



Влияние растворителя на синтез и свойства металл-органических структур

научный руководитель –
к.х.н., доцент М.Ю. Скрипкин



Применение металл-органических каркасных структур (*metal-organic frameworks, MOFs*):

- возможность хранения¹, транспортировки и разделения газов^{2,3};
- создание люминесцентных материалов;
- применение в биомедицине⁴;
- каталитические свойства⁵;
- применяются в аналитической химии⁶.



Цели и задачи

Цель:

Осуществить синтез ряда представителей и проанализировать влияние состава растворителей на структуру образующегося соединения.

Задачи:

- 1) Проанализировать литературу по данной теме;
- 2) Осуществить синтез некоторых МОФ, содержащих в качестве линкера 4,4-бипиридил, фталат- и терефталат-анионы;
- 3) идентифицировать полученные соединения с использованием современных физико-химических методов.



Химико-физические методы исследования:

- 1) **Раман-спектроскопия** – доказательство координации лигандов;
- 2) **Рентгеноструктурный анализ** – параметры кристаллической решетки для выращенных кристаллов;
- 3) **Рентгенофазовый анализ** – сопоставление структуры для синтезированных поликристаллических образцов с известными веществами.



Методы синтеза MOF

Традиционный синтез

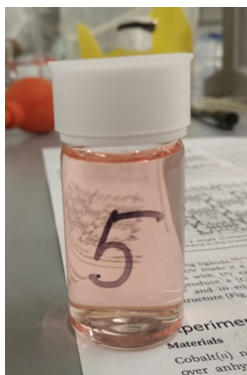
Несольвотермальный

Сольвотермальный

(синтез при высоких t и p)

Синтез путём медленного испарения

Синтез путём медленной диффузии



Растворитель медленно испаряется из виал, в процессе образуется MOF

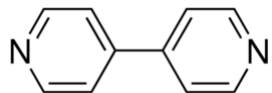
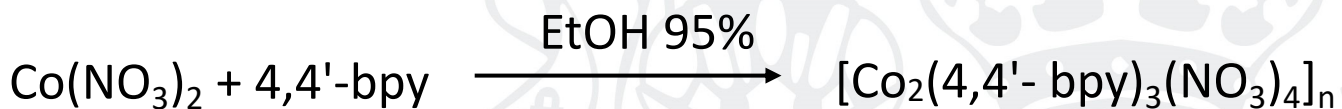


Реагенты, располагающиеся слоями, медленно диффундируют

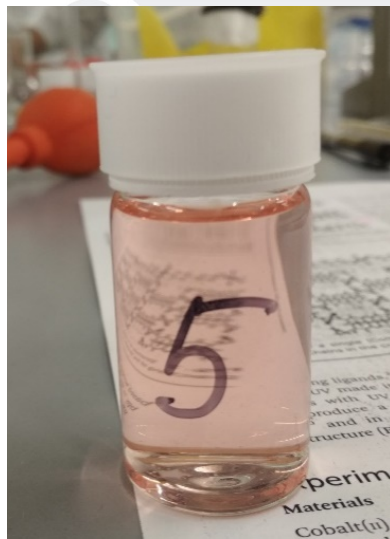


Экспериментальная часть

Синтез 2D $[\text{Co}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4]_n$ ⁷



4,4'-bpy



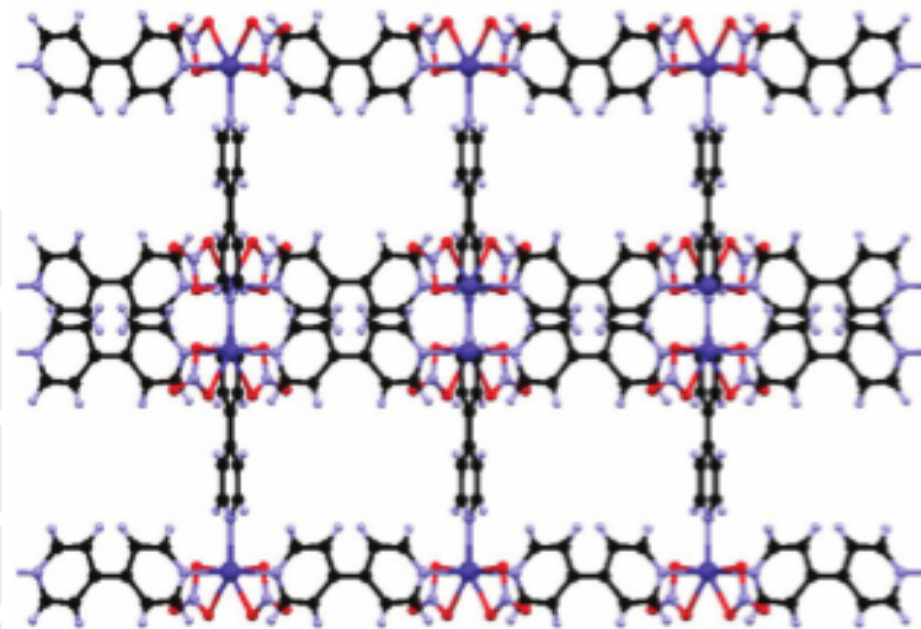


Сравнение экспериментально полученных параметров кристаллической решётки MOFs с литературными

MOF	Полученные		Литературные данные	
$[\text{Co}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4]_n$	a – 7,378	α – 90,05	a – 7,4	α – 90
	b – 11,73	β – 90,42	b – 11,77	β – 90
	c – 19,9	γ – 89,89	c – 20,01	γ – 90



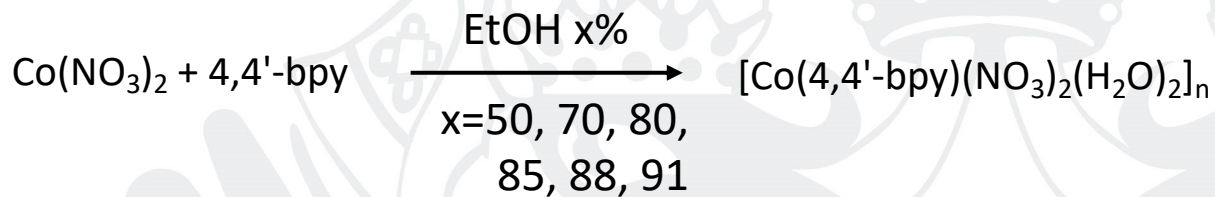
Полученная структура $[\text{Co}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4]_n$



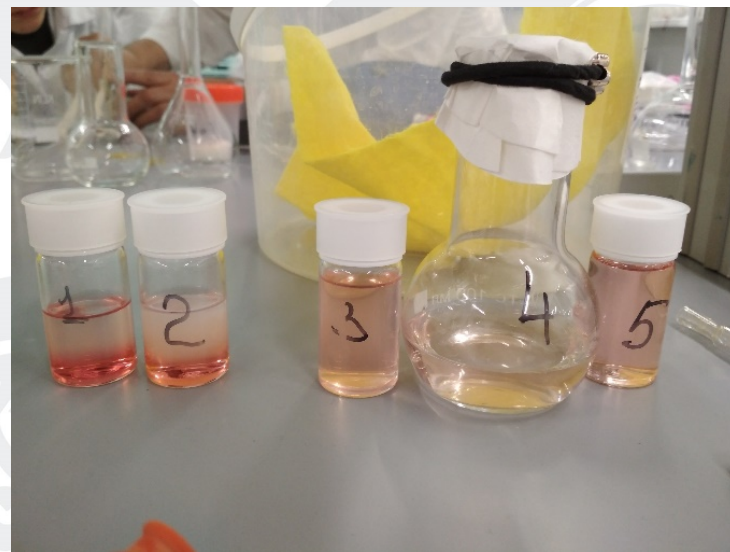


Экспериментальная часть

Синтез 1D $[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

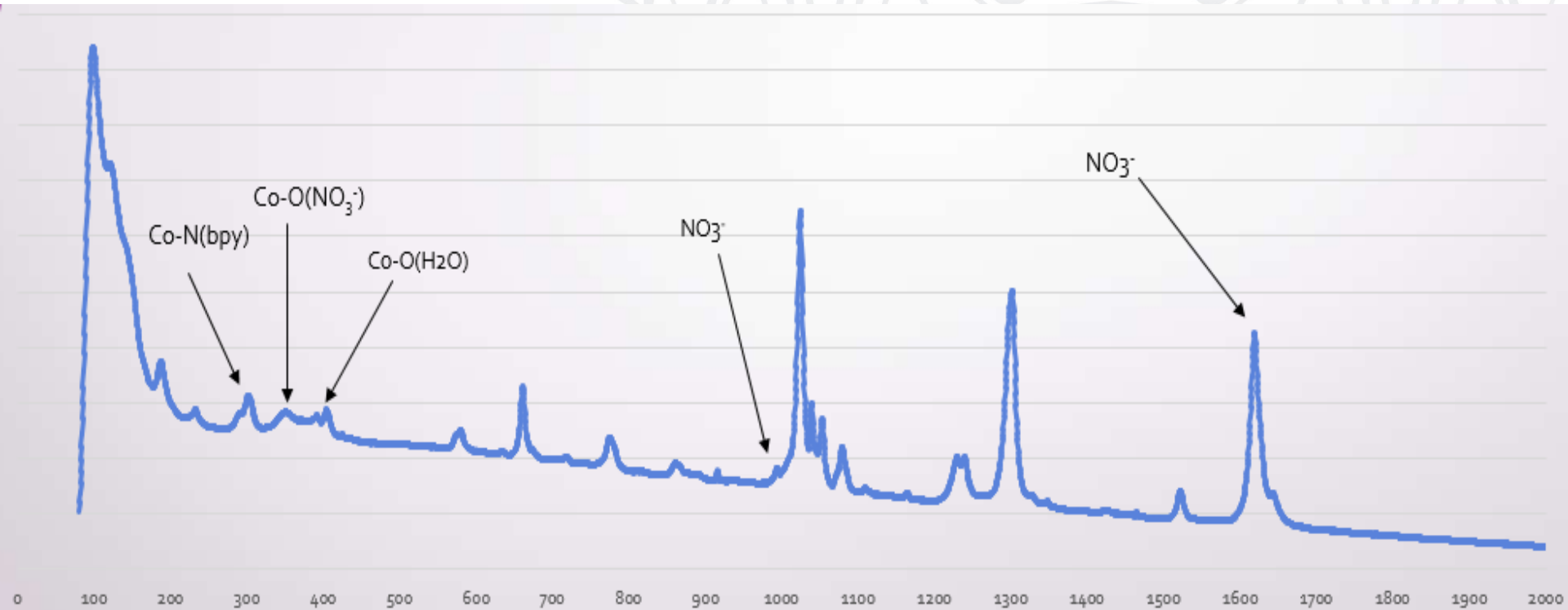


При добавлении большего количества воды (>9% по объёму) получается не $[\text{Co}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4]_n$, а $[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.





Раман-спектр $[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$



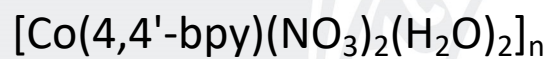


Сравнение экспериментально полученных параметров кристаллической решётки MOFs с литературными

MOF	Полученные		Литературные данные	
$[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	a – 11,29	α – 88,7	a – 11,21	α – 89,1
	b – 7,42	β – 118,5	b – 7,39	β – 120
	c – 11,34	γ – 91,4	c – 11,3	γ – 92,2



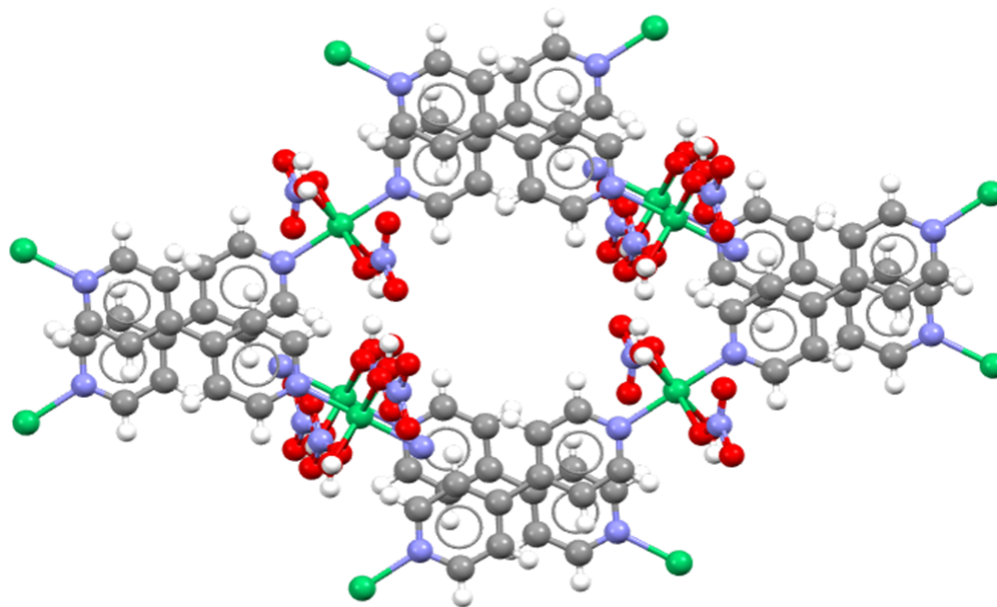
Полученная структура $[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$





Экспериментальная часть

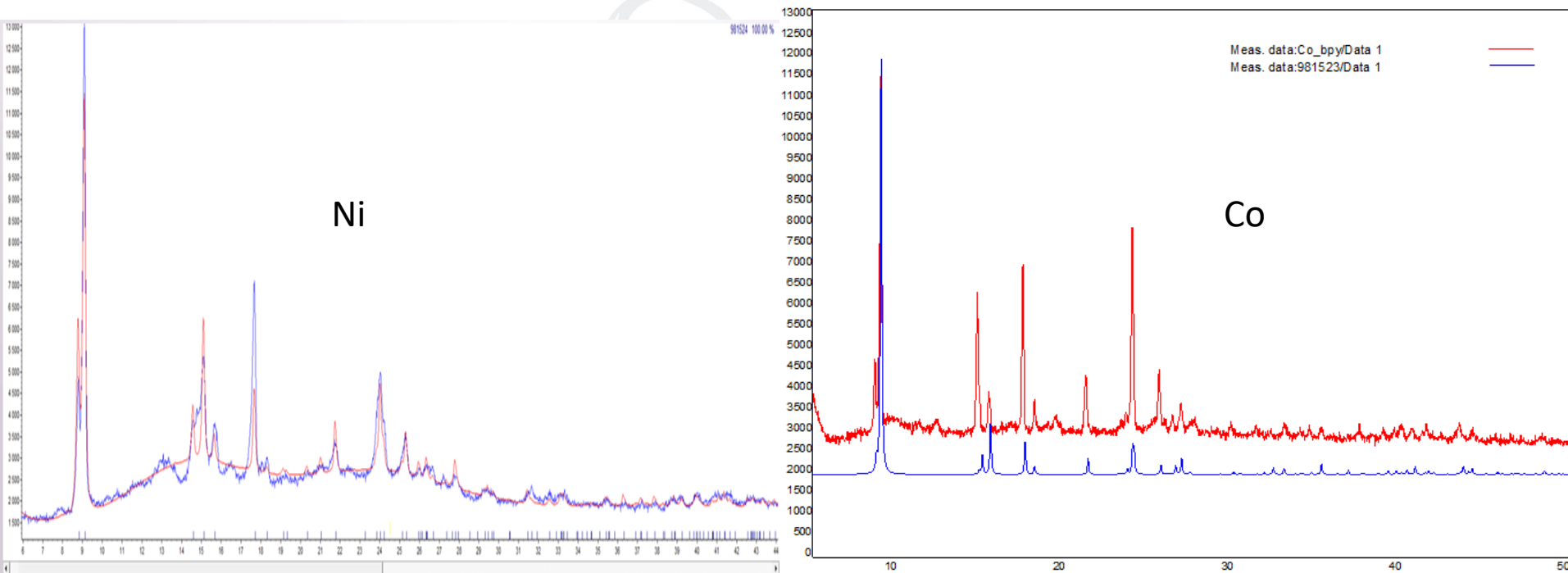
Данная методика была апробирована и применительно к никелю



Образуется структура, аналогичная 1D $[\text{Co}_2(4,4'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.



Рентгенофазовый анализ $[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ и $[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$



Похожие порошкограммы комплексов –
доказательство существования аналогичного
комплекса с Ni.

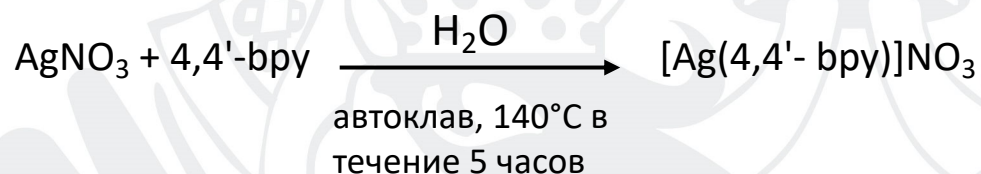
красным цветом показана кривая из литературы, синим – из эксперимента



Экспериментальная часть

Синтез 3D [Ag(4,4'-bpy)]NO₃⁸

Сольвотермальный метод синтеза был апробирован на примере МОФ на основе серебра.



При увеличении количеств исходных реагентов форма кристаллов меняется с игл на кубическую, при этом параметры кристаллической решётки не меняются.



кубические
кристаллы

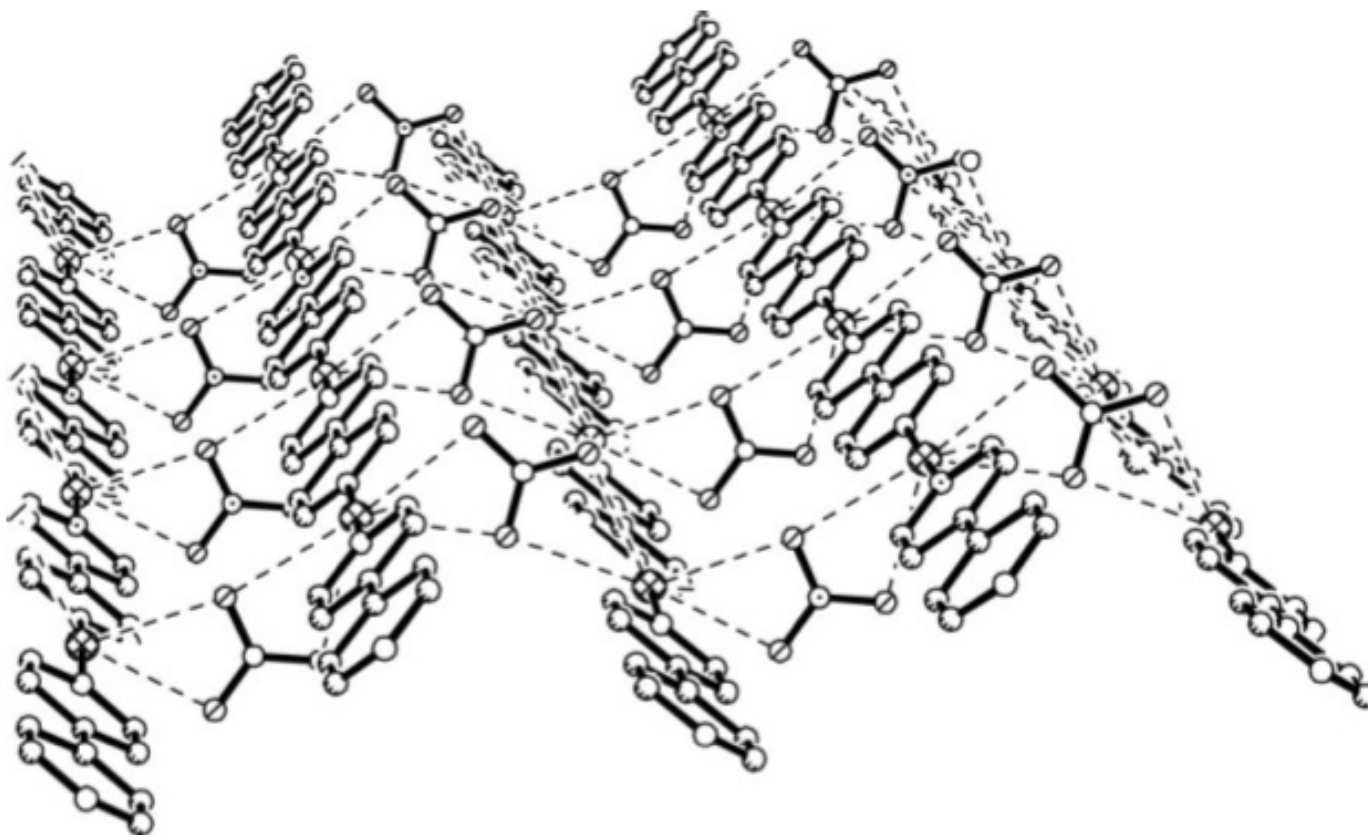


Сравнение экспериментально полученных параметров кристаллической решётки MOFs с литературными

MOF	Полученные		Литературные данные	
$[\text{Ag}(\text{bpy})(\text{NO}_3)]_n$	a - 9,95	α - 90	a - 9,98	α - 90
	b - 34,57	β - 90	b - 34,8	β - 90
	c - 12,75	γ - 90	c - 12,28	γ - 90



Полученная структура $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})]\text{NO}_3$





Результаты работ «предыдущего поколения»

- 1) Проведены успешные синтезы металл-органических каркасных структур;
- 2) Охарактеризованы полученные соединения и проведено сравнение экспериментальных данных с литературными;
- 3) Показано, что добавление воды более, чем 9% по объёму растворителя ведёт к изменению состава получающегося Co-MOF;
- 4) Доказана аналогичность структур $[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ и $[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$;
- 5) Установлено, что увеличение количеств исходных реагентов в синтезе Ag-MOF ведёт к изменению формы кристаллов.



ИСТОЧНИКИ

- 1) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2002, 295, 469
- 2) S. T. Meek, J. A. Greathouse and M. D. Allendorf, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 249
- 3) H.-L. Jiang and Q. Xu, *Chem. Commun.*, 2011, 47,
- 4) P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Coudane, G. Férey, R. E. Morris and C. Serre, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1232
- 5) Collins, D. J.; Zhou, H. J. *Mater. Chem.* 2007, 17, 3154–3160.
- 6) <http://niic.nsc.ru/institute/structure/712-mofs/2173-mofs-results>
- 7) Thomas D. Petersen, a Gurusamy Balakrishnan and Colin L. Weeks
- 8) *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118 (1), pp 295–296