

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА MIL-53(Fe)

Р.Ш. Бикмурзин^{1, 2}, Е.В. Александров¹, С.П. Котова^{1, 2}, Н.Н. Лосевский¹

¹ Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Самара, Россия

² Самарский национальный исследовательский университет, Самара, Россия

Обоснование. Металл-органические координационные полимеры (МОКП) — это класс полимеров, содержащих ионы металла и органических молекул, которые связаны в трехмерную периодическую структуру. МОКП привлекли внимание в течение последних двух десятилетий из-за возможностей структурного дизайна новых соединений, широкого спектра функциональных свойств: контролируемой пористости, большой площади поверхности и электрохимических свойств.

За последнее десятилетие было опубликовано множество обзоров, посвященных функциональным свойствам полученных МОКП: хранению газов [1], селективному разделению газов [2], адресной доставке лекарств [3], определению качества воды [4], катализу, люминесценции [5], генерации второй гармоники [6] и электрохимическим применениям [7]. Основная проблема — научиться синтезировать такие полимеры.

Цель — получить металл-органический полимер путем лазерного облучения раствора исходных веществ.

Методы. За основу был взят эксперимент, предложенный Ниной Армон, Эхудом Гринбергом и Итаном Эдри [8]. Был выбран МОКП полимер MIL-53(Fe), который получают путем синтеза раствора неорганической соли FeCl_3 и органического лиганда N,N-диметилформамид (ДМФА).

Синтез проходит в два этапа. На первом этапе исходный раствор нагревают в термостате с целью формирования центров кристаллизации (зародышей). На втором этапе осуществляется процесс роста кристаллов желаемого полимера под воздействием лазерного облучения. Нагретый в термостате раствор после охлаждения до комнатной температуры помещается между двумя покровными стеклами, на нижнем из которых нанесена парафиновая пленка, благодаря которой раствор не стекал с поверхности стекла. Облучение лазером ($\lambda = 405$ нм, $P = 0,5$ Вт) провоцирует синтез МОКП из центров кристаллизации. Облучение длится порядка 10 мин. Лазер зафиксирован. Предметный столик микроскопа подвижен, благодаря чему можно управлять движением образца относительно лазерного пучка и тем самым формировать микрорельеф координационного полимера.

Экспериментальная схема лазерной установки состоит из лазера; фокусирующей линзы; дихроичного зеркала; объектива 8х; исследуемого образца, расположенного на подвижном столике микроскопа; фильтра, отсекающего часть интенсивности лазерного пучка; камеры-объектива (см. рисунок).

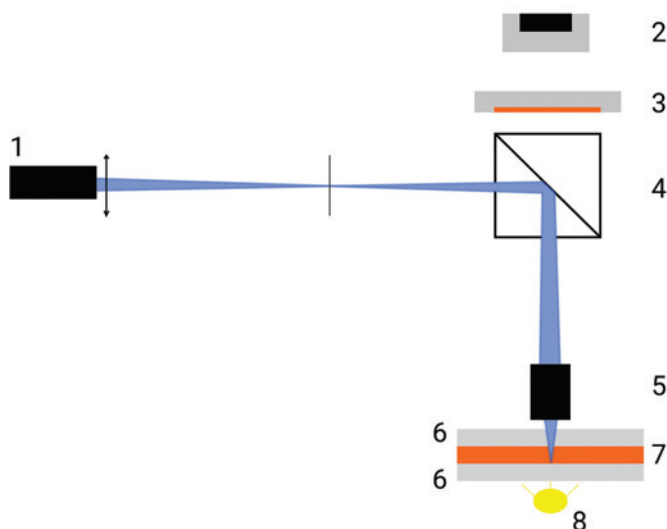


Рис. Схема экспериментальной лазерной установки: 1 — лазер 405 нм; 2 — камера-окуляр; 3 — фильтр; 4 — дихроичное зеркало; 5 — восьмикратный объектив; 6 — покровное стекло; 7 — раствор; 8 — лампа микроскопа

Результаты. После лазерного облучения исходного раствора образовался микрорельеф. Рентгенофазовый анализ (РФА) подтвердил, что полученное вещество является металл-органическим координационным полимером MIL-53(Fe).

Выводы. В работе создана экспериментальная установка для синтеза МОКП, синтезирован металл-органический полимер из неорганической соли и органического лиганда. Направление роста кристаллов под действием лазерного излучения закладывает фундаментальную основу для простой, экологичной и эффективной методики рационального дизайна и синтеза разнообразных металл-органических каркасов в будущем.

Ключевые слова: лазерное излучение; координационные полимеры; лиганд; прекурсор; рентгенофазовый анализ.

Список литературы

1. Sumida K., Rogow D.L., Mason J.A., et al. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks // Chem Rev. 2012. Vol. 112, No. 2. P.724–781. DOI: 10.1021/cr2003272
2. Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C. Metal–Organic Frameworks for Separations // Chem Rev. 2012. Vol. 112, No. 2. P. 869–932. DOI: 10.1021/cr200190s
3. Feng S., Zhang X., Shi D., Wang Z. Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) for drug delivery // Front Chem Sci Eng. 2021. Vol. 15. P. 221–237. DOI: 10.1007/s11705-020-1927-8
4. phys.org [Электронный ресурс]. MOF-based sensor for water quality testing // Phys.org [дата обращения: 26.05.2021]. Доступ по ссылке: <https://phys.org/news/2021-04-mof-based-sensor-quality.html>
5. Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks // Chem Rev. 2012. Vol. 112, No. 2. P. 1126–1162. DOI: 10.1021/cr200101d
6. Wang C., Zhang T., Lin W., Rational Synthesis of Noncentrosymmetric Metal–Organic Frameworks for Second-Order Nonlinear Optics // Chem Rev. 2012. Vol. 112, No. 2. P. 1084–1104. DOI: 10.1021/cr200252n
7. Morozan A., Jaouen F. Metal organic frameworks for electrochemical applications // Energy Environ Sci. 2012. Vol. 5, No. 11. P. 9269–9290. DOI: 10.1039/c2ee22989g
8. Armon N., Greenberg E., Edri E., et al. Simultaneous laser-induced synthesis and micro-patterning of a metal organic framework // Chem Commun. 2019. Vol. 55. P. 12773–12776. DOI: 10.1039/C9CC05990C

Сведения об авторах:

Роман Шамильевич Бикмурзин — студент, группа 4402-030302D, физический факультет; Самарский национальный исследовательский университет, Самара, Россия. E-mail: romanbikmurzin.smr@yandex.ru

Евгений Викторович Александров — старший научный сотрудник Самарского филиала ФИАН, кандидат химических наук, Самара, Россия. E-mail: aleksandrov_ev1@mail.ru

Светлана Павловна Котова — заведующая лабораторией когерентной оптики Самарского филиала ФИАН, кандидат физико-математических наук. Самара, Россия. E-mail: kotova@fian.smr.ru

Николай Николаевич Лосевский — научный сотрудник Самарского филиала ФИАН, Самара, Россия. E-mail: losevsky@fian.smr.ru