

УДК 546.73

О МЕХАНИЗМЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИ[БИС(2-МЕТИЛ-1Н-ИМИДАЗОЛАТО-К²N¹, N³)КОБАЛЬТА(II)] (ZIF-67) В ВОДНОЙ СРЕДЕ

А. Л. КУЛИКОВ

Научный руководитель С. К. ДЕДУШЕНКО, канд. хим. наук, доц.
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Москва, Россия

Металлоорганические каркасы (MOF) семейства цеолитоподобных имидазолов представляют интерес для каталитических и электрохимических применений. В частности, полиимидазолат кобальта (ZIF-67), построенный из ионов Co^{2+} и 2-метилимидазолатных лигандов, используют в качестве прекурсора пористых углеродных и металлоуглеродных материалов, а также при создании электрокатализаторов, материалов для накопления энергии и сорбентов.

ZIF-67 может быть осажден в водном растворе, что делает его привлекательным реагентом с точки зрения «зеленой» химии. Однако механизм кристаллизации ZIF-67 в водной среде и его стабильность не изучены.

Мы исследовали кристаллизацию ZIF-67 из водного раствора при различных pH в широком диапазоне температур. Для этого азотнокислый раствор, содержащий $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и 2-метилимидазол, титровался 2 М NaOH до pH 3...12. Полученные таким образом растворы исследовались методом электронной спектроскопии, а осадки – методом рентгенографии.

В целом кривая кислотно-основного титрования (рис. 1) содержит два выраженных скачка, что указывает многостадийный характер превращений в системе.

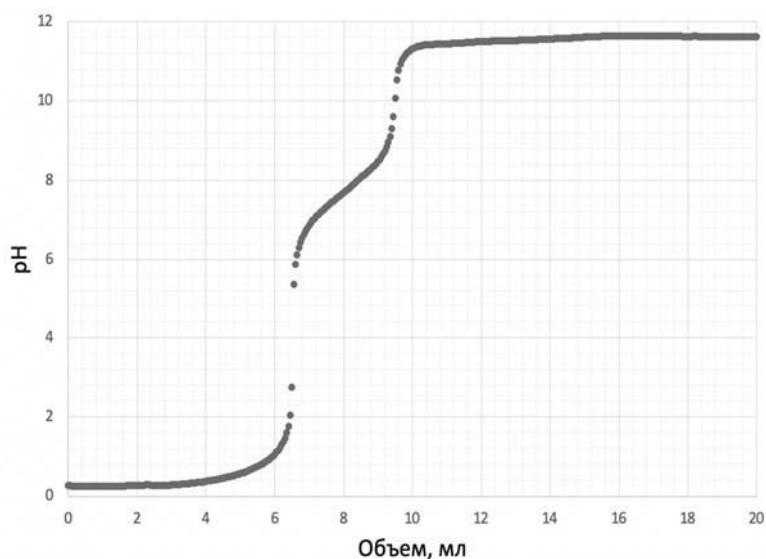


Рис. 1. Кривая pH-титрования системы Co^{2+} /2-метилимидазол 2 М NaOH

Первый скачок наблюдается вблизи $\text{pH} \approx 2$ и связан с депротонированием катиона 2-метилимидазолия, образующегося в кислой среде, с образованием нейтральной молекулы 2-метилимидазола. Второй скачок в области $\text{pH} \approx 8$ соответствует депротонированию 2-метилимидазола с образованием аниона 2-метилимидазол-1-ида и формированию условий, благоприятных для координации Co^{2+} с депротонированным лигандом.

В процессе титрования наблюдается изменение цвета раствора. При pH около 7...8 раствор приобретает интенсивную фиолетовую окраску. Одновременно в электронных спектрах (рис. 2) резко возрастает поглощение в области 530...600 нм, что свидетельствует о накоплении растворимого окрашенного комплекса кобальта с 2-метилимидазолом. При дальнейшем увеличении pH до $\approx 8,8$ наблюдается образование сине-фиолетового осадка, а интенсивность полосы поглощения маточного раствора снижается вследствие уменьшения концентрации кобальта.

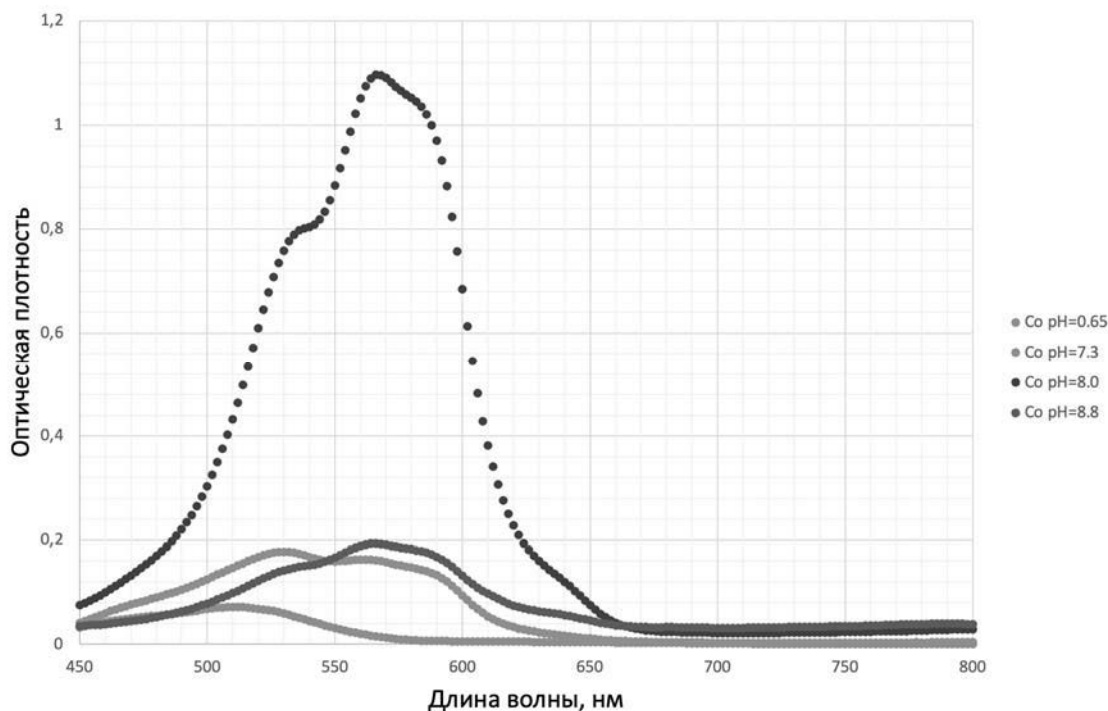


Рис. 2. Электронные спектры растворов кобальта и 2-метилимидазола при различных pH

Изменение температуры раствора не вносит значимых изменений в динамику процесса.

Таким образом, совместное применение pH -титрования и электронной спектроскопии позволяет контролировать основные стадии синтеза ZIF-67 в водной среде, выявлять область образования растворимых кобальтсодержащих комплексов и фиксировать начало формирования твердой фазы. Полученные данные могут быть использованы для дальнейшей оптимизации условий кристаллизации ZIF-67.