

УДК 544.02;546.05;548.3;54.057

СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА MOF-5 В АВТОКЛАВАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ

© 2019 г. Г. Л. Денисов¹, П. В. Примаков^{1,2}, А. А. Корлюков¹,
В. В. Новиков¹, Ю. В. Нелюбина^{1,3,*}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: unelya@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 24.06.2019 г.

После доработки 10.07.2019 г.

Принята к публикации 22.07.2019 г.

В сольвотермальных условиях в автоклавах, изготовленных методом 3D-печати из полипропилена, синтезирован известный металлоорганический координационный полимер $\{Zn_4O(BDC)_3\}$ (MOF-5, где BDC = терефталат-анион, (I)), выделенный в индивидуальном виде и охарактеризованный при помощи элементного анализа и порошковой рентгеновской дифракции. Кристаллическая структура MOF-5, а также другого координационного полимера на основе терефталата цинка(II) $\{Zn_4O(BDC)_3\} \cdot (ZnO)_{0.125}$ (SUMOF-2, (II)), полученного в качестве побочного продукта в условиях сольвотермального синтеза, подтверждена методом PCA (CIF files CCDC № 1920366 (I) и 1926136 (II)).

Ключевые слова: 3D-печать, автоклав, металлоорганический координационный полимер, рентгеноструктурный анализ, сольвотермальный синтез, терефталат цинка

DOI: 10.1134/S0132344X1912003X

Мезопористые металлоорганические координационные полимеры (Metal-Organic Frameworks, MOF) [1], в которых трехмерная кристаллическая структура образована металлсодержащими узлами, соединенными прочными химическими связями с органическими линкерами [2], являются объектами пристального изучения специалистов в различных областях науки и промышленности [3]. Благодаря своим уникальным свойствам (большая площадь внутренней поверхности, низкая плотность, термическая стабильность [4] и возможность варьировать размер пор [2]) они нашли широкое применение для хранения [5] и разделения [6] газов, в качестве протон-проводящих мембран [7], катализаторов или их “контейнеров” в различных химических процессах [8], для адресной доставки лекарств [9] и даже для установления структур биомакромолекул [10]. Для синтеза новых MOF существует множество различных подходов [11]. Однако получение монокристаллов хорошего качества, необходимых для установления их структуры методом PCA, возможно только в сольвотермальных условиях [12]. В этом случае исходные органические и неорганические компоненты нагревают с высококипящим полярным растворителем до температур,

превышающих температуру кипения выбранного растворителя [13], в дорогостоящих металлических автоклавах заданного объема. Недавно в качестве альтернативы последним предложено использовать технологию аддитивной 3D-печати [14] автоклавов из полипропилена, обладающего необходимой химической и термической стабильностью [15].

В последнее время 3D-печать, позволяющая создавать монолитные пластиковые изделия послойной экструзией расплавленного полимера на основе их цифровой трехмерной модели [14], используется в химии для создания недорогого и подстраиваемого под нужды исследователя научного оборудования [16–18] и сосудов для проведения химических реакций [14, 15, 19, 20]. С учетом низкой стоимости таких изделий и возможности придания им желаемых характеристик (внешних размеров и форм, толщины стенок, внутреннего объема и проч.) они открывают широкие возможности для сольвотермального синтеза MOF. Например, использование такого подхода для различных комбинаций металлсодержащих узлов и органических связок (пиридиновых и карбоновых кислот) ранее позволило обнаружить два новых металлоорганических координацион-

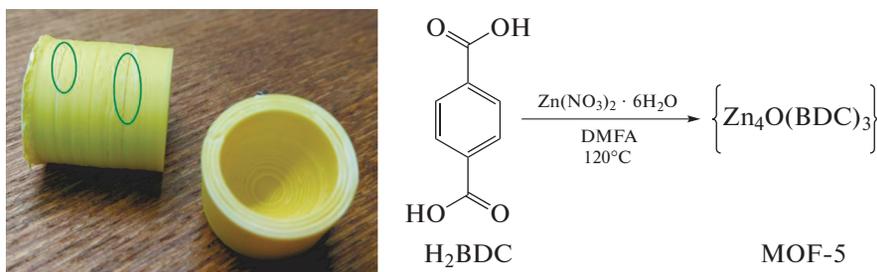


Рис. 1. Автоклав из полипропилена, разрезанный дремелем, и схема сольвоотермального синтеза I. Зеленым выделены трещины, образовавшиеся в автоклаве с толщиной стенок 4 мм при его выдерживании при 120°C в течение 16 ч.

ных полимера и оптимизировать условия синтеза одного из них [15].

В настоящей работе мы получили хорошо известный MOF на основе терефталата цинка(II) $\{\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3\}$ (MOF-5, I), где BDC = терефталат-анион [4] в условиях сольвоотермального синтеза в автоклавах, изготовленных методом 3D-печати из полипропилена (рис. 1). Комплекс I выделен в индивидуальном виде и охарактеризован при помощи элементного анализа и рентгеновской дифракцией. Структура координационного полимера $\{\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3\} \cdot (\text{ZnO})_{0.125}$ (SUMOF-2, II), полученного в качестве побочного продукта в тех же условиях на начальных стадиях оптимизации параметров полипропиленовых автоклавов для сольвоотермального синтеза, также подтверждена методом РСА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей и реагентов. Анализ на углерод и водород проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106. Комплекс I получали по ранее описанной методике [21].

Синтез I. Навеску 47.52 мг (0.1597 ммоль) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 8.71 мг (0.0524 ммоль) H_2BDC растворяли/суспендировали в 1.34 мл сухого ДМФА с образованием прозрачного раствора. Реакционную смесь помещали в автоклав объемом 2.2 мл, изготовленный на 80% по аддитивной технологии 3D-печати [15], после чего печать продолжалась до полной герметизации автоклава, которая достигалась по истечении 4 ч. Автоклав с реакционной смесью (61% заполнения по объему [15]) нагревали до 120°C в сушильном шкафу с программируемой настройкой нагрева—охлаждения и выдерживали при данной температуре в течение 16 ч. После охлаждения до комнатной температуры автоклав вскрывали дремелем с циркулярной насадкой распиливанием параллельно

слоям полипропилена на высоте ~8 мм от его верхней границы (рис. 1а). Полученный в автоклаве кристаллический продукт в виде прозрачных кубических монокристаллов, пригодных для их рентгеноструктурного исследования, отделяли от маточного раствора и промывали в 5 мл ДМФА в течение 24 ч. Аналогичную процедуру повторяли дважды в 5 мл CHCl_3 с последующим высушиванием на роторном испарителе при комнатной температуре в течение 2 ч. Выход продукта 29.5 мг (25%).

Найдено, %:	C 37.32;	H 1.73.
Для $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_{13}\text{Zn}_4$		
Вычислено, %:	C 37.44;	H 1.57.

Синтез II проводили аналогично синтезу I. Полученный кристаллический продукт в виде прозрачных кубических монокристаллов не выделяли в индивидуальном виде, его состав и строение устанавливали при помощи порошковой рентгеновской дифракции и методом РСА.

РСА монокристаллов I и II, извлеченных из автоклава сразу же после их охлаждения и вскрытия, проведен при 120 К на дифрактометре Bruker APEX2 DUO CCD (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по F_{hkl}^2 . Положения атомов водорода, рассчитанные геометрически, уточнены в изотропном приближении в модели “наездника”. Гостевые молекулы ДМФА в полостях структуры I и II сильно разупорядочены и не могут быть уточнены как набор дискретных позиций. Для их учета в виде диффузного вклада в общее рассеяние кристалла применена процедура SQUEEZE/PLATON [22]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения I и II представлены в табл. 1. Все расчеты проведены с использованием программ SHELXTL PLUS [23] и Olex2 [24].

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто формула	$C_{24}H_{12}O_{13}Zn_4$	$C_{16}H_8O_{8.7}Zn_{2.75}$
M	769.90	520.05
Сингония	Кубическая	Тригональная
Пр. гр.	$Fm-3m$	$R-3$
Z	8	18
$a, \text{Å}$	25.89(2)	18.4128(11)
$c, \text{Å}$	25.89(2)	43.8686(19)
$V, \text{Å}^3$	1737(4)	1288(1)
$\rho(\text{выч.}), \text{г см}^{-3}$	0.590	1.207
$\mu, \text{см}^{-1}$	1.113	2.318
$F(000)$	3040	4635
$2\theta_{\text{max}}, \text{град}$	55	54
Число измеренных отражений	46031	59662
Число независимых отражений	1057	6259
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	442	4016
Количество уточняемых параметров	25	282
R_1 (для отражений с $I > 2\sigma(I)$)	0.0586	0.0587
wR_2 (для всех отражений)	0.2811	0.2073
GOOF	1.237	1.0591
Остаточная электронная плотность, $e \text{Å}^{-3}$	-1.162/0.604	-1.926/1.576

Полные наборы данных РСА для I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1920366 и 1926136 соответственно; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Порошковая рентгеновская дифракция. Дифрактограммы полученных порошков после очистки и высушивания измерены на дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащенный фокусирующим монохроматором Ge(111) ($\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1.5406 \text{Å}$) и линейным позиционно-чувствительным детектором LynxEye, в геометрии на пропускание в интервале углов $2\theta = 7^\circ - 60^\circ$. Все расчеты выполнены по программе TOPAS 4.21 [25].

Изготовление автоклавов. В качестве материала для изготовления автоклавов методами 3D-печати (рис. 1) использовали полипропилен FL-33 инженерный (желтый) с температурой размягчения 160°C [15], приобретенный у top3Dshop [26] в виде стандартной бобины для 3D-печати с намотанным полипропиленовым прутком диаметром 1.75 мм. Данный материал обладает необходимой термической и химической стойкостью к различным растворителям и реагентам [15] в условиях сольвотермального синтеза металлоорганических координационных полимеров (120°C , ДМФА). Для параметрического моделирования автоклава

применяли свободное ПО OpenSCAD [27], а перевод полученной трехмерной модели в формате STL [28] в машинный формат GCODE [29] для последующей 3D-печати осуществляли по программе Simplify3D [30]. Печать проводили на коммерческом 3D-принтере Magnum Creative 2 UNI [31] при температуре сопла 248°C и скорости печати не более 750 мм/мин. В качестве подложки использовали полипропиленовую доску толщиной 5 мм. Толщину стенок автоклава объемом 2.2 мл выбирали от 4 до 6 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сольвотермальный синтез I проводили по ранее описанной методике [21], включающей растворение $Zn(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и H_2BDC в мольном соотношении 3 : 1 в ДМФА (рис. 1) и выдерживание реакционной смеси при 120°C в течение 16 ч в автоклаве с последующим охлаждением и характеристикой полученного кристаллического продукта при помощи порошковой рентгеновской дифракции. Для изготовления полипропиленового автоклава использовали параметры 3D-печати полипропиленом (концентрические внешние слои и внутреннее заполнение типа “змейка”) и геомет-

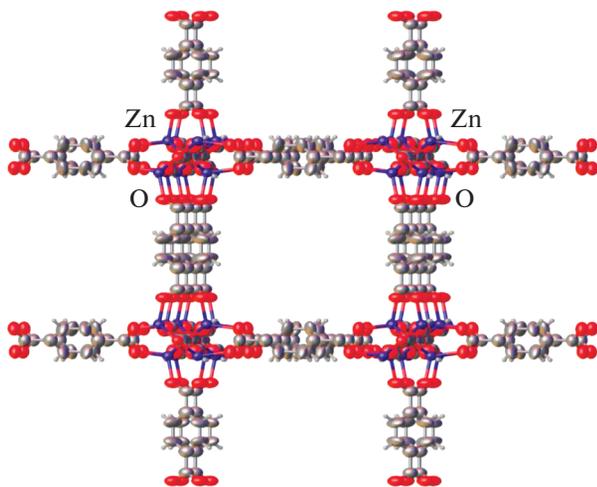


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки I в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 30\%$). Атомы водорода и разупорядоченные гостевые молекулы ДМФА опущены для ясности.

рия автоклава (цилиндрической формы со сферической внешней полостью и толщиной всех стенок 4 мм), оптимизированные под условия сольвоотермального синтеза MOF в ДМФА при 120°C [15]. На 80% готовности автоклава 3D-печать останавливали для помещения в него реакционной смеси, после чего печать продолжалась до полной герметизации автоклава [15].

Проведение сольвоотермального синтеза I при выбранных условиях в изготовленном таким образом полипропиленовом автоклаве (рис. 1) привело к образованию смеси двух типов прозрачных кубических кристаллов, различающихся размером. Согласно данным РСА, они представляли собой MOF на основе терефталата цинка(II) – I [1] и II [32].

Кристаллы I (рис. 2, 3), извлеченные из автоклава сразу же после его охлаждения до комнатной температуры из реакционной смеси, представляли собой сольваты с ДМФА. Как характерно для I и всего семейства изоретикулярных [2] ему координационных полимеров, роль узлов выполняют тетраэдрические кластеры Zn_4O^{6+} с ионами Zn^{2+} в вершинах тетраэдра ($\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ 3.160(3) Å), связанными с анионом O^{2-} в его центре ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.9350(13) Å). Наличие аниона O^{2-} , по видимому, является результатом частичного разложения ДМФА в условиях сольвоотермального синтеза [33]. Между собой тетраэдры Zn_4O^{6+} связаны в трехмерный кубический каркас анионами BDC^{2-} ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.945(8) Å) с образованием больших сферических пор с доступным для растворителя объемом 1838.78 Å³ (согласно анализу полученных данных РСА по программе OLEX2 [24]). В кристаллах I, извлеченных из полипропиленово-

го автоклава сразу же после его охлаждения до комнатной температуры, они заняты гостевыми молекулами ДМФА. Из-за сильного разупорядочения они описаны в виде диффузного вклада с помощью процедуры SQUEEZE/PLATON [22].

Кристаллы второго типа, как следует из данных проведенного нами РСА при 120 К, соответствуют металлоорганическому координационному полимеру II [32]. По своей кристаллической структуре он подобен “взаимопроросшему” I [1], однако один из двух типов пор в II занят оксидом цинка ZnO (рис. 3, 4). Он соединяет аналогичные тетраэдры Zn_4O^{6+} , находящиеся в узлах трехмерного каркаса ($\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ 3.162(1)–3.2303(10) Å, $\text{Zn}-\text{O}$ 1.934(2)–1.984(6) Å), между собой ($\text{Zn}-\text{O}$ 2.33(4) Å) в дополнение к линкерам – анионам BDC^{2-} ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.899(5)–1.980(13) Å). Оцененный [24] объем самой большой сферической поры, доступный для растворителя, составляет 195.43 Å³. В кристаллах II, образовавшихся в полипропиленовом автоклаве в ходе сольвоотермального синтеза целевого MOF I, они заняты разупорядоченными молекулами ДМФА, также описанных в виде диффузного вклада без уточнения определенных атомных позиций по процедуре SQUEEZE/PLATON [22].

Последующее изучение полученной смеси кристаллов после их промывания и высушивания от остаточного растворителя по предложенной ранее схеме [21] методом порошковой рентгеновской дифракции при комнатной температуре подтвердило наличие двух кристаллических фаз, соответствующих I и II (рис. 5).

Причина образования смеси двух MOF на основе терефталата цинка(II) вместо ожидаемого индивидуального I в выбранных условиях сольвоотермального синтеза (120°C , ДМФА) обнаружилась при внимательном изучении использованного для этой цели полипропиленового автоклава. Хотя аналогичные [15] цилиндрические автоклавы с толщиной стенок 4 мм выдерживали создаваемое в ходе сольвоотермального синтеза MOF давление, на внешней стенке изготовленного нами автоклава после его длительного выдерживания при 120°C возникли трещины между слоями полипропилена, заметные невооруженным глазом (рис. 1а). Это может быть связано с тем, что температура размягчения полипропилена, приобретенного у разных производителей, зачастую различается ($130-160^\circ\text{C}$), как и оптимальные параметры 3D-печати его последней экструзией (скорость подачи полипропиленового прутка, множитель экструзии, температура сопла и проч.).

Для устранения возникшей проблемы герметичности автоклава, приведшей к вытеканию раствора через образовавшиеся трещины (как следовало из заметного уменьшения его массы по сравнению с исходной по результатам взвешива-

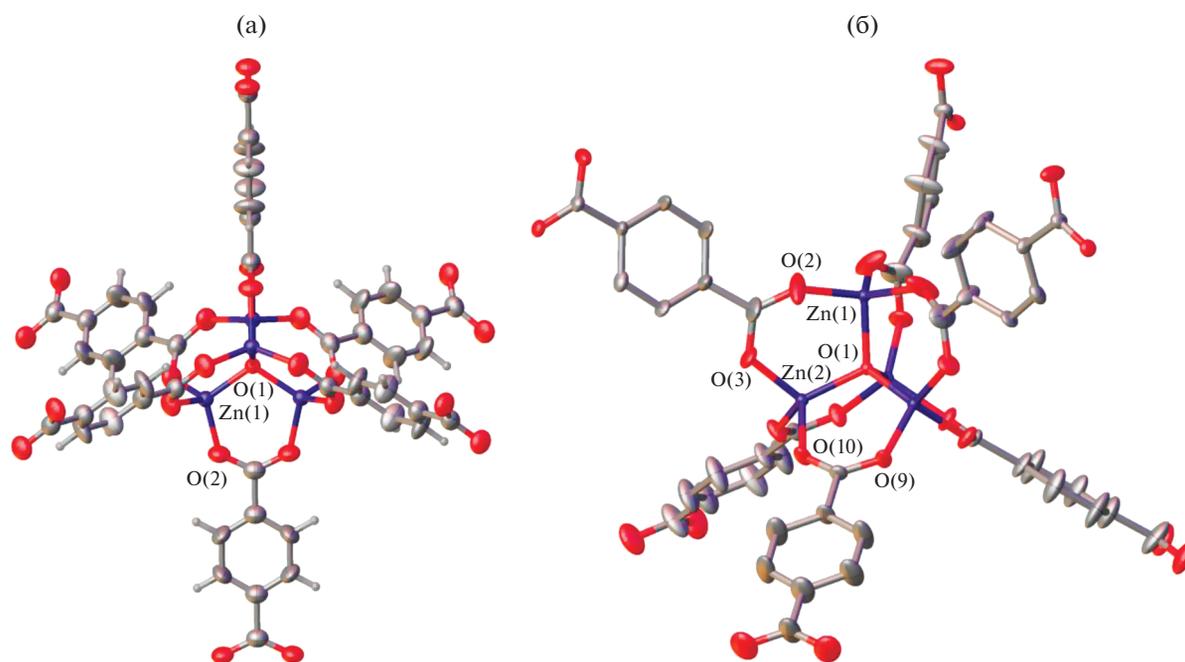


Рис. 3. Общий вид “узлов” в кристаллах I (а) и II (б) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 30\%$). Атомы водорода и разупорядоченные гостевые молекулы ДМФА опущены для ясности.

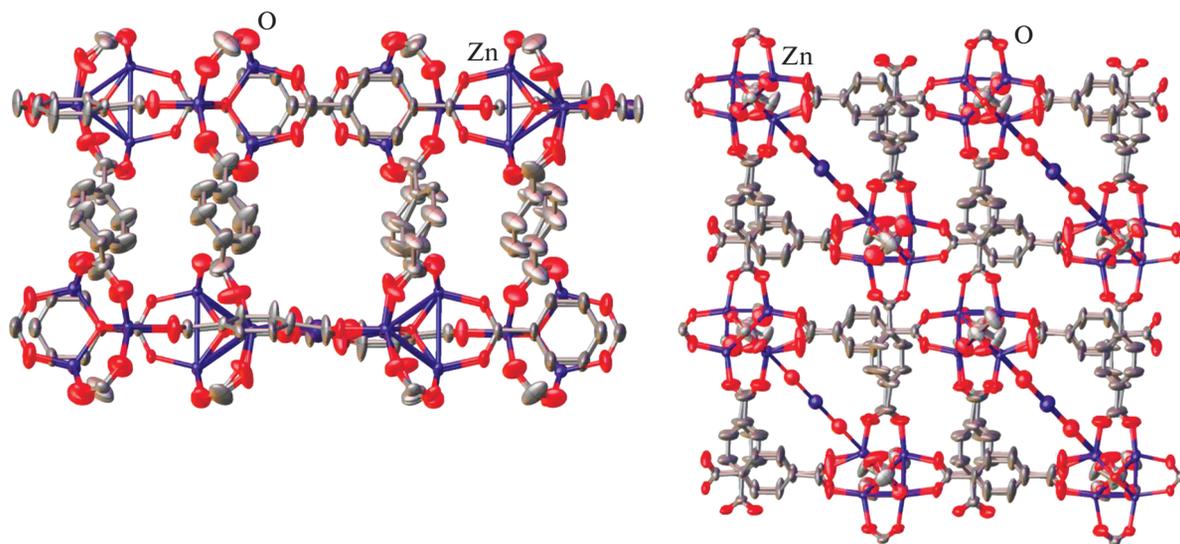


Рис. 4. Фрагменты кристаллической упаковки II в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 30\%$). Атомы водорода опущены для ясности.

ния), мы предложили увеличить толщину его стенок с 4 до 6 мм с сохранением в неизменном виде остальных параметров, т.е. формы и объема внутренней полости (2.2 мл). Механическую прочность модифицированной модели автоклава проверяли в аналогичных сольвотермальных условиях (120°C , ДМФА), но в отсутствие исходных органических (H_2BDC) и неорганических ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ком-

понентов. При этом разница массы автоклава до и после нагрева чистого растворителя составила менее 0.1%.

Проведение сольвотермального синтеза I в тех же условиях в модифицированном полипропиленовом автоклаве (без видимых трещин на его внешней стороне или заметного изменения его массы) позволи-

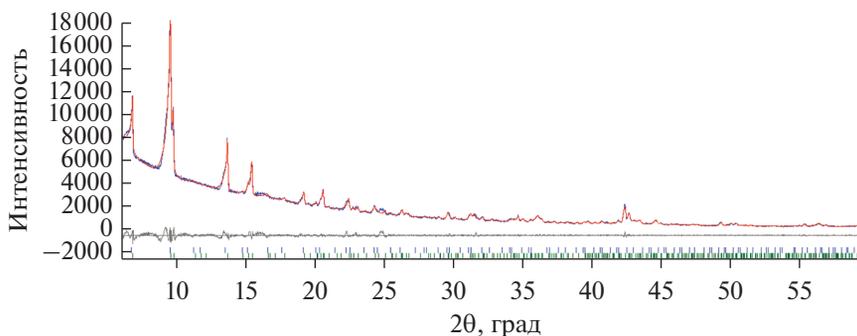


Рис. 5. Дифрактограмма кристаллического порошка, содержащего I и II: совмещенные экспериментальная (синяя) и рассчитанная (красная), разница между экспериментом и расчетом для смеси I и II (серая).

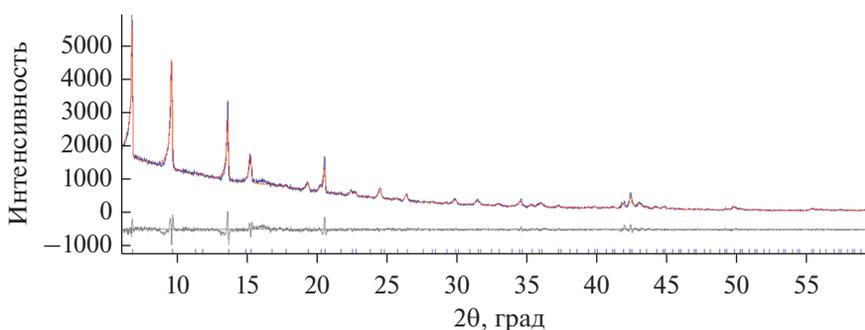


Рис. 6. Дифрактограмма кристаллического порошка, содержащего чистый I: экспериментальная (синяя) и рассчитанная (красная), разница между экспериментом и расчетом (серая).

ло получить целевой MOF с выходом 25%, сопоставимым с описанным ранее без использования автоклавов, изготовленных по технологии 3D-печати (например, 28.8% [21]). Полученный продукт I выделили в индивидуальном виде и охарактеризовали методами элементного анализа и порошковой рентгеновской дифракции при комнатной температуре (рис. 6). Соответствующую дифрактограмму проиндексировали в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 25.84 \text{ \AA}$, который близко воспроизводит результаты РСА монокристалла I при 120 К (табл. 1). Оценка среднего размера кристаллитов в образце, очищенном от остаточного растворителя, на основе интегрального уширения дифракционных максимумов составила 807 нм.

Таким образом, в условиях сольвотермального синтеза (рис. 1) в автоклавах, изготовленных по аддитивной технологии 3D-печати из полипропилена, мы синтезировали MOF-5, состав и строение которого подтвердили данные элементного анализа и порошковой рентгеновской дифракции. Полученные в результате такого подхода монокристаллы большого размера и хорошего качества, образующиеся в сольвотермальных условиях, также позволили однозначно установить его структуру методом РСА.

Использование для этой цели полипропиленовых автоклавов позволяет проводить сольвотермальный синтез в практически бесконечном числе идентичных автоклавов, изготовленных по цене выбранного материала и обладающих заданными характеристиками, которые можно менять по желанию исследователя. Это открывает широкие возможности для поиска новых MOF и оптимизацию условий их получения в зависимости от различных параметров (концентрации исходных реагентов, природы растворителя, температуры, давления, времени реакции, а также скорости охлаждения [12]), которые в значительной степени определяют свойства конечного продукта [34] и перспективы его практического применения.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Строение полученных соединений изучено с использованием оборудования “Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН” при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-04020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaghi O., Li H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 41. P. 10401.
2. *Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W. et al.* // *Nature.* 2003. V. 423. № 6941. P. 705.
3. *Peplow M.* // *Nature News.* 2015. V. 520. № 7546. P. 148.
4. *Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O.M.* // *Nature.* 1999. V. 402. № 6759. P. 276.
5. *Wilmer C.E., Leaf M., Lee C.Y. et al.* // *Nature Chemistry.* 2012. V. 4. № 2. P. 83.
6. *Herm Z.R., Wiers B.M., Mason J.A. et al.* // *Science.* 2013. V. 340. № 6135. P. 960.
7. *Yoon M., Suh K., Natarajan S., Kim K.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. № 10. P. 2688.
8. *Lee J., Farha O.K., Roberts J. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1450.
9. *Giménez-Marqués M., Hidalgo T., Serre C., Horcajada P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 307. P. 342.
10. *Inokuma Y., Yoshioka S., Ariyoshi J. et al.* // *Nature.* 2013. V. 495. № 7442. P. 461.
11. *Stock N., Biswas S.* // *Chemical Reviews.* 2011. V. 112. № 2. P. 933.
12. *Zhao Y., Li K., Li J.* // *Zeit. Natur. B.* 2010. V. 65. № 8. P. 976.
13. *Chen X.-M., Tong M.-L.* // *Acc. Chem. Res.* 2007. V. 40. № 2. P. 162.
14. *Гордеев Е., Дегтярева Е., Анаников В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 6. С. 1637.
15. *Kitson P.J., Marshall R.J., Long D. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 47. P. 12723.
16. *Zhang C., Wijnen B., Pearce J.M.* // *J. Lab. Autom.* 2016. V. 21. № 4. P. 517.
17. *Baden T., Chagas A.M., Gage G.* // *PLoS Biol.* 2015. V. 13. № 3. P. e1002086.
18. *Berman B.* // *Business Horizons.* 2012. V. 55. № 2. P. 155.
19. *Kitson P.J., Glatzel S., Chen W. et al.* // *Nat. Protocols.* 2016. V. 11. № 5. P. 920.
20. *Symes M.D., Kitson P.J., Yan J. et al.* // *Nat. Chem.* 2012. V. 4. № 5. P. 349.
21. *Mulyati T.A., Ediaty R., Rosyidah A.* // *Indones. J. Chem.* 2015. V. 15. № 2. P. 101.
22. *Spek A.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2003. V. 36. № 1. P. 7.
23. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2008. V. 64. № 1. P. 112.
24. *Bourhis L.J., Dolomanov O.V., Gildea R.J. et al.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 59.
25. *Coelho A.* // Bruker AXS GmbH. Karlsruhe, 2009.
26. Top3DShop. <https://top3dshop.ru/>.
27. OpenSCAD. <https://www.openscad.org/documentation.html2009>.
28. *Koc B., Ma Y., Lee Y.-S.* // *Rapid Prototyping J.* 2000. V. 6. № 3. P. 186.
29. *Smid P.* CNC Control Setup for Milling and Turning: Mastering CNC Control Systems. Industrial Press Inc., 2010.
30. Simplify 3D. <https://www.simplify3d.com/software/documentation/>.
31. Magnum 3D. <https://magnum3d.ru/magnum-creative-2-uni/>.
32. *Yao Q., Su J., Cheung O. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 20. P. 10345.
33. *Czaja A.U., Trukhan N., Müller U.* // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1284.
34. *Seetharaj R., Vandana P., Arya P., Mathew S.* // *Arabian J. Chem.* 2019. V. 12. № 3. P. 295.