

УДК 544.773

САМОСБОРКА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ В ЭМУЛЬСИЯХ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

© 2021 г. А. Г. Нугманова¹, М. А. Калинина¹, *

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: kalinina@phyc.che.ac.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 30.05.2021 г.

Принята к публикации 31.05.2021 г.

Металлоорганические каркасы (МОК), интегрированные с неорганическими коллоидными носителями, представляют собой новый класс функциональных гибридных материалов со свойствами, полезными для ряда применений, в частности, в селективной сорбции и в (фото)катализе. Разработан новый метод синтеза пористых композитов, состоящих из оксида графена и кристаллитов МОК на основе порфиринов. Оксид графена выступает одновременно в качестве защитной матрицы для МОК и эмульгатора, обеспечивающего сборку несмешивающихся компонентов с различной растворимостью в эмульсиях Пикеринга. Ацетат цинка играет роль металлокластера, закрепляющего кристаллиты МОК на поверхности оксида графена, а также участвует в синтезе МОК в качестве вторичного строительного блока. Такое сочетание компонентов позволяет избежать химической модификации оксида графена при сборке композитного материала. С помощью этой стратегии получены две серии модельных супрамолекулярных композитов на основе мезо-тетра(4-пиридил)порфирината цинка и мезо-ди(4-пиридил)-ди(4-карбоксифенил)порфирината цинка, и исследована взаимосвязь их строения, морфологии и свойств. Разработанный коллоидно-химический метод позволяет существенно упростить синтез супрамолекулярных композитных материалов и может быть адаптирован для различных комбинаций неорганических матриц и МОК.

DOI: 10.31857/S0023291221050098

ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганические каркасы (МОК) — это непрерывно расширяющийся класс новых гибридных материалов, которые получают путем самосборки из органических линкеров и ионов металлов или металлокластеров [1, 2]. Эти материалы обладают уникальной комбинацией свойств, таких как кристалличность, экстремально развитая поверхность и высокая пористость, что, в сочетании с практически неограниченными синтетическими возможностями по функционализации этих структур, обуславливает перспективы их практического использования для создания селективных сорбентов и катализаторов [3–9]. Особый интерес представляют порфириновые МОК, поскольку порфирины и их комплексы обладают как координационными, так и полезными оптическими, в частности хромофорными и флуоресцентными, свойствами [10–16]. В то же время, как и большинство других типов МОК, собранных посредством образования слабых координационных связей между компонентами, порфириновые МОК неустойчивы и легко распадаются как в жидкой, так и в воздушной среде [17–21]. Стаби-

лизация МОК может быть реализована за счет использования ковалентной сборки, которая, однако, имеет ограниченную применимость для материалов этого типа [22, 23], или путем закрепления МОК на неорганических носителях, обеспечивающих их механическую устойчивость за счет адгезии. Сборка частиц МОК на поверхности (ПОВМОК) может протекать на оксидах металлов, слоистых двойных гидроксидах или активированных углях [12, 24–27]. Двумерные углеродные материалы, такие как графен и его окисленная коллоидная форма (оксид графена, ОГ), также могут быть использованы в качестве неорганических стабилизаторов МОК [28, 29]. Наиболее широко используемый метод создания композитов состава ПОВМОК/ОГ предполагает химическую модификацию кислородных групп (например, с помощью прививки пиридинных фрагментов [30]) для закрепления ПОВМОК на поверхности углеродных частиц [28–34]. Этот подход требует использования достаточно сложной синтетической процедуры и существенных затрат времени.

В данной работе предлагается принципиально новый подход к интеграции ПОВМОК и ОГ, ос-

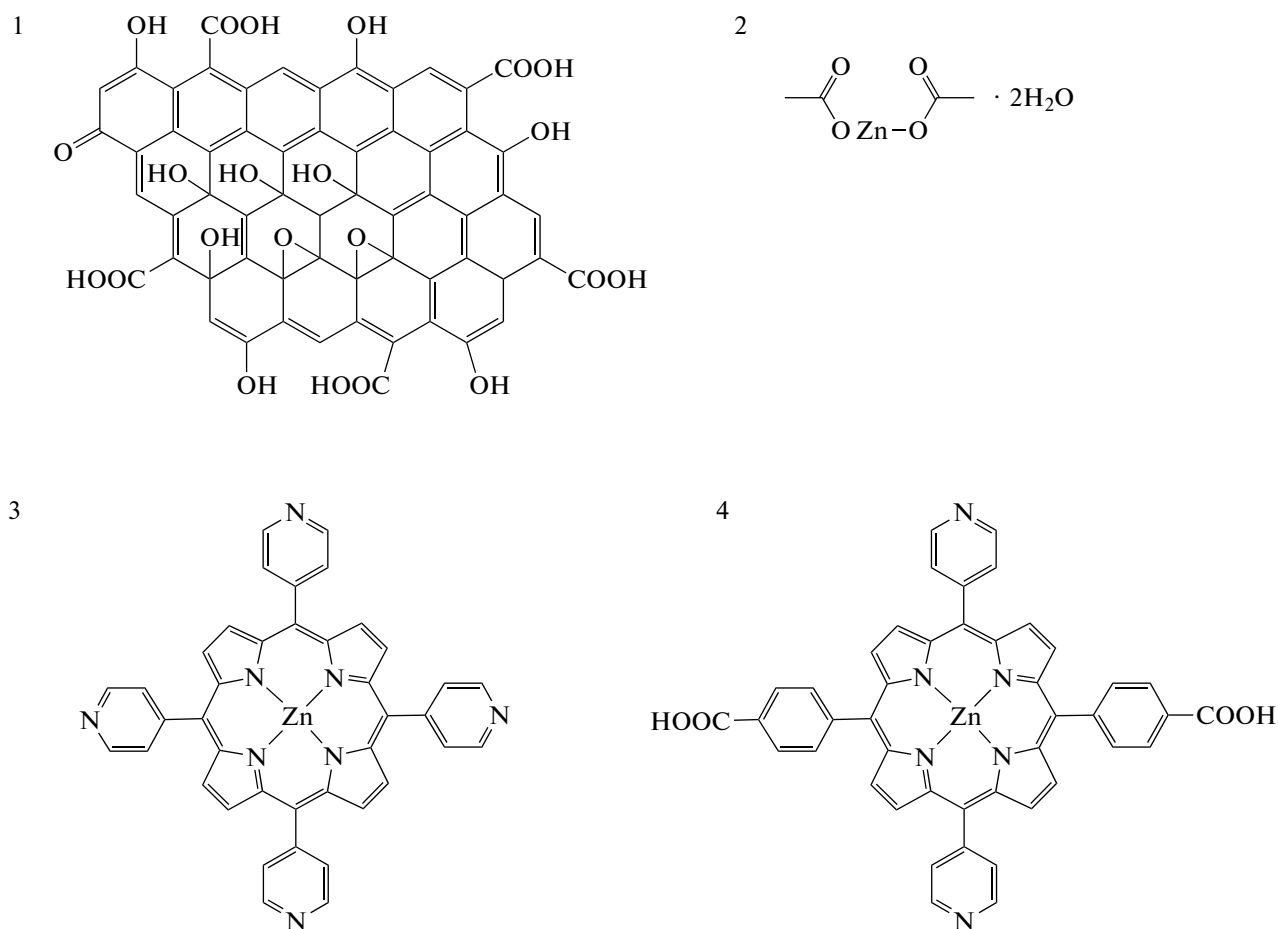


Рис. 1. Структурные формулы компонентов композитных материалов: 1 – оксид графена, 2 – ацетат цинка, 3 – мезо-тетра(4-пиридил)порфирилат цинка, 4 – мезо-ди(4-пиридил)-ди(4-карбоксифенил)порфирилат цинка.

нованный на уникальных коллоидно-химических свойствах этих неорганических частиц. Как правило, ОГ получают с помощью окислительно-расщепления графитовой пудры в сольвотермальных условиях с образованием водной суспензии двумерных частиц [35]. В результате окисления углеродного каркаса по обеим сторонам углеродной плоскости формируются гидроксильные, карбоксильные и эпоксидные группы (рис. 1). Вследствие такого уникального строения ОГ, представляющего собой “частицу-арлекин”, он проявляет свойства слабого ПАВ, способного к стабилизации эмульсий Пикеринга [36] и формированию адсорбционных слоев на межфазной границе масло/вода [37–41].

Ранее нами было показано, что монослои ОГ, перенесенные на твердые подложки с межфазной границы масло/вода, могут быть использованы в качестве темплата для последней сборки ряда ПОВМОК на основе порфиринов [40, 41]. Закрепление порфиринов на частицах ОГ происходит за счет взаимодействия с кластерами ацетата цинка, предварительно адсорбированными на

монослое ОГ. Эта простая методика позволяет получать протяженные однородные пленки ПОВМОК на основе порфиринов на планарных подложках. В данной работе эта стратегия была адаптирована к синтезу композитов ПОВМОК/ОГ по методу “в один шаг” в эмульсиях Пикеринга, стабилизированных ОГ. Частицы ОГ были использованы в качестве инициаторов роста ПОВМОК и их стабилизации в порах формирующейся затем трехмерной губчатой структуры. Два различных композита ПОВМОК/ОГ на основе ацетата цинка в качестве металлосодержащего кластера и мезо-тетра(4-пиридил)порфирилата цинка (ZnTPyP) или мезо-ди(4-пиридил)-ди(4-карбоксифенил)порфирилата цинка (ZnDPyDCPP) в качестве линкера (рис. 1), были получены в смешанных системах состава хлороформ/вода и гексан/диметилсульфоксид соответственно.

Линкер ZnTPyP является одним из наиболее хорошо изученных и широко используемых для синтеза супрамолекулярных структур на основе порфиринов металлов [42–44]. Этот порфириновый комплекс может собираться в ПОВМОК

путем формирования прочных пространственно направленных связей Zn—N с кластерами ацетата цинка в качестве вторичных строительных блоков [45–48]. Карбоксифенил-замещенные порфирины также являются широко используемыми органическими соединениями для получения целого ряда МОК и ПОВМОК, собираемых с помощью ионных взаимодействий между Zn^{2+} и карбоксильными группами органических линкеров [12, 40, 41, 49, 50]. В данной работе в качестве строительного блока координационного полимера использован бифункциональный комплекс порфирина ZnDPyDCPP. Это сравнительно новый линкер, который практически не использовался для синтеза координационных полимеров [41, 51–53]. Различие в молекулярной структуре двух линкеров, ZnTPyP и ZnDPyDCPP, может быть полезным для изучения влияния строения линкера на структуру и свойства композитов ПОВМОК/ОГ. Зависимость устойчивости и морфологии эмульсий Пикеринга и строения полученных на их основе композитов от состава эмульсий была изучена с помощью комбинации методов, включающих рентгеновскую дифракцию, низкотемпературную адсорбцию азота, оптическую, флуоресцентную и растровую электронную микроскопию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). СЭМ-изображения были получены с использованием рабочей станции Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 1 и 5 кВ с использованием детектора вторичных электронов. Для различения объектов разного химического состава использовался детектор обратно рассеянных электронов. Изображения во вторичных и обратно рассеянных электронах были получены для одних и тех же точек, чтобы разделить топографический и композиционный контрасты.

Рентгеновская порошковая дифракция. Дифрактограммы были измерены с использованием дифрактометра Empyrean (PANalytical), оборудованного 1-D позиционно-чувствительным детектором X'Celerator для порошков, нанесенных на держатели с нулевым фоном кремния. Использовалось Ni-фильтрованное CuK_{α} -излучение. Калибровка угловой шкалы в нижней области была подтверждена с использованием свежего порошка бегената серебра (Sigma-Aldrich). Была использована стандартная геометрия Брэгга–Брентано (отражение), позволяющая получать дифракцию вне плоскости.

Низкотемпературная адсорбция азота. Величины удельной поверхности полученных гибридных материалов определяли методом БЭТ из дан-

ных по низкотемпературной адсорбции азота, полученных с использованием анализатора АТХ-06 (КАТАКОН, Россия). Измерения проводили при пяти различных значениях парциального давления в интервале 0.05–0.25.

Оптическая микроскопия. Изображения капле эмульсии и порошкообразных материалов были получены с помощью микроскопа Lomo Mikmed-2, оснащенного камерой Olympus XC50, при 20-кратном увеличении. Флуоресцентные изображения получали при возбуждении ртутной лампой DRS100, оснащенной полосовым фильтром возбуждения 520–560 нм и фильтром эмиссии 500–700 нм.

Материалы

Растворители и реагенты. Использованный в работе хлороформ марки “х. ч.” предварительно сушили над $CaCl_2$, затем перегоняли над CaH_2 . Пиррол очищали над оксидом алюминия перед использованием. Остальные реагенты и растворители: диметилсульфоксид (ДМСО, $\geq 98\%$), N,N-диметилформамид (ДМФА $\geq 98\%$), $NaHCO_3$ ($>99.5\%$), этанол ($>99\%$), метанол ($>99\%$), трифторуксусную кислоту ($\geq 98\%$) производства Sigma-Aldrich, — использовали без дополнительной очистки. ZnTPyP и ZnDPyDCPP были синтезированы согласно ранее описанным методикам [41]. Гидрозоли ОГ синтезировали из расслоенного углерода модифицированным методом Хаммерса [35].

Синтез материалов на основе ZnTPyP. Гидрозоль ОГ (концентрации 1.5 мас. % с латеральным размером листов 5 мкм или концентрации 0.5 мас. % с размером 0.5 мкм) и дигидрат ацетата цинка (110 мг) смешали с 5 мл водно-этанольного раствора, содержащего 5 мас. % спирта. ZnTPyP растворяли в хлороформе. Концентрацию подбирали по массовому соотношению порфирина и ОГ (от 1 : 1 до 1 : 10). Оба полученных раствора смешивали в закрытых флаконах, интенсивно встряхивали и обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин. Затем добавляли 0.5 мл этанола и флакон снова встряхивали, обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин и помещали в печь на 48 ч при $70^\circ C$. Полученный порошок фильтровали, несколько раз промывали водой и метанолом и сушили в течение ночи под вакуумом. После сушки собирали черный или темно-фиолетовый порошок.

Синтез золя ОГ в ДМСО. 50 мл 1.5%-ого гидрозоля ОГ (размер листов 5 мкм) выпаривали в ротторном испарителе и сушили сначала в печи при $70^\circ C$ в течение 24 ч, а затем 48 ч под вакуумом. 700 мг полученного сухого порошка добавляли к 47 мл ДМСО и дополнительно обрабатывали ульт-

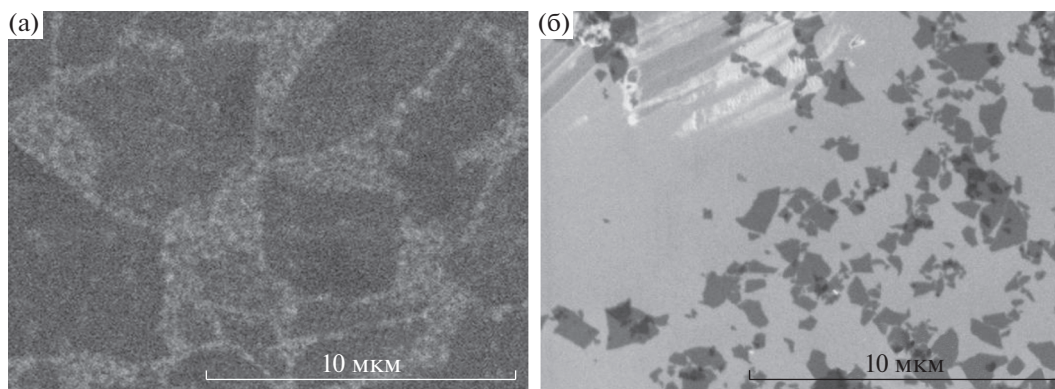


Рис. 2. СЭМ-изображения листов ОГ размером 5 (а) и 0.5 мкм (б), осажденных из их гидрозолей на подложки из диоксида кремния.

тразвуком в течение 1 ч до образования гомогенного органозоля с концентрацией 1.5 мас. %.

Синтез материалов на основе ZnDPyDCPP. 1.5 мас. % золь ОГ в ДМСО и дигидрат ацетата цинка (II) (110 мг) смешивали с определенным объемом ДМСО. ZnDPyDCPP растворяли в ДМСО (концентрацию раствора задавали так, чтобы обеспечить соотношение порфирина/ОГ, равное 1 : 1 или 1 : 10). Полученные растворы смешивали в запечатанном флаконе и обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин. Затем во флакон добавляли 10 мл *n*-гексана, смесь встряхивали до образования эмульсии и помещали в печь на 48 ч при 70°C. Полученный порошок фильтровали, несколько раз промывали водой и метанолом и сушили в течение ночи под вакуумом. Собирали черный или темно-фиолетовый порошок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходных эмульсий Пикеринга на основе ZnTPyP использовались смешанные системы на основе хлороформа, воды и этанола, стабилизированные ОГ со средним размером листов 0.5 или 5 мкм, демонстрирующие сравнительно высокую устойчивость в течение нескольких дней. СЭМ-изображения частиц ОГ в исходных гидрозолях, использованных для приготовления эмульсий, приведены на рис. 2.

Предварительное добавление Zn(OAc)₂ в концентрации до 0.5 М в гидрозоль ОГ не оказывает существенного влияния на устойчивость приготовленных эмульсий.

Для формирования эмульсий с ZnDPyDCPP, плохо растворимым в хлороформе, была подобрана другая комбинация несмешивающихся растворителей. Растворимость всех компонентов была достигнута при использовании золя ОГ в ДМСО в качестве полярной фазы и *n*-гексана в качестве неполярной. Гибридные материалы ПОВМОК/ОГ, содержащие ZnDPyDCPP, были

синтезированы по той же методике, что и материалы на основе ZnTPyP.

Три наиболее важных параметра, которые могут влиять на устойчивость эмульсий Пикеринга такого состава и на свойства образующихся из них твердых материалов после выпаривания растворителей, — это соотношение компонентов, их относительные концентрации и размер частиц ОГ. Изучение влияния этих параметров на свойства конечных твердых композитов ПОВМОК/ОГ позволяет оптимизировать процедуру их синтеза.

На рис. 3 приведены микрофотографии эмульсий, стабилизированных ОГ с размером частиц 5 мкм, при варьируемом соотношении концентраций ОГ/ZnTPyP и постоянной концентрации Zn(OAc)₂. Средний размер капель исходной эмульсии составлял 45 мкм. Этот параметр постепенно увеличивается при добавлении порфирина вплоть до концентрации 8×10^{-3} М, при которой происходит фазовое расслоение эмульсии. Разделение компонентов может быть следствием конкурентной адсорбции ОГ и порфирина на границе фаз масло/вода [54, 55]. Разрушение межфазных адсорбционных слоев за счет агрегации ОГ при формировании гибридной структуры может также привести к потере устойчивости эмульсионной системы. Образование гибридной структуры ПОВМОК/ОГ проявляется в характерном увеличении толщины стабилизирующего слоя и потемнении контуров капель масляной фазы на оптических микрофотографиях (рис. 3а–3г).

Пурпурная окраска сухих порошков, полученных из сформированных эмульсий методом вакуумной сушки, а также их флуоресценция в красной области спектра, характерная для порфиринов [56], усиливаются с увеличением концентрации ZnTPyP в масляной фазе (рис. 3). Это усиление свидетельствует как об эффективной интеграции молекул ZnTPyP с неорганической матрицей, так и о со-

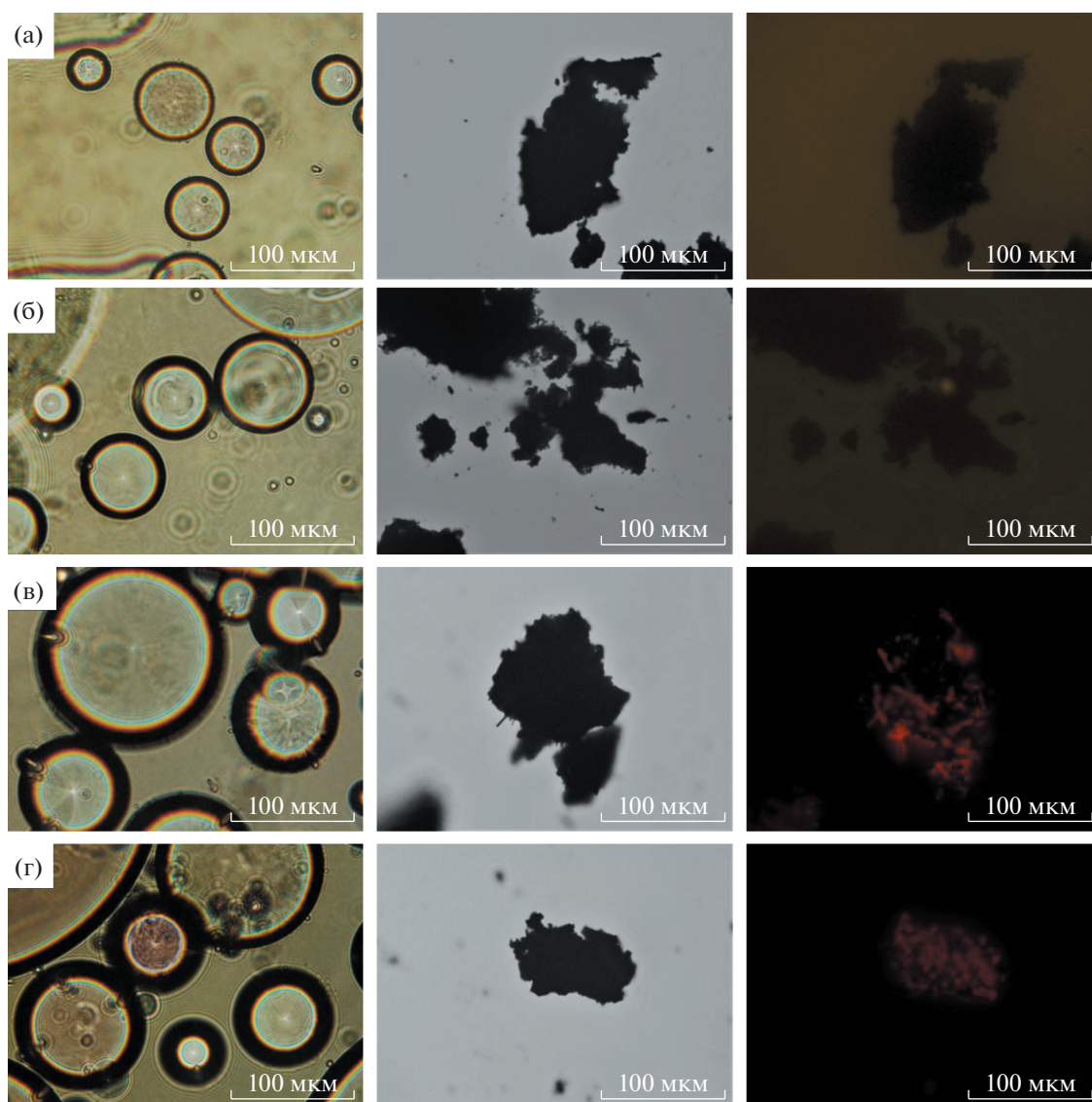


Рис. 3. Оптические микрофотографии эмульсий Пикеринга, стабилизированных ОГ (колонка слева), и полученных на их основе порошков (в центре) при концентрации ZnTPyP, равной 0 (а), 5.9×10^{-4} (б), 2.9×10^{-3} (в) и 5.2×10^{-3} М (г). В правой колонке приведены изображения соответствующих гибридов, полученные во флуоресцентном микроскопе. Концентрация Zn(OAc)₂ – 0.05 М, средний размер наноллистов ОГ – 5 мкм.

хранении их оптических свойств в полученных гибридных материалах.

Для эмульсий Пикеринга на основе смеси растворителей гексан/ДМСО, содержащих бифункциональный линкер, была выявлена тенденция, обратная наблюдаемой для системы с ZnTPyP (рис. 4). Введение ZnDPyDCPP даже в малых концентрациях приводит к практически мгновенному увеличению объема эмульсионной фазы и росту устойчивости эмульсии. Это наглядно свидетельствует о способности этого бифункционального порфирина эффективно взаимодействовать с листами ОГ, покрытыми адсорбированными металлокластерами, за счет наличия

карбоксильных групп. Сухие порошки, содержащие ZnDPyDCPP, так же, как и материалы с ZnTPyP, обладают фиолетовой окраской и сильной характеристической эмиссией, что указывает на включение этого порфирина в матрицу ОГ.

Полученные сухие порошки характеризуются губчатой морфологией, образованной складками листов ОГ, на которых можно различить адсорбированные микрорекристаллиты в случае систем с высокими значениями концентрации ZnTPyP в исходной эмульсии. В качестве примера на рис. 5а приведено СЭМ-изображение порошка, синтезированного с использованием 5.2×10^{-3} М ZnTPyP. Исследование поверхности порошков с

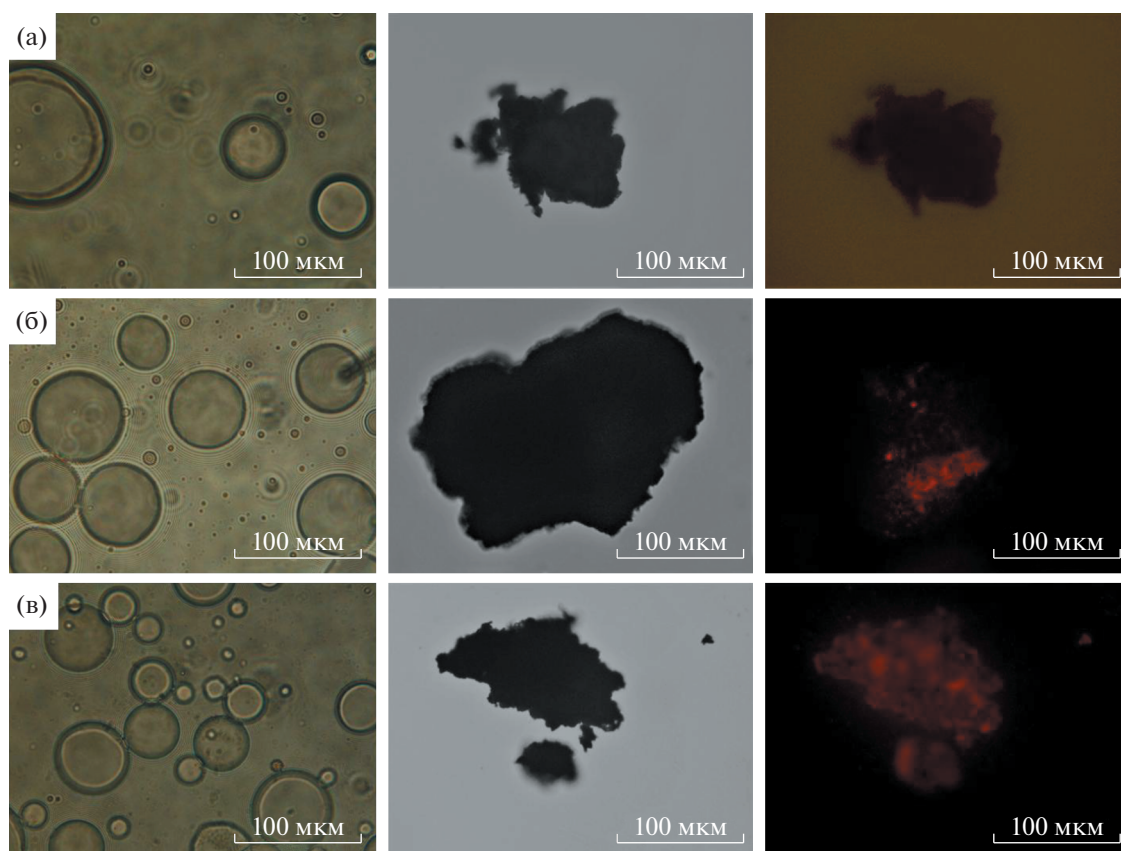


Рис. 4. Оптические микрофотографии эмульсий Пикеринга, стабилизированных ОГ (колонка слева), и полученных на их основе порошков (в центре) при концентрации ZnDPyDCPP, равной 0 (а), 6.5×10^{-4} (б) и 3.4×10^{-3} М (в). В правой колонке приведены изображения соответствующих гибридов, полученные во флуоресцентном микроскопе. Концентрация $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ – 0.05 М, средний размер листов ОГ – 5 мкм.

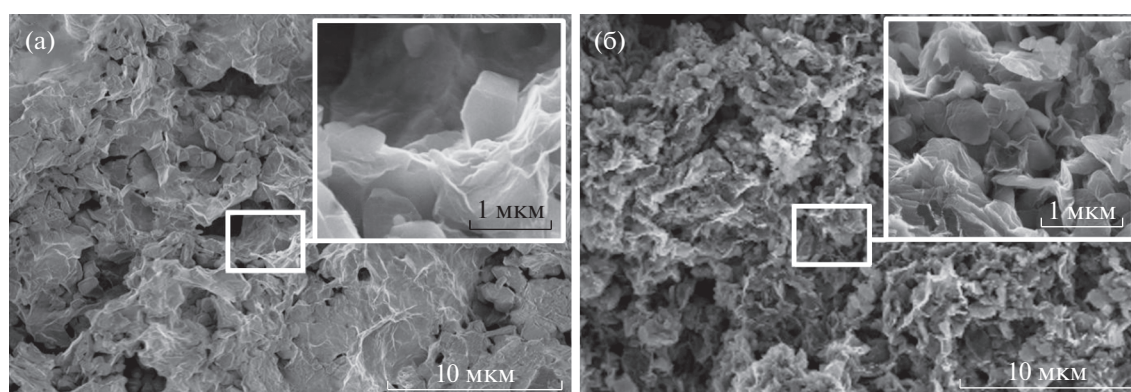


Рис. 5. СЭМ-изображения гибридных материалов POVMOK/ОГ с линкерами ZnTPyP (а) и ZnDPyDCPP (б). Концентрация $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ – 0.05 М, размер листов ОГ – 5 мкм.

помощью СЭМ в режиме обратного рассеяния электронов показало, что кристаллиты образуются из органического материала, тогда как адсорбированная соль металла присутствует, в том числе, и на свободных от кристаллитов фрагментах ОГ (рис. 6а).

Атомное отношение Zn/C , определенное с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), оказалось меньше, чем для свободных от кристаллитов листов ОГ, что подтверждает образование POVMOK на поверхности ОГ (табл. 1).

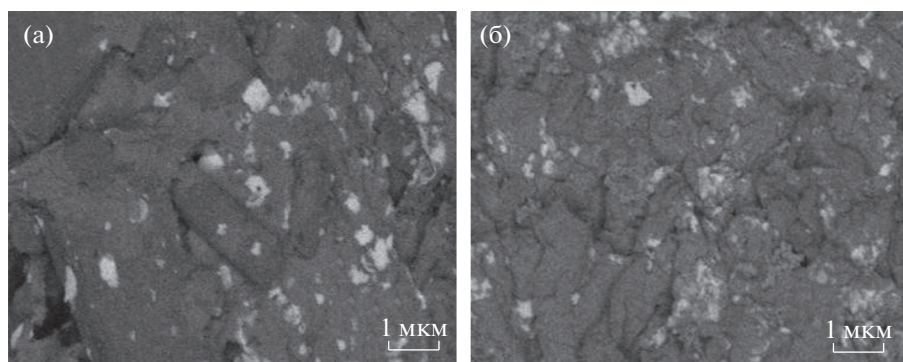


Рис. 6. СЭМ-изображения порошков ZnTPyP/Zn(OAc)₂/ОГ (а) и ZnDPyDCPP/Zn(OAc)₂/ОГ (б), полученные в обратно рассеянных электронах.

Порошки, полученные из эмульсий, содержащих ZnDPyDCPP, также представляют собой углеродные губки, однако морфология кристаллитов отличается от наблюдаемой в системах на основе ZnTPyP. В порошках с высокой концентрацией ZnDPyDCPP поверхность ОГ покрыта множественными пластинчатыми кристаллами, сходными по морфологии с формирующимися при эпитаксиальном росте ПОВМОК [40, 41, 57]. Средний размер кристаллитов составляет <1 мкм (рис. 5б), что значительно меньше, чем размер кристаллитов в порошке с ZnTPyP (рис. 5а). Результаты исследования поверхности с помощью СЭМ в режиме обратного рассеяния электронов в сочетании с ЭДРС подтвердили образование кристаллитов из органического материала на поверхности листов ОГ, покрытых равномерно распределенной солью металла (рис. 6б, табл. 2).

Для изучения взаимосвязи между соотношением компонентов и структурой полученных порошков была использована порошковая рентгеновская дифракция. Дифракционная картина для контрольного образца порошка, не содержащего порфирина, соответствует дифракции на чистом ОГ [58]. Изменение дифракции на порошках гибридных материалов ПОВМОК/ОГ при росте концентрации ZnTPyP в эмульсиях свидетельствует о значительном увеличении степени кристалличности материалов (рис. 7а, кривые 1–3). Важной особенностью этой закономерности является отсутствие дифракции, характерной для ацетата цинка (рис. 7а, кривая 6) или для чистого порфирина (рис. 7а, кривая 5). Это позволяет

предположить, что они либо полностью расходуются на образование материала, либо их избыток удаляется при промывке.

Дифракция, наблюдаемая для гибридных систем, обусловлена структурой органических кристаллитов, интегрированных с матрицей ОГ (см. рис. 7). Дифрактограммы 1 и 2 на рис. 7а соответствуют триклинной ячейке со следующими параметрами: $a = 7.34 \text{ \AA}$, $b = 10.68 \text{ \AA}$, $c = 9.02 \text{ \AA}$, $\alpha = 106.39^\circ$, $\beta = 89.47^\circ$, $\gamma = 100.15^\circ$. Для сравнения приведены дифрактограммы эпитаксиальной ПОВМОК состава ZnTPyP/Zn(OAc)₂ на пленке ОГ и аналогичных МОК, полученных в смешанном растворе хлороформ/этанол/метанол в сольватермальных условиях (рис. 7в) [41]. Видно, что структура ПОВМОК, образующаяся в эмульсиях Пикеринга, отличается от известных объемных и пленочных структур аналогичного состава. Это различие связано с полиморфизмом порфириновых МОК, обусловленным известной чувствительностью этих структур к условиям синтеза [10].

Дифракционные картины для полученных гибридов ПОВМОК/ОГ на основе ZnDPyDCPP содержат пики, отвечающие формированию кристаллической структуры в полифазной системе. По этой причине полученные данные (рис. 7б) трудно надежно отнести к определенному типу кристаллографической ячейки. Полифазные кристаллические структуры ранее были обнаружены для МОК, а также ПОВМОК, собранных из ZnDPyDCPP и Zn(OAc)₂ (рис. 7г) [41]. Этот полиморфизм возникает из-за вариаций возможных координационных мотивов с участием различных

Таблица 1. Элементный состав порошка ZnTPyP/Zn(OAc)₂/ОГ, полученного методом эмульсионного синтеза, по данным ЭДРС

| Содержание, ат. % | C | O | Zn |
|-------------------|-------|-------|------|
| Максимальное | 95.94 | 20.07 | 2.27 |
| Минимальное | 77.93 | 2.50 | 1.39 |

Таблица 2. Элементный состав порошка ZnDPyDCPP/Zn(OAc)₂/ОГ, полученного методом эмульсионного синтеза, по данным ЭДРС

| Содержание, ат. % | C | O | S | Zn |
|-------------------|-------|-------|------|-------|
| Максимальное | 70.27 | 27.91 | 8.23 | 12.52 |
| Минимальное | 65.45 | 7.81 | 1.97 | 2.31 |

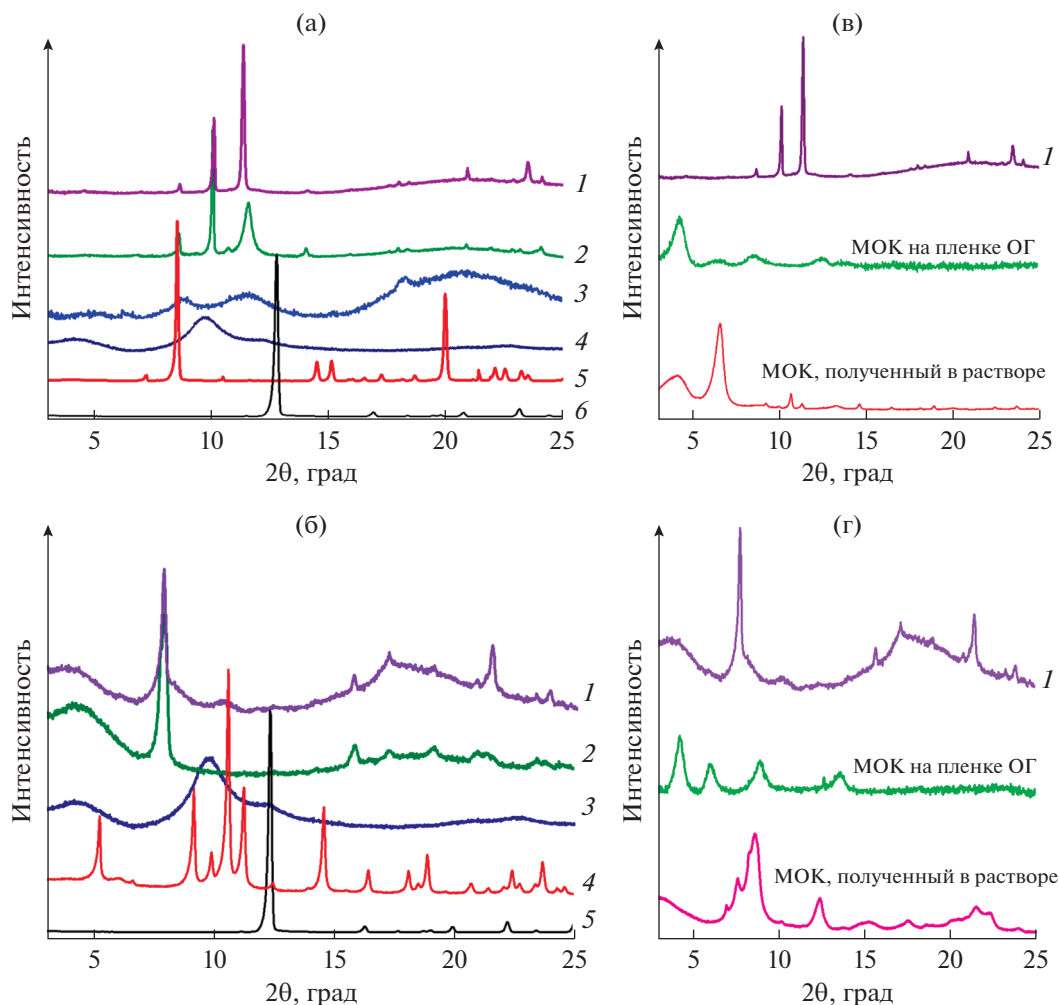


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы порошков ПОВМОК/ОГ, полученных в эмульсиях Пикеринга при различной концентрации порфириновых линкеров. (а, в) Системы на основе ZnTPyP с концентрацией линкера 5.2×10^{-3} (1), 2.9×10^{-3} (2), 5.9×10^{-4} (3) и 0 М (4). (б, г) Системы на основе ZnDPyDCPP с концентрацией линкера 3.4×10^{-3} (1), 6.5×10^{-4} (2) и 0 М (3). Также представлены дифрактограммы МОК, синтезированных с использованием тех же линкеров методом эпитаксиального роста на пленке ОГ и в сольвотермальных условиях в растворе (в, г). Концентрация $Zn(OAc)_2$ – 0.05 М, средний размер частиц ОГ около 5 мкм для обеих систем. Для сравнения приведены рентгенограммы индивидуальных соединений: ZnTPyP (5 на рис. 7а), ZnDPyDCPP (4 на рис. 7б) и $Zn(OAc)_2$ (6 на рис. 7а, 5 на рис. 7б).

типов связей между карбоксильными и пиридильными группами и металлосодержащими кластерами.

Результаты измерений низкотемпературной адсорбции азота согласуются с рентгеновскими данными. Рассчитанная по методу БЭТ удельная поверхность гибридных порошков увеличивается с концентрацией обоих порфириновых линкеров (см. рис. 8). При этом удельная поверхность гибридов ПОВМОК/ОГ на два порядка больше, чем контрольного сухого порошка ОГ. Такое увеличение удельной поверхности свидетельствует об образовании кластеров ПОВМОК с высокой пористостью. Средний диаметр пор для порошка на основе ZnTPyP, определенный из изотерм ад-

сорбции азота, составил 1.5 нм. Зависимость удельной поверхности от соотношения порфирин/ОГ в порошках на основе бифункционального линкера аналогична наблюдаемой для порошков на основе ZnTPyP (рис. 8б, кривые 1 и 3). Увеличение относительного количества порфина в материале приводит к улучшению его сорбционных свойств. В то же время гибриды на основе ZnDPyDCPP продемонстрировали более высокую сорбционную способность, чем на основе ZnTPyP (рис. 8а). Это различие, скорее всего, является следствием разной упаковки этих ПОВМОК. По данным рентгеновской дифракции бифункциональный линкер участвует в самосборке структуры с большим количеством до-

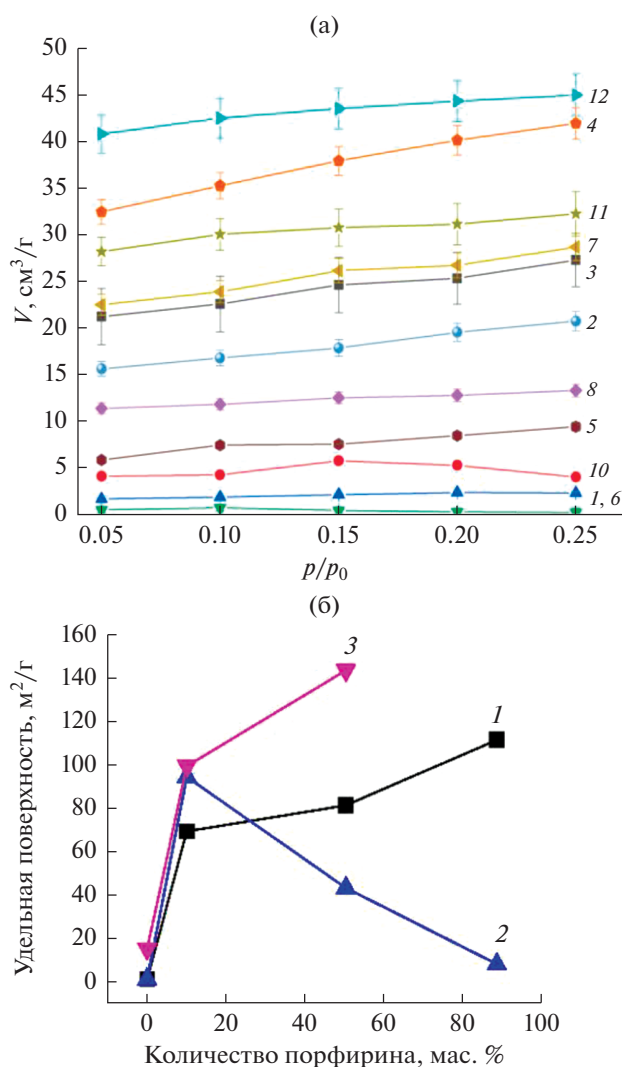


Рис. 8. (а) Изотермы адсорбции азота на различных гибридных материалах ПОВМОК/ОГ. (1–4) Гибриды ZnTPyP/GO на основе 0.05 М Zn(OAc)₂ и 5-мкм ГО с концентрацией порфирина 0 (1), 5.9×10^{-4} (2), 2.9×10^{-3} (3) и 5.2×10^{-3} М (4). (5) Гибрид ZnTPyP/GO на основе 0.5 М Zn(OAc)₂ и 5-мкм ГО с 5.2×10^{-3} М порфирина. (6–9) Гибриды ZnTPyP/GO на основе 0.05 М Zn(OAc)₂ и 0.5-мкм ГО с концентрацией порфирина 0 (6), 5.9×10^{-4} (7), 2.9×10^{-3} (8) и 5.2×10^{-3} М (9). (10–12) Гибриды ZnDPyDCPP/GO на основе 0.05 М Zn(OAc)₂ и 5-мкм ГО с концентрацией порфирина 0 (10), 6.5×10^{-4} (11) и 3.5×10^{-3} М (12). (б) Зависимости удельной поверхности порошков ПОВМОК/ОГ от содержания в них ZnTPyP при размере частиц ОГ 5 (1) и 0.5 мкм (2). Кривая 3 получена для системы на основе ZnDPyDCPP с частицами ОГ размером 5 мкм. Концентрация Zn(OAc)₂ составляла 0.05 М для всех исследованных материалов.

ступных металлических центров, в то время как структура с линкером ZnTPyP обладает более плотной упаковкой за счет образования координационных связей с Zn-центрами соседних молекул этого порфирина, а также с кластерами ацетата цинка [53].

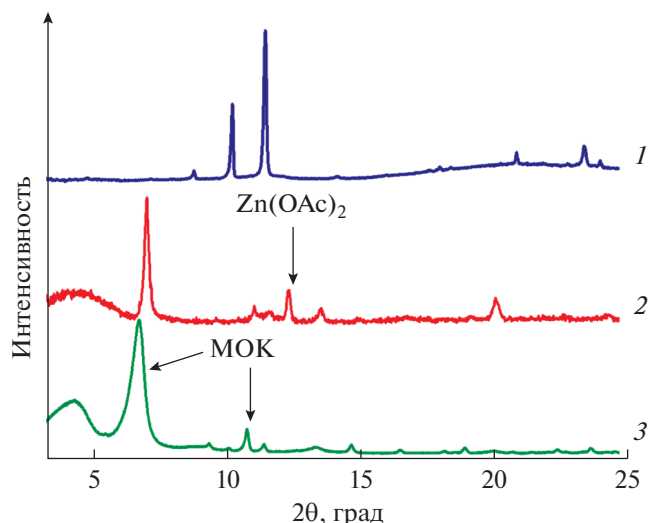


Рис. 9. Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных из эмульсий Пикеринга на основе ZnTPyP и ОГ с концентрацией Zn(OAc)₂ 0.05 (1) и 0.5 М (2). Для сравнения приведена дифрактограмма для МОК состава ZnTPyP/Zn(OAc)₂, синтезированного сольвотермальным методом (3) [41]. Средний размер частиц ОГ – 5 мкм.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что предлагаемый метод интеграции ГО и ПОВМОК на основе порфирина в стабилизированных ОГ эмульсиях Пикеринга может быть применен как к различным линкерам, так и к разным комбинациям растворителей.

Поскольку простое смешивание водного раствора Zn(OAc)₂ и раствора линкера в хлороформе в отсутствие ОГ приводит к формированию не кристаллов МОК, а смеси отдельных фаз кристаллической соли металла и аморфного порфирина, то на основании полученных данных можно предположить, что образование ПОВМОК инициировано межфазным адсорбционным слоем ОГ. Таким образом, ОГ необходим для организации компонентов ПОВМОК в кристаллиты в условиях эмульсионного синтеза.

Помимо концентрации линкера еще одним важным параметром при получении гибридов ПОВМОК/ОГ является концентрация соли металла. В отличие от сольвотермального синтеза, в условиях которого избыток соли металла способствует образованию МОК на основе порфирина [59], увеличение концентрации Zn(OAc)₂ на порядок приводит к обратному эффекту при синтезе в эмульсиях Пикеринга.

На дифракционной картине для гибрида ПОВМОК/ОГ на основе ZnTPyP, полученного в эмульсии с 0.5 М Zn(OAc)₂, видна комбинация дифракционных пиков, характерных для ацетата цинка и кристаллов МОК (рис. 9). Удельная поверхность таких гибридных материалов не превы-

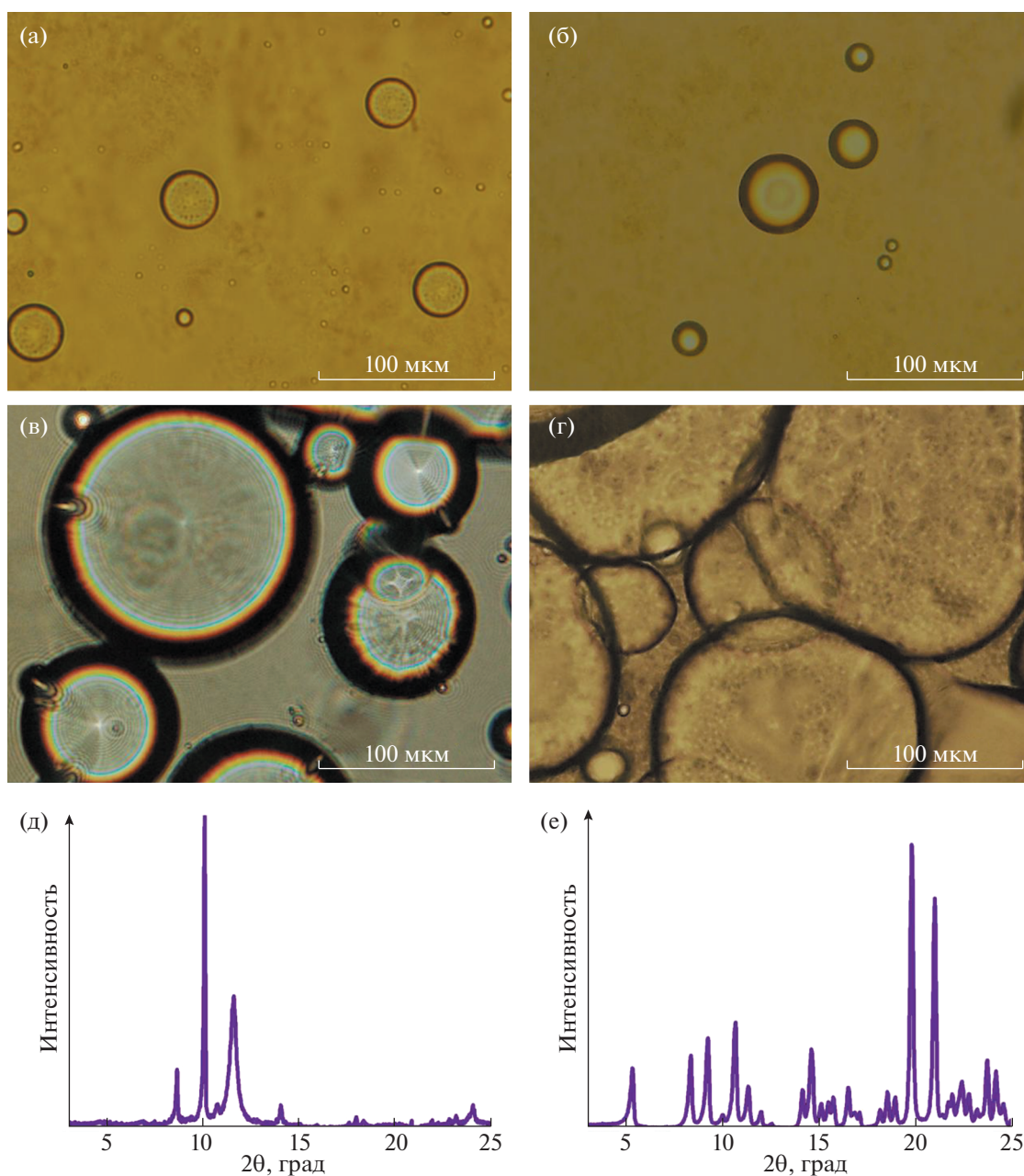


Рис. 10. Оптические микрофотографии эмульсий Пикеринга с размером частиц ОГ 5 (а, в) и 0.5 мкм (б, г); концентрация ZnTPyP: 0 (а, б) и 2.9×10^{-3} М (в, г). Дифрактограммы порошков ПОВМОК/ОГ, полученных из эмульсий с концентрацией ZnTPyP 2.9×10^{-3} М и размером частиц ОГ 5 (д) и 0.5 мкм (е). Концентрация $Zn(OAc)_2$ – 0.05 М.

шает $40 \text{ м}^2/\text{г}$, что значительно меньше, чем у порошков гибридов, синтезированных в менее концентрированном растворе $Zn(OAc)_2$. Это уменьшение обусловлено меньшим количеством пористой фракции ПОВМОК, образующейся при высокой концентрации соли металла. Избыток $Zn(OAc)_2$, по-видимому, пассивирует поверхность листов ОГ за счет его конкурентной кристаллизации на поверхности, препятствуя тем самым образованию ПОВМОК. Зарождение и рост кристаллов

МОК происходит преимущественно в растворе, а не на поверхности ОГ-матрицы. Определенное количество таких кристаллов может осаждаться на ОГ на стадии приготовления сухих порошков, в результате чего вместо интегрированной гибридной структуры ПОВМОК/ОГ образуется простая смесь МОК и ОГ.

Наконец, третьим параметром, который может влиять на сборку гибридного материала, является размер наноллистов ОГ, выступающих в ка-

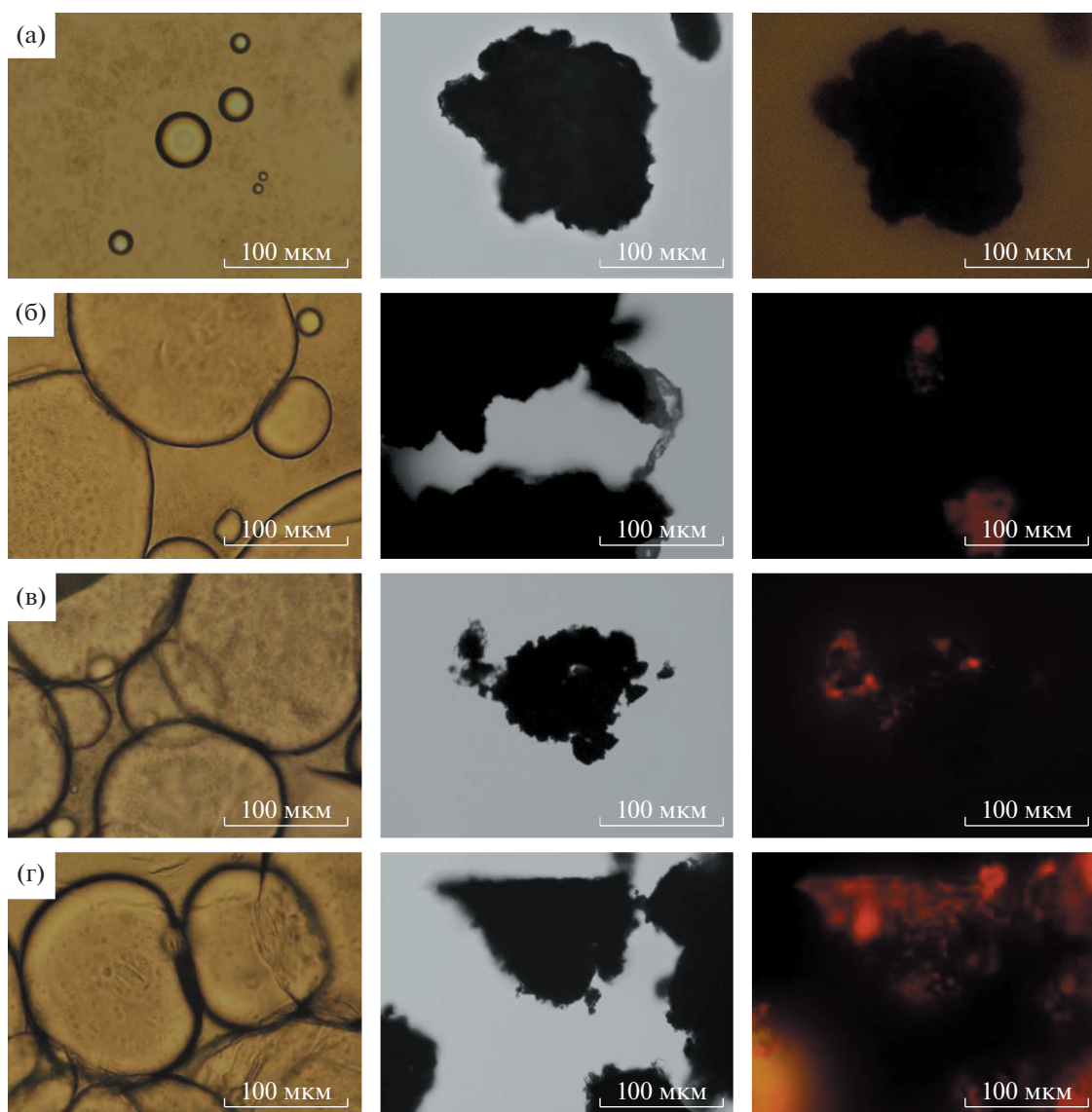


Рис. 11. Оптические микрофотографии эмульсий Пикеринга, стабилизированных ОГ (слева), и полученных из них порошков (в центре) при концентрации ZnTPyP 0 (а), 5.9×10^{-4} (б), 2.9×10^{-3} (в) и 5.2×10^{-3} М (г). В правом столбце приведены изображения соответствующих гибридов, полученные во флуоресцентном микроскопе. Концентрация Zn (OAc)₂ – 0.05 М, средний размер листов ОГ – 0.5 мкм.

честве твердых матриц при формировании ПОВМОК.

Известно, что частицы ОГ субмикронных размеров стабилизируют эмульсии Пикеринга, однако структура и устойчивость таких эмульсий зависят от сочетания образующих их растворителей [60]. В нашей работе средний размер капель эмульсий Пикеринга, образовавшихся из смеси хлороформ/вода/этанол и стабилизированных частицами ОГ размером 0.5 мкм в присутствии 2.9×10^{-3} М ZnTPyP, достигает 150–200 мкм, что заметно больше, чем в случае аналогичных эмульсий с 5-микронным ОГ (рис. 10в, 10г). Это различие может быть обусловлено лучшей рас-

творимостью мелких частиц ОГ в смеси вода/этанол благодаря более высокой степени их окисления. Подчеркнем, что эмульсии, приготовленные с использованием 0.5-мкм частиц ОГ, оказались значительно менее устойчивыми эмульсиями, содержащими частицы ОГ со средним размером 5 мкм, независимо от концентрации ZnTPyP (рис. 11). Эта неустойчивость приводит к самопроизвольному фазовому разделению компонентов даже при низкой концентрации ZnTPyP.

Дифрактограммы ПОВМОК/ОГ, полученных с 0.5-мкм частицами ОГ, представляют собой сочетание дифракционных пиков кристаллических порфирина и соли цинка и ПОВМОК (рис. 10е).

Вследствие фазового разделения сорбционные свойства этих материалов (рис. 8б, кривая 2) демонстрируют тенденцию, противоположную наблюдаемой для гибридов ПОВМОК/ОГ с крупными частицами ОГ: их удельная поверхность уменьшается с увеличением содержания ZnTPyP. Полученные результаты свидетельствуют о том, что небольшие листы ОГ не могут инициировать равномерный рост порфириновой ПОВМОК, скорее всего, из-за сравнительно большого количества дефектов в углеродном каркасе. По этой причине для синтеза интегрированных гибридных ПОВМОК-структур в эмульсиях Пикеринга предпочтительны золи ОГ с крупными частицами.

ВЫВОДЫ

В работе предложен новый метод синтеза функциональных гибридных материалов на основе металлоорганических каркасов порфиринов цинка и оксида графена в эмульсиях Пикеринга. Окисленная форма двумерного углерода обеспечивает стабилизацию зародышей и рост кристаллитов ПОВМОК. Ацетат цинка выступает в качестве адгезионного слоя, обеспечивающего сцепление ПОВМОК с частицами ОГ. Такая стратегия позволяет использовать порфирины различного строения и избегать трудоемкой синтетической модификации ОГ. Выход эмульсионного синтеза зависит от соотношения компонентов и их концентрации и, в особенности, от размера частиц ОГ, определяющего их способность играть роль стабилизатора эмульсии.

Предложенная стратегия синтеза гибридных структур в эмульсиях Пикеринга может быть распространена и на другие типы двумерных материалов в сочетании с органическими линкерами сложного строения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.Е. Баранчикову (ИОНХ РАН) за любезную помощь в исследованиях с помощью СЭМ, а также Х.Э. Ерову (ИОНХ РАН) за помощь в исследованиях сорбции азота по БЭТ. Анализы проводили на оборудовании ЦКП ИФХЭ РАН и ЦКП ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Финансовая поддержка предоставлена Российским научным фондом (грант № 20-13-00279).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.-I. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. P. 2334.
2. Tranchemontagne D.J., Hunt J.R., Yaghi O.M. // *Tetrahedron.* 2008. V. 64. P. 8553.
3. Reinsch H., Stock N. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 8339.
4. Stock N., Biswas S. // *Chem. Rev.* 2011. V. 112. P. 933.
5. Lustig W.P., Mukherjee S., Rudd N.D., Desai A. V., Li J., Ghosh S.K. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 3242.
6. Candia-Onfray C., Rojas S., Zanonì M.V.B., Salazar R. // *Curr. Opin. Electrochem.* 2021. V. 26. 100669.
7. Goetjen T.A., Liu J., Wu Y., Sui J., Zhang X., Hupp J.T., Farha O.K. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 10409.
8. Drost M., Tu F., Berger L., Preischl C., Zhou W., Gliemann H., Wöll C., Marbach H. // *ACS Nano.* 2018. V. 12. P. 3825.
9. Bai Y., Liu C., Shan Y., Chen T., Zhao Y., Yu C., Pang H. // *Adv. Energy Mater.* 2021. V. 11. 2100346.
10. Gao W.Y., Chrzanowski M., Ma S. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 5841.
11. Liberman I., Shimoni R., Ifraemov R., Rozenberg I., Singh C., Hod I. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 1933.
12. Sokolov M.R., Enakieva Y.Y., Yapryntsev A.D., Shiryayev A.A., Zvyagina A.I., Kalinina M.A. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. 2000681.
13. Dong B.-X., Qian S.-L., Bu F.-Y., Wu Y.-C., Feng L.-G., Teng Y.-L., Liu W.-L., Li Z.-W. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. V. 1. P. 4662.
14. Epp K., Bueken B., Hofmann B.J., Cokoja M., Hemmer K., De Vos D., Fischer R.A. // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 6452.
15. Shultz A.M., Farha O.K., Hupp J.T., Nguyen S.T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 4204.
16. Jiang Z.W., Zou Y.C., Zhao T.T., Zhen S.J., Li Y.F., Huang C.Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 3300.
17. Abrahams B.F., Hoskins B.F., Michail D.M., Robson R. // *Nature.* 1994. V. 369. P. 727.
18. Farha O.K., Hupp J.T. // *Acc. Chem. Res.* 2010. V. 43. P. 1166.
19. Kosal M.E., Chou J.H., Wilson S.R., Suslick K.S. // *Nat. Mater.* 2002. V. 1. P. 118.
20. Fateeva A., Clarisse J., Pilet G., Grenèche J.M., Nouar F., Abeykoon B.K., Guegan F., Goutaudier C., Luneau D., Warren J.E., Rosseinsky M.J., Devic T. // *Cryst. Growth Des.* 2015. V. 15. P. 1819.
21. Fateeva A., Chater P.A., Ireland C.P., Tahir A.A., Khimiyak Y.Z., Wiper P.V., Darwent J.R., Rosseinsky M.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 7440.
22. Lin G., Ding H., Chen R., Peng Z., Wang B., Wang C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 8705.
23. Feng X., Liu L., Honsho Y., Saeki A., Seki S., Irlle S., Dong Y., Nagai A., Jiang D. // *Angew. Chem.* 2012. V. 124. P. 2672.
24. Demel J., Kubát P., Millange F., Marrot J., Císařová I., Lang K. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 2779.
25. Shi R.-H., Zhang Z.-R., Fan H.-L., Zhen T., Shanguan J., Mi J. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 394. P. 394.

26. *Petit C., Badosz T.J.* // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 6521.
27. *Liu J., Bo X., Li M., Yin D., Guo L.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 513. P. 438.
28. *Petit C., Badosz T.J.* // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. P. 2108.
29. *Liu X.W., Sun T.J., Hu J.L., Wang S.D.* // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. P. 3584.
30. *Jahan M., Bao Q., Loh K.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. P. 6707.
31. *Jahan M., Bao Q., Yang J.X., Loh K.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 14487.
32. *Kumar R., Raut D., Ramamurty U., Rao C.N.R.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 7857.
33. *Geng D., Chen Y., Chen Y., Li Y., Li R., Sun X., Ye S., Knights S.* // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 760.
34. *Yang Z., Yao Z., Li G., Fang G., Nie H., Liu Z., Zhou X., Chen X., Huang S.* // *ACS Nano.* 2012. V. 6. P. 205.
35. *Hummers W.S., Offeman R.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. P. 1339.
36. *Kim J., Cote L.J., Kim F., Yuan W., Shull K., J. Huang J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 8180.
37. *Jahandideh H., Ganjeh-Anzabi P., Bryant S.L., Trifkovic M.* // *Langmuir.* 2018. V. 34. P. 12870.
38. *Zhou X., Huang X., Qi X., Wu S., Xue C., Boey F.Y.C., Yan Q., Chen P., Zhang H.* // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 10842.
39. *Frost R., Jönsson G. E., Chakarov D., Svedhem S., Kase-mo B.* // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 3356.
40. *Zvyagina A.I., Shiryayev A.A., Baranchikov A.E., Chernyshev V. V., Enakieva Y.Y., Raitman O.A., Ezhov A.A., Meshkov I.N., Grishanov D.A., Ivanova O.S., Gorbunova Y.G., Arslanov V. V., Kalinina M.A.* // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 948.
41. *Meshkov I.N., Zvyagina A.I., Shiryayev A.A., Nickolsky M.S., Baranchikov A.E., Ezhov A.A., Nugmanova A.G., Enakieva Y.Y., Gorbunova Y.G., Arslanov V. V., Kalinina M.A.* // *Langmuir.* 2018. V. 34. P. 5184.
42. *Guo P., Chen P., Ma W., Liu M.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 20243.
43. *Chen Y., Li A., Huang Z.-H., Wang L.-N., Kang F.* // *Nanomaterials.* 2016. V. 6. P. 51.
44. *Seidel R.W., Goddard R., Föcker K., Oppel I.M.* // *CrystEngComm.* 2010. V. 12. P. 387.
45. *Deiters E., Bulach V., Kyritsakas N., Hosseini M.W.* // *New J. Chem.* 2005. V. 29. P. 1508.
46. *Shi N., Yin G., Wei X., Xu Z.* // *Carbon.* 2009. V. 47. P. 534.
47. *Tashiro K., Murafuji T., Sumimoto M., Fujitsuka M., Yamazaki S.* // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 13824.
48. *Ermakova E. V., Ezhov A.A., Baranchikov A.E., Gorbunova Y.G., Kalinina M.A., Arslanov V.V.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 530. P. 521.
49. *Wang Y.Y., Chen S.M., Haldar R., Wöll C., Gu Z.G., Zhang J.* // *Adv. Mater. Interfaces.* 2018. V. 5. 1800985.
50. *Seoane B., Castellanos S., Dikhtiarenko A., Kapteijn F., Gascon J.* // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 307. P. 147.
51. *Deng X., Hu J.-Y., Luo J., Liao W.-M., He J.* // *Top. Curr. Chem.* 2020. V. 378. P. 27.
52. *Wu H., Yang F., Lv X.-L., Wang B., Zhang Y.-Z., Zhao M.-J., Li J.-R.* // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 14525.
53. *Rui X., Zha Q.-Z., Wei T.-T., Xie Y.-S.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2014. V. 48. P. 111.
54. *Huo J., Marcello M., Garai A., Bradshaw D.* // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 2717.
55. *Zhu G., Zhang M., Bu Y., Lu L., Lou X., Zhu L.* // *Chem. An Asian J.* 2018. V. 13. P. 2891.
56. *Taniguchi M., Lindsey J.S.* // *Photochem. Photobiol.* 2018. V. 94. P. 290.
57. *Решетникова А.К., Звягина А.И., Енакиева Ю.Ю., Арсланов В.В., Калинина М.А.* // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. С. 711.
58. *Chen W., Yan L., Bangal P.R.* // *Carbon.* 2010. V. 48. P. 1146.
59. *Park J., Feng D., Yuan S., Zhou H.-C.C.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 430.
60. *Kim J., Cote L.J., Kim F., Yuan W., Shull K.R., Huang J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 8180.