



СИНТЕЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА IRMOF-1: ЭФФЕКТ РАСТВОРИТЕЛЯ

**А.Ю. Свистунов,
К.С. Ерохин,
О.Е. Лебедева**

*Белгородский
государственный
университет
Россия, 308015, г. Белгород,
ул. Победы, 85
E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru*

В работе представлены результаты исследования влияния растворителя на характеристики металлорганического каркаса IRMOF-1, синтезированного из соли цинка и терефталевой кислоты. Показано, что количество растворителя является критическим параметром, влияющим на кристалличность, фазовую чистоту и выход металлорганического каркаса.

Ключевые слова: металлорганические каркасы, растворитель, MOF, IRMOF.

Введение

Поиск материалов со специфическими свойствами, например, с выраженной каталитической активностью, сорбционной способностью или высокой пористостью, представляет достаточно сложный процесс. Иногда проходят десятилетия прежде, чем появляется новый класс пористых материалов.

В настоящее время интенсивно изучаются металлорганические каркасы. Этот класс соединений представляет собой кристаллические вещества, построенные из кластеров ионов металлов и органических молекул. Различную функциональность и пористость каркасу можно придавать изменением его составных частей [1]. Это дает возможность получать молекулярные сита и наделять их уникальными каталитическими, сенсорными, оптическими и сорбционными способностями. Одно из перспективных применений металлорганических каркасов предполагается в автомобильной промышленности в качестве хранилищ альтернативных топлив – метана и водорода [2].

Однако проблема синтеза таких веществ остается до сих пор не полностью решенной. Ограниченная доступность растворителей и низкая воспроизводимость методик синтеза металлорганических каркасов при комнатных температурах создает препятствия в изучении свойств этих материалов.

Целью настоящей работы была оптимизация методики синтеза металлорганических каркасов. В качестве объекта исследования в работе был выбран металлорганический каркас MOF-5 (IRMOF-1), синтезированный из соли цинка и терефталевой кислоты по методике, предложенной американским ученым Омаром Ягхи [3]. Основной гипотезой исследования являлось предположение о критической роли количества используемого в ходе синтеза растворителя. В связи с этим были апробированы следующие разновидности указанной методики:

- уменьшение количества растворителя вдвое (IRMOF-1.1);
- добавление уже использованного растворителя (IRMOF-1.2);
- повторное использование растворителя без регенерации (IRMOF-1.3).

Экспериментальная часть

Физико-химические исследования выполнены с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования БелГУ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов».

Рентгенофазовый анализ порошков полученных материалов проведен на приборе ARL X'TRA (Thermo Scientific, Швейцария) с Cu K α – излучением ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) с шагом 0.5° и скоростью сканирования $3^\circ/\text{мин}$.

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия выполнены на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q600 в атмосфере аргона; скорость нагрева составляла 5°/мин.

Электронные фотографии СЭМ получены на растровом ионно-электронном микроскопе Quanta 200 3D.

Методика синтеза IRMOF-1.1

Навески терефталевой кислоты массой 5.065 г и ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ массой 16.99 г растворяют в 200 мл и 250 мл N,N-диметилформамида (ДМФА) соответственно. В раствор кислоты добавляют 8.5 мл триэтиламина и порциями вводят раствор цинковой соли в течение 15 минут. Образовавшуюся смесь перемешивают 2.5 часа. Образовавшийся осадок отфильтровывают через воронку Бюхнера и оставляют на фильтровальной бумаге в чашке Петри, маточный раствор сохраняют для последующих синтезов.

Методика синтеза IRMOF-1.2

Навеску терефталевой кислоты массой 5.065 г и 8.5 мл триэтиламина растворяют в маточном растворе предыдущего синтеза. Соль цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ массой 16.99 г растворяют в 450 мл ДМФА. Все последующие операции аналогичны, как и в синтезе IRMOF-1.1.

Методика синтеза IRMOF-1.3

Маточный раствор предыдущего синтеза разделяют на 400 и 500 мл. В 400 мл растворяют навеску терефталевой кислоты массой 5.065 г и вводят 8.5 мл триэтиламина. В 500 мл растворяют навеску ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ массой 16.99 г. После смешивания всех компонентов, смесь, периодически помешивая, оставляют на 48 часов.

Все образцы заливались 75 мл хлороформа на неделю с трехкратной сменой через 2, 3 и 7 суток. После декантации хлороформа образцы хранили в закрытых бюксах.

Обсуждение результатов

На микрофотографиях СЭМ все полученные образцы содержат хорошо окристаллизованную фазу (рис. 1). Согласно литературным данным, для IRMOF-1 характерна кубическая кристаллическая решетка. Однако при проведении сканирующей электронной микроскопии не удалось обнаружить фрагмент с кубической топологией, так как образцы в большинстве случаев представляют собой агломераты кристаллов.

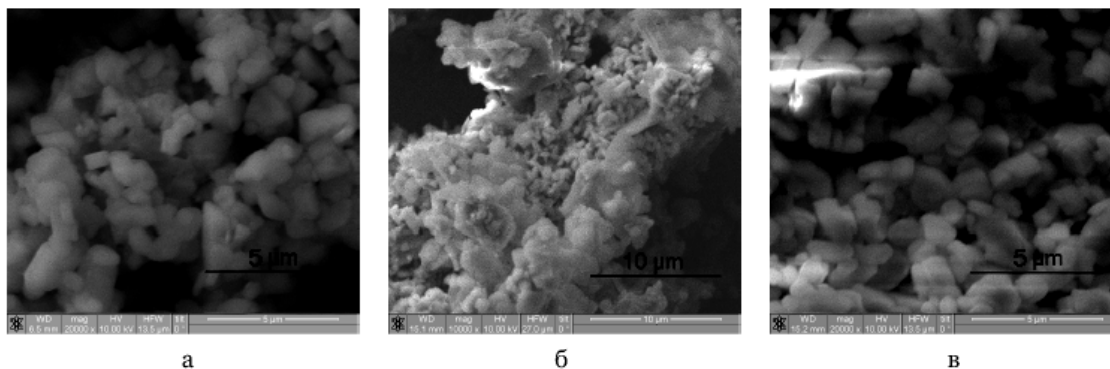


Рис. 1. Микрофотография СЭМ образцов IRMOF-1.1 (а), IRMOF-1.2 (б) и IRMOF-1.3 (в)

Характер кристаллической фазы был изучен с использованием рентгенофазового анализа. Проведенный анализ образцов позволил выявить влияние растворителя на содержание аморфной и кристаллической фаз. На всех дифрактограммах уровень фонового шума при углах 2θ больше 14° заметно возрастает. Это подтверждает наличие аморфной фазы в исследуемых составах.

По данным сравнительного анализа дифрактограмм образцов IRMOF-1.1 и IRMOF-1.3 можно отметить сходство этих двух материалов по наличию пиков для угла



2θ при $5,36^\circ$ и $5,46^\circ$ соответственно и в пределах 10° (рис. 2). Согласно литературным данным начальные пики, свойственные IRMOF-1, должны находиться около 5° . Такое подобие рентгенограмм объясняется достаточным количеством кристаллозародышей в системе. Концентрации всех реагентов при синтезе образца IRMOF-1.1 были увеличены в два раза за счет снижения объемов растворителя. Вероятно, это позволило сместить равновесие раствор-кристалл в сторону образования кристаллической фазы. Выдержка образца IRMOF-1.3 двое суток в растворителе без регенерации создает благоприятные условия для установления равновесия кристалл-раствор. В то время как для IRMOF-1.2 с добавлением чистого растворителя снижает количество зародышеобразователей за счет эффекта разбавления. Все дальнейшие исследования проводились на образце IRMOF-1.3.

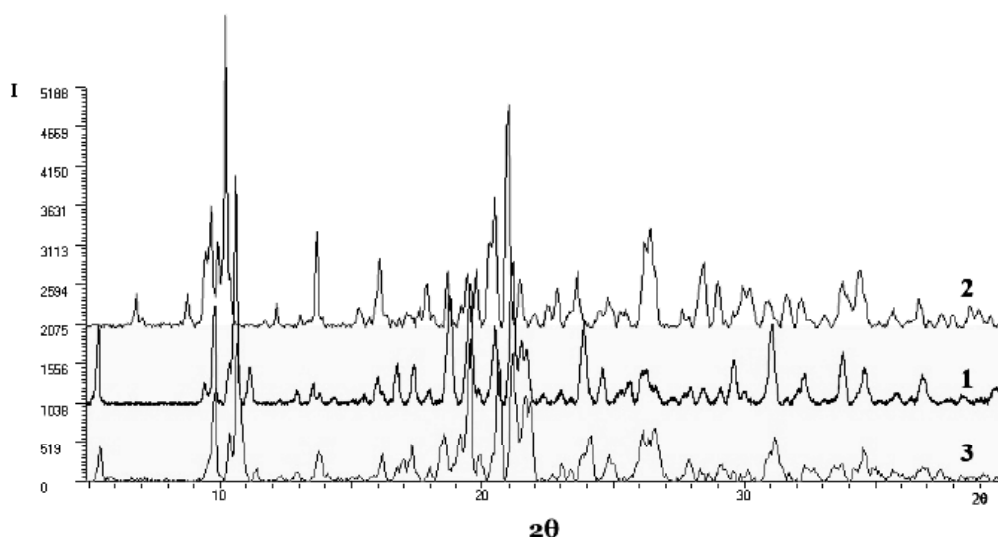


Рис. 2. Сравнительная дифрактограмма образцов IRMOF-1.1 (1), IRMOF-1.2 (2) и IRMOF-1.3 (3)

Исследования термической стабильности проводили методом ТГ-ДСК. Для анализа были подготовлены два варианта образца IRMOF-1.3 с содержанием в качестве молекул-гостей: 1) молекулы растворителя ДМФА (IRMOF-1.3-ДМФА) и 2) молекулы хлороформа (IRMOF-1.3- CHCl_3).

На кривой ТГ для IRMOF-1.3-ДМФА (рис. 3) можно выделить несколько участков потери массы. Первый располагается до 80°C и характеризует потерю легко летучих соединений, таких как триэтиламин. На кривой ДСК при $120,76^\circ\text{C}$ отчетливо выражен минимум, соответствующий потере связанной воды. При дальнейшем нагревании образца на ТГ-кривой до 275°C наблюдается значительная потеря массы. Такое плавное изменение массы образца можно объяснить достаточно высокой температурой кипения ДМФА, а также удалением малолетучих соединений, образующихся при взаимодействии реагентов, таких как амины, соли муравьиной и уксусной кислот. В интервале $275\text{--}320^\circ\text{C}$ на кривой потери масс фиксируются небольшие изменения. Однако на ДСК-кривых в этом диапазоне температур отчетливо выражены два минимума при 280 и 310°C . Это обусловлено разрушением кристаллической решетки образца. Выше 320°C не проявляется значительных тепловых эффектов и потерь масс из-за полной декомпозиции.

Для образца IRMOF-1.3- CHCl_3 на ТГ-кривых (рис. 4) наблюдается потеря массы до 130°C , обусловленная удалением легколетучих молекул гостя и воды. Дальнейшее нагревание до 255°C не приводит к заметным потерям масс и тепловым эффектам. Данный интервал температур отображает устойчивость каркаса и называется в литературе «окно стабильности каркаса» [4]. Последующее нагревание выше 270°C на кривой ТГ позволяет выделить несколько участков потери масс в интервале $275\text{--}340^\circ\text{C}$.

При этих температурах, так же, как и для образца с ДМФА, начинается декомпозиция каркаса.

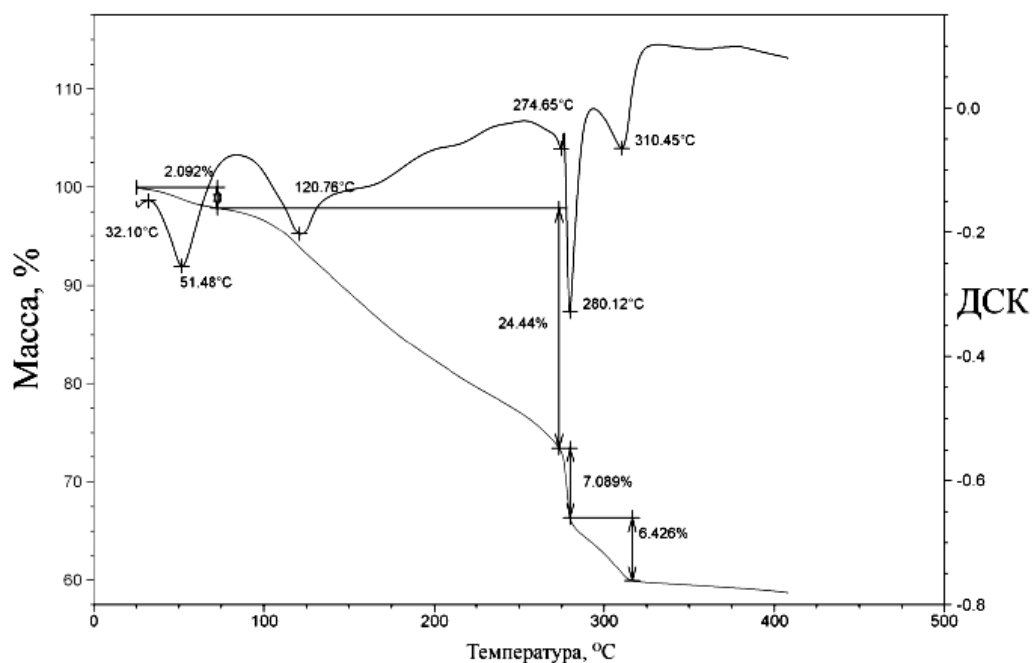


Рис. 3. ТГА-ДСК кривые для образца IRMOF-1-3-ДМФА

Разрушение каркасов исследуемых образцов происходит с образованием оксида цинка, что подтверждается рентгенофазовым анализом продуктов.

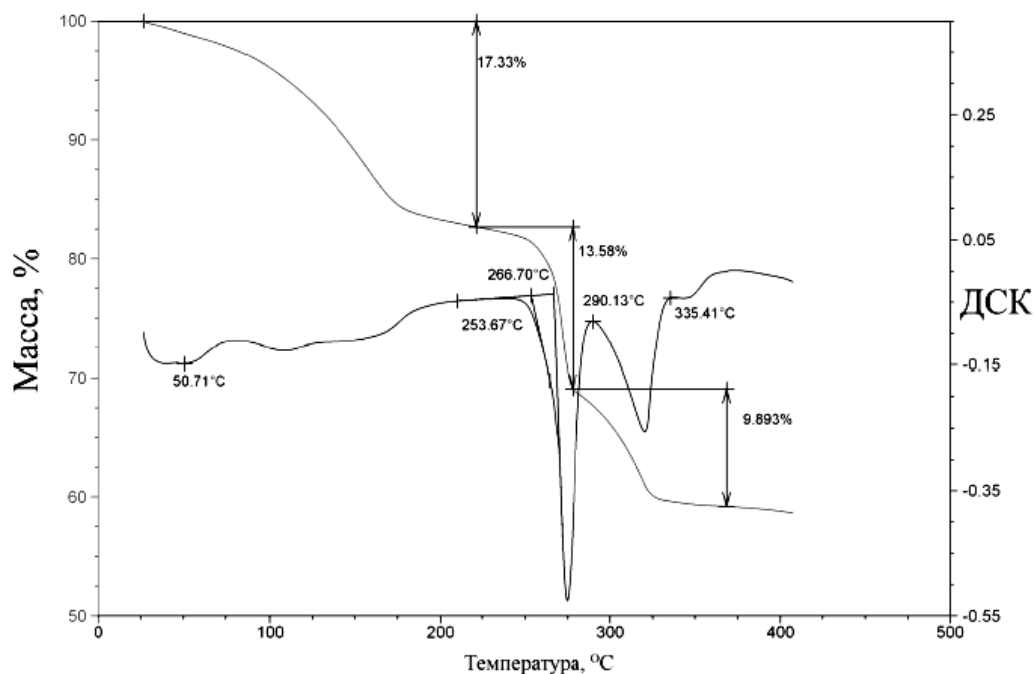


Рис. 4. ТГА-ДСК кривые для образца IRMOF-1-3-CHCl₃



Выводы

Результаты проведенных исследований показали, что количество растворителя является критическим параметром, влияющим на кристалличность, фазовую чистоту и выход металлорганического каркаса. По данным рентгенофазового анализа растворитель может повторно использоваться в синтезе каркасного соединения без снижения качества получаемого IRMOF-1. На основании термогравиметрических и дифференциально-термических исследований установлено, что изучаемый каркас стабилен до 270°C, а при дальнейшем повышении температуры термически разлагается с образованием оксида цинка.

Список литературы

1. Yaghi O. M., O'Keeffe M., Ockwig N.W., Chae H.K., Eddaoudi M., Kim J. // *Nature*. – 2003. – Vol. 423. – P. 705.
2. Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // *Science*. – 2002. – Vol. 295. – P. 469.
3. Tranchemontagne D. J., Hunt J. R., Yaghi O. M. // *Tetrahedron*. – 2008. – Vol. 64. – P. 8553-8557.
4. Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // *Nature*. – 1999. – Vol. 402. – P. 276.

SYNTHESIS OF METAL-ORGANIC FRAMEWORK IRMOF-1: EFFECT OF SOLVENT

**A.Yu. Svistunov,
K.S. Erokhin,
O.E. Lebedeva**

*Belgorod State University
Pobedy Str., 85, Belgorod, 308015,
Russia
E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru*

Research results of solvent influence at characteristics of metal-organic framework IRMOF-1 synthesized from zinc salt and terephthalic acid are presented in the article. The quantity of solvent has been shown to be a critical parameter affecting crystallinity, phase composition and yield of metal-organic framework.

Key words: metal-organic frameworks, solvent, MOF, IRMOF.