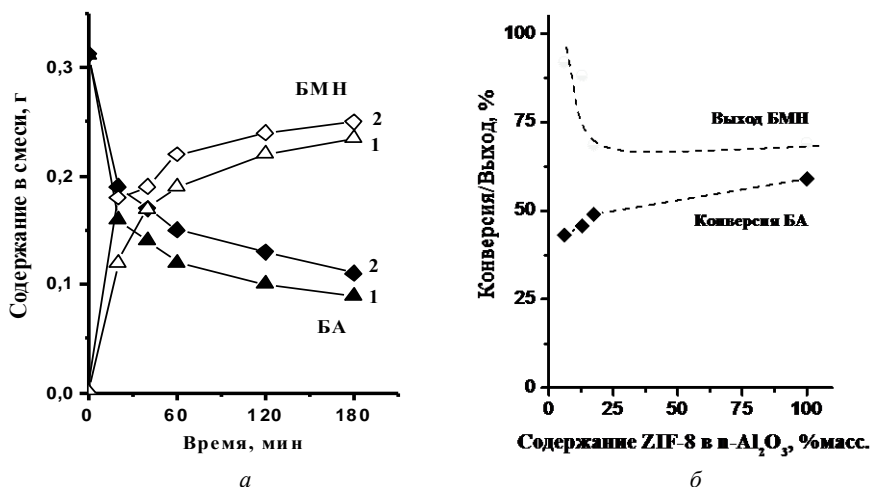


Рис. 4. Кинетики расходования БА и накопления БМН (а) в присутствии ZIF-8 (1) и ZIF-8/ $n-Al_2O_3$  (2); зависимости конверсии БА и выход БМН от содержания ZIF-8 в ZIF-8/ $n-Al_2O_3$  (б)

Селективность реакции по БМН также зависит от количества ZIF-8. С увеличением концентрации ZIF-8 она монотонно снижается (см. рис. 4, б). Максимальная селективность – 98,7% – наблюдается в присутствии 8,1% ZIF-8/ $n-Al_2O_3$ . Снижение селективности реакции с увеличением содержания ZIF-8 можно объяснить ростом количества основных центров, способствующих протеканию побочной реакции альдольной конденсации БА (см. рис. 1). Сравнение интегральной интенсивности полосы  $2\,245\text{ см}^{-1}$  с выходом БМН показало, что с увеличением концентрации основных центров в ZIF-8/ $n-Al_2O_3$   $TON_{БМН}$  падает (см. рис. 3, б):

$$TON_{БМН} = \frac{\Delta_{БМН}}{M_{кат}}, \quad (2)$$

где  $TON_{БМН}$  – эффективность основного центра,  $\Delta_{БМН}$  – количество образовавшегося БМН (ммоль),  $M_{кат}$  – количество катализатора в реакционной системе (г).

Известно [8, 15–16], что каталитические свойства кислородсодержащих систем зависят от природы активного центра « $M^{+n}-O^{2-}$  Льюисовский кислотный центр (ЛКЦ)–основный центр (ОЦ)».

Можно предположить, что каталитическая активность ZIF-8 и ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также будет определяться природой активного центра «ЛКЦ–ОЦ, -Zn<sup>2+</sup>–N». Активация карбонильной группы БА протекает на ЛКЦ, а активация МН – на ОЦ (рис. 5, стадия (I)). Полученный карбанион, вероятно, атакует атом углерода карбоксильной группы БА с образованием интермедиата (рис. 5, стадия (II)), который после внутримолекулярной перегруппировки и отщепления воды превращается в БМН (рис. 5, стадия (III)).

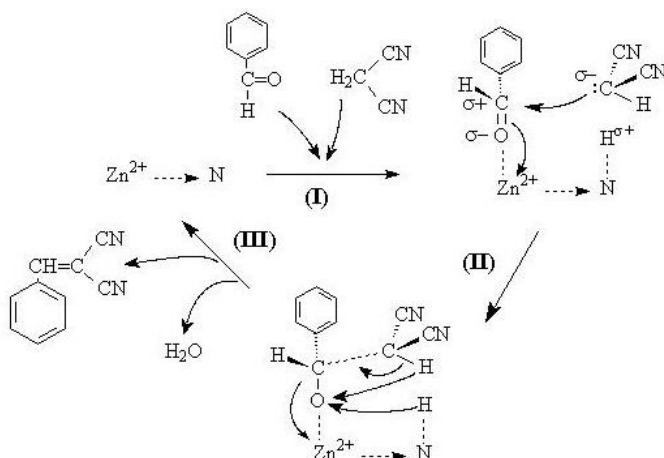


Рис. 5. Предполагаемый механизм реакции конденсации БА с МН в присутствии ZIF-8

Сравнение каталитических свойств ZIF-8 и 8,1% ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с литературными данными для МОКП в реакции конденсации БА с МН в толуольном растворе приведены в таблице

**Сравнение каталитических свойств МОКП в реакции конденсации БА с МН\***

№	Катализатор	БА/МОКП, ммоль/г	МН/БА, моль/моль	T, °C	Время, ч	Конверсия БА, %	TOF, ммоль/(г·ч)	Ссылка
1	8,1% ZIF-8/ <i>n</i> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9/0,006	1/1	45	1	43	228,8	–
2	ZIF-8	2,9/0,006	1/1	45	1	59	285,2	–
3	ZIF-8	1,9/0,02	1/1	комн.	6	45	7,1	[11]
4	10% Zn/ZIF-67	3,8/0,026	2/1	комн.	1.5	50	48,7	[9]
5	ZIF-9	1,9/0,028	2/1	комн.	6	99	11,2	[10]
6	ZIF-9	1,9/0,028	3/1	комн.	4	99	16,8	[Там же]
7	ZIF-9	1,9/0,02	2/1	комн.	3	95	30,1	[11]
8	MIL-100 (Al)	5/0,05	1/1	100	4,5	30	6,7	[8]
9	Cu-BTC	5/0,05	1/1	100	4,5	24	5,3	[Там же]
10	UiO-66	5/0,05	1/1	100	4,5	5	1,1	[Там же]
11	NH <sub>2</sub> -UiO-66	5/0,05	1/1	100	4,5	14	3,1	[Там же]

\* Реакция изучена в растворе толуола.

Поскольку условия проведения всех экспериментов различаются, активность систем (*TOF*) была рассчитана по формуле:

$$TOF = \frac{\Delta_{\text{БА}}}{M_{\text{кат}} \cdot \tau}, \quad (3)$$

где *TOF* – эффективность катализатора,  $\Delta_{\text{БА}}$  – количество превращенного БА (ммоль),  $M_{\text{кат}}$  – количество катализатора в реакционной системе (г),  $\tau$  – время реакции (ч). Видно, что полученные ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по своей активности превосходят активности известных МОКП в 4,7–259 раз.

### **Заключение**

В работе представлены результаты исследования каталитических свойств цеолитоподобного цинк-имидазольного каркаса ZIF-8 и композиционных материалов, получаемых закреплением различного количества ZIF-8 (8,1, 12,9 и 17,4 мас. %) на слоистом наноксиде алюминия (Nafen<sup>TM</sup>, *n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в реакции конденсации БА с МН (реакция Кнёвенагеля). Показано, что введение ZIF-8 в слоистую структуру приводит к эксфолиации *n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Форма кристалла ZIF-8 не изменяется, но его размер зависит от его концентрации и варьирует в интервале 40–100 нм. Исследование основных свойств ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композитов методом ИК-спектроскопии с использованием CDCl<sub>3</sub> в качестве молекулы зонда показало, что материалы имеют два типа основных центров, сила которых равна 858 и 839 кДж/моль. Количество основных центров растет с увеличением содержания ZIF-8 в композите. Каталитические свойства ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучены в реакции конденсации БА с МН. Показано, что она протекает в мягких условиях с преимущественным образованием БМН. Установлено, что конверсия БА и выход БМН зависят от количества ZIF-8 в композите. Скорость реакции возрастает с увеличением содержания ZIF-8 в ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в то время как селективность реакции по БМН снижается, что обусловлено ростом количества основных центров. Максимальная селективность (98,7%) наблюдается в присутствии 8,1% ZIF-8/*n*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № АААА-А17-117041710082-8).*

### **Литература**

1. Simon C., Constantieux T., Rodriguez J. Utilisation of 1,3-dicarbonyl derivatives in multi-component reactions // Eur J. Org Chem. 2004. Vol. 2004, is. 24. P. 4957–4980.
2. Balalaie S., Bararjanian M. Tetra-*n*-butylammonium hydroxide (ТВАН)-catalyzed Knoevenagel condensation: a facile synthesis of  $\alpha$ -cyanoacrylates,  $\alpha$ -cyanoacrylonitriles, and  $\alpha$ -cyanoacrylamides // Synth. Commun. 2006. Vol. 36, is. 4. P. 533–539.
3. Dalessandro E.V., Collin H.P., Valle M.S., Pliego J.R. Mechanism and free energy profile of base-catalyzed Knoevenagel condensation reaction // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 57803–57810.

4. Mondal J., Modak A., Bhaumik A. Highly efficient mesoporous base catalyzed Knoevenagel condensation of different aromatic aldehydes with malononitrile and subsequent noncatalytic Diels-Alder reactions // *J. Mol. Catal. A*. 2011. Vol. 335. P. 236–241.
5. Xing R., Wu H., Li X., Zhao Z., Liu Y., Chen L., Wu P. Mesopolymer solid base catalysts with variable basicity: preparation and catalytic properties // *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19, is. 23. P. 4004–4011.
6. Parida K.M., Mallick S., Sahoo P.C., Rana S.K. A facile method for synthesis of amine-functionalized mesoporous zirconia and its catalytic evaluation in Knoevenagel condensation // *Appl. Catal. A*. 2010. Vol. 381. P. 226–232.
7. Gascon J., Aktay U., Hernandez-Alonso M.D., Klink G.P.M., Kapteijn F. Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts // *J. Catal.* 2009. Vol. 261, is. 1. P. 75–87.
8. Panchenko V.N., Matrosova M.M., Jeon J., Jun J.W., Timofeeva M.N., Jung S.H. Catalytic behavior of metal-organic frameworks in the Knoevenagel condensation reaction // *J. Catal.* 2014. Vol. 316. P. 251–259.
9. Zanon A., Chaemchuen S., Verpoort F. Zn@ZIF-67 as catalysts for the Knoevenagel condensation of aldehyde derivatives with malononitrile // *Catal. Lett.* 2017. Vol. 147. P. 2410–2420.
10. Nguyen Lien T.L., Le K.K.A., Hien X. Truong, Nam T.S. Phan Metal-organic frameworks for catalysis: the Knoevenagel reaction using zeolite imidazolate framework ZIF-9 as an efficient heterogeneous catalyst // *Catal. Sci. Technol.* 2012. Vol. 2. P. 521–528.
11. Tran U.P.N., Le K.K.A., Phan N.T.S. Expanding Applications of Metal-Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction // *ACS Catal.* 2011. Vol. 11, is. 2. P. 120–127.
12. Park K.S., Ni Z., Cote A.P., Choi J.Y., Huang R., Uribe-Romo F.J., Chae, H.K. O’Keeffe M., Yaghi O.M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2006. Vol. 103, is. 27. P. 10186–10191.
13. Lee Y.-R., Jang M.-S., Cho H.-Y., Kwon H.-J., Kim S., Ahn W.-S. ZIF-8: A comparison of synthesis methods // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 271. P. 276–280.
14. Chizallet C., Lazare S., Bazer-Bachi D., Bonnier F., Lecocq V., Soyer E., Quoineaud A.-A., Bats N. Catalysis of trans-esterification by a nonfunctionalized metal-organic framework: Acid-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and ab Initio calculations // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 12365–12377.
15. Hosseini-Sarvari M., Sharghi H., Etemad S. Solvent-free Knoevenagel Condensations over TiO<sub>2</sub> // *Chin. J. Chem.* 2007. Vol. 25. P. 1563–1567.
16. Yuan S., Li Z., Xu L. Knoevenagel condensation of aldehydes with active methylene compounds catalyzed by MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> under microwave irradiation and solvent-free conditions // *Res. Chem. Intermed.* 2012. Vol. 38. P. 393.

**Информация об авторах:**

**Швыдко Алина Витальевна** – студент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: alina.schwydcko.98@mail.ru

**Вентлянд Екатерина Петровна** – студент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: katerina.ventlyand@mail.ru

**Лукоянов Иван Андреевич** – студент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: ivan\_lukoynov95@mail.ru

**Шефер Кристина Ивановна** – канд. хим. наук, научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: kristinka10@gmail.com им. Г.К. Борескова

**Герасимов Евгений Юрьевич** – канд. хим. наук, научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: gerasimov@catalysis.ru



**Панченко Валентина Николаевна** – канд. хим. наук, научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН; доцент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: panchenko@catalysis.ru

**Тимофеева Мария Николаевна** – д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН; профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: timofeeva@catalysis.ru

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2018, 12, 46–56. DOI: 10.17223/24135542/12/5

**A.V. Shvydko<sup>1</sup>, E.P. Ventlyand<sup>1</sup>, I.A. Lukoyanov<sup>1</sup>, K.I. Shefer<sup>2</sup>,  
E.Yu. Gerasimov<sup>2</sup>, V.N. Panchenko<sup>1,2</sup>, M.N. Timofeeva<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia)

<sup>2</sup> Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia)

**Novel composites based on zeolitic imidazolate framework (ZIF-8)  
and alumina nanofibers as an efficient heterogeneous catalyst  
for the Knoevenagel reaction**

*Novel composites based on zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) and alumina nanofibers (Nafen<sup>TM</sup>,  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) were synthesized by a solvothermal method. ZIF-8/ $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  materials were characterized by physicochemical methods, such as XRD, HR-TEM and DRIFT spectroscopy. HR-TEM data pointed that ZIF-8 content affected its dispersity in ZIF-8/ $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ . HR-TEM data pointed that  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  consists of the rod-like nanofibers with 0.4–0.6  $\mu\text{m}$  length. The individual alumina fibers have a diameter of  $\sim 10$  nm. Modification of  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  with ZIF-8 leads to exfoliation of layered material. Two regions can be revealed in sample 8.1%ZIF-8/ $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ . First region consists of few-layer sheets of nanofibers, where ZIF-8 crystals locate between two sheets of nanofibers. Other region consists of individual nanofibers, where ZIF-8 forms individual homogeneous distributed phase. The shape of crystal of ZIF-8 does not change, however, size of crystal decreases to 40–50 nm. Probably, a small distance between nanofibers prevents the formation of large crystals. However, the following augment of ZIF-8 content in composite promotes the increase in crystal size.*

*Basicity of samples was investigated by DRIFT spectroscopy using  $\text{CDCl}_3$  as probe molecule. It was found that the amount of basic sites can be tailored by the ZIF-8 content in the solids. Basic sites of ZIF-8 can be formed by Zn-OH groups and N-moieties of nonbridging linkers, whereas bridging oxygen atom (Al-O-Al) and -OH groups can act as basic sites of Nafen. The increasing ZIF-8 content in composite raises amount of these basic sites.*

*Catalytic properties of ZIF-8/ $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  composites were investigated in condensation of benzaldehyde (BA) with malononitrile (MN) (the Knoevenagel reaction). This reaction is heterogeneous, the catalyst is in a different phase from the reactants. Stopping the reaction is done after separation of ZIF-8/ $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  from the reaction mixture. The high activity of studied materials were achieved under mild conditions at 1/1 molar ratio of BA/MN and 45°C. The main product was benzylidene malononitrile (BMN) with 78–98.7% selectivity. The maximum selectivity of 98.7% was observed for 8.1%ZIF-8/ $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ . It was found that ZIF-8 content in ZIF-8/ $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite affected the reaction rate and selectivity towards BMN. The increasing ZIF-8 content into ZIF-8/ $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  composites led to a rise in reaction rate and decreasing selectivity towards BMN, simultaneously. These trends are related to the variation of amount of basic sites.*

**Key words:** ZIF-8; Alumina nanofibers; Basicity; Knoevenagel reaction.

## References

1. C.Simon, T.Constantieux, J.Rodriguez (2004) Utilisation of 1,3-dicarbonyl derivatives in multicomponent reactions // *Eur J. Org Chem.* 2004. 24. pp. 4957-4980.
2. S. Balalaie, M. Bararjanian (2006) Tetra-n-butylammonium hydroxide (TBAH)-catalyzed Knoevenagel condensation: a facile synthesis of  $\alpha$ -cyanoacrylates,  $\alpha$ -cyanoacrylonitriles, and  $\alpha$ -cyanoacrylamides // *Synth. Commun.* 36. pp. 533-539
3. E.V. Dalessandro, H.P. Collin, M.S. Valle, J.R Pliego (2016) Mechanism and free energy profile of base-catalyzed Knoevenagel condensation reaction // *RSC Adv.* 6. pp. 57803–57810.
4. J. Mondal, A. Modak, A. Bhaumik (2011) Highly efficient mesoporous base catalyzed Knoevenagel condensation of different aromatic aldehydes with malononitrile and subsequent noncatalytic Diels-Alder reactions // *J Mol Catal A.* 335. pp. 236-241.
5. R. Xing, H. Wu, X. Li, Z. Zhao, Y. Liu, L. Chen, P. Wu (2009) Mesopolymer solid base catalysts with variable basicity: preparation and catalytic properties // *J. Mater. Chem.* 19. 23. pp. 4004-4011.
6. K.M. Parida, S. Mallick, P.C. Sahoo, S.K. Rana (2010) A facile method for synthesis of amine-functionalized mesoporous zirconia and its catalytic evaluation in Knoevenagel condensation // *Appl Catal A.* 381. pp. 226–232.
7. J. Gascon, U. Aktay, M. D. Hernandez-Alonso, G. P. M. Klink, F. Kapteijn (2009) Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts // *J. Catal.* 261. 1. pp. 75-87.
8. V. N. Panchenko, M. M. Matrosova, J. Jeon, J. W. Jun, M. N. Timofeeva, S. H. Jung (2014) Catalytic behavior of metal-organic frameworks in the Knoevenagel condensation reaction // *J. Catal.* 316. pp. 251-259.
9. A. Zanonl, S. Chaemchuen, F. Verpoort (2017) Zn@ZIF-67 as catalysts for the Knoevenagel condensation of aldehyde derivatives with malononitrile // *Catal Lett.* 147. pp. 2410-2420.
10. T. L. Nguyen Lien, K. K. A. Le, Hien X. Truong, Nam T. S. Phan (2012) Metal-organic frameworks for catalysis: the Knoevenagel reaction using zeolite imidazolate framework ZIF-9 as an efficient heterogeneous catalyst // *Catal. Sci. Technol.* 2. pp. 521-528.
11. U. P. N Tran, K. K. A Le, N. T. S. Phan (2011) Expanding Applications of Metal-Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction // *ACS Catal.* 11. 2. pp. 120–127.
12. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi (2006) Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 103. 27. pp. 10186-10191.
13. Y.-R. Lee, M.-S. Jang, H.-Y. Cho, H.-J. Kwon, S. Kim, W.-S. Ahn (2015) ZIF-8: A comparison of synthesis methods // *Chem. Eng. J.* 271. pp. 276-280.
14. C. Chizallet, S. Lazare, D. Bazer-Bachi, F. Bonnier, V. Lecocq, E. Soyer, A.-A. Quoineaud, N. Bats (2010) Catalysis of trans-esterification by a nonfunctionalized metal-organic framework: Acid-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and *ab Initio* calculations // *J. Am. Chem. Soc.* 132. pp. 12365-12377.
15. M. Hosseini-Sarvari, H. Sharghi, S. Etemad Solvent-free Knoevenagel Condensations over TiO<sub>2</sub> (2007) // *Chin. J. Chem.* 25. pp. 1563-1567.
16. S. Yuan, Z. Li, L. Xu (2012) Knoevenagel condensation of aldehydes with active methylene compounds catalyzed by MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> under microwave irradiation and solvent-free conditions // *Res. Chem. Intermed.* 38. pp. 393.

### Information about authors:

**Shvydko Alina Vitalevna** – student of Department of Ecological problems of Technosphere Safety Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: alina.schwydcko.98@mail.ru

**Ventlyand Ekaterina Petrovna** – student of Department of Ecological problems of Technosphere Safety Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: katerina.ventlyand@mail.ru

**Lukoyanov Ivan Andreevich** – student of Department of Ecological problems of Technosphere Safety Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: ivan\_lukoyanov95@mail.ru.

**Shefer Kristina Ivanovna** – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; (Novosibirsk, Russia). E-mail: kristinka10@gmail.com

**Gerasimov Evgeniy Yurevich** – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; (Novosibirsk, Russia). E-mail: gerasimov@catalysis.ru

**Panchenko Valentina Nikolaevna** – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; associate professor of Department of Ecological problems of Technosphere Safety Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: panchenko@catalysis.ru

**Timofeeva Mariya Nikolaevna** – Doctor of Chemical Sciences, Leading Research Fellow of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; Professor of Department of Ecological problems of Technosphere Safety Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: timofeeva@catalysis.ru