

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХРОМА

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП) представляют собой развивающийся класс высокопористых материалов, состоящих из неорганических ионов металлов или кластеров, координированных с органическими лигандами. Такой трехмерный каркас имеет очень большую площадь поверхности, до тысяч квадратных метров на грамм материала [1]. Путем выбора соответствующего металла, лигандов размер пор может конструироваться. Основное применение МОКП основано на абсорбции и разделении газообразных веществ; кроме того, эти ультрапористые материалы в настоящее время перспективны и для микроэлектроники, оптики, удаления загрязняющих веществ, доставки лекарств, контраст-агентов, биореакторов [2].

Одними из самых важных представителей данного класса соединений являются MIL-101 (Cr), MIL-100 (Cr). Эти материалы обладают не только большой удельной поверхностью ($2200\div 3500$ м²/г), но и высокой стабильностью. [3].

В настоящее время самым распространенным методом синтеза данных соединений является гидротермальный синтез с использованием HF [3]. Процесс характеризуется хорошим выходом, а продукт имеет высокую степень кристалличности и характеризуется большой удельной поверхностью. Однако длительность процесса кристаллизации достигает 48 ч, а использование HF и некоторых органических растворителей сопряжено с опасностью для здоровья и загрязнением окружающей среды. Таким образом, актуальным является поиск быстрых и экологически чистых методов синтеза.

Целью данной работы является исследование различных экологически безопасных методик синтеза МОКП на основе хрома. Для исследования взяты три типа образцов МОКП.

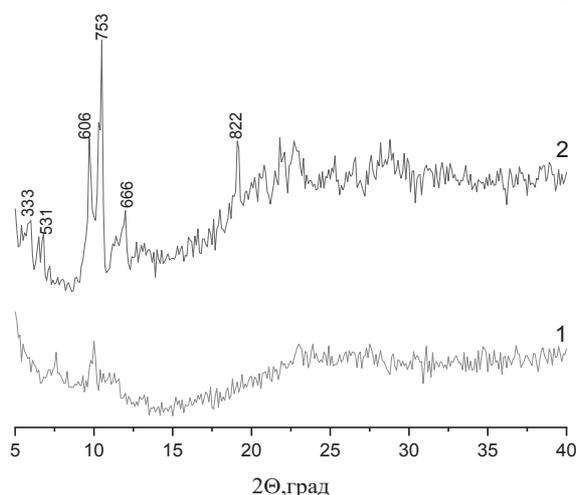
MIL-100(Cr) получали по методике [4]. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3,2 г, 8 ммоль) и 1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту (0,84 г, 4 ммоль) смешали и перетирали в ступке на протяжении 40 минут при комнатной температуре. После чего полученную смесь перенесли в автоклав с тефлоновым покрытием на 50 мл и выдержали в печи при 210 °С 15 ч. После чего продукт зеленого цвета промывали дистиллированной во-

дой при 70 °С 3 часа и EtOH при 60 °С 3 часа, сушили в вакууме при 150 °С 12 часов.

Для синтеза MIL-101(Cr) выбрали методику [3]. Cr(NO₃)₃·9H₂O (4,14 г) и 1,4-бензолдикарбоновую кислоту (1,249 г) смешали и перетирали в ступке на протяжении 30 минут при комнатной температуре. После чего полученную смесь перенесли в автоклав с тефлоновым покрытием на 50 мл и выдержали в печи при 210 °С 16 ч. Затем продукт зеленого цвета промывали дистиллированной водой при 70 °С 3 часа и EtOH при 60 °С 3 часа, сушили в вакууме при 120 °С 12 часов.

Для синтеза MIL-101(Cr)-H₂O суспензию из 1,4-бензолдикарбоновой кислоты (0,83 г) и Cr(NO₃)₃·9H₂O (2 г) в 20 мл H₂O нагревали в автоклаве (50 мл) при 210 °С 18 ч. Осадок промывали водой, этанолом, ацетоном и N,N-диметилформамидом и сушили 12 ч при 80 °С, а затем в вакууме 48 ч при 30 °С [3].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с излучением Co Kα1 (α = 1,79021°Å). Спектры рентгеновской дифракции образцов MIL101(Cr) представлены на рис. 1.1. Для порошка MIL-101(Cr)-H₂O дифракционные рефлекссы, соответствующие плоскостям отражения индексированы и соответствуют положениям рефлексам, указанным для стандартной структуры MIL-101(Cr). Таким образом синтезированный образец представляет собой фазу MIL-101(Cr), обладающую достаточно хорошей кристалличностью. Интенсивные пики, появляющиеся под малыми углами (2θ) на рентгенограмме, свидетельствуют о том, что этот материал имеет большое количество пор в своей структуре [4].



**Рисунок 1 – Рентгенографические спектры MIL-101(Cr):
1 – MIL-101(Cr), 2 – MIL-101(Cr)-H₂O**

В отличие от образцов MIL-101(Cr)-H₂O для материала, полученного без растворителя MIL-101(Cr) отдельные характерные дифракционные рефлекссы фазы МОКП очень слабы, что указывает на

малое содержание кристаллической фазы. Возвышение базовой линии спектров в спектре в области углов $20-40^\circ$ может указывать на присутствие в образце остатков 1,4-бензолдикарбоновой кислоты, используемой в этом случае в качестве линкера [4].

Рентгеновский дифракционный спектр образца MIL-100(Cr), синтезированного без растворителя, представлен на рис. 1б. В этом случае явно проявляющиеся рентгеновские рефлексии в области малых углов совпадают с рефлексиями, относящимися к фазе MIL-100(Cr). Они частично проиндексированы и соответствует данному соединению. Широкое возвышение в спектре в области диапазона углов от 20 до 40° , с заметным рефлексом при 28° , скорее всего принадлежит непрореагировавшим остатком 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты [5].

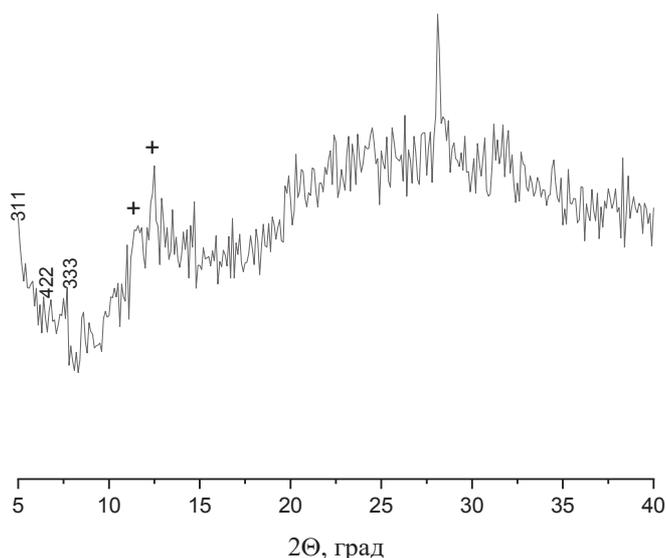


Рисунок 2 – Рентгенографический спектр MIL-100(Cr), где + - характерные рефлексии

Поглощение воды измеряли с помощью анализатора влажности MAX 50 Radwag после 24 ч пребывания в атмосфере с влажностью 90 % при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Адсорбционные свойства образцов оценивали из изотерм низкотемпературной (77 K) физической адсорбции-десорбции азота, полученных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics). Образцы MIL-101(Cr) и MIL-100(Cr), полученные без использования растворителя, проявили малую способность к адсорбции водных паров, что хорошо согласуется с данными о площади их поверхности (Таблица 1) и не совпадает с характерными значениями для данных соединений. MIL-101(Cr)- H_2O большое значение площади поверхности и водопоглощения, что указывает на хорошую адсорбционную способность данного образца.

Таблица 1 – Параметры порошков Mil-100(Cr) и Mil-101(Cr)

Название образца	Водопоглощение, мг/г при 90% р/р ₀	Площадь поверхности методом ВЕТ, м ² /г	Площадь поверхности методом Ленгмюра, м ² /г
Mil-101(Cr)-H ₂ O	1064,15	2291,51	3179,85
Mil-100(Cr)	209,52	20,62	31,48
Mil-101(Cr)	304,17	112,92	159,84

Таким образом для исследования экологически чистых способов получения МОКП были проанализированы два метода. Образцы, синтезированные без использования растворителя, обладали недостаточной кристалличностью и небольшими величинами площади поверхности, что свидетельствует о низкой эффективности метода синтеза без растворителя. В отличие от этого Mil-101(Cr)-H₂O, полученный в водной среде, имеет характеристики близкие к литературным данным. Эти характеристики незначительно уступают Mil-101(Cr) полученному по методике с HF.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rowsell, J. L. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials/ J. L. Rowsell, O. M. Yaghi //Microporous and Mesoporous Materials. – 2004. – Vol. 73, №3. –P 14 .
2. Farha, O. K. Metal–organic framework materials with “ultrahigh surface areas: is the sky the limit?/ O. K. Farha [et.al]// J. Am. Chem. Soc. – 2012. – №134. – P.15016–15021.
3. Bromberg, L. Chromium(III) Terephthalate Metal Organic Framework (MIL-101): HF-Free Synthesis, Structure, Polyoxometalate Composites, and Catalytic Properties. / L. Bromberg, Y. Diao, H. Wu, S.A. Speakman, T. A. Hatton // Chemistry of Materials. – 2012. – Vol. 24, №9. – P. 1664–1675.
4. Shih Y.-H. Metal–organic frameworks: new matrices for surface-assisted laser desorption–ionization mass spectrometry. / Y.-H. Shih, C.-H. Chien, B. Singco, C.- L. Hsu, C.-H. Lin, H.-Y. Huang // Chemical Communications. 2013. - Vol. 49(43). – P. 4929.
5. Simon, M.A. Hydrothermal Synthesize of HF-Free MIL-100(Fe) for Isoniazid-Drug Delivery/ M. A Simon [et.al]// Sci Rep. – 2019. – №9. – P.16907.