XIX Всероссийской конференции
«Актуальные проблемы неорганической химии.
Материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»

ИЗУЧЕНИЕ НОВОГО СЕМЕЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ АНИОННЫХ КАРКАСОВ

Шаульская М.Д.[*], Гребенюк Д.И.[*], Цымбаренко Д.М.[*]

[*] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,*
119991, Москва, Россия, e-mail mariia.shaulskaia@chemistry.msu.ru

Появление металл-органических каркасов (Metal-Organic Frameworks, MOFs) как нового класса материалов вызвало резонанс в химическом обществе, интерес исследователей к гибридным полимерам не угасает уже на протяжении более 20 лет. Такое пристальное внимание связанно с широким спектром возможных применений, который главным образом следует из пористой структуры. MOF – очень гибкий в инженерном плане материал, и при правильном подборе прекурсоров и условий синтеза становится возможным сочетание пористости с адсорбционными, электронными, магнитными свойствами.

Например, создание MOFs на основе редкоземельных элементов, обладающих уникальным электронным строением, приводит к материалам с возможностью применения в качестве температурных датчиков, детекторов ионов, молекул, излучателей белого света, катализаторов, биовизуализаторов.

Ранее мы исследовали систему карбоксилатов церия - четырехъядерного гидроксокарбоксилата церия (III) $Ce_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2$ (piv^- — 2,2-диметилпропаноат, пивалат), шестиядерного оксокарбоксилата церия (IV) $Ce_6O_8(piv)_8(deta)_4$ (deta — диэтилентриамин) - и терефталевой кислоты H_2bdc в сольвотермальных условиях, с использованием DMF (диметилформамид) как растворителя. Установлено, что в широком диапазоне условий синтеза основным продуктом является ранее описанный в литературе каркас $Ce_5(bdc)_{7.5}(DMF)_4$. Однако при наличии катионов $(CH_3)_2NH_2^+$, образованных в результате гидролиза DMF или протонирования преднамеренно добавленного $(CH_3)_2NH$, образуется анионный каркас $((CH_3)_2NH_2)_2[Ce_2(bdc)_4(DMF)_2]\cdot 2H_2O$ (Ce-MOF). Таким образом, получение нового соединения обусловлено темплатным эффектом катионов $(CH_3)_2NH_2^+$, контроль над которым позволил установить воспроизводимый путь синтеза нового MOF для большинства лантанидов (La-Ho). Такой необычный для химии каркасов подход открывает перспективу создания множества новых анионных MOF.

Важным фактором, влияющим на потенциал использования конкретного MOF, является его термическая устойчивость. Было изучено термическое поведение Ce-MOF с помощью in situ порошковой рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализа с масс-спектрометрией отходящих газов и методом полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF, pair distribution function). Совокупность полученных данных позволяет выделить несколько этапов удаления молекул-гостей из пор, отследить структурные перестройки, отметить сохранение основного структурного мотива до как минимум 500°C (рис.1).

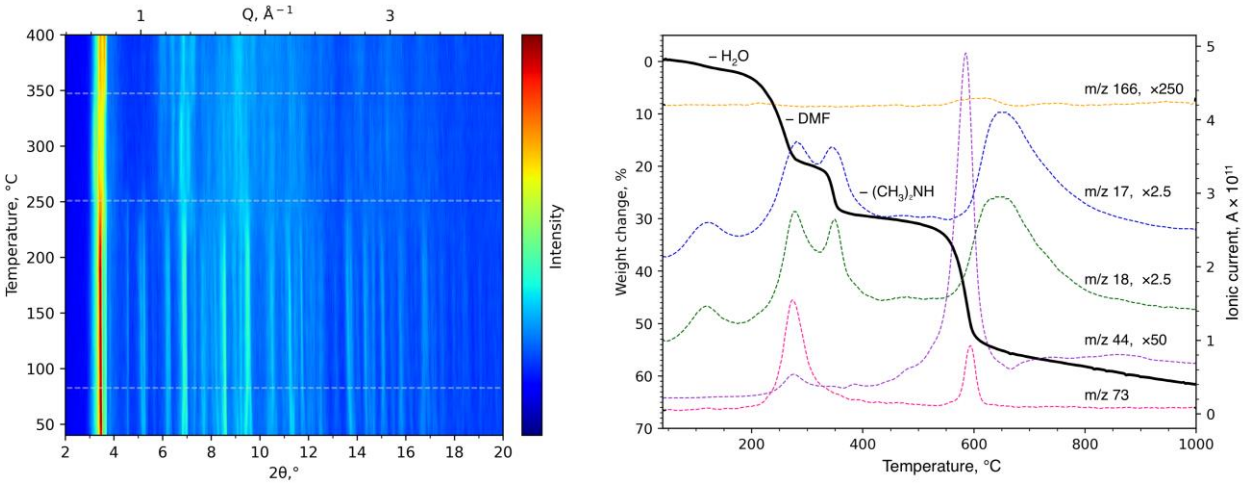

Рис. 1. Слева – in situ порошковая рентгенограмма Ce-MOF при нагревании в капилляре, запаянном в вакууме, справа - кривая ТГА Ce-MOF в аргоне с ионными токами ионов в выделяющемся газе с соответствующими значениями m/z.

Площадь поверхности Ce-MOF изучали методом капиллярной конденсации азота. Установлено, что при неизменном количественном и фазовом составе образцов Ce-MOF, существует зависимость площади поверхности от прекурсора, использованного при синтезе образца ($Ce_2(ac)_6(H_2O)_3$, $Ce_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2$ или $Ce_6O_8(piv)_8(deta)_4$). Максимальное зарегистрированное значение составляет 222 $м^2/г$ для Ce-MOF, синтезированного из $Ce_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2$, что является третьим по величине значением среди всех исследованных каркасов Ce(III) с дикарбоксилатными линкерами.

На данный момент начато изучение люминесцентных свойств нового типа каркасов на основе различных смесей лантанидов и их потенциальное применение в качестве датчиков, излучателей - исследована зависимость спектра люминесценции от наличия молекул-гостей в порах исследуемого MOF. В рамках дальнейшей работы планируется продолжение изучения функциональных свойств нового семейства MOF для всего ряда лантанидов.