

PATRYK FLORCZAK

**SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA ORAZ
KATALITYCZNE WŁAŚCIWOŚCI
MATERIAŁÓW MOF**

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
CATALYTIC PROPERTIES OF THE MOF
MATERIALS**

**Praca przedstawiona Radzie Wydziału Chemii
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
celem uzyskania stopnia naukowego
doktora nauk chemicznych**

Promotor: Prof. dr hab. STANISŁAW KOWALAK



**Wydział Chemii UAM
Poznań 2012**

Składam serdeczne podziękowania
Panu prof. dr hab. Stanisławowi Kowalakowi
za okazaną życzliwość, pomoc, oraz cenne uwagi
przekazane podczas przygotowywania niniejszej pracy

Serdecznie dziękuję
Całemu Zespołowi Zakładu Technologii Chemicznej
za wspaniałą, twórczą atmosferę, wsparcie i przyjaźń

Z całego serca dziękuję

Źonie oraz ***Synowi***

Za miłość, wyrozumiałość oraz cierpliwość

Babci za nieustanną motywację,

Rodzicom za wiarę, wsparcie i troskę

*„Wszelka wiedza, która nie wylania z siebie
nowych pytań, staje się w szybkim czasie martwa”*

Wisława Szymborska

Cytat z odczytu noblowskiego Poeta i Świat

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE

SUMMARY

1	WSTĘP.....	1
2	CZEŚĆ LITERATUROWA.....	3
2.1	Postęp w dziedzinie sit molekularnych: od naturalnych zeolitów po materiały MOF	3
2.1.1	Nieorganiczne sita molekularne	3
2.1.2	Rozwój porowatych koordynacyjnych polimerów (PCP)/MOF	5
2.1.2.1	Polimery koordynacyjne (ang. CP-s).....	5
2.1.2.2	Związki metaloorganiczne typu MOF.....	8
2.2	Budowa chemiczna materiałów MOF	10
2.2.1	„Węzły” metaliczne	11
2.2.2	„Mostki” organiczne	11
2.3	Najbardziej spektakularne struktury MOF	12
2.4	Techniki syntez.....	17
2.4.1	Sposoby oczyszczania oraz aktywacji materiałów MOF	18
2.5	Metody modyfikacji materiałów MOF	19
2.5.1	Modyfikacje w trakcie syntezy	19
2.5.2	Modyfikacje po zakończonej syntezie (PSM)	20
2.5.2.1	Modyfikacje bez zmiany wiązań kowalencyjnych.....	20
2.5.2.2	Modyfikacje wykorzystujące oddziaływania koordynacyjne.....	21
2.5.2.3	Modyfikacje po zakończonej syntezie z wykorzystaniem wiązań kowalencyjnych...22	
2.5.2.4	Mankamenty modyfikacji materiałów MOF.....	27
2.6	Właściwości fizykochemiczne	27
2.7	Potencjalne zastosowania materiałów MOF.....	29
2.7.1	Magazynowanie gazów.....	30
2.7.1.1	Magazynowanie wodoru.....	30
2.7.1.2	Magazynowanie metanu.....	33
2.7.2	Separacja i oczyszczanie gazów przy pomocy materiałów MOF	34
2.7.3	MOF-y jako katalizatory reakcji organicznych.....	36
2.7.3.1	MOF-y z aktywnymi "węzłami" metalicznymi.....	37
2.7.3.2	Aktywność katalityczna wynikająca z funkcjonalizacji "mostków" organicznych...40	
2.7.3.3	Modyfikacja materiałów MOF aktywnymi katalitycznie cząsteczkami "gości".....42	
2.7.4	Biomedyczne zastosowania materiałów MOF	44

Spis treści

2.7.5	Luminescencyjne zastosowania MOF	47
2.7.5.1	Czujniki chemiczne.....	48
3	CEL PRACY	51
4	METODYKA BADAŃ	54
4.1	Stosowane odczynniki chemiczne	54
4.2	Syntezy materiałów MOF	57
4.3	Modyfikacje syntez otrzymywanych układów	69
4.4	Charakterystyka fizykochemiczna	73
4.4.1	Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)	73
4.4.2	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)	74
4.4.3	Optyczna spektroskopia emisyjna z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-OES)	75
4.4.4	Spektroskopia UV-Vis	75
4.4.5	Analiza termogravimetryczna	75
4.4.6	Badania sorptometryczne	76
4.4.7	Skaningowa mikroskopia elektronowa	76
4.5	Aktywność katalityczna otrzymanych układów w reakcjach łagodnego utleniania w fazie ciekłej	77
4.5.1	Utlenianie cykloheksenu (CH)	77
4.5.2	Utlenianie 2,3,6-trimetylofenolu (TMP)	80
4.5.3	Utlenianie 1,2,3,4-tetrahydronaftalenu (tetraliny)	81
4.6	Pomiary zdolności adsorpcji CO₂ otrzymanych układów	82
4.7	Preparatyka pigmentów wykorzystujących materiały MOF jako matryce	83
4.7.1	Pigmenty zawierające barwny anion (dmit ²⁻)	83
4.7.2	Pigmenty zawierające indygo oraz jego pochodne.....	84
5	PREZENTACJA WYNIKÓW	85
5.1	Charakterystyka otrzymanych materiałów	85
5.1.1	Materiały, do syntezy których użyto Zn ²⁺	85
5.1.2	Materiały, do syntezy których użyto Cu ²⁺	98
5.1.3	Materiały, do syntezy których użyto Fe ³⁺	110
5.1.4	Materiały do syntezy których użyto Cr ³⁺	117
5.1.5	Materiały, do syntezy których użyto Mn ²⁺	127
5.1.6	Materiały do syntezy, których używano V ³⁺ , V ⁴⁺ i V ⁵⁺	131
5.1.7	Materiały do syntezy, których użyto Sn ⁴⁺	137
5.1.8	Materiały do syntezy których użyto Sn ²⁺	139

Spis treści

5.1.9	Materiały, do syntezy których użyto Ni ²⁺	143
5.1.10	Materiały, do syntezy których użyto Co ²⁺	144
5.2	Modyfikacje	145
5.2.1	Modyfikacja syntez, użycie dwóch różnych kationów metalicznych	145
5.2.2	Modyfikacja syntez, użycie dwóch różnych ligandów organicznych	157
5.2.3	Modyfikacja syntez, użycie ligandów zawierających dodatkowe grupy aminowe lub nitrowe	164
5.2.4	Charakterystyka preparatów zawierających dodatkowe kationy palladu („materiały dekorowane”)	187
5.3	Próby praktycznych zastosowań	196
5.3.1	Wyniki testów katalitycznych: utlenianie cykloheksenu	196
5.3.2	Wyniki testów katalitycznych: utlenianie 2,3,6-trimetylofenolu (TMP) przy pomocy wodoronadtlenku tertbutylu (TBHPO)	204
5.3.3	Wyniki testów katalitycznych: utlenianie 1,2,3,4-tetrahydronaftalenu (tetraliny) przy pomocy wodoronadtlenku tertbutylu (TBHPO)	207
5.3.4	Adsorpcja CO ₂ na otrzymanych układach MOF	209
5.3.5	Pigmenty otrzymane poprzez trwałe zakotwiczenie chromoforów w szkielecie materiału MOF	212
5.3.5.1	Pigmenty w oparciu o barwny anion dmit ²⁻	212
5.3.5.2	Pigmenty wykorzystujące termiczną inkluzję indygo oraz jego analogów	216
6	DYSKUSJA WYNIKÓW	221
7	WNIOSKI	247
8	LITERATURA	249
9	SPIS PUBLIKACJI I KOMUNIKATÓW	257

Tabela 1. Tabelaaryczne zestawienie najczęściej używanych symboli, skrótów oraz akronimów

Symbol/skrót/ akronim	Pełna nazwa oznaczenia	Wyjaśnienie
BDC	Benzene- 1,4-dicarboxylate acid	kwask 1,4- benzenodikarboksyłowy (tereftalowy)
BDC-NH₂	Kwas 2-aminotereftalowy	-
BDC-NO₂	Kwas 2-nitrotereftalowy	-
BDS	Sól disodowa kwasu 1,3-benzenodisulfonowego	-
BET	Brunauera-Emmetta-Tellera	Model umożliwiający wyznaczanie powierzchni właściwej w materiale porowatym
BTC	Benzene- 1,3,5-tricarboxylate acid	kwask 1,3,5- benzenotrikarboksyłowy
CH	<i>Cykloheksen</i>	-
CP	Coordination Polymer	Koordynacyjny polimer
DMF	Dimetyloforamid	
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
HKUST-1	<i>Cu₃BTC₂ material</i> z Hong-Kong University of Science and Technology	Materiał zawierający w swej strukturze kationy miedzi i ligandy w postaci kwasu BTC
ICDD	International Centre for Diffraction Data	Elektroniczna baza dyfraktogramów
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>	Optyczna spektrometria emisyjna z indukcyjnie sprzężoną plazmą
IM	Imidazol	-
IN	Indygo	-
INA	<i>isonicotinic acid</i>	Kwas izonikotynowy
MIL-100(Fe)	Matériaux de l'Institut Lavoisier	Materiał zbudowany z żelaza i kwasu BTC
MIL-47	Matériaux de l'Institut Lavoisier	Materiał zbudowany z wanadu i kwasu tereftalowego
MIL-53(Cr), MIL-101(Cr)	Matériaux de l'Institut Lavoisier	Materiały zbudowane z chromu i kwasu tereftalowego
MIM	2-metyloimidazol	-
MOF	Metal Organic Framework	Porowate materiały metalo-organiczne
MOF-5	-	Materiał zbudowany z cynku i kwasu tereftalowego
Na₂BDC	Sól disodowa kwasu 1,4- benzenodikarboksyłowego	-
Na₂dmit	Sodium 1,3-dithiole-2-thione-4,5- dithiolate	1,3-ditiolo-2-tion-4,5-ditiolan sodu

Na₃BTC	Sól sodowa kwasu benzenotrikarboksylowego	-
PCP	Porous Coordination Polymers	Porowate koordynacyjne polimery
PSM	Postsynthesis Modification	Modyfikacja po zakończonej syntezie
SEM	Scanning Electron Microscope	Skaningowa mikroskopia elektronowa
TBHPO	<i>Tert</i> -Butyl Hydroperoxide	Wodoronadtlenku tert-butylu
TEA	Trietyloamina	-
TG/DTA	Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis	Analiza termo grawimetryczna rejestrująca Zmiany masy próbki (TG) oraz efekty energetyczne (DTA)
TI	Tioindygo	-
TMBQ	<i>trimethylbenzoquinone</i>	Trimetylobenzochinon
TMP	<i>2,3,6-trimethylphenol</i>	2,3,6-trimetylofenol
UV-Vis	<i>Ultra Violet Visible Spectroscopy</i>	Spektroskopia w zakresie światła widzialnego ("VIS"), bliskiego ultrafioletu ("UV") oraz bliskiej podczerwieni
XRD	X-Ray Diffraction	Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework	Podklasa materiałów MOF posiadające zeolitopodobne struktury

STRESZCZENIE

Termin sita molekularne obejmuje dziś ogromną liczbę materiałów o różnorodnym składzie chemicznym i różnych strukturach. Cechą łączącą tą całą rodzinę materiałów jest jednorodność rozmiarów i kształtu systemu porów, w określonym typie sit molekularnych, który pozwala na selektywną adsorpcję tylko cząsteczek o rozmiarach nie większych od rozmiaru otworów sorpcyjnych. Burzliwa historia sit molekularnych rozpoczęła się ponad 60 lat temu, mimo że pierwsze naturalne zeolity odkryte zostały już 250 lat temu. Opracowanie metod syntezy mikroporowatych zeolitów w połowie XX wieku przyczyniło się do rewolucyjnych zmian w wielu dziedzinach przemysłu, ochrony środowiska, rolnictwa, budownictwa. Szczególnie dużą rolę odgrywają zeolity jako niezwykle efektywne i selektywne katalizatory stosowane szeroko w wielu strategicznych technologiach przemysłowych (np. przeróbka ropy naftowej). Olbrzymie możliwości aplikacyjne zachęcały do szerokich badań nad nowymi typami sit molekularnych i nowymi ich zastosowaniami. Kamieniem milowym w rozwoju syntez sit molekularnych było zastosowanie związków organicznych jako czynników kierujących krystalizację. Związki te usuwane są po zakończonej krystalizacji a ich obecność pozwoliła na uzyskanie wielu nowych struktur sit molekularnych. Poza glinokrzemianowymi zeolitami uzyskano szereg materiałów zeolitopodobnych o różnorodnych kompozycjach chemicznych. Obecnie znane jest 200 struktur zeolitowych. Poszukiwanie struktur o możliwie szerokich otworach sorpcyjnych doprowadziło do odkrycia uporządkowanych materiałów mezoporowatych. Materiały te otrzymywane są również przy udziale związków organicznych, głównie surfaktantów tworzących micle, na których kondensują prekursorzy nieorganiczne (np. krzemionka) tworzące ściany systemu jednolitych porów (kanałów). Po zakończonej syntezie związki organiczne były usuwane (głównie przez wypalanie).

Kolejnym przełomem w historii sit molekularnych było odkrycie materiałów, które otrzymywane były z udziałem prekursorów nieorganicznych i organicznych, ale w przeciwieństwie do poprzednich procedur fragmenty organiczne w produktach końcowych stanowiły integralny składnik szkieletu powstającej krystalicznej struktury porowatej. Najważniejszym przedstawicielem organiczno-nieorganicznych sit molekularnych są materiały MOF (ang. Metal Organic Frameworks). Jest to najmłodsza rodzina sit molekularnych, która po odkryciu w latach 1990 rozwija się niezwykle dynamicznie i budzi olbrzymie nadzieje. Mimo ogromnej liczby publikacji poświęconych tej rodzinie i setek nowych przykładów tych materiałów, badania ich mają ciągle charakter pionierski. Próby usystematyzowania ich struktur i właściwości dopiero zaczynają się pojawiać.

Streszczenie

W momencie rozpoczynania prezentowanych badań syntezy materiałów MOF nie były jeszcze prowadzone w naszym kraju. Zatem pierwszym zadaniem niniejszej pracy było opanowanie metodyki ich syntez na podstawie publikacji prezentowanych przez ośrodki zagraniczne. Prezentowane badania dotyczą syntezy, charakterystyki fizykochemicznej układów MOF zarówno materiałów opisywanych w literaturze jak i prób otrzymania nowych układów a także modyfikacji syntez literaturowych – poszukiwanie dogodniejszych dróg syntezy. Prowadzono syntezy w celu otrzymania materiałów posiadających tę samą sieć krystaliczną, ale zawierających „dodatkowe” niezwiązane z „węzłowymi” kationami grupy funkcyjne takie jak: $-NH_2$ czy $-NO_2$. Otrzymywano układy mieszane zawierających dwa rodzaje kationów metalicznych bądź dwa typy ligandów organicznych. Ostatnim sposobem modyfikacji było przyłączenie do grup aminowych kationów palladu, jako potencjalnych centrów katalitycznych.

Duży nacisk położony był na próby praktycznego wykorzystania syntetyzowanych materiałów. Pierwszym kierunkiem tych badań było sprawdzenie otrzymanych układów w roli katalizatorów łagodnego utleniania związków organicznych w fazie ciekłej. Reakcją modelową było utlenianie cykloheksenu, reakcja ta pozwoliła określić, które z otrzymanych materiałów wykazują obiecującą aktywność katalityczną oraz wysunąć przypuszczenia odnośnie mechanizmu utleniania związków węglowodorowych przy pomocy materiałów MOF. Pozwoliła również wskazać czy proces przebiega hetero- lub homogenicznie. Dwie kolejne reakcje katalityczne mają znaczenie praktyczne.

Wykazano, że materiały MOF zawierające w swej strukturze Cu oraz V mogą być aktywnymi katalizatorami utleniania 2,3,6-trimetylofenolu do trimetylobenzochinonu (półproduktu w syntezie witaminy e).

Utlenianie tetraliny do α -tetralonu przy pomocy otrzymanych materiałów MOF było najefektywniejsze dla układów MOF, w których występowały specyficzne wiązania pomiędzy atomami azotu występującymi w cząsteczkach ligandów a kationami miedzi.

Kolejnym sposobem potencjalnego wykorzystania otrzymanych materiałów MOF były badania mające na celu określenie zdolności pochłaniania CO_2 w warunkach dynamicznych oraz wskazanie, jakie czynniki mogą mieć wpływ na adsorpcję CO_2 .

Ostatnią drogą implementacji było użycie materiałów MOF jako matryc dla chromoforów (dmit, indygo) w celu otrzymania nowych pigmentów. Idea ta okazała się bardzo obiecująca. Szczególnie ciekawe rezultaty obserwowano, gdy w roli matryc wykorzystywane były materiały ZIF.

SUMMARY

The term molecular sieve now includes a great number of materials with various chemical compositions and different structures. The common feature the whole family of this materials is the uniform size and shape of the pore system in given type of the molecular sieve that allows only the selective adsorption of particles no larger than the size of the aperture of a pore system. The turbulent history of molecular sieves started over 60 years ago, although the first natural zeolites have been discovered 250 years ago. Developing of synthesis methods of microporous zeolites in the a half of twentieth century led to revolutionary changes in many branch of industry, environmental protection, agriculture, architecture. In particular, zeolites play an important role as a highly efficient and selective catalysts widely used in many strategic industrial technologies (crude oil processing). Great potential for wide range of applications encourage a searching for new types of molecular sieves and their new applications. A milestone in history of molecular sieve synthesis was the first use of organic compounds as crystallization directing agents. These compounds are removed after completed crystallization. Their presence made it possible to many new molecular sieve structures. Besides aluminosilicate zeolites obtained a number of zeolite materials with different chemical compositions were obtained there are 200 known zeolite structures now. Searching for structures with wide aperture of a pore system led to the discovery of ordered mesoporous materials. These materials are obtained also with contributio of organic compounds, especially of surfactants forming micelles, suitable for condensation inorganic precursors (silica) around them to form the walls of the uniform pores system (channels). After comleted synthesis the organic compounds are removed (mainly by burning).

Another breakthrough in the history of molecular sieve materials was discovery of materials which were obtained with inorganic and organic precursors, but in contrast to previous procedures, the organic segments was maintained in the final products and formed an integral part of the skeleton of porous crystalline structure. The most important representative of the organic-inorganic molecular sieve materials are family of MOF (metal organic frameworks). This is the newest family of molecular sieves, which after the discovery in 1990 is growing rapidly and raises great hopes. Despite the enormous number of publications dedicated to this family and hundreds of new examples of these materials, study them are still pioneering. Attempts to systematize their structures and properties are just beginning to appear.

Summary

At the start of this study the synthesis of MOF materials were not carried in our country. So the first task of this study was to get acquainted with synthesis procedures applied in the most advanced papers presented by leading scientific centers. The present study concern the synthesis, physico-chemical characteristics of MOF systems materials both already described in the literature and original own attempts to obtain new MOF materials, as well as looking for new modifications of synthesis – in order to find more convenient routes of synthesis. It was also undertaken a modification in order to introduce new functional groups (-NH₂, -NO₂) without affecting the crystalline structure of MOF. Preparation of mixed systems containing two kinds of metallic cations or two types of organic ligands was also performed. The last way of modification was to attach to the amino groups palladium cations as potential catalytic center.

The emphasis was put on trying the practical use of synthesized materials. The first way was to examine the prepared samples as mild oxidation catalysts in the liquid phase. Model reaction was the oxidation of cyclohexene, the reaction allowed to determine which of the materials indicates a promising catalytic activity and to propose a preliminary mechanism of hydrocarbon oxidation over MOF materials. It also allowed to indicate whether the process is heterogeneous or homogeneous. Two other catalytic reactions conducted in this study are of practical importance.

It was shown that MOF materials containing Cu and V in their structure are active catalysts for the oxidation of 2,3,6-trimethylphenol to trimethylbenzoquinone (an intermediate in the synthesis of vitamin e).

The oxidation of tetralin to α -tetralone over prepared MOF materials was most effective for samples with special bond between the nitrogen atoms present in the molecule ligands and copper cations.

Another way of practical application of obtained MOF materials adsorption of CO₂ in dynamic model and estimation of the factors responsible for adsorption of CO₂.

The last way of implementation was the use of MOF materials as matrices for the chromophores such as dmit and indigo to obtain new pigments. The results very promising. Particularly interesting results were observed when the role of the matrix materials were played by ZIF materials.

1 WSTĘP

Problematyka pracy doktorskiej koncentruje się na syntezie i badaniu materiałów określanych akronimem MOF (ang. Metal Organic Frameworks). Materiały MOF tworzone są przez dwa elementy różnej natury. Pierwszy są kationy metali stanowiące swego rodzaju „węzły” natomiast drugim elementem są ligandy organiczne stanowiące „mostki” pomiędzy poszczególnymi węzłami. Powstające koordynacyjne wiązania pomiędzy „węzłami” i „mostkami” pozwala otrzymywać krystaliczne struktury trójwymiarowe. Pokreślić należy dużą różnorodność stosowanych kationów metalicznych oraz ligandów organicznych, co umożliwia otrzymywanie struktur MOF o rozmaitej geometrii i właściwościach. Budowa tych materiałów pozwala uzyskać w ich wnętrzu puste przestrzenie. Znamioną cechą materiałów MOF jest to, że wolne przestrzenie stanowią znaczącą część ich objętości. Dzięki bardzo delikatnemu „ażurowemu” szkieletowi materiały te charakteryzują się rekordowo wysokimi powierzchniami właściwymi przekraczającymi nawet 6000 m²/g (BET). To tak, jakby bardzo cienka kartka papieru o powierzchni bliskiej powierzchni 10 boisk do gry w siatkówkę ważyła zaledwie 1 gram. Odkryte pod koniec lat 90-tych materiały MOF, należą do najmłodszych rodzin sit molekularnych. Budzą one nie tylko ciekawość naukowców, o czym świadczy lawinowy wzrost publikacji (ponad 1000 publikacji rocznie), ale dzięki swoim interesującym właściwościom mogą stać się materiałami szeroko wykorzystywanymi w praktyce.

Zakład Technologii Chemicznej UAM jest pierwszym w Polsce zespołem zajmującym się syntezą, modyfikacją i charakterystyką materiałów MOF oraz badaniem ich praktycznego wykorzystania. Badania prowadzone w pracy doktorskiej obejmują syntezę materiałów MOF zarówno tych opisywanych w literaturze, jak i prób otrzymania nowych materiałów, poprzez modyfikację „węzłów” lub „mostków” w tych materiałach. Istotnym zadaniem były próby uzyskiwania układów „binarnych” zawierających kationy różnego rodzaju, jak również wprowadzanie grup funkcyjnych o określonym charakterze do segmentów organicznych powstającego produktu. Otrzymywane materiały poddawano szerokiej charakterystyce fizykochemicznej, jak również prowadzono badania nad ich nowymi potencjalnymi zastosowaniami.

MOF-y to przede wszystkim doskonale adsorbenty. Podejmowane są próby magazynowania w ich przestrzeniach wewnętrznych gazowych nośników czystej energii takich jak wodór czy metan. Zastosowanie MOF-ów może zrewolucjonizować techniki ich przechowania. Zwykle gazy te umieszczane są w butlach stalowych pod wysokim ciśnieniem

(150 atm.). Zastosowanie materiałów MOF pozwala przechowywać gaz w tańszych i bezpieczniejszych warunkach. Nadzwyczajne właściwości materiałów MOF mogą być również wykorzystane do separacji gazów, np. oddzielania CO₂ obecnego w gazach odlotowych z elektrowni od tlenu i azotu, jak również do jego magazynowania. Podjęte badania miały na celu porównanie, które z otrzymanych układów mogą być potencjalnymi adsorbentami CO₂. Pomiary adsorpcji tlenku węgla (IV) prowadzone były w warunkach dynamicznych, w „prototypowym” układzie naszego autorstwa.

Ogromne nadzieje wiązane są z wykorzystaniem materiałów MOF w roli katalizatorów. Mimo niższej trwałości termicznej niż „klasycznych” sit molekularnych wydaje się możliwe zastosowanie ich w reakcjach katalitycznych zachodzących w umiarkowanych temperaturach. Kationy metali tworzące ich strukturę mogą być centrami aktywnymi w pewnych reakcjach. Jest prawdopodobne, że kationy metali przejściowych mogą wykazywać ich znaną aktywność w reakcjach red-oks. W pracy przeprowadzono testy katalityczne otrzymanych preparatów w reakcji utleniania cykloheksenu, 2,3,6-trimetylofenolu i tetraliny.

Trimetylobenzochinon jest półproduktem stosowanym w syntezie witaminy E. Prowadzone badania wpisują się w trend prób heterogenizacji procesu, jego syntezy. Materiały MOF nie były dotąd prezentowane w literaturze w roli katalizatorów tego procesu.

α -Tetralon jest związkiem pośrednim stosowanym w przemyśle farmaceutycznym. Używany jest też jako dodatek do oleju napędowego, który zwiększa jego liczbę cetanową. W literaturze opisywano tylko kilka przykładów wykorzystujących materiały MOF w roli katalizatorów tego procesu. Prace te podkreślają, że użyte materiały MOF mogą z powodzeniem być używane jako heterogeniczne katalizatory.

Nawiązując do doświadczeń zespołu badawczego podjąłem próbę wykorzystania materiałów MOF jako matryc goszczących zakotwiczone cząsteczki gości. Wielkie przestrzenie wewnętrzne materiałów MOF, jak również charakter chemiczny powierzchni wewnętrznych mogą sprzyjać trwałemu uwięzieniu gości oraz ich wysokiej dyspersji. Bardzo atrakcyjnym kierunkiem badań, jest synteza nowych pigmentów poprzez enkapsulowanie cząsteczek chromoforów (dmit (1,3-ditiolo-2-tion-4,5-ditiolan) oraz indygo i jego pochodne - analogi Błękitu Majów).

2 CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1 Postęp w dziedzinie sit molekularnych: od naturalnych zeolitów po materiały MOF

Pojęcie sita molekularne obejmuje ogromną liczbę materiałów o różnorodnym składzie oraz różnych strukturach. Cechą łączącą te materiały jest to, że są to adsorbenty posiadające jednorodny system porów, o jednakowych rozmiarach i kształcie. Materiały te są zdolne do selektywnej adsorpcji cząsteczek związków chemicznych, których cząsteczki mają rozmiary nie większe niż średnica porów. Sita molekularne możemy podzielić na: mikroporowate, których średnice porów nie przekraczają 2 nm, mezoporowate o średnicy porów od 2 do 50 nm oraz makroporowate powyżej 50 nm. W momencie wprowadzenia terminu sita molekularne (1932 r.)¹ jedynymi znanymi przedstawicielami tej grupy związków były naturalne mikroporowate zeolity.

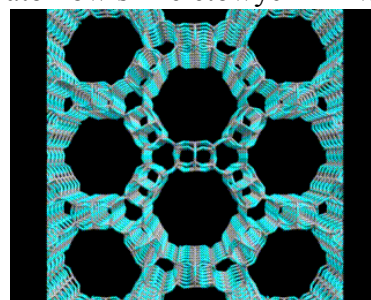
2.1.1 Nieorganiczne sita molekularne

Naturalne zeolity sięgają swą historią roku 1756, kiedy został odkryty pierwszy ich przedstawiciel – stylbit². Przez ponad dwieście lat zeolity nie wzbudzały większego zainteresowania. Sytuacja uległa drastycznej zmianie w latach 40-tych³ XX, gdy zainteresowanie procesami adsorpcji ogromnie się rozwinęło, a szczególnie, gdy pojawiły się pierwsze zeolity syntetyczne, w tym otrzymywane w skali przemysłowej (A, X i Y). Szybko znalazły one zastosowanie w procesach adsorpcji, separacji i osuszaniu. Olbrzymie znaczenie miało odkrycie właściwości katalitycznych zeolitów. Wkrótce po tym odkryciu zostały one (X i Y (Rys. 1.⁴)) wprowadzone do przemysłu jako niezwykle efektywne katalizatory krakingu i innych procesów rafineryjnych. Znaczącym krokiem w historii rozwoju zeolitów było rozpoczęcie syntez z udziałem organicznych soli alkiloamoniumowych. Kationy organiczne okazały się, bardzo użyteczne, jako czynniki kierujące krystalizacją (ang. templating agent). Obecność wybranych związków organicznych w wyjściowej mieszaninie reagentów wpływa na kierunek krystalizacji i pozwala uzyskać określone struktury, często dotąd nieznanne, o niespotykanych bardzo wysokich modułach krzemowych (ZSM-5, Beta czy materiał czysto krzemowy silikalit)⁵⁻⁷. Idea użycia organicznych cząsteczek jako wzorników syntezy pozwoliła również otrzymać materiały o

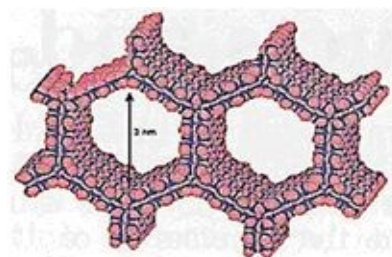


Rys. 1. Struktura przestrzenna zeolitu X

innym składzie chemicznym niż zeolity (zawierające nie tylko glin i krzem w strukturze). Odkryte na początku lat 80-tych mikroporowate krystaliczne fosforany glinu (materiały AlPO)^{8, 9} wykazywały struktury podobne do struktur zeolitowych (np. AlPO-20 – SOD, AlPO-36 – FAU), ale otrzymano też cały szereg zupełnie nowych struktur: AlPO-5, VPI-5 (Rys. 2.¹⁰). Cechą charakterystyczną tych materiałów jest obojętny ładunek szkieletu i brak kationów, a z drugiej strony łatwiejsza substytucja izomorficzna atomów szkieletowych niż w przypadku układów glinokrzemowych. Dzięki temu możliwe było użycie do syntez całej gamy różnych pierwiastków do otrzymania sit molekularnych. Wprowadzenie w miejsce glinu atomów krzemu pozwoliło uzyskać materiały SAPO¹¹. Wprowadzenie innych heteroatomów pozwalało uzyskać materiały MeAPO (Me - Co, Fe, Mg, Mn, Zn)¹², czy EIAP0 (El - As, B, Ga, Ge, Li, Ti)¹³. Duża elastyczność szkieletów fosforanowych pozwoliła uzyskać struktury o bardzo szerokich, nieosiągalnych dotąd rozmiarach porów przekraczających 1 nm (np. VPI-5)¹⁴. Osiągnięcia te rozbudziły nadzieję na otrzymanie sit molekularnych o jeszcze większych średnicach porów. Niezwykle użyteczne właściwości adsorpcyjne, jonowymienne i katalityczne krystalicznych materiałów mikroporowatych dotyczą jednak głównie stosunkowo niewielkich cząsteczek, co stanowiło poważne ich ograniczenie i zachęcało do intensywnych poszukiwań sit molekularnych o jeszcze szerszych otworach (mezoporach). Nadzieje na uzyskanie trwałych materiałów o bardzo szerokich porach wydawały się nie maleć, gdy na początku lat 90, ubiegłego wieku, koncerny Mobil oraz Toyota przedstawiły zupełnie nową rodzinę mezoporowatych sit molekularnych^{15, 16}. W przeciwieństwie do znanych dotąd mikroporowatych sit molekularnych były to materiały amorficzne. Ich synteza była analogiczna do hydrotermalnej preparatyki zeolitów, a kluczową rolę w kształtowaniu mezoporowatej jednolitej struktury odgrywały organiczne czynniki porotwórcze, którymi były najczęściej roztwory surfaktantów tworzących micelle. Porotwórcze reagenty były usuwane (najczęściej przez wypalenie) po zakończonej syntezie. Pierwsze sita mezoporowate były materiałami czysto krzemionkowymi (Rys. 3.¹⁷). Uporządkowanie występuje w nich tylko na poziomie kanałów lub komór, a ściany są amorficzne. Duże szanse aplikacyjne w selektywnej adsorpcji dużych cząsteczek wiązano z ich rozmiarami

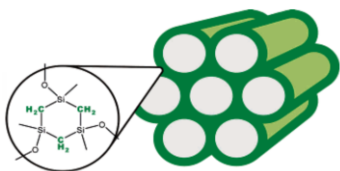


Rys. 2. Struktura przestrzenna zeolitu VPI-5



Rys. 3. Heksagonalny system kanałów w materiale MCM-41

porów oraz rozwiniętą powierzchnią właściwą. Wśród innych możliwych zastosowań można oczekiwać użycia ich w roli matrycy do zakotwiczenia leków, chromoforów czy sensorów, a szczególnie duże nadzieje wiązane są z wykorzystaniem ich w procesach katalitycznych. Mimo bardzo licznych badań nad katalitycznymi i adsorpcyjnymi właściwościami materiały mezoporowate nie znalazły dotąd znaczących zastosowań praktycznych.



Rys. 4. System kanałów w materiałach PMO

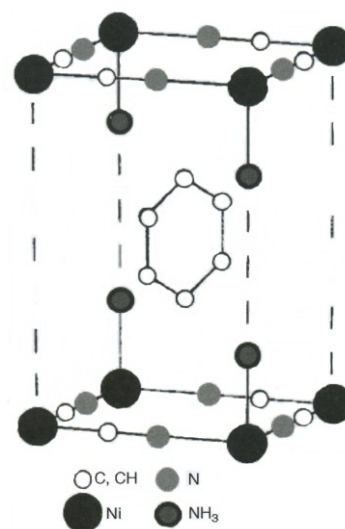
Kolejnym przełomowym krokiem w syntezach sit molekularnych było użycie cząsteczek organicznych nie wyłącznie w roli środka sterującego krystalizacją lecz jako komponentu prekursora budującego szkielet sita molekularnego. W ten sposób, pod koniec XX powstały sita molekularne organiczno-nieorganiczne do których należą materiały takie jak ZOL (ang. Zeolite materials containing an Organic group as Lattice)¹⁸⁻²⁰ czy PMO (ang. Periodic Mesoporous Organosilicas)^{21, 22}(Rys. 4.²³). Materiały MOF również należą do tej grupy materiałów organiczno-nieorganicznych.

2.1.2 Rozwój porowatych koordynacyjnych polimerów (PCP)/MOF

Z końcem lat 90-tych XX wieku pojawiły się nowe porowate organiczno-nieorganiczne hybrydy, które stanowią najnowszą rodzinę materiałów porowatych. Porowate koordynacyjne polimery PCP (ang. porous coordination polymers) znane również jako materiały metalo-organiczne MOF (ang. metal-organic framework) posiadają regularny zakres porów od micro- po mezopory i charakteryzują się wysoce rozwiniętymi powierzchniami właściwymi. Często oba terminy, PCP oraz MOF, używane są zamiennie, jednak dąży się do usystematyzowania tych nazw i wyodrębnienia obu klas odpowiednich związków.

2.1.2.1 Polimery koordynacyjne (ang. CP-s)

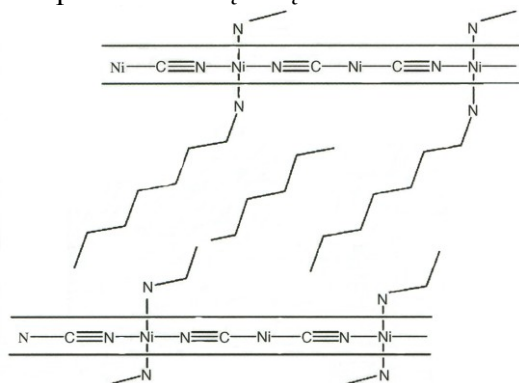
Koordynacyjne polimery to rodzina związków o strukturach tworzonych przez metaliczne jony oraz organiczne i/lub nieorganiczne ligandy połączone przy pomocy wiązania koordynacyjnego. To połączenie może prowadzić do uzyskania jedno- dwu- lub trójwymiarowych sieci. Termin koordynacyjne polimery po raz pierwszy został użyty w 1916^{24, 25}. Jednakże



Rys. 5. Struktura kompleksu Hofmann'a

rozwój chemii CP wiąże się z rozwojem krystalografii. Jest to przykład jak rozwój w jednej dziedzinie nauki wpływa na powiązane z nią dziedziny nauki. Dokładne poznanie struktur CP było możliwe dzięki krystalografii rentgenowskiej pojedynczego kryształu. Wśród koordynacyjnych polimerów znajdują się także materiały nieporowate czy amorficzne.

Pierwsza krystaliczna sieć koordynacyjna opisywana wzorem chemicznym $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)\text{C}_6\text{H}_6$ (Rys. 5.²⁶) została odkryta przez Hofmann'a i Küspert'a w 1897r.,^{26, 27} a jej krystaliczność została potwierdzona w 1954 roku przez zespół Powella (techniką XRD)²⁸. Szkielet tego materiału tworzony jest przez atomy Ni i grupy funkcyjne $-\text{CN}$ powiązane ze sobą wiązaniem koordynacyjnym. Połączenia te tworzą dwuwymiarowe warstwy, które są równoległe rozmieszczone względem siebie. W kanałach pomiędzy warstwami enkapsulowane są cząsteczki benzenu. Wkrótce potem opisane zostały różnego rodzaju



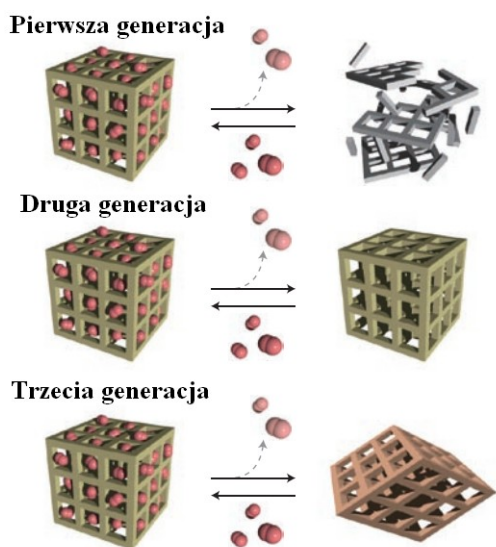
Rys. 6. Proponowana struktura dla rozbudowanego kompleksu Hofmann'a przy pomocy *n*-alkiloamin

modyfikacje kompleksu Hofmann'a. Iwamoto zauważył, że kompleks ten można podzielić na trzy części: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{C}_6\text{H}_6$ oraz że jest możliwe zastąpienie Ni (w kationie) innymi metalami, takimi jak: Zn, Cd, Cu, Mn, Fe, Co, natomiast Ni znajdującego się w anionie metalami takimi jak: Pd, Pt. Cząsteczki benzenu mogą zostać zastąpione aniliną, pirolem czy tiofenem^{29, 30}. Walker i Hawthorne zaproponowali kolejną modyfikację. W miejsce amoniaku w ich kompleksie wstawione zostały *n*-alkiloaminy (Rys. 6.²⁶), co pozwalało rozsunąć kolejne warstwy tworzone przez Ni i grupy $-\text{CN}$ ³¹. Podążając tą strategią Iwamoto wstawił etylenodiaminę, oraz w późniejszym czasie dłuższe diaminy, co pozwoliło uzyskać materiały, w których można było selektywnie enkapsulować odpowiednio duże cząsteczki aromatyczne³².

Kolejną przełomową modyfikacją było zastąpienie grup $-\text{CN}$ innymi organicznymi „łącznikami”. Różnorodność otrzymanych w ten sposób struktur pozwalała otrzymywać materiały o zróżnicowanych rozmiarach komór. W 1989³³ r., Robson zaprezentował pierwszą organiczną trójwymiarową sieć utworzoną z elementów $\{\text{Cu}^{1+}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CN}^4)]^+\}$ połączonych przy pomocy teraedrycznych ligandów „mostkowych” 4,4',4'',4-tetracyjanotetrafenylometanu. Ta nowa strategia, przy pomocy „mostkowych” cząsteczek organicznych o określonych kształtach i rozmiarach pozwalała otrzymywać materiały zawierające duże komory.

Pierwszym katalitycznym procesem, w którym porowate koordynacyjne polimery były wykorzystane w roli katalizatorów była reakcja benzaldehydu z cyjanotrimetylosilanem. Katalizatorem tej reakcji był $\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2$ (bpy-bipirydyna)³⁴. Proces przebiegał z 77% wydajnością. Przykład ten unaocnił, że przestrzeń wewnętrzna porowatych koordynacyjnych polimerów może być dostępna dla reagentów procesu katalitycznego.

W 1995 r. Zaworotko i Yaghi^{35, 36} opisywali otrzymane koordynacyjne sieci organiczno-nieorganiczne. Zaworotko otrzymał materiał $\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_2\text{SiF}_6$ zawierający duże, nie przeplatające się kanały ($8 \times 8 \text{ \AA}$). Rozmiary tych kanałów były porównywalne z rozmiarami porów szerokoporowatych zeolitów. Objętość porów stanowiła 50% całkowitej objętości materiału. W tym samym roku Yaghi przedstawił udaną hydrotermalną syntezę materiału, który posiada trzy identyczne kanały wzajemnie się przeplatające (materiał $\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1,5}\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1,25}$). W trójwymiarowym systemie kanałów znajdowały się jony



Rys. 7. Klasyfikacja koordynacyjnych polimerów

azotanowe (pozostałe po syntezie), które mogły być wymienione na jony SO_4^{4-} czy BF_4^- . Materiał ten wykazywał stabilność do temperatury $180 \text{ }^\circ\text{C}$ w atmosferze gazu obojętnego, natomiast w obecności wody do $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kitagawa w 1997 r. po raz pierwszy badał właściwości adsorpcyjne porowatych koordynacyjnych polimerów³⁷. Testowane były materiały o wzorze ogólnym $\text{M}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$, gdzie $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ lub Zn . Przeprowadzone badania obejmowały charakterystykę zdolności adsorpcyjnych nowych materiałów względem gazów takich jak CH_4 , N_2 i

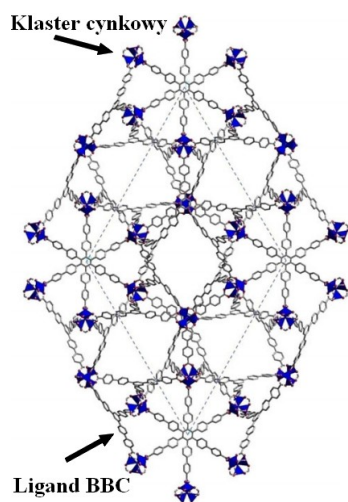
O_2 . Ważną obserwacją było to, że podczas adsorpcji ww. gazów nie następował spadek krystaliczności badanych materiałów, co potwierdzone zostało techniką XRD.

Jedną z prób klasyfikacji koordynacyjnych polimerów proponuje podział na trzy grupy³⁸. Pierwsza grupa to materiały posiadające system otworów wewnętrznych wypełnionych i podtrzymywanych przez cząsteczki gości, który załamuje się po ich usunięciu (Rys. 7.³⁹). Druga generacja to materiały porowate posiadające silny system szkieletowy utrzymujący się nawet po usunięciu cząsteczek gości. W końcu trzecia grupa posiada elastyczny, giętki szkielet, który może się odwracalnie modyfikować pod wpływem cząsteczek gości lub w odpowiedzi na bodźce zewnętrzne takie jak: światło, temperatura czy

pole elektryczne. Ta ostatnia kategoria nazywana jest również dynamicznymi porowatymi polimerami koordynacyjnymi (ang. dynamic porous coordination polymers)⁴⁰ lub materiałami oddychającymi (ang. breathing materials)⁴¹⁻⁴⁴. Zgodnie z powyższą klasyfikacją materiały MOF przynależą do drugiej lub trzeciej generacji koordynacyjnych polimerów. Trzy charakterystyczne cechy materiałów MOF to: krystaliczność, porowatość oraz silne wiązania metal - ligand organiczny. Termin MOF (ang. Metal-Organic Frameworks) został wprowadzony przez Yaghi'ego w 1995⁴⁵ roku.

2.1.2.2 Związki metaloorganiczne typu MOF

Od połowy lat 90-tych do syntez materiałów nieorganiczno-organicznych zaczęto wykorzystywać związki oligokarboksyłowe (kwasy zawierające co najmniej dwie grupy karboksylowe). Kamieniem milowym było odkrycie przez Yaghi'ego materiału MOF-2 (Zn(BDC)(DMF)(H₂O) (BDC-kwas tereftalowy, DMF – N,N-dimetloformamid)⁴⁶. Materiał ten wykazuje strukturę dwuwymiarową o trwałych mikroporach. Kolejnym krokiem była synteza materiału posiadającego trójwymiarową strukturę, określonego akronimem MOF-5. Niespodzianką była, wysoka powierzchnia właściwa jak również objętość porów tego materiału (2900 m²/g), znacząco większa niż powierzchnie właściwe zeolitów. Natomiast gęstość tego materiału (0,59g/cm³) była jedną z najniższych rejestrowanych dla materiałów krystalicznych⁴⁷.



Rys. 8. Struktura MOF-200

Drugim przykładem materiału posiadającego trójwymiarową strukturę odkrytego w tym samym roku co MOF-5 (1999) jest materiał HKUST-1. Składa się on z kationów miedzi i ligandów organicznych, którymi są aniony kwasu benzenotrikarboksylowego. Objętości porów materiału HKUST-1 były porównywalne do uzyskiwanych w zeolitach⁴⁸.

Ważnym wydarzeniem w historii rozwoju tych materiałów była pierwsza synteza materiału MOF-177 przeprowadzona w 2004 przez Yaghi'ego. Powierzchnia tego materiału, wyznaczona na podstawie modelu Langmuira wynosiła 4500 m²/g i była najwyższą zarejestrowaną do tej pory (pięć razy wyższa niż dla zeolitów o najwyższej powierzchni)⁴⁹.

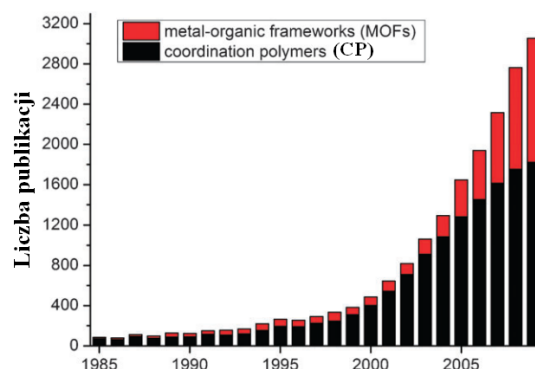
Grupa badawcza Ferey'a otrzymała w 2005 materiały opisane akronimem MIL-101 o niezwykle wysokiej powierzchni właściwej. Powierzchnia właściwa tego materiałów osiągała

wartości 4100 m²/g (model BET), a dodatkowo, materiały te posiadały bardzo duże komory o rozmiarach rzędu mezoporów (>2nm)⁵⁰.

W 2009 roku dokonano syntezy materiału o jeszcze wyższej powierzchni właściwej (materiał UMCM-2)⁵¹. Do budowy struktury tego materiału użyto tych samych klasterów metalicznych co w przypadku MOF-5 czy MOF-177, ale zastosowano mieszane ligandy organiczne o różnej geometrii. Powierzchnia właściwa dla tego materiału wyniosła 5200 m²/g (model BET), a system porów zawierał zarówno mikropory 1,4-1,6 nm oraz 1,6-1,8 nm jak również mezopory 2,4-3 nm.

Ostatnie doniesienia literaturowe wskazują, że materiał MOF-200 (Rys. 8.⁵²) (o wzorze Zn₄O(BBC), gdzie BBC (to benzen podstawiony sześcioma grupami karboksy-bifenyłowymi) otrzymany w grupie badawczej Yaghi'ego charakteryzuje się najbardziej jak dotąd rozwiniętą powierzchnią właściwą 6200 m²/g (model BET)⁵³.

Niezwykłe dynamiczny rozwój badań nad tą nową rodziną sit molekularnych przejawia się w prezentacji wielkiej liczby nowych materiałów oraz opisu ich struktur i właściwości (ponad 1000 publikacji rocznie)⁴⁰ (Rys. 9.⁵⁴). Obecnie liczbę prezentowanych materiałów typu MOF szacuje się na ponad 3000⁵⁵.



Rys. 9. Liczba publikacji dotycząca MOF i CP w latach od 1985-2009

Liczba publikacji na temat materiałów MOF lawinowo rośnie i jak zwykle w okresie pionierskim sporym utrudnieniem w śledzeniu dynamicznego rozwoju tej dziedziny wiedzy jest brak systematycznej terminologii. Autorzy używają własnych symboli dla opisu odkrytych przez siebie materiałów i bezpośrednio porównywanie ich z innymi materiałami nastęrcza pewne trudności. Niektórzy autorzy używają akronimów (np. MIL-n (Matériaux de l'Institut Lavoisier)⁵⁶, HKUST-n (Hong-Kong University of Science and Technology)⁴⁸, CPO-n (Coordination Polymer of Oslo)⁵⁷, i ITQMOF-n (Instituto de Tecnología Química Metal Organic Framework)⁵⁸, UMCM-n (University of Michigan Crystalline Material)⁵¹) pochodzących od nazw instytucji dla opisu preparatów uzyskanych w swojej pracowni z dodatkiem cyfrowym, który odpowiada chronologii syntez. Istnieją również oznaczenia bardziej systematyczne, np. MOF-n (Metal Organic Framework)⁵⁹, COF-n (Covalent Organic Framework)⁶⁰, RPF-n (Rare-earth Polymeric Framework)⁶¹ czy MPF-n (Metal Peptide Framework)⁶². Nazwa może również wskazywać typ struktury np. seria ZMOF-n (Zeolite-

like Metal Organic Framework)⁶³, ZIF-n (Zeolitic Imidazolate Framework)⁶⁴ lub mesoMOF-n (Mesoporous Metal Organic Framework)⁶⁵.

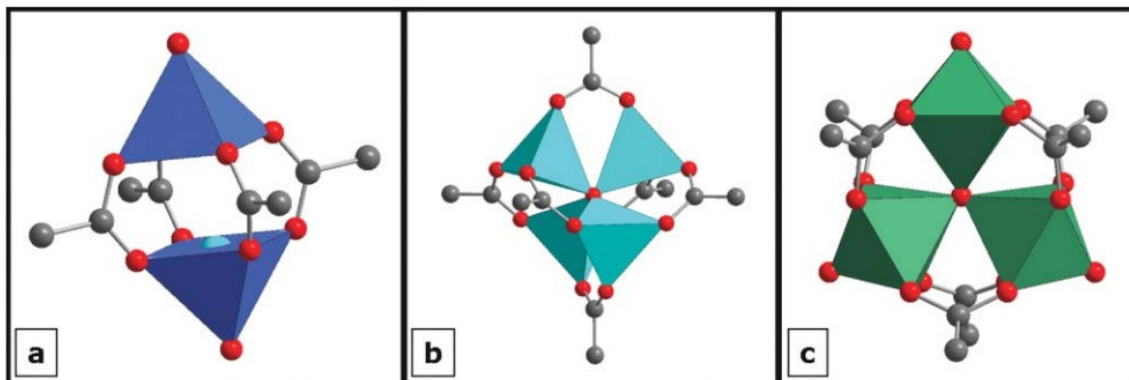
Alternatywą w/w sposobów nazewnictwa jest używanie wzorów empirycznych materiałów. Wzory zawierają nazwy metalu lub metali oraz ligandu lub ligandów oraz stechiometrię w powtarzalnych jednostkach. Takimi przykładami są: $Zn_4O(BDC)_3$ (inaczej MOF-5), Cu_3BTC_2 (inaczej HKUST-1). Proponowaną, bardziej systematyczną terminologią jest terminologia oparta o typ sieci krystalicznej przyjmowany przez otrzymywane materiały. Sieci te reprezentowane mogą być przez trzy literowe symbole (np. sod, rho, gis, itd.). Wadą tej metody jest brak jakichkolwiek informacji o chemicznej naturze opisywanych w ten sposób materiałów⁶⁶.

2.2 Budowa chemiczna materiałów MOF

Znamienną cechą budowy materiałów MOF jest połączenie dwóch segmentów różnej natury. Jednym z segmentów są kationy metali, stanowią one tzw. „węzły” metaliczne. Drugim segmentem są cząsteczki organiczne występujące w roli „mostków” łączących wcześniej wspomniane „węzły” metaliczne. Koordynacyjne połączenie „węzłów” z „mostkami” tworzy zorganizowane i powtarzające się trójwymiarowe elementy, tworzące sieć krystaliczną. Łączniki organiczne są cząsteczkami zawierającymi co najmniej dwie grupy funkcyjne, zdolne do tworzenia połączeń koordynacyjnych z nieorganicznymi kationami. Pokreślić należy dużą różnorodność stosowanych kationów metalicznych oraz ligandów organicznych, co umożliwi otrzymywanie struktur MOF o rozmaitej geometrii i właściwościach.

2.2.1 „Węzły” metaliczne

Pierwsze syntezy materiałów MOF wykorzystywały głównie kationy metali przejściowych, wśród których wymienić należy Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} (Rys. 10.⁶⁷).



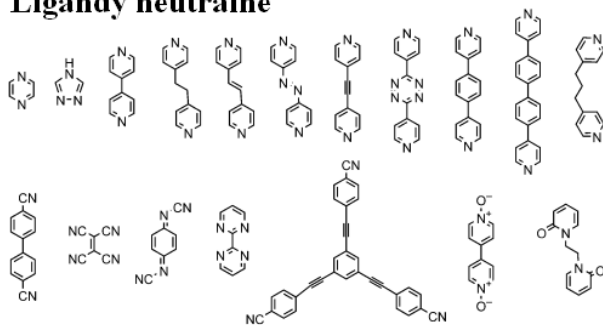
Rys. 10. Przykładowe klaster metaliczne: a) klaster miedziowy $2 Cu^{2+}$ (HKUST-1), b) klaster cynkowy $[Zn_4O]^{6+}$ (MOF-5), c) klaster chromowy $[Cr_3O]^{6+}$ (MIL-101)

Używane są również metale ziem alkalicznych (np. Ca, Sr, Ba, Ra) metale grup głównych układu okresowego (np. Sn, Al) czy metale ziem rzadkich (np. Sc, Y, lantanowce)^{40, 66-68}. Projektowanie geometrii struktur MOF uwzględniać powinno takie parametry jak: rodzaj użytego pierwiastka, jego wartościowość, ale także typowe liczby koordynacyjne przyjmowane przez dany pierwiastek.

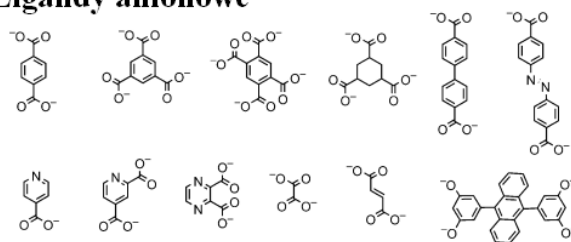
2.2.2 „Mostki” organiczne

Ligandy organiczne używane do budowy materiałów MOF powinny zawierać w swej budowie donory elektronów (np. N, O)⁵⁶. W przypadku związków zawierających azot, stosowane są związki z grupami: amidowymi, imidiazolowymi, pirydyłowymi, cyjanowymi itd. Gdy donorem elektronów jest tlen to wykorzystywane są aromatyczne cząsteczki oligokarboksylowe, ale także cząsteczki zawierające grupy fosfoniowe czy sulfonowe. Do budowy materiałów MOF mogą być wykorzystywane ligandy neutralne oraz ligandy zawierające ładunek elektryczny (Rys. 11.⁴⁰), z tym, że ligandy kationowe są rzadziej stosowane ze względu na ich mniejsze powinowactwo koordynacyjne do kationów metali⁴⁰. Istotnym parametrem ligandów organicznych jest ich geometria oraz długość. Jak wspomniano wcześniej, dzięki użyciu ligandów organicznych o tym samym charakterze chemicznym lecz innych rozmiarach (długości), możliwe jest otrzymywanie materiałów o tej samej sieci krystalicznej (posiadających tę samą topologię), różniących się rozmiarach otworów sorpcyjnych i wewnętrznych komór (ang. isoreticular MOF)⁶⁹

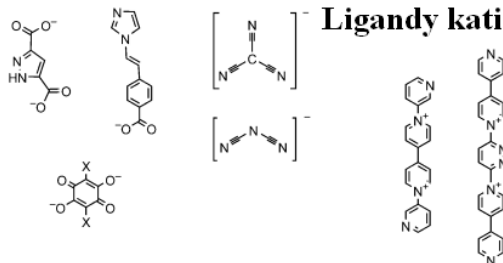
Ligandy neutralne



Ligandy anionowe



Ligandy kationowe

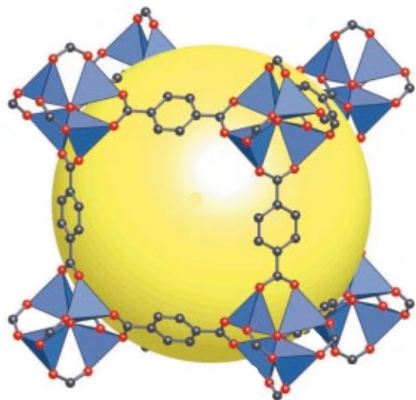


Rys. 11. Przykłady ligandów organicznych

2.3 Najbardziej spektakularne struktury MOF

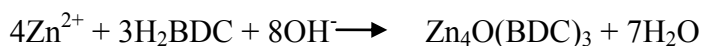
Żaden z materiałów MOF nie jest produkowany, jak dotąd, na dużą skalę. Kilka materiałów, dostępnych komercyjnie jest produkowane w skali laboratoryjnej. Pierwszym materiałem produkowanym przez firmę BASF SE w ilości rzędu kilku ton jest materiał Basolite™A520 (zawierający glin i kwas fumarowy). Firma ta produkuje także Basolite™Z1200 (ZIF-8), Basolite™A100(MIL-53(Al.)), Basolite™C300(Cu₃BTC₂) czy Basolite™F300 (MIL-100(Fe)), Basolite™M050(Mg-kwas mrówkowy)⁷⁰. Pracuje również instalacja pilotażowa w Korei Południowej (KRICT) produkująca MIL-100(Fe) oraz MIL-101(Cr). Zdolność produkcyjna tej firmy wynosi od kilkudziesięciu do kilkuset kilogramów MOF dziennie⁷¹. Z ogromnej liczby struktur MOF wyróżnić można te, które zwracają szczególną uwagę badaczy i niosą ze sobą możliwości praktycznego zastosowania. Spośród szeregu materiałów MOF wyróżniają się one powtarzalnością syntez, stosunkowo wysoką stabilnością termiczną i chemiczną oraz wysoce rozwiniętą powierzchnią właściwą.

Materiałem, który rozpoczął gwałtowne zainteresowania materiałami MOF jest MOF-5 (Rys. 12.⁵⁵) uzyskany w laboratorium Yaghi'ego. Mimo że jest on jednym z najdłużej znanych materiałów MOF, to wciąż budzi wielkie zainteresowanie badaczy jako obiekt potencjalnych zastosowań. Szczególnie intensywnie badane są jego właściwości adsorpcyjne



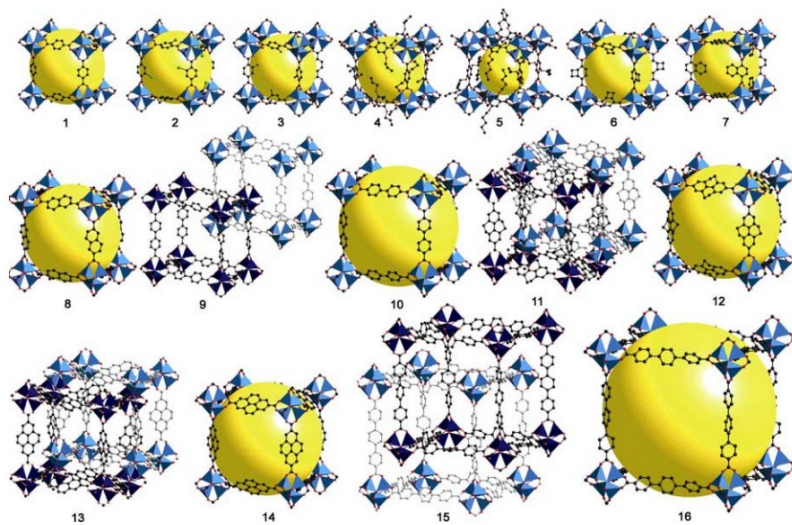
Rys. 12. Struktura MOF-5

(np. możliwość magazynowanie wodoru). Synteza tego materiału przebiega z wykorzystaniem techniki solwotermalnej (120 °C), a rozpuszczalnikiem jest DMF. Zbudowany jest on z klastrów cynkowych $[Zn_4O]^{6+}$ oraz organicznych ligandów, którymi są aniony kwasu tereftalowego $[O_2C-C_6H_4-CO_2]^{2-}$ (BDC). Powierzchnia właściwa tego materiału wynosi $\sim 2900 \text{ m}^2/\text{g}^{69}$, ze średnicą porów rzędu 13 Å. Poniżej przedstawiony jest schemat reakcji powstawania MOF-5⁷²:



MOF-5 jest stabilny do temperatury ok. 400 °C w atmosferze azotu, natomiast wrażliwy jest na obecność wody i nawet w temperaturze pokojowej ulega stopniowej degradacji.

Yaghi zauważył również, że wykorzystanie tego samego jak w przypadku MOF-5 klastru metalicznego cynku $[Zn_4O]^{6+}$ oraz pochodnych kwasów polikarboksyłowych,

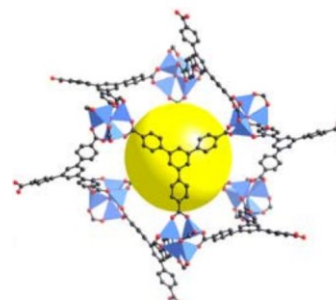


Rys. 13. Przykłady struktur MOF ilustrujące idee IRMOF

zawierających takie podstawniki jak: -Br, -NH₂, -OCH₃ oraz użycie dłuższych ligandów o tej samej geometrii co kwas tereftalowy (pochodne bifenyłu, piranu czy terfenyłu) prowadzi do otrzymania całej rodziny materiałów MOF określonej przez niego IRMOF (ang. isoreticular MOF)⁴⁷.

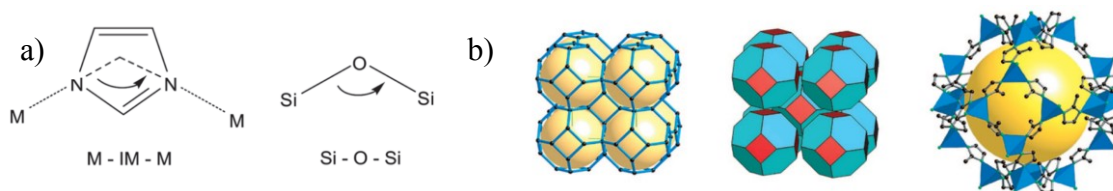
Słowo isorecticular, wywodzi się z języka greckiego (iso- oznacza ta sama, natomiast reticular oznacza sieciowy), a więc są to materiały „równosieciowe”. Dotychczas zsyntetyzowano szesnaście różnych materiałów IRMOF (Rys. 13.⁶⁹). Dzięki zastosowaniu różnych ligandów różniących się długością, czy dodatkowymi grupami funkcyjnymi możliwe jest otrzymywanie materiałów MOF o różnych rozmiarach porów oraz posiadających różne właściwości fizykochemiczne.

Ciekawym materiałem uzyskanym w laboratorium Yaghi’ego jest MOF-177 (Rys. 14.⁶⁹). Jego niezwykłą cechą jest bardzo rozwinięta powierzchnia właściwa – aż 4500 m²/g. Zbudowany jest on z klasterów cynku, identycznych jak w MOF-5 oraz ligandu organicznego anionu kwasu 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowego (BTB)⁴⁹.



Rys. 14. Struktura MOF-177

Kolejną grupą materiałów budzących wielkie zainteresowanie są materiały ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework). Te porowate, krystaliczne układy posiadają trójwymiarową strukturę, która zbudowana jest z pojedynczych kationów metali, zazwyczaj Zn²⁺, ale także Cu²⁺ czy Co²⁺ połączonych z ligandami organicznymi, którymi są pochodne imidazolu. Ze względu na to, że wielkość kąta utworzonego w wyniku połączenia M-Im-M (M-metal, Im –imidazol) jest zbliżona do wielkości kąta Si-O-Si (145°) występującego w zeolitach (Rys. 15.a⁷³), możliwe jest otrzymywanie wielu materiałów zeolitopodobnych. Wśród materiałów ZIF znane są liczne strukturalne analogi sodalitu (ZIF-7, 8, 9), RHO (ZIF-11, 12), LTA (ZIF-20, 21, 22), GME



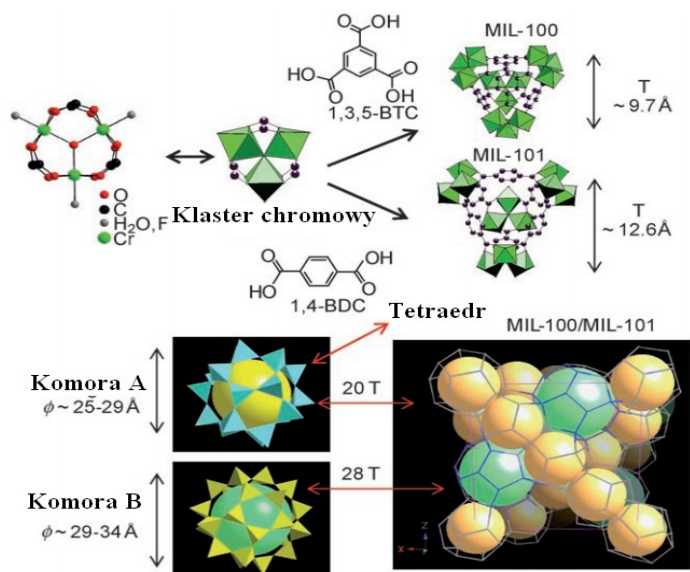
Rys. 15. a) podobieństwo kąta pomiędzy kationami metali a imidazolem występującego w materiałach ZIF do kąta występującego w tetraedrach krzemowych w zeolitach, b) materiał ZIF-8 o strukturze sodalitu

(ZIF-68, 69, 70), GIS (ZIF-74, 75), BCT (ZIF-1, 2, 64), MER (ZIF-10, 60)⁶⁴. Faktem godnym podkreślenia jest ich stosunkowo wysoka stabilność chemiczna i termiczna w porównaniu z innymi materiałami MOF. Przykładem takiego trwałego materiału może być ZIF-8 (Rys. 8.b⁷³), który zachowuje swoją strukturę nawet po 24h traktowaniu wrzącym wodnym roztworem NaOH (8M), czy 7 dniowym traktowaniu wrzącymi rozpuszczalnikami

organicznymi (benzen, metanol)⁷³. Jego struktura wykazuje stabilność do temperatury 550 °C w azocie, a jego powierzchnia właściwa osiąga wartość 1300 m²/g. Szczególnie intensywnie badane są właściwości adsorpcyjne tych materiałów, co ma związek z zamiarem oddzielenia CO₂ z mieszaniny gazów CH₄, CO, O₂ i N₂ jak również z możliwością oczyszczania gazu ziemnego, separacją gazów wyciekowych czy reformingiem parowym metanu i dalszą separacją produktów. Syntezy materiałów MOF, określanych akronimem MIL-n, rozwinięte w grupie profesora Ferey'a otworzyły nowy rozdział w historii badań nad materiałami

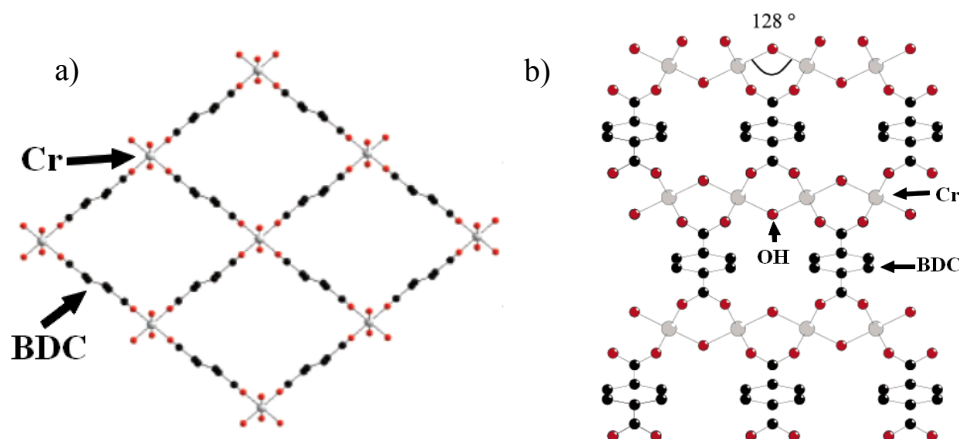
metalo-organicznymi.

Możliwe było otrzymywanie struktur MOF zbudowanych przy udziale różnych metali (np. Cr, Fe, Al, V). Przykładem nowej struktury jest materiał MIL-101(Cr) [Cr₃F(H₂O)O(BDC)₃] (Rys. 16.⁷⁴) zbudowany z łączników organicznych, jakimi są aniony kwasu tereftalowego oraz klasteru chromu tworzonego przez trzy kationy⁵⁰. Przestrzeń porowata tworzona jest przez dwie klatki o wymiarach 29 Å



Rys. 16. Elementy struktury materiałów MIL-100 i MIL-101

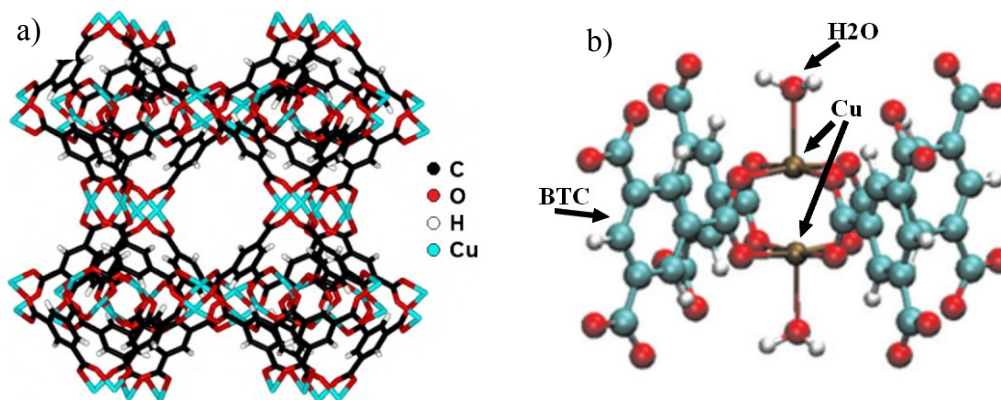
oraz 34 Å z wejściami do komór o średnicy odpowiednio 12 Å oraz 14,5 Å. Powierzchnia właściwa (BET) dla tego typu materiału wynosi 4100 m²/g. MIL-101(Cr) [Cr₃F(H₂O)O(BDC)₃] wykazuje również dużą objętość porów, która wynosi 1,9 cm³/g. W porównaniu do materiałów zawierających klaster typu-Zn₄O jest on mniej wrażliwy na obecność wody czy innych czynników chemicznych⁷⁵. Użycie ligandu o trzech grupach karboksylowych (kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy) zamiast kwasu tereftalowego oraz tego samego klasteru metalicznego prowadzi do otrzymania materiału MIL-100(Cr)⁷⁶, o identycznej budowie, różniące się jedynie mniejszymi wymiarami komór, które wynoszą odpowiednio 25 Å oraz 29 Å. Otrzymano również żelazowy analog materiału MIL-101(Cr). Kationy żelaza podobnie jak kationy chromu również tworzą trimer w materiale MIL-100(Fe)⁷⁷. Kolejną ciekawą serią materiałów MOF uzyskanych przez Ferey'a i współpracowników są preparaty MIL-53⁷⁸.



Rys.17. Struktura MIL-53 a) widok wzdłuż kanałów, b) widok w poprzek kanałów

Ligandem organicznym w tym przypadku jest kwas tereftalowy, natomiast centrami metalicznymi mogą być takie metale jak Cr, Fe, Al. (Rys. 17.⁷⁸). Kationy tych metali tworzą łańcuchy, w których łączone są one za pomocą ligandów organicznych (BDC), natomiast poszczególne kationy metali w łańcuchu łączą się ze sobą przez grupy –OH. Całość tworzy trójwymiarową strukturę, o kanałach jednowymiarowych (8 Å) i powierzchni właściwej ~1400 m²/g. W przypadku tego typu materiałów obserwowany jest efekt „oddychania” struktury w wyniku adsorpcji różnych molekuł lub też w wyniku działania temperatury.

Ostatnim z głównych typów materiałów MOF jest materiał HKUST-1 (Rys. 18.a⁷⁹) po raz pierwszy otrzymany przez Chui’ego⁴⁸. Materiał ten zbudowany jest z klasterów miedzi tworzących dimery, a łącznikami organicznymi są aniony kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego. Połączenie kationów miedzi z ligandami organicznymi często w literaturze przyrównywane jest do koła łopatkowego (ang. paddle-wheel) (Rys. 18.b⁸⁰). Materiał HKUST-1 jest stabilny do temperatury 300 °C w atmosferze gazu obojętnego. Rozmiar jego porów wynosi 9 Å, a powierzchnia właściwa ~1400 m²/g.



Rys. 18. a) Struktura HKUST-1, b) przykład jednostki określanej terminem „paddle-wheel”

2.4 Techniki syntezy

Typowym medium syntezy materiałów MOF jest faza ciekła. Stosowane są bądź pojedyncze rozpuszczalniki, bądź ich mieszaniny. Syntezy polegają głównie na zmieszaniu dwóch roztworów zawierających prekursor metalu oraz ligand organiczny. Następnie prowadzony jest proces solwotermalny (hydrotermalny) przebiegający w podwyższonej temperaturze⁶⁶. Poza podstawowymi substratami, do mieszaniny reakcyjnej dodawane mogą być czynniki kierujące krystalizacją (ang. templates), lub ją wspomagające (np. trietyloamina zwiększająca deprotonizację kwasów organicznych⁸¹), lub też czynniki modyfikujące odczyn mieszaniny. Sposób prowadzenia syntezy (skład mieszaniny, kolejność dodawania składników, rozpuszczalnik, pH, czas krystalizacji, temperatura, itp.) może mieć duży wpływ na jej wynik. Pozornie błahe różnice w sposobie prowadzenia syntezy mogą prowadzić do otrzymania różnych produktów^{66, 69}. Niewielka zmiana stosunku metalu do ligandu może skutkować otrzymaniem różnych struktur (polimorfizm). Praca Tian i współpracowników⁸² pokazuje możliwość otrzymania siedmiu różnych cynkowo-imidazolowych struktur MOF z jednakowej mieszaniny początkowej przy użyciu różnych rozpuszczalników. Podobnie syntezy z cynkiem i kwasem tereftalowym prowadzą do otrzymania różnych struktur: MOF-2, MOF-3, MOF-5 w zależności od stosowanych rozpuszczalników⁸³.

Możliwe jest także otrzymywanie materiałów MOF bez udziału żadnych (niekiedy drogich) rozpuszczalników, metodą trybochemiczną. Polega ona na wykorzystaniu energii mechanicznej wydzielającej się podczas mielenia substratów do przeprowadzenia reakcji chemicznych prowadzących do powstania materiałów MOF. Wielką zaletą tej techniki jest niewielka objętość mieszaniny reakcyjnej, eliminacja rozpuszczalników, zmniejszenie ilości odpadów poreakcyjnych. Metoda ta nie jest jednak uniwersalna, a jej skuteczność opisywana była przez James'a⁸⁴ i Schlesinger'a⁸⁵ jedynie dla kilku materiałów (materiał $\text{Cu}(\text{INA})_2$ i Cu_3BTC_2). Znana jest również metoda elektrochemiczna, opatentowana przez firmę BASF, która pozwala na otrzymywanie materiałów Cu_3BTC_2 oraz ZIF-8. Ogniwo elektrochemiczne zbudowane jest z anody (roztwór ligandu organicznego w metanolu) oraz miedziowej (lub cynkowej) katody. Synteza polega na przepuszczeniu przez ogniwo elektrochemiczne prądu o napięciu od 12 do 19 V oraz natężeniu 1,3 A. Powstały osad poddawany jest sączeniu, przemyciu oraz suszeniu⁸⁶⁻⁸⁹.

Promieniowanie mikrofalowe oraz ultradźwięki mogą mieć pozytywny wpływ na przebieg syntezy materiałów MOF. Zaletami tych metod jest krótki czas krystalizacji oraz

możliwość kontroli rozmiaru oraz kształtu porów, powstających w materiale poprzez odpowiedni dobór warunków syntezy^{81,90}.

2.4.1 Sposoby oczyszczania oraz aktywacji materiałów MOF

Materiały MOF są z natury nierozpuszczalne, co uniemożliwia stosowanie tradycyjnych metod oczyszczania związków organicznych takich jak destylacja, rekrytalizacja, chromatografia czy sublimacja. Uzyskiwanie czystych materiałów dokonane może być poprzez optymalizację warunków syntezy (takich jak skład rozpuszczalnika, stężenie reagentów, czas reakcji a nawet rozmiar reaktora), co niesie ze sobą modyfikację wielu zmiennych. Można nawet stosować ręczne oddzielenie pożądanych kryształów MOF, które jest ograniczone jedynie do przypadków, w których kryształy pożądanego układu różnią się morfologią, rozmiarem lub kolorem od pozostałych. Farha i Hupp⁹¹ przedstawili szybszą grawimetryczną metodę oczyszczania polegająca na użyciu rozpuszczalnika o wysokiej gęstości (np. CH_2BrCl - $1,99\text{g/cm}^3$). Materiały MOF, które z reguły mają mniejszą gęstość, unoszą się na powierzchni. Następnie do tego układu dodawany jest drugi mieszalny rozpuszczalnik o mniejszej gęstości niż CH_2BrCl (np. DMSO, DMF, CHCl_3 , CH_2Cl_2). Po osiągnięciu odpowiedniej gęstości następuje rozdział mieszaniny materiałów MOF na frakcje tonące (o większej gęstości) i pływające (o mniejszej gęstości). Metoda ta pozwala rozdzielić mieszaninę MOF różniącą się jedynie ułożeniem „węzłów” metalicznych i „mostków” organicznych w przestrzeni, ale także umożliwia rozdzielenie MOF posiadającego jeden rodzaj organicznych ligandów od MOF zbudowanego z mieszaniny ligandów. Możliwe jest również rozdzielenie struktur MOF, których szkielety są ze sobą poprzeplatane od tych, które tego przeplatania nie mają.

Dla większości aplikacji, w których MOF-y mogą być wykorzystywane, konieczne jest usunięcie cząsteczek rozpuszczalnika z porów materiału MOF. Proces ten określany jest mianem aktywacji. Tradycyjna aktywacja wymaga ogrzewania materiałów MOF w próżni i niekiedy prowadzi to do częściowej lub pełnej utraty porowatości. Pierwszym, który zwrócił uwagę na ten problem był Yaghi⁹². Prowadził on wymianę pozostałego po syntezie w porach materiału rozpuszczalnika na rozpuszczalnik o niższej temperaturze wrzenia, przez co aktywacja mogła odbywać się w łagodniejszych warunkach. Alternatywnym sposobem prowadzenia aktywacji jest użycie ciekłego CO_2 w stanie nadkrytycznym. Metoda ta była wcześniej używana do otrzymywania krzemowych aerożeli o wysokich powierzchniach. Proces ten zachodzi w kilku etapach. Najpierw rozpuszczalnik pozostały w porach po

syntezie jest wymieniany na etanol, który miesza się z CO₂. Następnie dodawany jest ciekły CO₂, który w kolejnym etapie przeprowadzany jest w stan nadkrytyczny (T=31°C, P 73 atm.) ok. 30 min. Po tym czasie ciśnienie CO₂ jest wolno zmniejszane. Eliminacja napięcia powierzchniowego zapobiega utracie porowatości⁹³.

2.5 Metody modyfikacji materiałów MOF

Podobnie jak nieorganiczne sita molekularne, materiały MOF mogą być poddawane licznym modyfikacjom po zakończonej syntezie, wpływającym na ich strukturę oraz właściwości fizyko-chemiczne. Celem modyfikacji może być wytworzenie określonych grup funkcyjnych lub centrów aktywnych przydatnych w potencjalnych zastosowaniach (np. w katalizie). Materiały MOF mają jednak pewną przewagę nad nieorganicznymi sitami molekularnymi. Modyfikacja mikroporowatych zeolitów prowadzona po zakończonej syntezie może zachodzić poprzez wymianę jonową lub grafting. Kolejne porowate materiały, mezoporowate krzemionki (np. MCM-41 czy SBA-15), w przeciwieństwie do krystalicznych materiałów MOF, są amorficzne, przez co posiadają nierównomiernie rozłożone grupy hydroksylowe na powierzchni. Wiele prac opisuje grafting mezoporowatych krzemionek i użycie tak otrzymanych materiałów jako adsorbentów. Trwałe wprowadzenie cząsteczek gości do kanałów materiałów porowatych niesie ze sobą konieczność tworzenia trwałych wiązań między fazą aktywną a nośnikiem. Immobilizacja miejsc aktywnych katalitycznie prowadzi do otrzymania katalizatorów heterogenicznych, które mogą wykazywać lepsze właściwości katalityczne niż ich homogeniczne odpowiedniki. Zdobyte do tej pory doświadczenia w modyfikacji sit molekularnych znajdują również zastosowanie w otrzymywaniu materiałów MOF o pożądanych właściwościach.

2.5.1 Modyfikacje w trakcie syntezy

W otrzymywaniu sfunkcjonalizowanych MOF-ów wyróżnić można trzy strategie. Pierwsza z nich opiera się na wykorzystaniu podczas syntezy ligandu organicznego, który zawiera dodatkowe grupy funkcyjne, nie biorąc udziału w tworzeniu struktury MOF⁹⁴. W tej strategii wskazać możemy dwie możliwości: w pierwszej wszystkie ligandy organiczne użyte do syntezy posiadają dodatkowe grupy funkcyjne w drugiej natomiast tylko część ligandów posiada te grupy (użycie mieszanych ligandów).

Druga strategia wykorzystuje metaloligandy^{95, 96} czyli ligandy zawierające w swej budowie metal, który nie uczestniczy w tworzeniu „węzła” w szkielecie powstającego materiału, natomiast może wpływać na właściwości katalityczne modyfikowanego materiału.

W końcu trzecia możliwość to użycie mieszanych kationów metali. Do typowej syntezy dodawany jest drugi rodzaj kationów metalicznych, który będzie wchodził w skład klasteru metalicznego.

Wyżej opisane metody zakładają wprowadzanie grup funkcyjnych na początku lub w trakcie syntezy, co może prowadzić do niekorzystnych zmian całego procesu syntezy. Pewne grupy funkcyjne mogą ulegać przekształceniu lub uczestniczyć w konkurencyjnym kompleksowaniu kationów i prowadzić do uzyskania produktów innych niż zamierzone. Ograniczenia te można wyeliminować stosując modyfikacje materiału po zakończonym procesie syntezy.

2.5.2 Modyfikacje po zakończonej syntezie (PSM)

Zalety modyfikacji po zakończonej syntezie (ang. post-synthesis modification PSM) to możliwość wprowadzenia dużo szerszej palety grup funkcyjnych, łatwa separacja modyfikowanego produktu (modyfikowany materiał jest ciałem stałym), możliwość otrzymania materiałów posiadających tę samą topologię ale różne grupy funkcyjne. Istnieje również możliwość otrzymywania multifunkcyjnych materiałów poprzez kontrolę stopnia modyfikacji jak i kontrolę rodzaju użytego modyfikatora.

Koncepcja PSM dla koordynacyjnych polimerów początkowo odnosiła się tylko i wyłącznie do oddziaływań niekowalencyjnych. Jak wskazują obecne doniesienia literaturowe, możliwe jest przekształcanie nie tylko wiązań koordynacyjnych lecz również modyfikacji mogą ulegać wiązania kowalencyjne bez zniszczenia struktury MOF.

2.5.2.1 Modyfikacje bez zmian wiązań kowalencyjnych

Niekowalencyjne modyfikacje MOF-ów najczęściej obejmują:

- wymianę cząsteczek „gości”,
- usunięcie cząsteczek „gości”,
- wymianę jonową,
- enkapsulację nanocząsteczek.

Usunięcie cząsteczek „gości” z przestrzeni wewnętrznych MOF może powodować niewielkie zmiany struktury, zazwyczaj są one odwracalne. Efektem tych zmian mogą być modyfikacje

właściwości. Yaghi i współpracownicy zauważyli, że związek Co(II)BTC ulega przemianie CCT (ang. crystal-to-crystal transformation) z jednej fazy krystalicznej do innej fazy krystalicznej w wyniku absorpcji odpowiednich cząsteczek (np. pirydyny)⁴⁵. Proces ten jest odwracalny, a materiał okazał się trwały i ponownie mógł absorbować cząsteczki związków aromatycznych takich jak: pirydyna, benzen, nitrobenzen. Podobne zależności obserwowali inni badacze: Lee⁹⁷, Ye⁹⁸, Dietzel⁹⁹. Dzięki tym właściwościom materiały typu MOF wykazują podobieństwo do zeolitów.

Kolejnym podobieństwem jest możliwość wymiany jonów znajdujących się we wnętrzu tych materiałów, z tą różnicą, że MOF-y mogą ulegać zarówno wymianie anionowej jak i kationowej w zależności od ładunku szkieletu¹⁰⁰⁻¹⁰².

Ostatnią niekowalencyjną metodą modyfikacji materiałów MOF jest wprowadzenie do ich wnętrza wysoce zdyspergowanych cząstek metali takich jak Pt, Au, Pd^{103, 104} czy Ru¹⁰⁵, przy użyciu techniki CVD (ang. chemical vapor deposition), czy impregnacji zwilżeniowej. Uzyskane w ten sposób materiały wykazywały aktywność w szeregu reakcji katalitycznych: utlenianie CO czy uwodornienia alkenów. Modyfikacja ta miała także korzystny wpływ na adsorpcję wodoru.

2.5.2.2 Modyfikacje wykorzystujące oddziaływania koordynacyjne

Wyróżnić można dwie metody modyfikacji materiałów MOF wykorzystujące koordynacyjne oddziaływania z metalami tworzącymi strukturę. Pierwsza z nich polega na wprowadzeniu cząsteczek organicznych w odsłonięte miejsca koordynacyjne metali tworzących szkielet. Tę metodę wykorzystał po raz pierwszy Williams⁴⁸ w 1999 roku, który zastosował ją do modyfikacji dobrze znanego materiału HKUST-1. Wykazał on, że cząsteczki wody znajdujące się przy centrach metalicznych mogą być zastąpione innymi molekułami. Oddziaływanie odwodnionego materiału wyjściowego z pirydyną doprowadziło do uzyskania nowego materiału metaloorganicznego. Udowodniono, że wprowadzenie pirydyny podczas syntezy materiału HKUST-1 nie prowadzi do otrzymania tej nowej struktury.

Kolejne przykłady tego typu modyfikacji opisane zostały w pracach Férey'a^{50, 106, 107}, który poddawał modyfikacji materiały MIL-100 i MIL-101. Modyfikacja polegała na usunięciu cząsteczek wody i pozostawieniu wolnego miejsca koordynacyjnego na klasterze metalu. Zgodnie z tą strategią, MIL-101 był traktowany wieloma multifunkcyjnymi aminami organicznymi takimi jak: etylenodiamina (ED), dietylenotriamina (DETA) czy aminopropyltrialkoksylan (APS)¹⁰⁸. Postulowano, że tylko jedna grupa aminowa w każdym

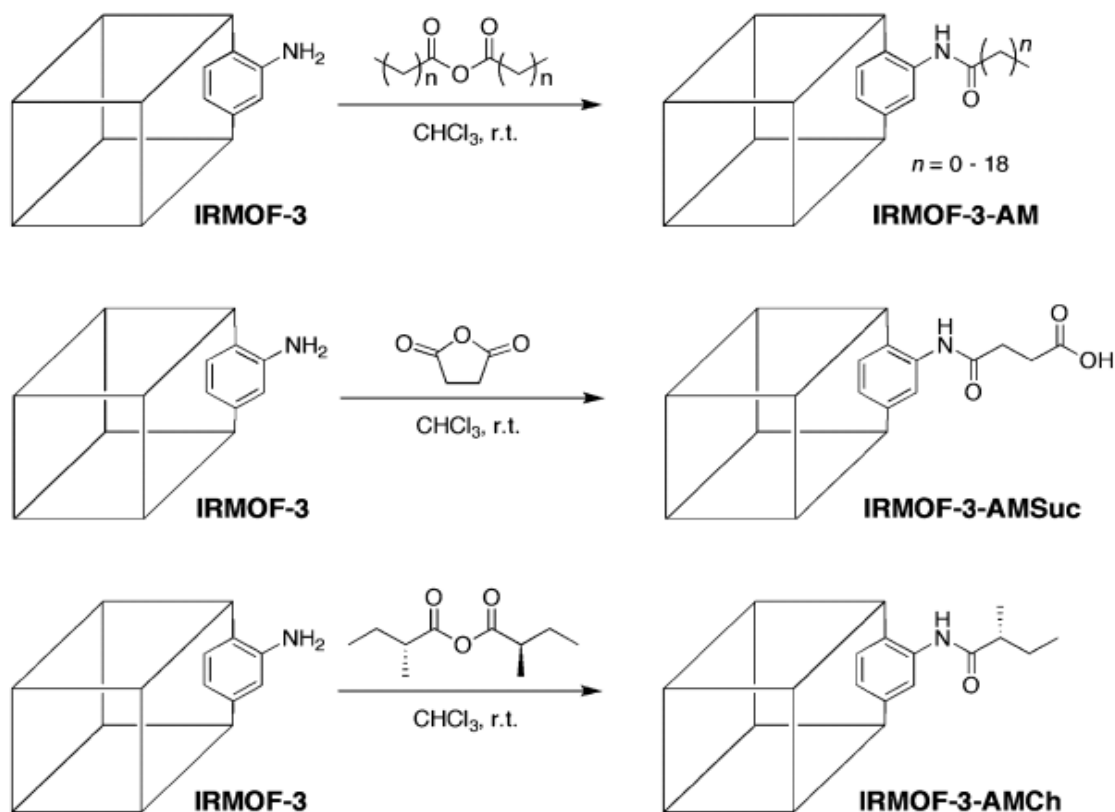
z ligandów modyfikujących jest wiązana koordynacyjnie, a pozostałe mogą być wykorzystywane katalitycznie. Modyfikowane materiały ED-MIL-101, DETA-MIL-101 i APS-MIL-101 były testowane jako katalizatory w reakcji kondensacji Knoevenagla benzaldehydu i cyjanooctanu etylu. Materiały modyfikowane wykazywały znacznie wyższą aktywność niż materiały wyjściowe.

Drugą drogą modyfikacji, w oparciu o oddziaływania koordynacyjne cząsteczek modyfikatora z materiałem MOF, jest wykorzystanie niezwiązanych grup funkcyjnych ligandu organicznego, wchodzącego w skład szkieletu MOF, do tworzenia koordynacyjnego wiązania z wprowadzoną cząsteczką modyfikatora. Przykład takiej modyfikacji został opisany w pracy Lin, w której MOF zbudowany z Cd(II) i BINOL'u (1,1-bi-2-naftol)¹⁰⁹ posiadającego niezwiązane grupy hydroksylowe (nie tworzące szkieletu z metalem (Cd)) były traktowane kompleksem $Ti(O^iPr)_4$. Kompleks tytanu łączył się z grupami hydroksylowymi generując centra aktywne katalitycznie (kwasowe centra Lewisa). Podobną modyfikację ligandu organicznego zastosował Keye i Long¹¹⁰, którzy modyfikowali MOF-5. Materiał ten traktowali kompleksem $Cr(CO)_3$, który z pierścieniem benzenowym generował klasyczne organometaliczne kompleksy (ang. „piano stool”). Generowanie chromowych koordynacyjnie nienasyconych miejsc w tym materiale jest możliwe przez usunięcie grup karbonylowych (na drodze fotolizy lub ogrzewania).

2.5.2.3 Modyfikacja po zakończonej syntezie z wykorzystaniem wiązań kowalencyjnych

Metody syntez umożliwiające zrywanie i przekształcanie wiązań kowalencyjnych należą do najbardziej skutecznych narzędzi w nowoczesnej syntezie chemicznej. Wykorzystanie wiązań kowalencyjnych do modyfikacji MOF po zakończonej syntezie (PSM) wydaje się trudne do zrealizowania, jeśli porównamy siłę wiązania kowalencyjnego z dużo słabszymi oddziaływaniami koordynacyjnymi podtrzymującymi strukturę tych materiałów. Jednakże duża liczba doniesień o post-syntezowych modyfikacjach kowalencyjnych materiałów MOF wskazuje na skuteczność tej metody. Modyfikacja kowalencyjna jest możliwa dzięki umiejscowieniu w ścianach materiałów MOF reaktywnych grup takich jak grupa aminowa, w przypadku materiałów IRMOF-3⁹², DMOF-1-NH₂¹¹¹, UCMCM-1-NH₂¹¹², MOF-LIC-1¹¹³, MIL-53-NH₂, MIL-88-NH₂, MIL-101-NH₂¹¹⁴, czy grupa formylowa w przypadku ZIF-90¹¹⁵. Wyróżnić można wiele typów kowalencyjnych transformacji tych grup zawartych w MOF takich jak: sprzężanie amidu^{111, 116-118}, kondensacja imin^{115, 119, 120}, tworzenie mocznika¹²¹, alkilowanie¹²², bromowanie¹¹⁷, redukcja¹¹⁵, protonacja⁶⁵ czy

wyrafinowana reakcja „click”¹²³⁻¹²⁵. Istnieją również doniesienia, w których opisano modyfikacje mostkowe grupy hydroksylowej zlokalizowanej przy kationach metalicznych (MIL-53)¹²⁶.

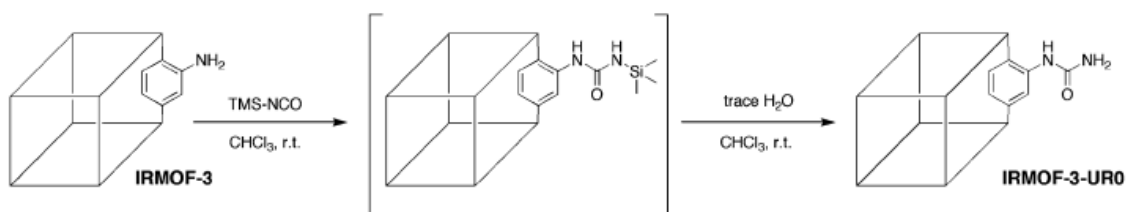


Rys. 19. Modyfikacja materiału IRMOF-3 przy użyciu różnych bezwodników kwasowych

Cohen i współpracownicy prowadzą systematyczne badania nad kowalencyjną modyfikacją PSM materiałów MOF. Materiałem wyjściowym stosowanych w ich badaniach jest IRMOF-3, który jest aminową modyfikacją materiału MOF-5. Jest to materiał, w którym nie występują koordynacyjne oddziaływania pomiędzy metalami a grupami aminowymi pochodzącymi od ligandu organicznego (kwas 2-aminotereftalowy). Grupy aminowe nie są zaangażowane (tzw. „wolne grupy”) w tworzenie wiązań koordynacyjnych z kationami. Początkowo Cohen prowadził acetylowanie grup aminowych bezwodnikiem octowym¹¹⁶. Otrzymany tą metodą materiał oznaczony został symbolem IRMOF-3-AM1 (Rys. 19.¹²⁷). Kowalencyjna transformacja IRMOF-3 została rozszerzona dzięki zastosowaniu bezwodników kwasowych o dłuższych łańcuchach alkilowych¹¹⁸. Seria dziesięciu prostych łańcuchowych kwasowych bezwodników alkilowych (wzór ogólny: $\text{O}[\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3]_2$, gdzie $n = 1-18$) została użyta jako grupa czynników acetylujących. Modyfikacja zachodziła podobnie jak przy użyciu bezwodnika octowego (produkty oznaczano odpowiednio IRMOF-

3-AM(n+1)). Zauważono, że stopień modyfikacji zależy od wielkości cząsteczki bezwodnika (jest odwrotnie proporcjonalny do jego długości). Użycie powyższej strategii zostało rozszerzone o wykorzystanie w roli czynników modyfikujących bezwodników cyklicznych takich jak: bezwodnik maleinowy czy bursztynowy¹²⁷. Wykorzystanie tych bezwodników prowadziło do tworzenia otwartych form produktów amidowych oraz powodowało otrzymywanie materiałów MOF „dekorowanych” wolnymi grupami karboksylowymi. Użycie do modyfikacji bezwodników chiralnych (np. (R)-2-metylobutanowy) powoduje otrzymywanie chiralnych MOF-ów¹²⁷.

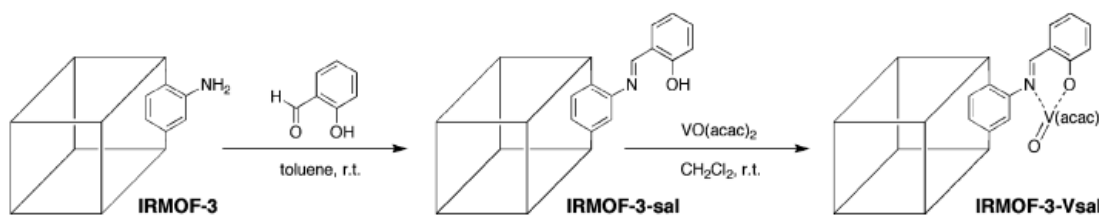
Kolejną grupą związków wykorzystywaną przez Cohen'a do modyfikacji materiału IRMOF-3 były izocyjaniany¹²¹. Wykorzystanie tej grupy związków prowadziło do otrzymywania mocznikowych pochodnych MOF-ów. Pochodne mocznikowe mogą pełnić rolę katalizatorów organicznych¹²⁸ i mają zdolność wiązania anionów¹²⁹. Osiem różnych izocyjanianów z różnego rodzaju podstawnikami zostało wykorzystanych do otrzymywania MOF-ów zawierających grupy mocznikowe. Najciekawsze rezultaty otrzymano przy użyciu izocyjanianu trimetylosililowego. Metoda ta prowadziła do powstania prostej pochodnej mocznikowej, co świadczyło z kolei o hydrolizie reszty trimetylosililowej (Rys. 20.¹²⁷).



Rys. 20. Modyfikacja materiału IRMOF-3 przy pomocy izocyjanianu trimetylosililowego

Cohen wykazał, że PSM może być zastosowana dla modyfikacji MOF-ów o różnego rodzaju topologii¹¹¹. Modyfikował on MOF-y, które oprócz anionu kwasu 2-aminotereftalowego posiadały takie ligandy jak DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktan)-materiał DMOF-1-NH₂ czy BTB-materiał UMCN-1-NH₂. Modyfikatorami były zarówno proste jak i rozgałęzione bezwodniki. Cohen wskazywał na zależność stopnia modyfikacji od wielkości powierzchni właściwej (materiał UMCN-1-NH₂ wykazywał dużą podatność na modyfikację bezwodnikami liniowymi). Jednocześnie zaznaczył, że w przypadku podstawionych bezwodników, na stopień modyfikacji wpływa otoczenie „wolnej” grupy aminowej (IRMOF-3 łatwiej reaguje z bezwodnikami rozgałęzionymi niż materiał o wyżej powierzchni, jakim jest UMCN-1-NH₂).

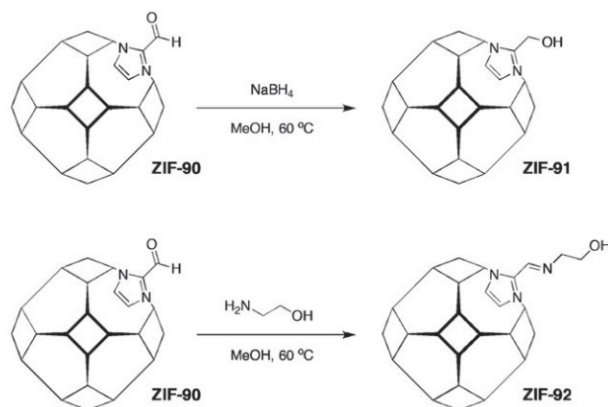
Kolejne podejście bazuje na łatwości reagowania amin z grupami aldehydowymi. W



Rys. 21. Tandemowa modyfikacja materiału IRMOF-3 aldehydem salicylowym, oraz modyfikacja powstałego materiału posiadającego grupy iminowe solą wanadu

wyniku tych reakcji powstają odpowiednie iminy. Wyróżnić można dwie procedury w prowadzeniu tego rodzaju modyfikacji. W pierwszej materiał poddawany modyfikacji zawiera w swej budowie grupy aminowe, które reagują z odpowiednimi aldehydów w celu wytworzenia imin. Rosseinsky i współpracownicy poddali takiej modyfikacji materiał IRMOF-3 działając na niego aldehydem salicylowym (Rys. 21.¹²⁷). Modyfikacja przebiegała z 13% konwersją¹²⁰. Yaghi stosując tę sama procedurę modyfikował UMCN-1-NH₂ używając 2-pirydynokarboksyaldehyd i uzyskał materiały MOF zawierające grupy iminowe oraz pirydynowe z 87% wydajnością¹³⁰.

Druga metoda tworzenia imin polega na odwrotnym podejściu. Materiał wyjściowy MOF zawiera „wolne” grupy formylowe a odpowiednie aminy dodawane są jako reagenty modyfikujące.



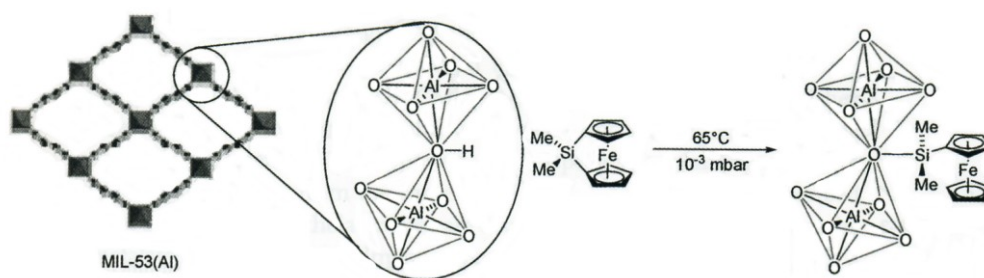
Rys. 22. Modyfikacja materiału ZIF-90 etanoloaminą lub NaBH₄

Yaghi modyfikował w ten sposób materiał ZIF-90, zbudowany z kationów cynku oraz ligandu: (2-karboksyaldehyd imidazolu). ZIF-90 był traktowany etanoloaminą, która ulegała kondensacji iminowej z grupą aldehydową (Rys. 22.¹²⁷). W rezultacie uzyskano nowy materiał ZIF-92¹¹⁵. Wysoka stabilność termiczna i chemiczna ZIF-90 skłoniła badaczy do podjęcia kolejnej modyfikacji prowadzonej w stosunkowo agresywnym

środowisku. ZIF-90 traktowano NaBH₄, co powodowało transformację grup aldehydowych do hydroksylowych (materiał ZIF-91).

Alternatywą do do opisanych wcześniej metod kowalencyjnej modyfikacji materiałów MOF, wykorzystujących głównie niezwiązane grupy funkcyjne ligandów organicznych, jest znacznie mniej badana metoda modyfikacji mostkowych grup hydroksylowych

występujących w łańcuchach tworzonych przez kationy metaliczne. Grupy te występują tylko w kilku rodzajach materiałów MOF – głównie w rodzinie MIL-53 $M^{III}(OH)(BDC)$ ($M = Al, Cr, Fe, Ge$). Fischer i współpracownicy użyli wysoce reaktywnego ferrocenodimetylosilanu aby wykonać silylowanie mostkowej grupy OH (Rys. 23.¹³¹) zawartej w MIL-53(Al).¹²⁶ Modyfikacja przebiegła z 25% wydajnością, a powstały materiał testowany był jako katalizator do utleniania benzenu w fazie ciekłej. Jednakże wydajność przeprowadzonej reakcji katalitycznej była niska, a katalizator ulegał częściowemu rozkładowi.



Rys. 23. Modyfikacja mostkowych grup OH występujących w materiale MIL-53(Al)

Kolejny sposób modyfikacji materiałów MOF oparty na wykorzystaniu wiązań kowalencyjnych polega na prowadzeniu modyfikacji tandemowej w celu immobilizacji organiczno-metalicznych centrów aktywnych we wnętrzu materiałów MOF. Metoda ta zakłada przereagowanie wszystkich wolnych grup funkcyjnych materiału MOF z pierwszym reagentem, a następnie tak zmodyfikowane grupy reagują z modyfikatorem drugim. Rosseinsky i współpracownicy¹²⁰ przedstawili badania, w których materiał IRMOF-3 w pierwszej kolejności modyfikowany był aldehydem salicylowym, a następnie powstały produkt posłużył do utworzenia kompleksu z wanadem. Powstały materiał MOF z centrum wanadowym testowany był w reakcji utleniania cykloheksenu, ale przereagowanie było niskie, co tłumaczono destrukcją szkieletu MOF. Wykorzystując tę metodę Corma i współpracownicy¹³² modyfikowali materiał IRMOF-3 aldehydem salicylowym otrzymując kompleks zawierający złoto. Materiał ten okazał się dobrym katalizatorem w reakcjach cyklizacji oraz reakcji sprzęgania w fazie ciekłej. Charakteryzował się on wyższą aktywnością niż złotowy katalizator homogeniczny, jak również okazał się aktywniejszy od opisanego wcześniej heterogenicznego katalizatora zawierającego złoto. Wykazano ponadto, że złoto w modyfikowanym katalizatorze nie ulegało wymywaniu do fazy ciekłej, a katalizator zachowywał aktywność po kolejnych testach katalitycznych. Stosując tandemową metodę modyfikacji materiałów MOF otrzymano materiały zawierające aktywne centra metalo-organiczne z następującymi metalami: Cu, Fe¹³³, Pd¹³⁰.

2.5.2.4 Mankamenty modyfikacji materiałów MOF

Możliwość modyfikacji materiałów MOF są ograniczone zarówno ich strukturą porowatą jak i stabilnością wiązań.

Rozmiar porów materiałów MOF jest czynnikiem limitującym zastosowanie większych cząsteczek reagentów modyfikujących.

W przypadku modyfikacji niekowalencyjnej po zakończonej syntezie kluczowym warunkiem jest rozmiar cząsteczki gościa. Wielkość tej cząsteczki, powinna idealnie pasować do otworów w materiale MOF, w innym przypadku cząsteczka gościa będzie wypłukiwana, co eliminuje efekt modyfikacji materiału MOF.

Kolejnym ważnym warunkiem jest stabilność modyfikowanej struktury, jej wrażliwość na działanie temperatury, a także ich stosunkowo niska stabilność chemiczna, która zależna jest to od warunków reakcji. Generalnie trend stabilności jest następujący: IRMOF-3 < DMOF-1-NH₂ < MIL-53(Al)-NH₂ < ZIF-90.

Metoda wykorzystująca wiązania koordynacyjne jest zarezerwowana dla trwałych (posiadających silny szkielet) materiałów MOF, zawierających wolne miejsca koordynacyjne przy ligandach organicznych, czy „węzłach” metalicznych.

Powstająca w wyniku kondensacji imin woda powoduje, że w metodzie wykorzystującej tę reakcję wymagane jest użycie struktur MOF odpornych na działanie wody.

W przypadku użycia podstawionych związków heterocyklicznych, takich jak pochodne pirydyny, duże powinowactwo heteroatomu do metalicznego „węzła” może być przyczyną niepowodzeń w przypadku modyfikacji kowalencyjnych¹³¹.

2.6 Właściwości fizykochemiczne

Materiały MOF są materiałami krystalicznymi, które charakteryzują się uporządkowanym systemem porów będącym efektem specyficznej struktury utworzonej przez silne wiązanie koordynacyjne metal-ligandy organiczne. Są to w większości materiały mikroporowate, ale część z nich posiada większe otwory sorpcyjne (mezopory). MOF-y charakteryzują się rekordowo wysokimi powierzchniami właściwymi, np. MOF-200 - 6200 m²/g (model BET)⁵³. Niezwykle wysokie powierzchnie właściwe wyznaczone eksperymentalnie wzbudzają wątpliwości badaczy, co do poprawności stosowanych procedur badania tego typu materiałów. Dlatego wartości uzyskiwane za pomocą metody BET czy Langmuira traktowane są z pewną rezerwą i niekiedy nazywane są raczej za „odpowiadające”

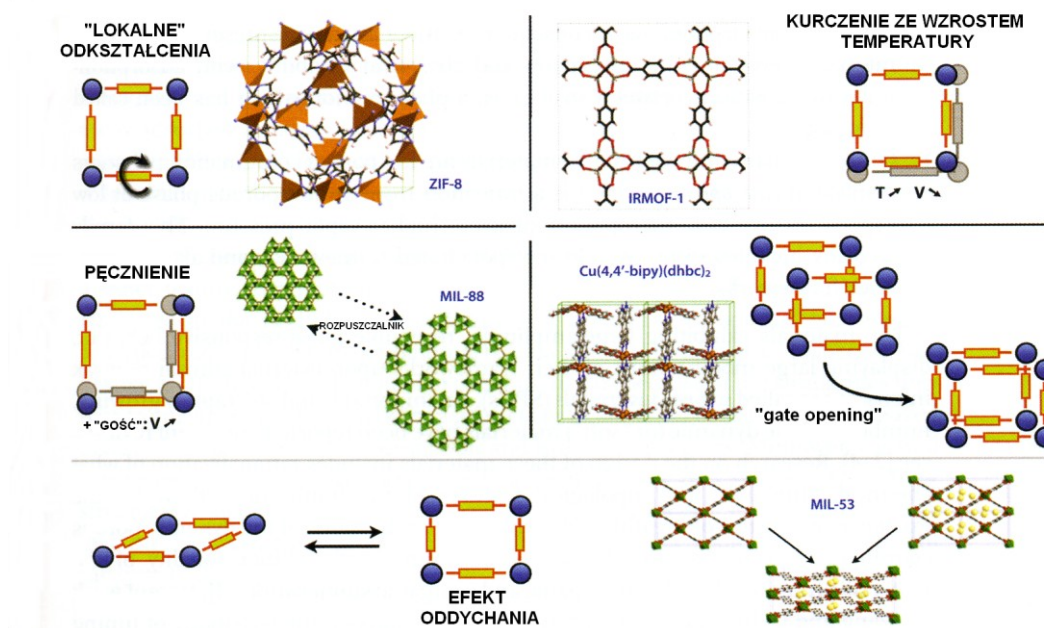
powierzchnie^{66, 134} (*ang. apparent*). Materiały MOF wykazują duże objętości porów, nawet powyżej 2 cm³/g.

Właściwością materiałów MOF, odróżniającą je od innych porowatych ciał stałych (zeolitów, mezoporowatych materiałów, czy węgla), które posiadają sztywny szkielet, jest elastyczność struktury wynikająca z możliwości zmiany kształtu szkieletu materiału MOF (Rys. 24.¹³⁵) dzięki obecności w ich budowie słabszych wiązań (wiązania koordynacyjne).

Większość materiałów MOF wykazuje „lokalne” odkształcenia struktury w wyniku działania temperatury. Zwłaszcza, jeśli szkielet MOF zawiera „giętkie” ligandy organiczne lub „sztywne” ligandy z bocznymi łańcuchami. Odkształcenia te mogą być również związane z obecnością cząsteczki „gościa” w ich przestrzeniach wewnętrznych.

Kolejnym fenomenem jest kurczenie się szkieletu materiałów MOF (zmniejszenie parametru komórki, czy objętości komórki) wraz ze wzrostem temperatury. Ta niezwykła cecha została zarejestrowana dla dużej liczby zeolitów i MOF-ów.

Niektóre materiały MOF (np. MIL-88) charakteryzują się zdolnością pęcznienia pod wpływem obecności cząsteczki „gościa” (np. rozpuszczalnika), co powoduje znaczące zmiany w ich strukturze.



Rys. 24. Przykłady możliwych zmian kształtu szkieletu MOF

Wiele z materiałów MOF posiada dwie (lub więcej) trwałe struktury. Dla tych materiałów obserwuje się w różnych warunkach (temperatura, ciśnienie, obecność cząsteczek „gości”) dwie (lub więcej) struktury krystalograficznie. Tego typu fenomen nazywany jest oddychaniem (*ang. breathing*).

Ostatnią możliwością zmiany rozmiarów porów w porowatych koordynacyjnych polimerach jest tzw. proces „otwierania bramy” (ang. gate opening), tego typu efekt zazwyczaj jest obserwowany dla materiałów posiadających podwójne, wzajemnie przeplatające się szkielety oraz dla materiałów warstwowych, zawierających „kolumny” pomiędzy kolejnymi warstwami¹³⁵.

2.7 Potencjalne zastosowania materiałów MOF

Do tej pory materiały MOF nie są wykorzystywane na dużą skalę w wielkich procesach przemysłowych. Jednak ogromny potencjał tkwiący w tych materiałach może spowodować, że w niedługim czasie znajdą one swoje miejsce przemysłowej technologii chemicznej. Potwierdzeniem tej możliwości mogą być dwa przykłady zastosowań materiałów MOF, które zostały z powodzeniem przetestowane w skali większej niż laboratoryjnej. Pierwszy z nich to podróż po Azji z Berlina do Bankoku (2007)¹³⁶ samochodem (Volkswagen Caddy EcoFuel) zasilanym gazem ziemnym, magazynowym w materiale MOF. Podróż ta miała na celu przetestowanie materiału MOF (Basolite C300)⁸⁷ w roli nowego materiału do przechowywania gazu ziemnego w realnych warunkach. Odległość 32 000 km została pokonana w czasie 10 tygodni, i co najważniejsze, zakończyła się sukcesem. Testowany materiał MOF był w stanie pomieścić o 30% więcej gazu niż pusty zbiornik. Przełożyło się na 20% wzrost zasięgu (odległości) pomiędzy tankowaniami. Samochód palił średnio 7kg gazu na 100 km, co spowodowało, że wyemitował on 1,3 t. mniej CO₂ niż porównywany samochód (o pojemności 1,6 L) napędzany benzyną. Po zakończonej podróży stwierdzono, że materiał MOF zachował swoją porowatość. Analiza wykazała nieznaczne zanieczyszczenie siarką (mniejsze niż się spodziewano), co mogło mieć negatywny wpływ na właściwości adsorpcyjne. Słabą stroną testowanego materiału była jego niewielka odporność mechaniczna. Podczas testów zaobserwowano tworzenie się znacznej ilości małych cząstek (w wyniku tarcia o siebie granulek MOF podczas podróży). Może to doprowadzić do zatykania rur i zaworów lub uszkodzenia silnika. Jednakże przeprowadzony test dostarczył niepodważalnych dowodów wskazujących na możliwość użycia tego typu materiałów, jako rezerwarów gazu do pokonywania długich tras.

Drugim przykładem praktycznego wykorzystania materiałów MOF jest pochłanianie etylenu (w zamkniętych opakowaniach) uwalnianego przez dojrzewające owoce podczas transportu. Etylen powoduje szybkie ich dojrzewanie co znacznie obniża ich okres trwałości. Opakowania stosowane w przemyśle spożywczym muszą spełniać szereg kryteriów: nie

mogą być szkodliwe dla produktów, powinny być opakowaniami wielokrotnego użytku, najlepiej z materiału biodegradowalnego. Połączenie biodegradowalnego polimeru Ecoflex (firma BASF SE) oraz materiału MOF Basolite M050 zbudowanego z magnezu oraz kwasu mrówkowego miało na celu otrzymanie opakowania, które będzie efektywnie pochłaniać etylen oraz będzie biodegradowalne. Materiał Basolite M050 jest w stanie pochłoniąć 7,5% wagowego etylenu w temperaturze 298K. Przeprowadzony test polegał na umieszczeniu pięciu bananów (600g) w eksykatorze, na dnie którego znajdował się materiał MOF. W kontrolnym eksperymencie wykonano tę samą procedurę tylko bez udziału MOF. Po dwunastu dniach banany z eksykatora, gdzie znajdował się materiał MOF, nadal wyglądały świeżo, nie miały pleśni na skórce, natomiast te z eksykatora bez materiału MOF były niejadalne, zgniłe, spleśniałe. Eksperyment ten wskazał nowe możliwe zastosowania dla materiałów MOF¹³⁷.

2.7.1 Magazynowanie gazów

2.7.1.1 Magazynowanie wodoru

Ze względu na unikalne cechy materiałów MOF (zmienny rozmiar porów, geometria, topologia, wysoce rozwinięta powierzchnia właściwa, podatność na modyfikacje, chemiczną i termiczną stabilność) wykazują one odmienne właściwości adsorpcyjne niż znane do tej pory materiały porowate (zeolity, materiały mezoporowate czy węgle), przez co są obiektem intensywnych badań. Ponadto jest to wciąż stosunkowo nowa dziedzina badań, a liczba materiałów dogłębnie scharakteryzowanych jest wciąż znacznie mniejsza niż całkowita liczba materiałów, które zostały zsyntezowane .

Ze względu na wzrost populacji ludności na świecie oraz zwiększanie się liczby pojazdów, a także kurczące się zasoby ropy naftowej istnieje konieczność rozwijania nowych technologii zapewniających możliwości transportu oparte na innych źródłach energii niż ropa naftowa. Pojazdy elektryczne wyposażone w wodorowe ogniwa paliwowe FCEV (ang. hydrogen fuel cell electric vehicles) wydają się bardzo korzystnym rozwiązaniem. Za takim rozwiązaniem przemawia zmniejszenie konsumpcji ropy naftowej, brak emisji gazów cieplarnianych porównywalna żywotność, dobry zasięg, dobra wydajność oraz szybkie tankowanie. Pojazdy FCEV napędzane wodorem z zasięgiem ponad 300 mil (ok.480 km) (z jednego tankowania) prezentowane były przez takie koncerny jak General Motors, Daimler, Toyota czy Honda. Jednakże istnieją wciąż jeszcze bariery techniczne uniemożliwiające

komercjalizację produkcji tego typu pojazdów¹³⁸. Jedną z tych barier jest bezpieczne przechowywanie wodoru w pojeździe. Wodór jest idealnym nośnikiem energii. Jego ciepło spalania jest prawie trzykrotnie wyższe niż ciepło spalania benzyny (120MJ/kg do 44MJ/kg)¹³⁹, a produktem jego spalania jest woda. Wodór posiada również wady. W fazie ciekłej występuje w bardzo niskiej temperaturze (20K) i posiada jednocześnie niską gęstość ok. 70,8 kg/m³ (benzyna ok. 700kg/m³)¹³⁹. W temperaturze otoczenia jest gazem o niskiej gęstości 0,08kg/m³. Powyższe cechy wodoru stanowią przeszkodę w przemysłowym zastosowaniu wodoru jako paliwa. Obecnie wodór magazynuje się w zbiornikach wysokociśnieniowych, zbiornikach kriogenicznych, czy przy wykorzystując chemi- i fizysorpcji. Dwa pierwsze rozwiązania są niebezpieczne i drogie¹⁴⁰. Chemisorpcja daje dobre rezultaty w zwiększeniu gęstości przechowywanego wodoru, jednakże niesie ze sobą problemy odwracalności procesu oraz ciepła adsorpcji. Fizysorpcja wykorzystująca słabe oddziaływania (głównie van der Waals'a) umożliwia pełną odwracalność adsorpcji oraz eliminuje problem ciepła adsorpcji. Wadą tej metody jest fakt, że adsorpcja wodoru w temperaturze otoczenia jest znikoma. Zadawalające rezultaty uzyskuje się dopiero w niższych temperaturach, zazwyczaj 77K.

W 2003 r. Rosi⁷² jako pierwszy przedstawił rezultaty badań nad wykorzystaniem MOF-ów jako materiałów do przechowywania wodoru. Interesujące wyniki skłoniły badaczy do zbadania pojemności adsorpcyjnej kolejnych materiałów MOF (testy prowadzono dla ok. 150 materiałów)¹⁴¹. Przechowywanie wodoru w materiałach MOF oparte jest na adsorpcji fizycznej. Wykazano, że istnieje zależność pomiędzy powierzchnią właściwą testowanych materiałów, a pojemnością adsorpcyjną¹⁴¹⁻¹⁴⁴. Jednym z materiałów o najwyższej powierzchni jest MOF-177, którego powierzchnia BET wynosi 4500 m²/g. Wykazuje on zadziwiająco adsorpcją wodoru 7,5% wagowych przy ciśnieniu 70 bar i temperaturze 77 K^{144, 145}. Niestety podwyższenie temperatury do temperatury otoczenia powoduje drastyczny spadek adsorpcji wodoru¹⁴⁶. Ważnym parametrem dla materiałów przeznaczonych do magazynowania gazów jest równomierna entalpia adsorpcji podczas prowadzonego procesu adsorpcji. Badania wykazały, że entalpia adsorpcji gwałtownie spada, gdy adsorpcja wzrasta. Wzrost oddziaływania pomiędzy wodorem a materiałem MOF jest najważniejszym krokiem do praktycznego wykorzystania materiałów MOF. Jedną z możliwości zwiększenia tego oddziaływania jest wykorzystanie materiałów MOF o odpowiednim rozmiarze porów, co pozwoli zwiększyć potencjalne pokrycie wodorem ścian materiału. Teoretyczne oraz eksperymentalne wyniki wskazują, że optymalnym rozmiarem porów jest 6 Å¹⁴⁷. Parametrem korzystnym dla zwiększenia oddziaływania cząsteczki wodoru ze szkieletem materiału MOF

jest przeplatanie się wzajemne dwóch lub więcej identycznych szkieletów MOF¹⁴⁸⁻¹⁵¹. Wykazano, że efekt powiązania szkieletów MOF ma korzystny wpływ na adsorpcję wodoru nawet w temperaturze otoczenia (6,7% wagowych przy 77K/50 bar lub 0,92% wagowych przy 298K/50 bar dla materiału PCN-6 zawierającego przeplatany szkielet oraz 4,0% wagowych przy 77K/50 bar i 0,4% wagowych przy 298K/ 50 bar dla materiału PCN-6' bez efektu przeplatania¹⁵²).

W przeciwieństwie do innych materiałów porowatych, zaletą używania związków metaloorganicznych jako adsorbentów służących do magazynowania gazów, jest możliwość wygenerowania nienasyconych centrów metalicznych (ang. Unsaturated Metal Centers – UMCs)¹⁵³. Efekt ten można uzyskać poprzez usunięcie pod próżnią części cząsteczek rozpuszczalnika koordynujących te centra. Wzajemne oddziaływanie pomiędzy wodorem, a UMCs jest zdecydowanie większe niż w innych materiałach (np. czysto węglowych). W zależności od rodzaju metalu użytego do budowy materiału MOF to oddziaływanie może mieć różną siłę.

Wiele prac teoretycznych wskazuje, że dotowanie MOF-ów jonami metali może również wpływać korzystnie na adsorpcję wodoru. Przyjmuje się, że korzystny wpływ polega na silnym oddziaływaniu pomiędzy cząsteczką wodoru a wprowadzonym jonem metalu¹⁵⁴⁻¹⁵⁷. Idea ta jest trudna do udowodnienia eksperymentalnie. Jednakże Kege i Long¹¹⁰ obserwowali pozytywny wpływ dodatku chromu do materiału MOF na właściwości adsorpcyjne tego materiału. Późniejsze prace, w których wykorzystywano kationy metali alkalicznych (Li^+ , Na^+ , K^+), nie były już tak jednoznaczne. Dodatek jonów tych metali nie zmieniał ciepła adsorpcji. Późniejsze badania wykazały, że, modyfikacja jonami Li^+ sprzyjała zwiększeniu adsorpcji H_2 , jednakże decydującą przyczyną była zwiększona powierzchnia właściwa modyfikowanego materiału.

Wykorzystanie materiałów MOF jako „zbiorników” wodoru będącego paliwem pojazdów jest bardzo realne w przyszłości. Dowodem potwierdzającym zasadność takich przewidywań jest zaprezentowany na targach motoryzacyjnych Frankfurt Motor Show 2011 pojazd badawczy Mercedesa F125 (Rys. 25.¹⁵⁸). Posiada on hybrydowy układ napędowy składający się z



Rys. 25. Projekt Mercedesa F125

akumulatora litowo-siarkowego o pojemności 10 kWh oraz systemu wodorowych ogniwo paliwowych. Wodór magazynowany ma być w materiałach MOF. Wykorzystanie materiałów MOF pozwoli zmniejszyć rozmiary zbiornika na wodór oraz zwiększy bezpieczeństwo (zbiornik zintegrowany z podłogą ma pojemność około 7,5 kg wodoru). Do roku 2025 planowane są dwie kolejne generacje tego samochodu, a po roku 2025, jak twierdzi Daimler AG, firma ta jest w stanie rozwinąć tę technologię do etapu produkcji seryjnej¹⁵⁸.

2.7.1.2 Magazynowanie metanu

Kolejnym gazem który może być wykorzystywany jako paliwo przyszłości jest metan. Stanowi on ok. 95% gazu ziemnego, a jego ciepło spalania jest porównywalne z ciepłem spalania benzyny (50MJ/kg)¹³⁹. Jednakże, ciągle brak jest efektywnego sposobu magazynowania tego gazu. Energia skroplonego gazu ziemnego (LNG) stanowi 72% energii benzyny w tej samej objętości i wymaga warunków kriogenicznych (112K). Energia sprężonego gazu ziemnego (CNG) stanowi tylko 26% energii benzyny oraz wymaga ciśnienia 200 bar¹⁵⁹. Dlatego niezbędne jest znalezienie adsorbentów metanu, które będą alternatywnym rozwiązaniem dla magazynowania CNG czy LNG w zbiorniku samochodu. Jak dotąd żaden z konwencjonalnych materiałów nie wykazuje wystarczających właściwości adsorbencyjnych. Aby materiały wykazywały wysoką pojemność adsorpcyjną muszą posiadać równomiernie, a zarazem gęsto rozmieszczone pory, których rozmiar będzie dopasowany do wielkości cząsteczek metanu. Z tego powodu MOF-y są potencjalnie dobrymi adsorbentami metanu¹⁶⁰. W roku 1997 Kondo³⁷ zaprezentował wyniki pierwszych badań adsorpcji metanu przy użyciu materiałów MOF. W 1999 roku Kitagawa⁴⁰ oraz współpracownicy rozpoczęli intensywne badania nad wykorzystaniem materiałów MOF do przechowywania metanu. Wykazali oni, że IRMOF-6 o powierzchni właściwej 2630 m²/g jest w stanie pochłonąć 240 cm³ metanu/g w warunkach standardowej temperatury i ciśnienia. Natomiast pod ciśnieniem 36 atm, ilość zaadsorbowanego metanu przez ten materiał stanowi 70% ilości metanu sprężonego w cylindrze gazowym pod znacznie większym ciśnieniem (205 atm).

2.7.2 Separacja i oczyszczanie gazów przy pomocy materiałów MOF

Azot i tlen pochodzące z powietrza (w formie gazowej lub ciekłej) znajdują się w światowej czołówce reagentów produkowanych do celów przemysłowych (miliardy ton rocznie). Ilości te wskazują na ważność przemysłowego procesu separacji i oczyszczania gazów z powietrza. Aktualnie wykorzystywane metody separacji są rozwinięciem procesu Claude Linde^{161, 162}.

Do tej pory w metodach rozdzielania gazów wykorzystuje się proces destylacji (kriogeniczny rozdział), czy absorpcję w fazie ciekłej. W ostatnim czasie coraz częściej stosowane są membrany lub selektywna adsorpcja. Metody adsorpcyjne wykorzystują adsorbenty takie jak: zeolity, nanorurki węglowe, silikażele czy amorficzne glinokrzemiany^{160, 163, 164}. Wszystkie materiały do selektywnej adsorpcji gazów powinny spełniać dwa warunki: posiadać dużą pojemność sorpcyjną oraz charakteryzować się selektywną adsorpcją dla określonego adsorbentu¹⁶⁵.

Materiały MOF są bardzo obiecującymi kandydatami dla selektywnej adsorpcji gazów, w szczególności materiały MAMS (mesh-adjustable molecular sieve)¹⁶⁶, czyli sita molekularne z regulowanymi rozmiarami porów. Jest to typ MOF-ów, które charakteryzują się dużą selektywnością dzięki możliwości dopasowania wielkości otworów sorpcyjnych do adsorbentu w wyniku umiejętnego sterowania temperaturą bądź ciśnieniem. Mechanizm adsorpcji gazów na materiałach MOF opiera się na dwóch efektach: efekcie sitowo-molekularnym (czyli geometrycznym dopasowaniu porów szkieletu metaloorganicznego do adsorbentu) oraz oddziaływaniu adsorbent – powierzchnia (chemicznym i/lub fizycznym). Podkreślić należy, że te dwa efekty działają razem i są od siebie niezależne¹⁶⁰. Przykłady separacji gazów wykorzystujące różnice rozmiarów otworów sorpcyjnych opisane są w pracach nad rozdziałem O₂ i N₂ przy pomocy materiału MOF o sztywnym szkielecie. Materiał PCN-13 posiada kwadratowe hydrofobowe kanały o rozmiarach 3,5x3,5 Å, przez które swobodnie przechodzi cząsteczka tlenu o rozmiarach 3,46 Å, natomiast cząsteczka azotu nie ma tej możliwości (N₂ – 3,64 Å)¹⁶⁶. Podobnie zachowuje się materiał Mg₃(ndc)₃ (ndc - anion kwasu 2,6-naftalenodikarboksylowego), którego wejścia do porów posiadają rozmiar 3,46-3,64 Å. Materiał ten adsorbuje tlen w ilości 3,5 mmol/g O₂ przy 77K i 1,16 (atm), natomiast adsorpcja azotu prawie nie występuje¹⁶⁷. Również materiał PCN-17, który posiada duże komory połączone małymi otworami jest w stanie zaadsorbować dziesięć razy więcej tlenu niż azotu¹⁶⁸. Powyższe przykłady odnoszą się do materiałów o sztywnych szkieletach. Istnieją również materiały MOF, których szkielety metaloorganiczne są giętkie, a rozmiar porów

zależy od warunków adsorpcji (ciśnienia/temperatury czy obecności cząsteczki „gościa”), dla których również obserwuje się efekt sitowo-molekularny. Rozdział gazów może również następować dzięki różnicy w powinowactwie różnych adsorbatów do powierzchni adsorbenta. Przykładem takim jest rozdział O_2 i N_2 przy użyciu sztywnego materiału $Cu(bdt)$ zawierającego metal z wolnymi miejscami koordynacyjnymi, które posiadają duże powinowactwo do tlenu. Dzięki temu, materiał ten może zaadsorbować znacznie więcej tlenu niż azotu¹⁶⁹. Powinowactwo adsorbentu do powierzchni adsorbenta ma również duży wpływ na rozdział gazów przy użyciu struktur MOF o giętkiej strukturze. Oddziaływanie pomiędzy adsorbentem a adsorbentem może powodować zwężanie lub rozszerzanie się porów. Zjawisko to nazwano „gate-opening process”. Przykładem materiału o takich właściwościach jest $Cd(bpndc)(4,4'$ -bpy) (bpndc - pochodna benzofenonu; bpy-bipirydyna)¹⁷⁰, który adsorbuje 150 ml/g tlenu przy znikomej adsorpcji azotu.

Zdolność rozdzielania gazów przez materiały MOF była badana dla szeregu mieszanin gazowych o znaczeniu przemysłowym. Separacja izomerów alkanów z gazu ziemnego jest jednym z tych procesów. Materiał MOF-508¹⁷¹ może być wykorzystany do rozdzielania tych gazów. Liniowe alkany są adsorbowane na materiale MOF-508 dzięki oddziaływaniom van der Waals'a, natomiast rozgałęzione izomery przechodzą swobodnie przez ten materiał. Kolejnym przykładem zastosowań materiałów MOF do celów przemysłowych może być rozdział H_2 od CO , co jest wymagane w przypadku użycia wodoru w ogniwach paliwowych, czy podczas wzbogacania w wodór mieszaniny N_2 - H_2 wyczerpanej (obniżona zawartość wodoru) po syntezie amoniaku^{172, 173}. Materiały MOF znaleźć mogą również zastosowanie jako środki do „wychwytywania” CO_2 z gazu ziemnego^{174, 175}, oczyszczania gazu syntezowego (produkcja wodoru), czy usuwania CO_2 z gazów odlotowych w procesach spalania^{176, 177}. Proces „wychwytywania” CO_2 przy pomocy materiałów MOF w połączeniu z techniką PSA (ang. pressure swing adsorption) jest obecnie bardzo intensywnie badany.

Materiały MOF mogą być również umiejscawiane w cienkich foliach. Cienka warstwa $Cu_3(btc)_2$ może z powodzeniem oddzielać wodór od pozostałych gazów obecnych w mieszaninie zawierającej oprócz wodoru składniki takie jak CO_2 , N_2 , CH_4 ¹⁷⁸. Rozdział H_2 jest znacznie lepszy przy użyciu tego materiału niż przy wykorzystaniu tradycyjnych zeolitów.

Jednymi z najbardziej obiecujących materiałów w selektywnej adsorpcji gazów są materiały MOF, typu MAMS¹⁷⁹. Są one szczególnie użyteczne, gdy różnica w rozmiarach separowanych gazów jest bardzo mała. W odróżnieniu od materiałów zbudowanych ze sztywnych szkieletów, materiały określane tym akronimem mogą zmieniać rozmiar porów w

szerokim zakresie poprzez oddziaływanie na czynniki zewnętrzne np. temperaturę. Materiały o takich właściwościach były niedawno zaprezentowane przez Ma¹⁷⁹ i współpracowników (MAMS-1). Materiał przez nich otrzymany posiadał strukturę warstwową z hydrofilowymi kanałami i hydrofobowymi komorami połączonymi przez swego rodzaju „wejście o regulowanym rozmiarze”, które zbudowane były z dwóch ligandów bbdc (ligand 5-tert-butyl-1,3-benzenodikarboksylowy). Komory stanowią miejsce magazynowania gazów. Gaz przechodzi przez hydrofilowe kanały, do komór, do których prowadzą okna, o rozmiarach sterowanych poprzez wzrost lub spadek temperatury. Rozmiar wejść do komór może zmieniać się od 2,9 do 5,0 Å w zakresie temperatur od 60 do 300 K. Przy użyciu MAMS-1 możliwy jest rozdział H₂ z mieszaniny CO₂, O₂ i N₂.

2.7.3 MOF-y jako katalizatory reakcji organicznych

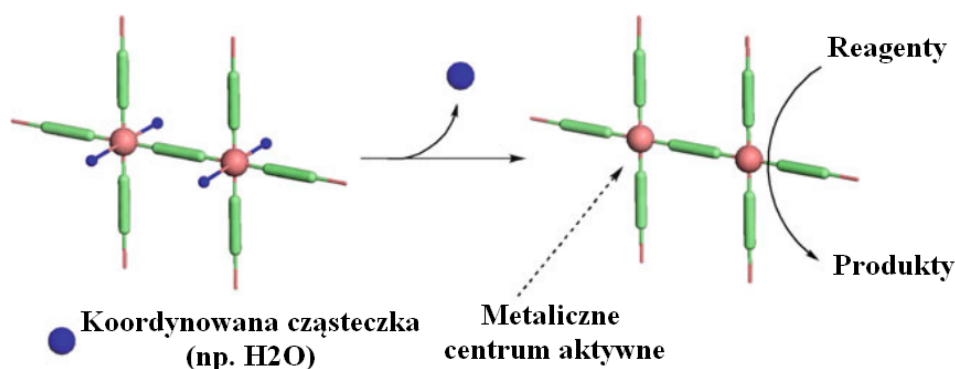
Dzięki stosunkowo dużej podatności na modyfikację, a co za tym idzie, szerokiej możliwości generowania miejsc aktywnych w materiałach MOF, mogą one znaleźć zastosowanie jako heterogeniczne katalizatory wielu reakcji. Ograniczeniem w zastosowaniach katalitycznych materiałów MOF jest ich niższa stabilność termiczna i chemiczna w porównaniu z wieloma tradycyjnymi katalizatorami (np. zeolitami). Nie zmniejsza to jednak ich potencjalnej atrakcyjności w bardzo licznych reakcjach przebiegających w łagodnych warunkach. Prowadząc reakcje katalityczne z użyciem materiałów MOF w fazie ciekłej, należy kontrolować heterogeniczność prowadzonego procesu. Potencjalny katalizator może bowiem ulegać destrukcji, lub też centra aktywne mogą być wymywane, co w konsekwencji prowadzić może do dezaktywacji lub też, wbrew oczekiwaniom, proces katalityczny przebiegał będzie w fazie homogenicznej. Ze względu na położenie miejsc aktywnych w materiałach MOF możemy podzielić je na posiadające katalitycznie aktywne w postaci:

- „węzłów” metalicznych
- grup funkcyjnych znajdujących się przy „mostkach” organicznych
- enkapsulowanych cząsteczek „gości”

Kolejną możliwą modyfikacją wpływającą na katalizę jest sterowanie wielkością porów czy kanałów, a co za tym idzie, generowanie kształtoselektywności i sterowanie charakterem produktów otrzymywanych w procesie katalitycznym.

2.7.3.1 MOF-y z aktywnymi „węzłami” metalicznymi

Wiele z kationów metalicznych występujących w materiałach MOF jest znanych z aktywności w reakcjach katalitycznych wymagających obecności kwasowych centrów Lewis’a, czy w reakcjach utleniania przebiegających w fazie homogenicznej. Umieszczenie kationów metali w materiałach MOF prowadzić może do heterogenizacji wielu procesów katalitycznych, co pozwala na łatwe oddzielenie katalizatora od produktów reakcji. Jednakże aktywność otrzymanych w ten sposób katalizatorów jest zazwyczaj stosunkowo niska w porównaniu z aktywnością uzyskiwaną na zeolitach poddanych wymianie jonowej metalami



Rys. 26. Schemat przedstawiający generowanie miejsc aktywnych katalitycznie (aktywne „węzły” metaliczne)

przejściowymi. Zaletą materiałów MOF z aktywnymi katalitycznie metalami jest ich stosunkowo wysoka selektywność. Istotnym faktem, o którym trzeba pamiętać, jest rola „węzłów” metalicznych w tworzeniu struktury MOF. W wielu przypadkach mogą być one niedostępne dla reagentów w procesach katalitycznych (Rys. 26¹⁸⁰.) Może to wskazywać na pewną zależność pomiędzy aktywnością „węzłów” a stabilnością struktury MOF (wyższa aktywność katalityczna zmniejsza stabilność struktury) .

Kwasowość Lewisa metalicznych centrów można zmieniać poprzez funkcjonalizację „mostków” organicznych lub poprzez użycie mieszanych ligandów. Obiecującym rozwiązaniem jest także stosowanie mieszanych „węzłów” metalicznych.

Typowym przykładem klasteru metalicznego dostępnego dla celów katalitycznych jest dimer miedziowy tworzący z ligandami organicznymi jednostki drugorzędowe (ang. SBU Secondary Building Unit), przypominające koło łopatkowe. Najlepiej poznanym materiałem posiadającym takie jednostki jest HKUST-1. Katalityczne właściwości kwasowych centrów Lewisa obecnych w tym materiale zostały zaobserwowane po raz pierwszy w reakcji cyjanosililacji grup karbonylowych. Również reakcja izomeryzacji tlenku α -pinenu, (+)-cytronellalu¹⁸¹, została przeprowadzona na katalizatorze HKUST-1 dzięki wykorzystaniu

obecnych w nim centrów kwasowych Lewisa. W obecności katalizatora HKUST-1, selektywność do pożądaných produktów była wysoka i wynosiła odpowiednio 84% i 66%. Selektywność ta była równa bądź wyższa niż rejestrowana w obecności katalizatorów odniesienia opartych na miedzi bądź cynku, co świadczy o obecności mocnych centrów kwasowych Lewisa w materiale MOF. Wyniki te potwierdzone zostały w oparciu o analizę widm IR adsorbowanego CO¹⁸². Mimo obecności silnych centrów kwasowych Lewisa aktywność katalizatora HKUST-1 była jednak dość niska, co było efektem silnego zasłaniania miedziowego centrum aktywnego przez cztery atomy tlenu pochodzące z ligandu organicznego. Natomiast materiał ten okazał się odporny na wymywanie miedzi podczas prowadzonych reakcji katalitycznych w fazie ciekłej. Dezaktywacja katalizatora wywołana była przez odkładanie się depozytu w porach badanego materiału. Przywrócenie aktywności następowało dzięki wymyciu depozytu rozpuszczalnikiem. Niska odporność termiczna nie pozwalała na usuwanie depozytu na drodze termicznej.

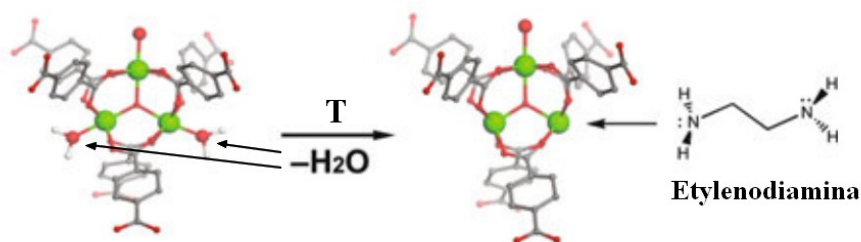
Centra kwasowe Lewisa mogą katalizować również procesy selektywnego utleniania (np. epoksydacja alkenów w obecności tytanosylikalit TS-1). Wykazano, że materiał posiadający klaster miedziowy złożony z trzech atomów miedzi (otoczony ligandami, którymi są pirazol oraz anion kwasu propinowego) wykazywał znaczącą aktywność w selektywnym utlenianiu cykloheksanu do odpowiednich alkoholi i ketonów. Aktywność tego materiału była porównywalna do najaktywniejszych układów katalitycznych zawierających kompleksy żelaza i miedzi¹⁸³. Materiał HKUST-1 wykazuje również aktywność w reakcjach utleniania związków zawierających grupę benzyłową (szczególnie ksantenu). Utleniaczem w tym procesie był nadtlenuk tert-butyłu (TBHPO)¹⁸⁴. Kolejnym rodzajem materiału MOF zawierającego centra miedziowe, aktywne w procesach łagodnego utleniania, był materiał Cu(btec)(bpy) (btec-kwas benzenotetrakarboksyłowy, bpy-bipirydyna) katalizujący reakcję epoksydacji cykloheksenu i styrenu. Utleniaczem w tej reakcji był również TBHPO. Wydajności tych procesów wynosiły odpowiednio 65 i 24%¹⁸⁵.

Materiały MOF mogą zawierać również centra kwasowe Brønsteda. Jak wykazał Farrusseng, mostkowe grupy OH podobnie jak w wodorowych formach zeolitów mogą być źródłem tego typu kwasowości. Materiał MIL-53(Ga) posiadający mostkowe grupy OH występujące pomiędzy kationami metali tworzących łańcuchy, wykazywał znaczącą aktywność (100% konwersji) w procesie alkilowania toluenu¹⁸⁶. Podobne właściwości obserwowano dla materiału MOF-69C, który również posiada mostkowe grupy OH¹⁸⁷.

Rola strukturalnych defektów na powierzchni lub we wnętrzu porów materiałów MOF również wpływa na tworzenie miejsc katalitycznie aktywnych. Przykładem może być

materiał MOF-5, którego atomy Zn są niedostępne dla przyłączenia kolejnych ligandów. Wykazuje on jednak aktywność katalityczną w reakcjach estryfikacji, transestryfikacji, czy para-alkilacji dużych cząsteczek poliaromatycznych^{86, 188-190}, co wskazuje na tworzenie w tym materiale miejsc katalitycznie aktywnych o charakterze kwasowym. Preferowanie produktów para- w reakcji alkilowania związków poliaromatycznych wskazuje¹⁹⁰ na kształtoselektywne działanie katalizatora. Najprawdopodobniej defekty typu Zn-OH są generowane w porach w wyniku adsorpcji wody (pary wodnej)¹⁹¹ i pełnią rolę miejsc kwasowych. Wiele struktur MOF nieposiadających „wolnych” miejsc koordynacyjnych przy kationach metalu, wykazuje znaczącą aktywność katalityczną. Celowe generowanie defektów w materiałach MOF jest dużym wyzwaniem z powodu prawdopodobnego obniżenia stabilności tak modyfikowanego materiału, a także trudnej charakterystyki powstających defektów (dokładne określenie ich natury chemicznej oraz dystrybucji w porach).

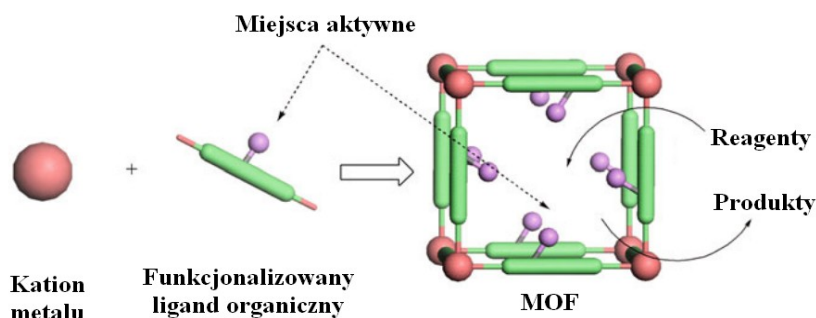
W pewnych przypadkach widoczne są właściwości red-ox „węzłów” obecnych w materiałach MOF. Materiał MIL-100(Fe) wykazuje znaczącą aktywność w reakcji alkilacji Friedela-Craftsa pomiędzy benzenem a chlorkiem benzylu. Proces przebiega ze 100% konwersją chlorku benzylu i 100% selektywnością do difenylometanu po zaledwie 5 min. reakcji w 70 °C. Materiał MIL-100(Cr) (o tej samej budowie), daje konwersje 42% w tych samych warunkach. Nasuwa się pytanie, z czego wynika tak wysoka aktywność materiału zawierającego żelazo. Obserwowany fakt tłumaczy właściwościami red-ox trimetalicznego „węzła” żelazowego ($\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$)⁷⁷.



Rys. 27. Modyfikacja miejsc aktywnych, koordynacja etylenodiaminy do klasteru chromowego

Miejsca aktywnie katalitycznie mogą być również tworzone poprzez koordynację związków zawierających grupy funkcyjne do „węzłów” metalicznych zawierających wolne miejsca koordynacyjne (Rys. 27.¹⁸⁰). Przykładem może być już wcześniej opisywana modyfikacja materiału MIL-101 organicznymi multifunkcyjnymi aminami (materiały ED-MIL-101, DETA-MIL-101 czy APS-MIL-101)¹⁰⁸. Modyfikowane materiały wykazywały aktywność w reakcji kondensacji Knoevenagla benzaldehydu i cyjanooctanu etylu. Powyższy przypadek stanowi przykład katalizy na centrach zasadowych.

2.7.3.2 Aktywność katalityczna wynikająca z funkcjonalizacji „mostków” organicznych

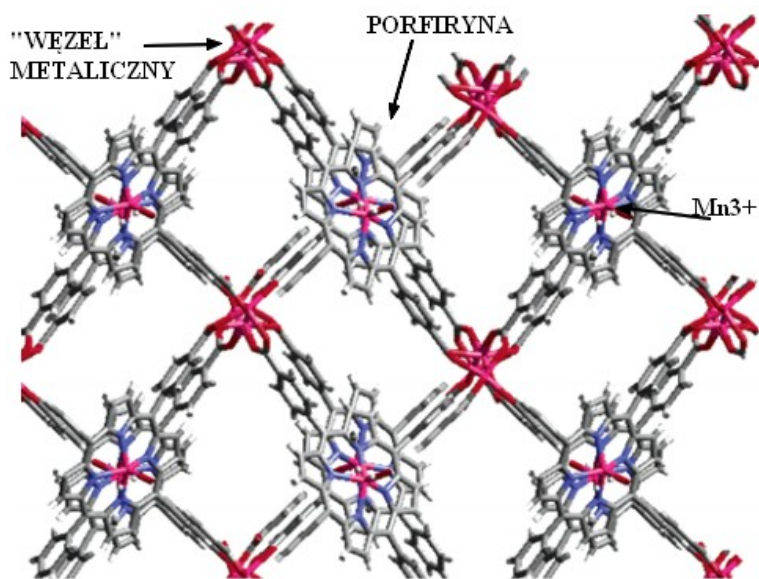


Rys. 28. Schemat ilustrujący tworzenie miejsc aktywnych katalitycznie w postaci „wolnych” grup funkcyjnych

Centra zasadowe można generować stosując ligandy zawierające niezwiązane „wolne” grupy. Synteza takich materiałów następuje w wyniku bezpośredniej reakcji odpowiedniej aminowej pochodnej kwasów organicznych z kationami metali (Rys. 28.¹⁸⁰). Materiał IRMOF-3 zawierający „wolne” grupy aminowe jest aktywny katalitycznie w reakcjach: Knoevenagla, kondensacji Aza-Michaela, czy w reakcji transestryfikacji kwasów tłuszczowych z estrem metylowym^{192, 193}.

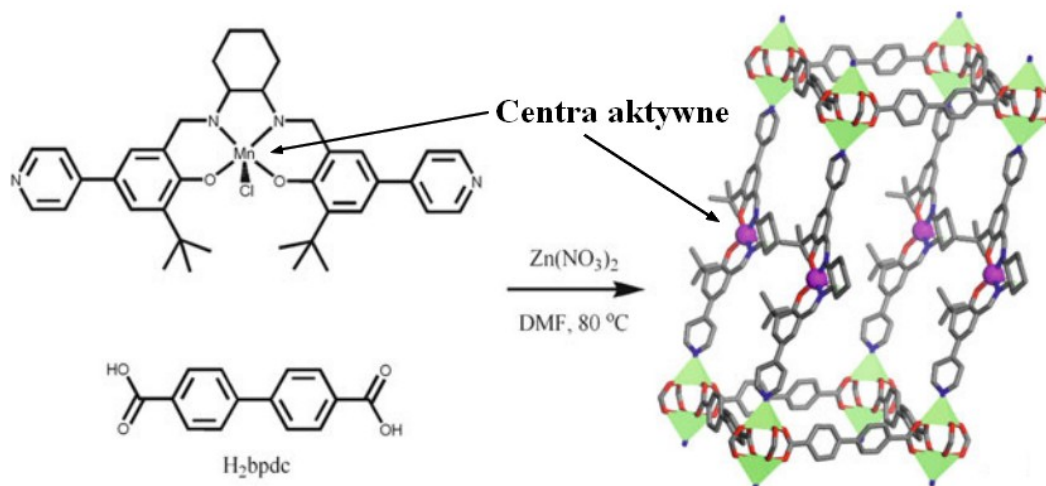
Za wyjątkiem materiału POST-1¹²² niewiele jest przykładów materiałów MOF zawierających „wolne” zasady Lewisa dostępne do celów katalitycznych. Przyczyną mogą być trudności w syntezach materiałów MOF zbudowanych z ligandów zawierających jednocześnie grupy karboksylowe oraz związki zawierające azot (pirydyna, imidazol)¹⁹⁴. Wolna para elektronowa na azocie silnie koordynuje do kationów metali i z tego powodu zazwyczaj nie jest dostępna dla reagentów stosowanych w reakcji katalitycznej.

Tak jak w przypadku materiałów zawierających centra metaliczne tak i MOFy



Rys.29. Struktura materiału PIZA-3 zawierająca kationy Mn^{3+}

modyfikowane ligandami zawierającymi atomy azotu mogą być stosowane jako stałe katalizatory reakcji zachodzących w fazie ciekłej. Użycie porfiryn, dobrze znanych jako katalizatory homogeniczne, w charakterze ligandów organicznych do budowy materiałów MOF nie tylko prowadzi do heterogenizacji odpowiedniego procesu katalitycznego, ale również chroni ligandy porfirynowe przed częściową utleniającą degradacją w trakcie ich addzielenia po zakończonej reakcji. Większość materiałów otrzymywanych przy udziale porfiryn posiada te same metale w centrum porfiryny jak i w „węzłach” metalicznych MOF. Materiał PIZA-3¹⁹⁵ (ang. porphyrinic Illinois zeolite analogue) zawierający kationy Mn^{3+} (Rys. 29.¹⁹⁵) wykazywał aktywność w reakcjach utleniania cyklicznych alkanów i alkenów, gdy utleniaczami były kwas nadoctowy oraz jodozobenzen. Reakcja biegnie na zewnętrznej powierzchni katalizatora ze względu na niekorzystny hydrofilowy charakter wnętrza porów. Wydajność prowadzonych procesów była podobna do tych rejestrowanych w układach homogenicznych.



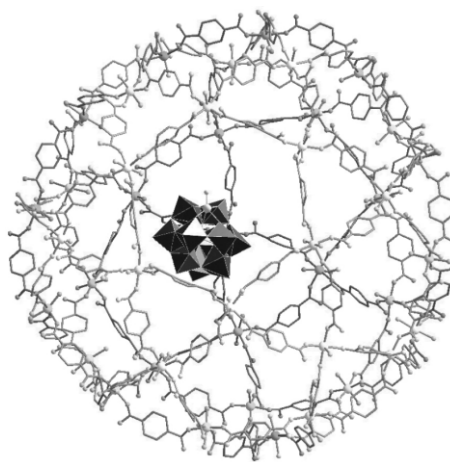
Rys. 30. Schemat budowy materiałów MOF zawierających w swej strukturze metaloligandy

Drugą metodą pozwalającą na wprowadzenia do „mostków” organicznych aktywnych katalitycznie metali (metalo-ligandy Rys. 30.¹²⁷) jest opisywana wcześniej (str. 22) modyfikacja opracowana przez Lin^{109, 196} materiału zbudowanego z węzłów metalicznych Cd^{2+} oraz ligandów BINOL’u (1,1-bi-2-naftol), kompleksem $Ti(O^iPr)_4$. W wyniku połączenia kompleksu tytanu z BINOL’em powstają centra kwasowe Lewisa aktywne w reakcji addycji dietylocynku do aromatycznych aldehydów. W wyniku tej reakcji otrzymywane są chiralne drugorzędowe alkohole z przewagą przekraczających 80% (ee) dla większości substratów.

Różnorodność możliwości uzyskiwania aktywnych katalitycznie materiałów MOF zainspirowała badaczy do podjęcia próby opracowania katalizatorów chiralnych. Asymetryczna kataliza wymaga chiralności w bezpośrednim otoczeniu miejsc aktywnych. Generalnie, MOF-y z aktywnymi katalitycznie „węzłami” metalicznymi połączone przy pomocy chiralnych łączników wykazują skromne nadmiary enancjomeryczne (ee) ze względu na zbyt odległe położenia chiralnych grup organicznych od miejsca aktywnego. Alternatywnym, bardziej skutecznym podejściem jest użycie chiralnych metalo-ligandów znanych z zastosowania w katalizie homogenicznej. W przypadku takich katalizatorów, aktywne metale nie mają żadnego wkładu w strukturalną rolę w MOF, ale są koordynowane w chiralnym środowisku reakcji we wnętrzu porów. Wysoki koszt tych katalizatorów sprawia, że użycie ich na większą skalę jest na razie mało prawdopodobne¹⁹⁷.

2.7.3.3 Modyfikacja materiałów MOF aktywnymi katalitycznie cząsteczkami „gości”

Heteropolizwiązki z silną kwasowością Brønsteda są sprawdzonymi homogenicznymi katalizatorami wielu kwasowych reakcji katalitycznych związków organicznych (estryfikacja, alkilacja, hydratacja alkenów). Enkapsulacja heteropolikwasów w materiałach MOF pozwala na heterogenizację tych homogenicznych katalizatorów (Rys. 31.¹⁹⁸). Maksimchuk i współpracownicy^{198, 199} stosowali heteropolizwiązki (np. $[(PW_{11}TiO_{40})^{5-}]$, $[PW_{11}CoO_{39}]^{5-}$), adsorbowane w materiale MIL-101, które wykorzystywali jako katalizatory utlenienia cykloheksenu, α -pinenu oraz epoksydacji kariofilenu. Liu²⁰⁰ i współpracownicy enkapsulowali kolejne heteropolikwasy, (m.in. $H_3PW_{12}O_{40}$) do struktury MOF. Układy te wykazywały aktywność katalityczną w reakcji hydrolizy octanu etylu.

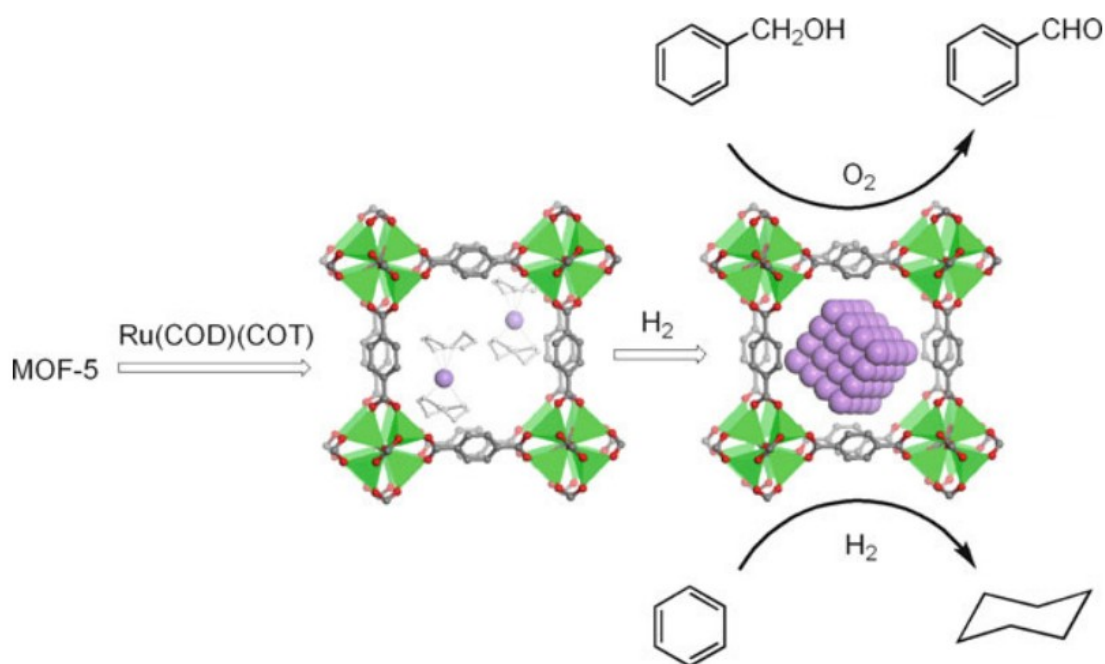


Rys. 31. Schemat przedstawiający wprowadzenie heteropolizwiązków do materiału MIL-101

Kolejnymi modyfikatorami mogą być nanocząsteczki metalu (np. Pd, Pt, Fe, Au, Ru)^{75, 103-105, 108}, które wykazują aktywność w reakcjach utleniania czy uwodornienia (Rys.32.¹⁸⁰). Jednakże niektóre modyfikowane w ten sposób materiały MOF ulegały degradacji już po pierwszym cyklu reakcji. Przykładem może być materiał MOF-177, na który naniesiona została platyna, a otrzymany katalizator stosowany był w reakcji utleniania

alkoholi alilowych i alifatycznych. Powstająca w wyniku reakcji katalitycznej woda powodowała hydrolizę „węzłów” metalicznych²⁰¹ i destrukcję katalizatorów.

Możliwe jest również wprowadzanie nanocząsteczek tlenków metali (np. TiO_2 , Cu-ZnO)^{202, 203}, które mogą wykazywać aktywność w syntezie metanolu z CO i H_2 . (Cu-ZnO), czy w reakcjach fotokatalitycznych (TiO_2).



Rys. 32. Schemat przedstawiający wprowadzanie nanocząstek Ru do materiału MOF-5 oraz procesy katalityczne przebiegające na tym katalizatorze

Enkapsulowanymi cząsteczkami „gośćmi” mogą być również metaloporfiryny. Wprowadzenie porfiryny zawierającej Mn do materiału rho-ZMOF (ang. rho-zeolite-like metal-organic framework) wywoływało aktywność katalityczną otrzymanego układu w reakcji utleniania cykloheksanu, gdy utleniaczem był TBHPO (nadtlenek tertbutylu). Konwersja cykloheksanu wyniosła 91,5% po 24h w 65 °C. Produktami reakcji były jedynie cykloheksanon oraz cykloheksanol²⁰⁴.

Mimo iż badania katalitycznych właściwości materiałów MOF znajdują się w stadium początkowym, to wykazały one już szereg obiecujących możliwości zastosowań ze względu na znaczącą aktywność i często wysoką selektywność w wielu reakcjach zarówno kwasowo-zasadowych jak i redoksowych. Dla wielu testowanych katalizatorów o strukturze MOF wykazano możliwość powtórnego użycia bez znaczącej utraty aktywności katalitycznej, czy zniszczenia struktury MOF. Otwiera to możliwości dla wielu ważnych zastosowań

szczególnie w produkcji tzw. „fine chemicals”, jednakże, aby osiągnąć ten cel konieczne są prace nad chemiczną i termiczną stabilnością MOF jak i nad opracowaniem wydajnych syntez tego typu katalizatorów.

2.7.4 Biomedyczne zastosowania materiałów MOF

Materiały MOF mogą być wykorzystane jako nowe matryce dla leków. Możliwe jest to dzięki uporządkowanej, jednorodnej porowatości, rozwiniętej powierzchni właściwej, dużej pojemności w pochłanianiu związków o charakterze leków oraz obecności grup funkcyjnych w organicznej części struktury materiałów MOF, które mogą stanowić uprzywilejowane miejsce zakotwiczenia substancji czynnej (grafting). Właściwości te umożliwiają kontrolowane (stopniowe) uwalnianie leku w organizmie. Podkreślić należy również niską toksyczność kwasów karboksylowych oraz niektórych metali przejściowych takich jak Fe czy Zn, stanowiących elementy struktury MOF, jak również biodegradowalność tych materiałów (dzięki niższej trwałości w porównaniu z matrycami nieorganicznymi). Niektóre materiały MOF np. Bio-MIL-1, MIL-101(Fe) wykazują niewielką trwałość po wprowadzeniu do organizmu i w środowisku symulowanych płynów ustrojowych ulegają destrukcji po zaledwie kilku godzinach (wrażliwe na działanie wody)^{205, 206}. Z drugiej strony znane są materiały (np. MIL-53(Fe)), który wykazywał ponad trzy tygodniową stabilność²⁰⁷ w warunkach symulowanych.

Pierwszymi materiałami MOF użytymi do kontrolowanego uwalniania leków były materiały MIL otrzymane w grupie badawczej Férey'a. Uwalnianym lekiem był ibuprofen posiadający właściwości przeciwbólowe i przeciwzapalne. Materiały MIL-100 i MIL-101 zawierające chrom, charakteryzują się wysoką zdolnością pochłaniania ibuprofenu (np. 1,376g ibuprofenu/g MIL 101)⁷⁴. Uwalnianie ibuprofenu było prowadzone w roztworze soli fizjologicznej w temperaturze 37 °C. Najlepsze rezultaty notowano dla materiału MIL-101, gdzie obserwowano stabilne uwalnianie przez okres pierwszych ośmiu godzin, a całkowite uwolnienie ibuprofenu następowało po 6 dniach. Dużą wadą tych materiałów jest toksyczność chromu, co znacznie ogranicza ich zastosowanie. Dużo mniej toksycznym analogiem tych materiałów są MIL-100 i MIL101 zawierające kationy żelaza, które mogą być odpowiedniejszym nośnikiem leków. Grupa badawcza Férey'a badała uwalnianie ibuprofenu z materiałów MIL-53(Cr) i jego mniej toksycznego odpowiednika MIL-53(Fe)²⁰⁷. Są to materiały o bardziej elastycznym szkielecie (niż MIL-100 czy MIL-101). Wykazywały one

dużą zdolność pochłaniania ibuprofenu (0,22g ibuprofenu/g MIL-53(Cr) oraz 0,21g ibuprofenu/g MIL-53(Fe)). Uwalnianie substancji czynnej prowadzone było również w roztworze soli fizjologicznej. Całkowity czas uwalniania ibuprofenu dla tych materiałów wynosił trzy tygodnie. Tak długi czas uwalniania substancji czynnej przypisuje się elastyczności szkieletu materiału MIL-53 oraz silnym oddziaływaniom lek-szkielet MOF. Należy podkreślić, że ilość magazynowanego leku w materiałach MIL jest znacznie większa niż dla innych wcześniej badanych materiałów, w których substancja czynna była enkapsulowana we wnętrzu struktury porowatej.

MOF-y z hydrofobowymi porami (rodzina MIL) są dobrymi matrycami do enkapsulowania cząsteczek leków o niskiej rozpuszczalności w wodzie. Możliwe jest otrzymanie materiałów MOF posiadających dodatni lub ujemny ładunek szkieletu, dzięki czemu mogą być one użyte do enkapsulowania leków o przeciwnym ładunku. Rosi i jego współpracownicy opracowali anionowy MOF zbudowany z kationów cynku(II), adeniny oraz kwasu parabifenylodikarboksylowego²⁰⁸. Właściwości przechowywania oraz uwalniania były badane dla hydrochlorowej soli prokainamidu (lek przeciw arytmii). Lek ten usuwany jest szybko z organizmu i niezbędne jest jego częste przyjmowanie. Przy użyciu matrycy MOF uwalnianie następuje stopniowo przez długi czas (72 godziny) bez naruszenia struktury matrycy.

W ostatnim okresie podjęto badania nad enkapsulowaniem w matrycy MOF leków przeciw AIDS czy przeciw nowotworom. Taylor-Pashow²⁰⁵ przeprowadził udaną enkapsulację prekursora cisplatyny (lek stosowany w chemioterapii) do mezoporowatego MIL-101(Fe). Wydajność enkapsulacji wynosiła 12,8 % wagowych. Materiał MOF posiadał w swej strukturze 17% mol aminowej pochodnej kwasu tereftalowego w celu wzmocnienia oddziaływania z lekiem, co pozwoliło na grafting kontrastu (Br-BODIPY). Otrzymany układ charakteryzował się jednak niewystarczającą stabilnością w ośrodku biologicznym, dlatego otrzymany układ zostały pokryte cienką warstwą krzemionki, co wydłużyło czas uwalniania leku z 14h (materiał bez osłony krzemionkowej) do 3 dni (z osłoną).

Przeciwnowotworowe leki takie jak busulfan (Bu), doksorubicyna (Doxo), czy przeciwwirusowy cydofowir (CDV) były również enkapsulowane w żelazowych materiałach MOF⁷⁴. Wszystkie enkapsulowane związki wykazują niską rozpuszczalność lub niską stabilność w wodnym środowisku biologicznym, co powodowało krótki okres działania leku. Dostępne do tej pory nośniki substancji miały niską pojemność (nie przekraczającą 1-5% wagowych substancji aktywnej) oraz są szybko je uwalniały (efekt wybuchu ang. „burst effect”). Często dla wprowadzenia leków (Bu) konieczne jest stosowanie toksycznych

rozpuszczalników. W materiałach MOF możliwe jest dużo większe „upakowanie” substancji leczniczych np. dla busulfanu, w przypadku materiałów MOF, upakowanie wynosi od 8% do 25,5% wagowych (porównując z wcześniej badanymi nośnikami, gdzie wynosiło ono 0,4-5% wag.). Uwalnianie substancji czynnej również zachodzi znacznie korzystniej (np. dla Doxo znajdującego się w MIL-100(Fe) czas całkowitego uwalniania trwa 2 tygodnie).

Kolejną możliwością użycia materiałów MOF w zastosowaniach medycznych jest budowanie struktur MOF zawierających jako ligandy organiczne substancje czynne. Uwalnianie leku następować będzie wraz z degradacją materiału. Pierwszym tego typu materiałem był Bio-MIL-1 (ang. Bioactive Material from Instytut Lavoisier)²⁰⁶. Kationami metalicznymi w strukturze były żelazo(II/III) natomiast ligandami organicznymi kwas nikotynowy. Uwalnianie kwasu nikotynowego było prowadzone w roztworze soli fizjologicznej w temperaturze 37 °C. Całkowite uwolnienie następowało bardzo szybko, bo już po 1h. Wiązało się to z szybką degradacją badanej struktury MOF²⁰⁶. Wyniki tych pierwszych doświadczeń nie są bardzo obiecujące, ale ta strategia może znaleźć zastosowanie dla podawania szeregu leków, które często w swej budowie posiadają kilka grup polarnych (karboksyle, fosforany, aminy), a te z kolei zdolne są tworzyć silne wiązania z nietoksycznymi metalami.

Materiały MOF są również proponowane jako nośniki dla leczniczych gazów. Tlenek azotu(II) (NO) ma wiele zastosowań w leczeniu: jest środkiem bakteriobójczym, przeciwzakrzepowym oraz wspomaga leczenie ran. Morris i jego współpracownicy badali przechowywanie oraz uwalnianie NO z materiałów MOF²⁰⁹. Badane materiały zawierały kationy Co lub Ni oraz aniony kwasu 2,5-dihydroksytrefalowego. MOF-y absorbowały siedem razy więcej NO niż jakiegokolwiek materiały wcześniej opisywane. Jednakże ich zastosowanie jest mocno ograniczone ze względu na toksyczność Ni i Co.

Ostatnie doniesienia literaturowe mówią o użyciu materiałów MOF, takich jak żelazowe formy MIL-88A i MIL-100⁷⁴ w diagnostyce jako środków kontrastujących w medycznym rezonansie magnetycznym. Użycie tych materiałów znacznie poprawiało jakość otrzymywanych obrazów.

2.7.5 Luminescencyjne zastosowania MOF

Materiały MOF mogą znaleźć zastosowanie jako sensory (czujniki) dzięki wykorzystaniu zmiany ich właściwości (np. optycznych), przejawiających się wzrostem lub spadkiem sygnału w wyniku kontaktu sensora z analizowaną substancją. Właściwości luminescencyjne w materiałach MOF mogą być związane z obecnością w ich strukturze:

- jonów (lub klasterów) metali,
- ligandów organicznych,
- „cząsteczek gości”

będących luminoforami. Często do otrzymania materiałów MOF posiadających właściwości optyczne wykorzystuje się kationy lantanowców (np. Sm, Eu, Gd, Tb, Dy)²¹⁰. Dobór odpowiedniego ligandu organicznego jest bardzo istotny. Jego zadaniem jest ochrona przed wygaszeniem właściwości luminescencyjnych użytego metalu. Na właściwości fotofizyczne ma również wpływ stosunek molowy metal/ligand. Użycie w jednym materiale kilku metali posiadających właściwości luminescencyjne powodować może zwiększenie intensywności emisji danego metalu. Przykładowo materiał Eu/TbMOF charakteryzował się większą intensywnością emisji Eu niż materiał EuMOF²¹¹.

Połączenie organicznego ligandu będącego luminoforem z kationem metalu (klasterem) może prowadzić do wzmocnienia jego właściwości luminescencyjnych, czy zwiększenia czasu luminescencji, w porównaniu z roztworem tego związku organicznego nie połączonego z metalem. Przykładem tego typu zachowań może być materiał MOF zbudowany z cynku i kwasu stilbeno-dikarboksyłowego, którego czas życia luminescencji był dłuższy niż dla czystego roztworu użytego kwasu²¹².

Enkapsulacja cząsteczek luminoforów do wewnętrznych przestrzeni MOF doprowadzić może do trwałego zakotwiczenia „cząsteczki gościa” i próby wymycia nie powodują usunięcia luminoforu, a co za tym idzie, właściwości fotooptycznych powstałej w ten sposób hybrydy. Przykładem może być praca Muller’a²¹³, który do dobrze znanych materiałów MOF (MOF-5, MOF-177, UMCM-1, MIL-53(Al.)) wprowadzał pochodną perylenu (dxp), której nie dało się usunąć przez wymywanie, co wskazuje na powstawanie silnych oddziaływań pomiędzy cząsteczką „gościa” a „gospodarzem”. Oddziaływania pomiędzy enkapsulowaną cząsteczką a MOF-em może mieć wpływ na właściwości fotoluminescencyjne tak otrzymanego materiału. Przykładem może być praca Parka²¹⁴, w której do materiału MOF posiadającego właściwości luminescencyjne (zawierającego jony Tb^{III} w swojej strukturze), świecącego na jasno zielono (co jest charakterystyczne dla jonów

Tb), wprowadzano ferrocen, który powodował wygaszenie właściwości luminescencyjnych materiału MOF. Usunięcie ferrocenu z szkieletu MOF skutkowało przywróceniem właściwości luminescencyjnych.

Materiał $[\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{TBAPy})]$ (TBAPy = kwas 1,3,6,8-tetrakis(benzoeso)pirenowy) wykazuje fluorescencję wynikającą z obecności w szkielecie łącznika organicznego posiadającego silne właściwości optyczne²¹⁵. Materiał ten wykazuje ponadto solwatochromizm. Maksimum emisji, intensywność i czas życia emisji zależą od ilości i rodzaju cząsteczek gości (rozpuszczalnika) obecnych w przestrzeni porowatej. Jego zdolności fluorescencyjne można zatem modyfikować przez odwracalne wprowadzanie do porów cząsteczek różnego rodzaju rozpuszczalników. Pozwala to na kontrolowane otrzymywanie materiałów o żądanych właściwościach luminescencyjnych.

2.7.5.1 Czujniki chemiczne

Materiały MOF pozwalają na detekcję szeregu jonów (F^- , CN^- , CO_3^{3-} , Co^{2+} , Cu^{2+})²¹⁶⁻²¹⁸ ale także małych molekuł takich: jak aceton, etanol, DMF, etyloamina, propan, tlen cząsteczkowy^{58, 219-224}. Służą one mogą jako detektory materiałów wybuchowych (DNT-dinitrotoluen, TNT – trinitrotoluen czy DMNB – 2,3-dimetyl-2,3-dinitrobutan)²²⁵. Kolejnym możliwym zastosowaniem MOF jest detekcja promieniowania²²⁶. Ciekawymi ideami zastosowania materiałów MOF jest użycie tych materiałów do znakowania przedmiotów²²⁷, czy otrzymywanie przy ich udziale organicznych diod elektroluminescencyjnych OLED (ang. Organic Light-Emitting Diode)²²⁸.

Materiał MOF-76 o ogólnym wzorze $\text{Tb}(\text{BTC})$ okazał się czuły na obecność różnych anionów (zwłaszcza F^-) w roztworze metanolu, co przejawiało się wzrostem jego właściwości luminescencyjnych²¹⁶.

Właściwości luminescencyjne materiału MOF o wzorze $[\text{Eu}(\text{pdc})_{1,5}(\text{dmf})] \cdot (\text{DMF})_{0,5} (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ (pdc = anion pirydino-3,5-dikarboksyłowy) zawierającego pirydyłowe zasadowe centra Lewisa zmieniają się w wyniku oddziaływania tych centrów z jonami metali²²¹. Charakter luminescencyjny tego materiału zmienia się w zależności od rodzaju dodatkowego atomu metalu wiążącego się z centrum pirydynowym. Związanie atomu badanego metalu z centrum pirydynowym powoduje osłabienie wiązania tego centrum z jonami Eu^{3+} , co przejawia się zanikiem sygnału fluorescencyjnego. Skoordynowanie jonów: Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , powoduje znaczne wygaszenie luminescencji. W związku z tym materiał ten może służyć do detekcji związków zawierających te metale.

Materiały MOF mogą również służyć do detekcji cząsteczek obojętnych. Etanol, aceton, DMF i inne małe cząsteczki wprowadzone do materiału Eu(BTC) (z niecałkowicie związanymi kationami Eu^{3+})²²² powodują zwiększenie lub wygaszanie, w różnym stopniu, luminescencji tego materiału. Materiał $\text{Zn}_3(\text{BTC}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ okazał się natomiast wrażliwy na obecność amin²²⁹. Wprowadzanie etyloaminy w różnych ilościach wpływało na intensywność emisji (wygaszanie fluorescencji). Również inne materiały MOF, zawierające w swym szkielecie Zn i BTC, wykazywały wrażliwość na obecność amin.

Działanie par DMNB (2,3-dimetyl-2,3-dinitrobutan) i DNT(2,4-dinitrotoluen) (związków wybuchowych) na materiał $\text{Zn}_2(\text{pbdc})_2(\text{bpee})_n$ (pbdc-bifenylo dikarboksylan, bpee-bipirydyleten) powoduje wygaszenie właściwości luminescencyjnych ligandów użytych do budowy materiału MOF²²⁵. Detekcja DMNB w dotychczas stosowanych detektorach nie jest prosta i uzasadnia to rozwijanie badań nad detektorami opartymi na materiałach MOF.

Również detekcja promieniowania jest bardzo ważnym elementem bezpieczeństwa (podobnie jak detekcja materiałów wybuchowych). Przenośne niedrogie detektory neutronów są obecnie rzadkością i często nie są one wystarczająco precyzyjne. Ligandy użyte do budowy materiałów MOF mogą wykazywać właściwości scyntylacyjne (np. kwas stilbeno dikarboksylowy). Tego typu molekuly emitują światło pod wpływem działania różnego rodzaju promieniowania. Materiał MOF zbudowany z Zn i stilbenu posiada dobre właściwości radioluminescencji, a ponadto zachowuje poprawną strukturę nawet po działaniu na niego dużą porcją promieniowania (10MGy)²²⁶.

Materiały ITQMOF-1 i ITQMOF-2, zawierające w swym szkielecie silnie hydrofobowy ligand HFIPBB (kwas 4,4'-(heksafluoroizopropylidenowy)- bis benzoesowy), a także atomy różnych lantanowców, mogą być stosowane jako sensory etanolu. Obecność cząsteczek etanolu powoduje gwałtowne wygaszanie fotoluminescencji, która jest całkowicie regenerowana w przepływie powietrza. Ważną zaletą tych materiałów, w przeciwieństwie do innych lantanowcowych materiałów MOF, jest brak wpływu wody na właściwości luminescencyjne a także na czas życia luminescencji, co związane jest z obecnością w ich strukturze hydrofobowego ligandu HFIPBB. Pozwala to na detekcję etanolu zarówno w powietrzu jak i w wodzie⁵⁸.

Wykorzystanie materiałów MOF jako czujników może być związane nie tylko ze zmianami ich właściwości luminescencyjnych. Materiał ZIF-8, naniesiony cienką warstwą na szkło, może być wykorzystany jako sensor dzięki występowaniu interferencji Fabry-Perota. W wyniku kontaktu z propanem obserwuje się przesunięcie (red shift) w widmie UV-vis. Obserwuje się tutaj efekt selektywności kształtu: materiał jest wrażliwy na obecność propanu

i n-butanu, natomiast nie można wykryć przy jego użyciu cykloheksanu²²⁴. Właściwości sensorowe materiałów MOF mogą być również oparte na adsorpcji określonych cząsteczek i zamianie energii adsorpcji molekuł na energię mechaniczną (ang. sensors for stress-induced chemical detection). Takie sensory, charakteryzujące się wysoką czułością, odwracalnością i selektywnością, a otrzymywane są przez naniesienie cienkiej warstwy materiału MOF na nośnik. Przykładem może być materiał HKUST-1 czuły na obecność pary wodnej, par metanolu i etanolu, niewrażliwy natomiast na obecność tlenu i azotu²³⁰. Właściwości sensorowe materiałów MOF mogą być również związane z ich hydrofobowością, np. hydrofilowy materiał Li-1,3-benzenodikarboksylowy może służyć do oznaczenia małych polarnych cząsteczek (woda, metanol), natomiast jest on niewrażliwy na związki hydrofobowe (THF, aceton)²³¹.

Bardzo interesującym zastosowaniem materiałów MOF jest ich użycie do budowy diod elektroluminescencyjnych (LED) wytwarzanych ze związków organicznych (OLED). W procesie produkcji, materiał organiczny może być nanoszony na elastyczne i lekkie podłoże, co daje możliwość produkcji zwijanych wyświetlaczy, ekranów wszytych w odzież, oraz lżejszych komputerów przenośnych. Pierwszym przykładem materiału MOF, który emitował białe światło (emisja przy różnych długościach fal) był materiał otrzymany przez Wanga²²⁸. Materiał Ag^{I} (4-cyjano benzoesan) wykazywał zmienną emisję światła o zabarwieniu od żółtego do białego, w zależności od długości fali wzbudzającej.

Koncepcja znakowania przedmiotów przy pomocy materiałów MOF (nadawanie kodów kreskowych) opiera się na zastosowaniu różnych kationów metalicznych różniących się kolorem luminescencji (np. użycie lantanowców Yb, Er, Nd) do budowy tych materiałów. Dobierając odpowiednie stosunki molowe kationów użytych do syntezy można uzyskać materiały charakteryzujące się specyficznymi, różnorodnymi widmami, które mogą pełnić rolę kodów²²⁷.

3 CEL PRACY

Synteza nowych materiałów o unikalnych właściwościach, jakimi są z pewnością materiały MOF, nierozłącznie wiąże się z poszukiwaniem dla nich praktycznych zastosowań. Otrzymywane nowe materiały mogą konkurować z obecnie stosowanymi lub je wypierać z rynku, ale również mogą stwarzać możliwości do zupełnie nowych zastosowań. Często rozwój danej dziedziny nauki powoduje otwarcie nowych dróg w innej. Olbrzymie zainteresowanie, jakie wywołują materiały MOF, świadczy o ich dużym potencjale i mimo że od momentu otrzymania pierwszych materiałów MOF minęło już ok. 17 lat, to nadal drzwi do przemysłowych zastosowań nie zostały otwarte.

Pierwszym z celów było opanowanie technik otrzymywania materiałów MOF o znanych z doniesień literaturowych strukturach, przy jednoczesnym poszukiwaniu alternatywnych (dogodniejszych) dróg ich syntezy.

Zdobyte doświadczenie w syntezie materiałów MOF pozwoliło na postawienie kolejnego celu badań, jakim była modyfikacja preparowanych struktur w trakcie syntezy. Ważnym zadaniem było otrzymanie układów „mieszanych” zawierających w swej strukturze dwa typy ligandów organicznych (np. zawierających grupy karboksylowe i sulfonowe), bądź zawierających pewną domieszkę ligandów zawierających „dodatkowe” grupy funkcyjne. Zakładano, że wprowadzane modyfikatory nie będą znacząco uczestniczyć w tworzeniu wiązań z kationami budującymi szkielet, ale będą wpływać na właściwości (głównie katalityczne) otrzymanych układów lub posłużyć do dalszych modyfikacji. Modyfikacje w trakcie syntezy miały na celu również otrzymanie układów dwumetalicznych - zawierających dwa typy „węzłowych” kationów metalicznych. Ostatnim sposobem modyfikacji układów MOF była modyfikacja po zakończonej syntezie układów zawierających niezwiązane (dostępne) grupy aminowe i przyłączenie do nich kationów palladu, co pozwoliłoby otrzymać układy dwumetaliczne, w których pallad nie byłby zaangażowany w tworzenie struktury krystalicznej, a mógłby pełnić rolę centrum katalitycznego.

Szczególnie duży nacisk położony był na badanie katalitycznych właściwości otrzymanych materiałów MOF. Oczekiwano, że obecność kationów (najczęściej metali przejściowych) w towarzystwie ligandów organicznych, przy zdefiniowanym systemie porowatym o bardzo dużej powierzchni może stanowić atrakcyjny heterogeniczny układ katalityczny do reakcji łagodnego utleniania (głównie węglowodorów) w fazie ciekłej. Podjęte badania testowe utleniania cykloheksenu w obecności otrzymanych materiałów

Cel pracy

MOF, miały na celu wykazanie obecności centrów aktywnych oraz określenie wpływu składu i struktury próbek na kierunek procesu utleniania

Wstępna selekcja materiałów o obiecującej aktywności w reakcji testowej pozwoliła na postawienie kolejnego celu badawczego, jakim było wykorzystanie aktywnych materiałów w reakcjach o znaczeniu praktycznym. Pierwszą z nich było utlenianie 2,3,6-trimetylofenolu do trimetylobenzochinonu (półproduktu w syntezie witaminy e). Materiały MOF nie były do tej pory stosowane jako katalizatory tego procesu, a użycie materiałów MOF może prowadzić do heterogenizacji tego procesu. Drugą reakcją katalityczną było utlenianie tetraliny do α -tetralonu (produkt pośredni wykorzystywany w wielu gałęziach przemysłu).

Właściwości sorpcyjne materiałów MOF budzą największe oczekiwania. Koncerny chemiczne (np. Grace) interesują się możliwościami użycia ich do magazynowania CO₂, budzącego ostatnio duże obawy ekologów. W związku z tym podjęto badania pojemności sorpcyjnej otrzymanych materiałów w warunkach dynamicznych oraz określano parametry strukturalne próbek wpływające na efektywność adsorpcji. Ostatnim celem badawczym było wykorzystanie po raz pierwszy materiałów MOF jak matryc dla pigmentów, w których chromofory takie jak: Na₂dmit, indygo lub tioindygo enkapsulowane były w wewnętrznych przestrzeniach gospodarzy.

Naczelne cele pracy realizowane były poprzez rozwiązywanie następujących zadań szczegółowych:

- ✚ Synteza materiałów zawierających takie metale jak: Zn, Cu, Fe, Cr, V oraz stosując następujące ligandy organiczne: kwas tereftalowy, kwas benzenotrikarboksylowy, sól sodowa kwasu benzenodisulfonowego, imidazol, metyloimidazol.
- ✚ Modyfikacje dokonywane podczas syntezy materiałów MOF, otrzymywanie układów „mieszanych”:
 - jednoczesne użycie ligandów karboksylowych i sulfonowych
 - jednoczesne użycie dwóch ligandów karboksylowych z tym, że drugi posiada „dodatkowe” grupy funkcyjne (kwas 2-aminotereftalowy czy kwas 2-nitrotereftalowy)
 - jednoczesne użycie dwóch kationów z bloku d (Cr i Fe, Zn i Cu, Fe i Cu, Cr i Cu)
 - modyfikacje materiałów MOF po zakończonej syntezie przyłączenie Pd do „wolnych” grup aminowych
- ✚ Charakterystyka otrzymanych układów metodami fizykochemicznymi (XRD, IR, UV-vis, analiza elementarna, TG/DTA, BET, SEM)

Cel pracy

✚ Próby praktycznego wykorzystania:

- w roli katalizatorów łagodnego utleniania związków organicznych w fazie ciekłej w reakcjach: utleniania cykloheksenu (reakcja modelowa), utleniania trimetylofenolu oraz tetraliny
- w roli potencjalnych adsorbentów CO₂ (budowa układu pozwalającego określić ilość adsorbowanego gazu)
- w roli matryc barwnych związków takich jak Na₂dmit: wprowadzenie chromoforu do wnętrza matrycy poprzez impregnacje lub syntezę Na₂dmit w obecności matrycy, indygo lub tioindygo: zastosowanie procedury prawdopodobnie zbliżonej do tej stosowanej przez Majów (utarcie matrycy z chromoforem oraz późniejsze ogrzanie mieszaniny)

4 METODYKA BADAŃ

Jak podkreślano w poprzednich rozdziałach niniejsza praca ma na celu syntezę i modyfikację materiałów MOF oraz ich szeroką charakteryzację, ze szczególnym uwzględnieniem potencjalnych zastosowań katalitycznych. Badania eksperymentalne obejmowały następujące zadania:

a) syntezy materiałów MOF,

b) modyfikacje:

- materiały MOF z różnymi kationami budującymi szkielet metaloorganiczny,
- MOF-y zbudowane z mieszanych ligandów organicznych,
- wprowadzenie dodatkowych grup funkcyjnych do ligandów organicznych (-NH₂, -NO₂),
- modyfikacja „kaskadowa” wykorzystanie wcześniej zmodyfikowanych materiałów posiadających dodatkowe grupy aminowe do koordynacji dodatkowego metalu (Pd)

c) charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych układów (XRD, FT-IR, TG/DTA, BET),

d) zastosowania:

-oznaczenie aktywności katalitycznej otrzymanych układów w reakcjach łagodnego utleniania w fazie ciekłej:

- utlenianie cykloheksenu,
- 2,3,6-trimetylofenolu oraz
- 1,2,3,4-tetrahydronaftalenu

-badanie zdolności adsorpcyjnych otrzymanych układów (adsorpcja CO₂)

-preparatyka i charakterystyka pigmentów poprzez uwięzienie chromoforów w przestrzeniach wewnętrznych materiałów MOF.

4.1 Stosowane odczynniki chemiczne

Odczynniki chemiczne stosowane podczas syntez materiałów MOF

Źródła kationów metali:

- ✚ azotan chromu, Cr(NO₃)₃ • 9H₂O (POCH S.A.)
- ✚ azotan cynku, Zn(NO₃)₂ • 4H₂O (POCH S.A.)
- ✚ azotan cynku, Zn(NO₃)₂ • 6H₂O (POCH S.A.)
- ✚ azotan kobaltu, CoNO₃ • 6H₂O (POCH S.A.)
- ✚ azotan miedzi, Cu(NO₃)₂ • 3H₂O (MERCK)

Metodyka badań

- ✚ azotan niklu, $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (POCH S.A.)
- ✚ azotan żelaza, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (POCH S.A.)
- ✚ chlorek cyny (II), SnCl_2 (POCH S.A.)
- ✚ chlorek cyny (IV), $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Alfa-Aesar)
- ✚ chlorek manganu, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (POCH S.A.)
- ✚ chlorek miedzi, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (POCH S.A.)
- ✚ chlorek cyny (IV) bezwodny, SnCl_4 (Sigma-Aldrich)
- ✚ chlorek wanadu, VCl_3 (ALDRICH)
- ✚ metawanadan amonu, NH_4VO_3 (Serva)
- ✚ octan miedzi, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (POCH S.A.)
- ✚ siarczan cyny (II), SnSO_4 (Aldrich)
- ✚ siarczan manganu, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)
- ✚ siarczan miedzi, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (POCH S.A.)
- ✚ siarczan wanadylu, $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- ✚ żelazo zredukowane, Fe (POCH S.A.)
- ✚ octan palladu (II) $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Sigma-Aldrich)

Ligandy organiczne:

- ✚ kwas nikotynowy, $\text{C}_6\text{NH}_5\text{O}_2$ (Alfa-Aesar)
- ✚ kwas 2-aminotereftalowy (BDC-NH₂), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2\text{NH}_2$ (Alfa-Aesar)
- ✚ kwas 2-nitrotereftalowy (BDC-NO₂), (Aldrich)
- ✚ imidazol (IM), $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ (Sigma-Aldrich)
- ✚ 2-metyloimidazol (MIM), $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ (Sigma-Aldrich)
- ✚ kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy (BTC), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$ (Alfa-Aesar)
- ✚ kwas 1,4-benzenodikarboksylowy (BDC), (Alfa-Aesar)
- ✚ sól disodowa kwasu 1,3-disulfonowego (BDS), (Merck)

Stosowane rozpuszczalniki:

- ✚ acetonitryl, CH_3CN (POCH S.A.)
- ✚ alkohol izopropylowy, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (CHEMPUR)
- ✚ alkohol metylowy, CH_3OH (CHEMPUR)
- ✚ chloroform, CHCl_3 (CHEMPUR)
- ✚ etanol (EtOH), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (CHEMPUR)
- ✚ n,n-dimetyloforamid (DMF), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ (POCH S.A.)

Metodyka badań

- ✚ nitrobenzen, C₆H₅NO₂ (POCH S.A.)
- ✚ woda dejonizowana (H₂O)

Pozostałe odczynniki:

- ✚ amoniak roztwór 25% NH₄OH (CHEMPUR)
- ✚ gazowy amoniak, NH₃ (Linde)
- ✚ kwas fluorowodorowy 40 % roztw.(POCH S.A.)
- ✚ kwas siarkowy VI, H₂SO₄ (CHEMPUR)
- ✚ kwas solny, HCl (CHEMPUR)
- ✚ nadtlenek wodoru, 30% roztw. H₂O₂ (CHEMPUR)
- ✚ trietyloamina bezw. (TEA), (C₂H₅)₃N (POCH S.A.)
- ✚ węglan sodu, Na₂CO₃ (POCH S.A.)

Odczynniki chemiczne stosowane podczas testów katalitycznych

- ✚ 1,2,3,4-tetrahydronaftalen (tetralina), C₁₀H₁₂ (Merck)
- ✚ 2,3,6-trimetylofenol (TMP), C₉H₁₂O (Aldrich)
- ✚ chlorobenzen, C₆H₅Cl (POCH S.A.)
- ✚ cykloheksen (CH), C₆H₁₀ (Aldrich)
- ✚ n-heksadekan, C₁₆H₃₄ (BDH)
- ✚ wodoronadtlenek tert-butyłu (TBHPO) 70% roz., C₄H₁₀O₂ (Aldrich)

Odczynniki chemiczne stosowane podczas preparatyki pigmentów

- ✚ disiarczek węgla, CS₂ (SIARKOPOL)
- ✚ indygo, C₁₆H₁₀N₂O₂ (Sigma-Aldrich)
- ✚ sól metaliczny, Na (Sigma-Aldrich)
- ✚ tioindygo (Chemical Buyers)

4.2 Syntezy materiałów MOF

Literatura dotycząca syntez materiałów MOF jest stosunkowo liczna i ciągle gwałtownie rośnie. Jak zwykle w okresie pionierskim często spotkać można różne warunki syntezy dla danego rodzaju materiału MOF. Kolejnym utrudnieniem jest często mało precyzyjny opis syntez, co niekiedy utrudnia otrzymanie układów o poprawnych strukturach. Prezentowane próby uogólnień dotyczących metodyki syntez i właściwości tych materiałów niekiedy różnią się zdecydowanie i bywają ze sobą sprzeczne. Nierzadko konieczna była optymalizacja warunków syntezy danego materiału. W tym celu skupiano się na sprawdzaniu wpływu czynników takich jak czas i temperatura krystalizacji, rodzaj użytego rozpuszczalnika, pH żelu wyjściowego, źródło kationów metalicznych (octan, azotan, chlorek, siarczan), obecność fluorków czy trietyloaminy w mieszaninie początkowej.

W początkowym stadium prezentowanej pracy konieczne było zdobycie doświadczenia w syntezach materiałów MOF, dlatego pierwsze syntezy oparte były dokładnie na danych literaturowych.

Szczegóły dotyczące składu żeli wyjściowych oraz warunków krystalizacji poszczególnych próbek zamieszczono w poniższych tabelach.

Większość syntez prowadzono metodą solwo- bądź hydrotermalną. Sole metali (takich jak: Zn, Cu, Fe, Cr, V, Mn, Ni, Co, Sn) rozpuszczano w wodzie dejonizowanej, etanolu lub DMF, natomiast ligandy organiczne (kwas tereftalowy, kwas benzenotrikarboksylowy, kwas benzenodisulfonowy, imidazol, metyloimidazol) w rozpuszczalnikach organicznych (DMF, etanol) lub w wodzie. W przypadku niektórych syntez materiałów dodawano kwas fluorowodorowy (HF), gazowy amoniak czy trietyloaminę (TEA) jako czynniki ułatwiający krystalizację.

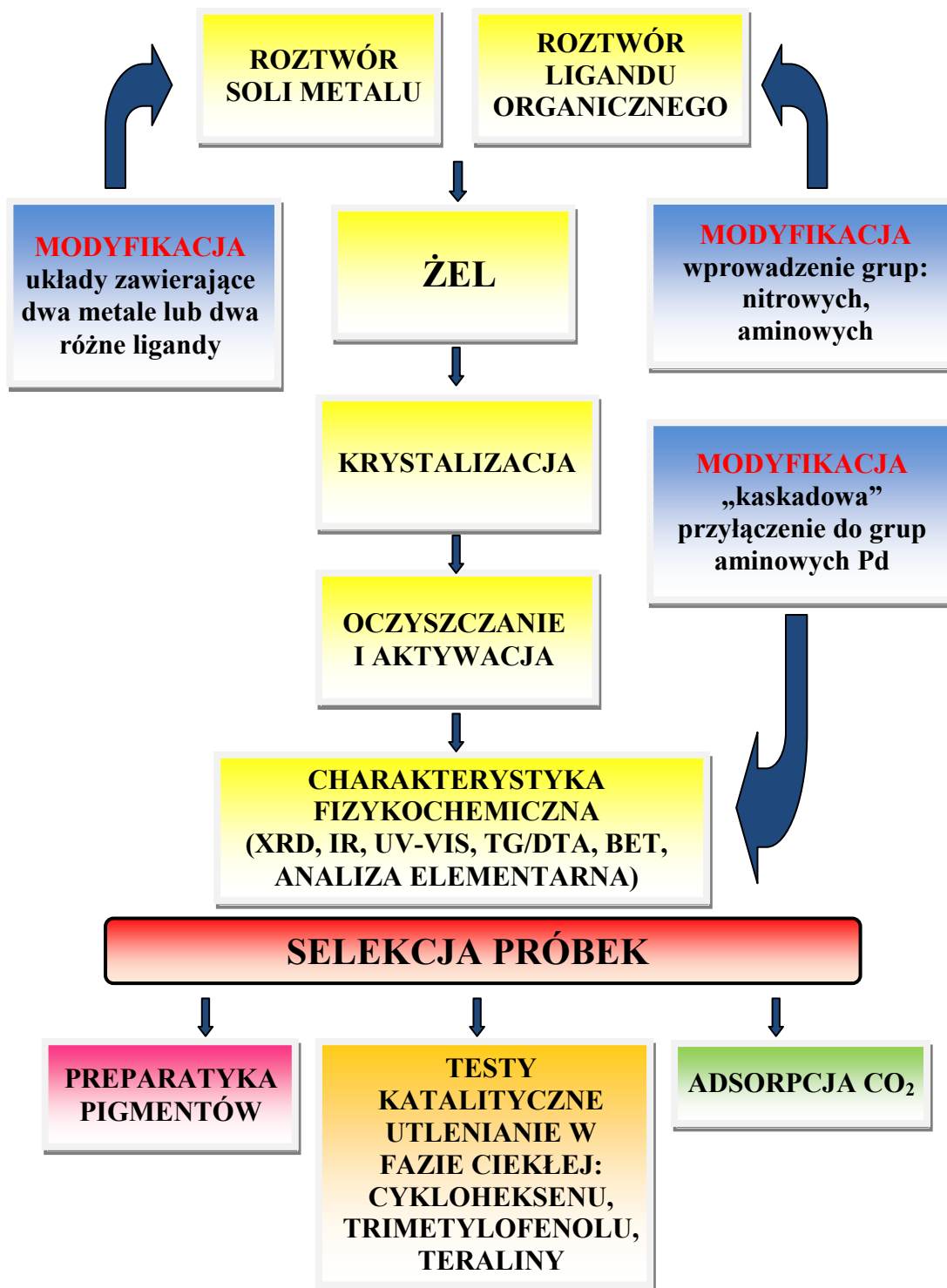
Na kierunek krystalizacji i wynik końcowy syntezy ma wpływ cały szereg parametrów, które należy kontrolować (głównie skład żelu, sposób przygotowania żelu, czy czas i temperatura krystalizacji). Do mieszania składników używano mieszadła magnetycznego. Sposób dodawania i mieszania składników był ściśle określony. Przed procesem krystalizacji oznaczano pH żelu stosując papierki wskaźnikowe DuoTest. Mieszaniny reakcyjne poddawane były procesowi krystalizacji w stalowych autoklawach w naczyniach teflonowych (o poj. 200ml). Ogrzewanie autoklawów w zakresie 100°C do 220°C następowało w suszarce, z wcześniej ustaloną temperaturą, natomiast czas krystalizacji wynosił od 24h do kilku dni. Po zakończeniu procesu krystalizacji autoklaw studzono i

otwierano. Otrzymany osad oddzielano przez dekantację, sączenie lub wirowanie. Osad przemywany był kilkakrotnie wodą destylowaną (w celu usunięcia niezwiązanych reagentów nieorganicznych), a następnie DMF w celu usunięcia nieprzereagowanych resztek odczynników organicznych. Kolejnym krokiem było usuwanie pozostałych w porach otrzymanych materiałów nieprzereagowanych pozostałości. W tym celu, materiały były mieszane w roztworze DMF w zamkniętych kolbach przez okres 24h. Ze względu na wysoką temperaturę wrzenia DMF (153°C) oraz wynikające z tego problemy z usunięciem go z porów materiałów otrzymywanych, produkty przemywano dodatkowo rozpuszczalnikami o niższej temperaturze wrzenia (np. chloroform - 61°C). Proces ten prowadzony był zamkniętych kolbach, w których materiał MOF mieszany był w roztworze chloroformu przez okres 24h. Ostatnim etapem preparatyki było suszenie w temperaturze pokojowej oraz aktywacja w temperaturze 170°C w atmosferze powietrza (procedura o skróconej nazwie: Autoklaw)

Niektóre syntezy prowadzono w temperaturze pokojowej. Syntezy tego typu były podobne do wcześniej opisanej metody z tą różnicą, że po zmieszaniu ze sobą roztworów metali i ligandów organicznych otrzymany żel poddawany był starzeniu poprzez mieszanie w temperaturze pokojowej w otwartym naczyniu. Dalsza procedura preparatyki była identyczna jak wyżej opisana (procedura o skróconej nazwie: RT)

Kolejną drogą preparatyki materiałów MOF były syntezy w kolbach zaopatrzonych w chłodnice zwrotne. W kolbie umieszczano roztwór ligandu organicznego, następnie całość ogrzewano, po osiągnięciu pożądanej temperatury, wkraplaczem dodawano roztwór zawierający źródło kationów metali. Powstały żel ogrzewany był jeszcze przez kilka godzin. Procedury przemywania i aktywacji powstałego materiału MOF były zgodne z opisywanymi dla wcześniejszych metod preparatyki (procedura o skróconej nazwie: Kolba)

Ostatnim sposobem preparatyki materiałów MOF była metoda trybochemiczna bez używania żadnych rozpuszczalników. W tym celu używano młynka kulowego lub móżdżerza do homogenizacji reagentów i przeprowadzenia ich reakcji. Czas mielenia wynosił 15 minut. Po zakończonej reakcji materiały były ogrzewane w temperaturze 200°C przez okres 3h w celu usunięcia produktów ubocznych (H₂O, kwasu octowego), a następnie przemywane DMF i CHCl₃ przez 24h, aby usunąć resztę nieprzereagowanych substratów. Kolejnym etapem była aktywacja produktu w temperaturze 170°C (procedura o skróconej nazwie: Trybo)



Rys. 33. Schemat procedury stosowanej podczas syntezy, modyfikacji oraz charakterystyki próbek

Tabela 2. Parametry syntez preparatów zawierających kationy Zn^{2+}

Nazwa materiału	Procedura syntezy	Źródło kationów	Źródło ligandów organicznych	Rozpuszczalniki	Warunki krystalizacji		pH przed krystalizacją	Inne składniki
					Czas [h]	Temp. [°C]		
Zn-BDC(a)	RT	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (4,5g)	BDC (1g)	H ₂ O/DMF (20/50 ml)	24	RT	5	TEA (1,7ml)
Zn-BDC(b)	Autoklaw	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (4,5g)	BDC (1g)	H ₂ O/DMF (20/50 ml)	24	100	3,4	-
Zn-BDC(c)	Autoklaw	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (4,5g)	BDC (1g)	H ₂ O/DMF (20/50 ml)	24	100	5	TEA (1,7 ml)
Zn-BDC(Na)	Autoklaw	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (2,59g)	Na ₂ BDC (1g)	H ₂ O (80 ml)	24	100	5	-
MOF-5	Autoklaw	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (1,319g)	BDC (0,553g)	DMF (osuszony 60ml)	48	120	4	H ₂ O (2 krople)
α-MOF-5	RT	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (1,2g)	BDC (0,334g)	DMF (osuszony 40 ml)	1	RT	5	TEA (2,2 ml)
β-MOF-5	RT	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (1,2g)	BDC (0,334g)	DMF (osuszony 40 ml)	1	RT	5	TEA+H ₂ O ₂ (2,2ml +3 krople)
Zn-BTC-1	RT	Zn(CH ₃ COO) ₂ • 2 H ₂ O (0,946g)	BTC (0,5g)	DMF (12ml)/ DMF/EtOH/H ₂ O (12 ml, stosunek objętościowy 1:1:1)	24	RT	4,5	TEA (0,5 ml)
Zn-BTC(a)	RT	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (2,558g)	BTC (1g)	H ₂ O (15 ml)/ EtOH/DMF (30 ml stosunek 1:1)	24	RT	4	TEA (1 ml)
Zn-BTC(b)	Autoklaw	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (2,558g)	BTC (1g)	H ₂ O/DMF (20/50 ml)	24	100	3	-
Zn-BTC(c)	Autoklaw	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (2,558g)	BTC (1g)	H ₂ O/DMF (20/50 ml)	24	100	4	TEA (1 ml)
Zn-BTC(Na)	Autoklaw	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (2,558g)	Na ₃ BTC (1,08g)	H ₂ O (60 ml)	24	100	6	-
Zn-BTC	Autoklaw	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (1,319g)	BTC (0,4665g)	DMF (osuszony 60 ml)	48	120	3	H ₂ O (2 krople)
Zn-BDS-1	Autoklaw	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (2,361g)	BDS (1,478g)	H ₂ O (40 ml)	24 24	140 140	1 12	HNO ₃ (1 ml) NH ₄ OH
Zn-BDS-2	Autoklaw	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (2,361g)	BDS (1,478g)	H ₂ O (40 ml)	24	100	8	NH ₄ OH (1 ml)
Zn-BDS-3	Autoklaw	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (2,361g)	BDS (1,478g)	H ₂ O (40 ml)	24	160	9	NH ₄ OH (1 ml)
ZIF-8	Kolba	Zn(NO ₃) ₂ • 4H ₂ O (3,1g)	MIM (0,96g)	DMF (osuszony 60 ml)	1 1 7	RT 100 140	6	TEA (4ml)
ZIF-8 (1)	Autoklaw	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (2,2389g)	MIM (0,06g)	DMF (osuszony 18 ml)	24	140	3	-

Tabela 3. Parametry syntezy preparatów zawierających kationy Cu^{2+}

Nazwa materiału	Procedura syntezy	Źródło kationów	Źródło ligandów organicznych	Rozpuszczalniki	Warunki krystalizacji		pH przed krystalizacją	Inne składniki
					Czas [h]	Temp. [°C]		
Cu-BDC(a)	RT	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3,687g)	BDC (1g)	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (20/50 ml)	24	RT	5	TEA (1,7 ml)
Cu-BDC(b)	Autoklaw	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3,687g)	BDC (1g)	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (20/50 ml)	24	100	3,4	-
Cu-BDC(c)	Autoklaw	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3,687g)	BDC (1g)	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (20/50 ml)	24	100	5	TEA (1,7 ml)
Cu-BTC(OC)	RT	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,860g)	BTC (0,5g)	DMF (12ml)/ DMF/EtOH/ H_2O (12 ml, stosunek objętościowy 1:1:1)	24	RT	4,5	TEA (0,5 ml)
Cu-BTC(OC)2	Autoklaw	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,564g)	BTC (0,5g)	DMF (26ml)	48	170	3,5	-
Cu-BTC(Cl)	Autoklaw	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0,511g)	BTC (0,5g)	DMF (12ml)/ DMF/EtOH/ H_2O (12 ml, stosunek 1:1:1)	24	100	4	TEA (0,5 ml)
Cu-BTC(a)	RT	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2,08g)	BTC (1g)	H_2O (15ml)/ EtOH/DMF (30 ml stosunek 1:1)	24	RT	4	TEA (1 ml)
Cu-BTC(b)	Autoklaw	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2,08g)	BTC (1g)	H_2O (15ml)/ EtOH/DMF (30 ml stosunek 1:1)	24	100	3	-
Cu-BTC(c)	Autoklaw	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2,08g)	BTC (1g)	H_2O (15ml)/ EtOH/DMF (30 ml stosunek 1:1)	24	100	4	TEA (1 ml)
Cu-BDS	Autoklaw	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,917g)	BDS (1,478g)	H_2O (40 ml)	168	140	7	NH_4OH (1ml)
ZIF-Cu(IM)₂P	RT	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,604g)	IM (2g)	H_2O (50 ml)	10	RT	10	0,05M roz. NaOH (40 ml)
ZIF-Cu(IM)₂B	Kolba	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (2,5g)	IM (1,36g)	H_2O (62,5 ml)	2	80	7	NaHCO_3 (6,6g)
Cu-MIM	Kolba	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (2,5g)	MIM (1,659g)	H_2O (62,5 ml)	2	80	7	NaHCO_3 (6,6g)
MOF-R	Trybo (ręcznie)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,8089g)	INA (1g)	-	10 min.	RT	-	-
MOF-M	Trybo (młynek)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,8089g)	INA (1g)	-	10 min.	RT	-	-

Tabela 4. Parametry syntez preparatów zawierających kationy Fe³⁺

Nazwa materiału	Procedura syntezy	Źródło kationów	Źródło ligandów organicznych	Rozpuszczalniki	Warunki krystalizacji		pH przed krystalizacją	Inne składniki
					Czas [h]	Temp. [°C]		
Fe-BDC-1	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (3,2g)	BDC (0,87g)	H ₂ O/DMF (20/20 ml)	24	140	1,3	HF (0,7 ml)
Fe-BDC-2	RT	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (3,2g)	BDC (0,87g)	H ₂ O/DMF (20/20 ml)	24	RT	1,3	HF (0,7 ml)
1/4Fe-BDC(Na)	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (1,2g)	Na ₂ BDC (1,65g)	H ₂ O (80 ml)	24	100	5,5	-
1/2 Fe-BDC(Na)	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (2,4g)	Na ₂ BDC (1,65g)	H ₂ O (80 ml)	24	100	5,5	-
3/4 Fe-BDC(Na)	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (3,6g)	Na ₂ BDC (1,65g)	H ₂ O (80 ml)	24	100	5,5	-
Fe-BDC(Na)	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (1,942g)	Na ₂ BDC (1g)	H ₂ O (80 ml)	24	100	5,5	-
M-101(Fe)	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (12,0876g)	BDC (4,97g)	H ₂ O (150 ml)	10	220	1,3	HF (1,3 ml)
Fe-BTC-1	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (2,404g)	BTC (0,8255g)	H ₂ O (30 ml)	72	150	2	HF (0,5 ml)
Fe-BTC-2	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (2,404g)	BTC (0,8255g)	H ₂ O (15 ml)/ H ₂ O(15ml)+ EtOH (5 ml)	72	150	1,3	HF (0,5 ml)
Fe-BTC-3	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (2,404g)	BTC (0,8255g)	H ₂ O (15 ml)/ EtOH (20 ml)	72	150	1,3	HF (0,5 ml) TEA (1ml)
Fe-BTC-4	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (2,404g)	BTC (0,8255g)	H ₂ O (15 ml)/ DMF (20 ml)	24	100	2	HF (0,5 ml) TEA (1ml)
Fe-BTC-5	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (2,404g)	BTC (0,8255g)	H ₂ O (15 ml)/ DMF (20 ml)	72	100	1,3	HF (0,5 ml) TEA (1ml)
Fe-BTC-6	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (2,404g)	BTC (0,8255g)	H ₂ O (15 ml)/ EtOH (20 ml)	72	100	1	HF (0,5 ml) TEA (1ml)
Fe-BTC-7	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (2,404g)	BTC (0,8255g)	H ₂ O (30 ml)	24	140	2	HF (0,5 ml)
1/4Fe-BTC(Na)	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (0,6g)	Na ₃ BTC (1,08g)	H ₂ O (45 ml)	24	100	5	-
1/2Fe-BTC(Na)	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (1,2g)	Na ₃ BTC (1,08g)	H ₂ O (45 ml)	24	100	5	-
3/4Fe-BTC(Na)	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (1,8g)	Na ₃ BTC (1,08g)	H ₂ O (45 ml)	24	100	5	-
Fe-BTC(Na)	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (2,4g)	Na ₃ BTC (1,08g)	H ₂ O (45 ml)	24	100	5	-
M-100(Fe)	Autoklaw	Fe zredukowane (1,676g)	BTC (3,772g)	H ₂ O (150 ml)	144	150	1	HF (1,3 ml) HNO ₃ (2,5 ml)
Fe-BDS-1	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (3,2g)	BDS (1,478g)	H ₂ O (40 ml)	168	140	12	HF (0,5 ml) NH ₄ OH (2 ml)
Fe-BDS-2	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (3,2g)	BDS (1,478g)	H ₂ O (40 ml)	72	100	8	-
Fe-BDS-3	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (3,2g)	BDS (1,478g)	H ₂ O (40 ml)	72	160	12	NH ₄ OH (2 ml)
Fe-BDS-4	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (3,2g)	BDS (1,478g)	H ₂ O (40 ml)	72	100	7	HF (0,5 ml) NH ₄ OH (1 ml)

Tabela 5. Parametry syntezy preparatów zawierających kationy Cr^{3+}

Nazwa materiału	Procedura syntezy	Źródło kationów	Źródło ligandów organicznych	Rozpuszczalniki	Warunki krystalizacji		pH przed krystalizacją	Inne składniki
					Czas [h]	Temp. [°C]		
Cr-BDC	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (2,38g)	BDC (0,9778g)	H_2O (15 ml)/ DMF (20 ml)	72	140	2	HF (0,5 ml)
MIL-101(Cr)	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (11,975g)	BDC (4,87g)	H_2O (150 ml)	10	220	1	HF (1,3 ml)
MIL-53(Cr)	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (11,975g)	BDC (4,87g)	H_2O (150 ml)	72	220	1	HF (1,3 ml)
1/4Cr-BDC(Na)	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (1,19g)	Na_2BDC (1,65g)	H_2O (60 ml)	24	100	6	-
1/2Cr-BDC(Na)	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (2,38g)	Na_2BDC (1,65g)	H_2O (60 ml)	24	100	5	-
3/4Cr-BDC(Na)	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (3,57g)	Na_2BDC (1,65g)	H_2O (60 ml)	24	100	4	-
Cr-BDC(Na)	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (1,924g)	Na_2BDC (1g)	H_2O (80 ml)	24	100	5	-
Cr-BTC-1	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (2,38g)	BTC (0,826g)	H_2O (15 ml)/ DMF (20 ml)	24	100	2	HF (0,5 ml)
Cr-BTC-2	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (2,38g)	BTC (0,826g)	H_2O (15 ml)/ DMF (20 ml)	24	100	5	TEA (1 ml)
Cr-BTC-3	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (2,38g)	BTC (0,826g)	H_2O (15 ml)/ DMF (20 ml)	120	100	4	HF (0,5 ml) TEA (1ml)
Cr-BTC-4	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (2,38g)	BTC (0,826g)	H_2O (15 ml)/ DMF (20 ml)	120	100	5	TEA (1ml)
Cr-BTC-5	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (2,38g)	BTC (0,826g)	H_2O (15 ml)/ DMF (20 ml)	72	140	2	HF (0,5 ml)
Cr-BTC-6	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (2,38g)	BTC (0,826g)	H_2O (15 ml)/ DMF (20 ml)	120	100	6	-
Cr-BTC-7	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (2,38g)	BTC (0,826g)	H_2O (30 ml)	24	140	2	HF (0,5 ml)
1/4Cr-BTC(Na)	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (0,595g)	Na_3BTC (1,08g)	H_2O (60 ml)	24	100	5	-
1/2Cr-BTC(Na)	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (1,19g)	Na_3BTC (1,08g)	H_2O (60 ml)	24	100	5	-
3/4Cr-BTC(Na)	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (1,785g)	Na_3BTC (1,08g)	H_2O (60 ml)	24	100	4	-
Cr-BTC(Na)	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (2,38g)	Na_3BTC (1,08g)	H_2O (60 ml)	24	100	3	-
Cr-BDS	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (3,176g)	BDS (1,478g)	H_2O (40 ml)	72	100	9	NH_4OH (1 ml)

Tabela 6. Parametry syntez preparatów zawierających kationy Mn²⁺

Nazwa materiału	Procedura syntezy	Źródło kationów	Źródło ligandów organicznych	Rozpuszczalniki	Warunki krystalizacji		pH przed krystalizacją	Inne składniki
					Czas [h]	Temp. [°C]		
Mn-BDC-1	Autoklaw	MnCl ₂ • 4 H ₂ O (1,178g)	BDC (0,87g)	DMF (40 ml)	120	140	5	-
Mn-BDC(Na)	Autoklaw	MnCl ₂ • 4 H ₂ O (0,9515g)	Na ₂ BDC (1g)	H ₂ O (80 ml)	72	100	5	-
Mn-BTC-1	Autoklaw	MnSO ₄ • 5 H ₂ O (1,434g)	BTC (0,826g)	H ₂ O/ DMF (15/20 ml)	24	100	5	TEA (1ml)
Mn-BTC-2	Autoklaw	MnSO ₄ • 5 H ₂ O (1,434g)	BTC (0,826g)	DMF (40 ml)	144	140	3	TEA (1 ml) H ₂ SO ₄ (1,5 ml)
Mn-BTC-3	Autoklaw	MnCl ₂ • 4 H ₂ O (1,178g)	BTC (0,826g)	DMF (40 ml)	72	140	6	TEA (1 ml)
Mn-BTC-4	Autoklaw	MnCl ₂ • 4 H ₂ O (1,178g)	BTC (0,826g)	DMF (40 ml)	72	140	3	TEA (1ml) HCl (0,7 ml)
Mn-BTC(Na)	Autoklaw	MnCl ₂ • 4 H ₂ O (1,178g)	Na ₃ BTC (1,3138g)	H ₂ O (60 ml)	24	100	5	-
Mn-BDS-1	Autoklaw	MnSO ₄ • 5 H ₂ O (1,434g)	BDS (1,478g)	H ₂ O (40 ml)	120	140	4	-

Tabela 7. Parametry syntez preparatów zawierających kationy V³⁺

Nazwa materiału	Procedura syntezy	Źródło kationów	Źródło ligandów organicznych	Rozpuszczalniki	Warunki krystalizacji		pH przed krystalizacją	Inne składniki
					Czas [h]	Temp. [°C]		
MIL-47	Autoklaw	VCl ₃ (3,146g)	BDC (0,8306g)	H ₂ O (72 ml)	96	200	4	-
MIL-47 (HF)	Autoklaw	VCl ₃ (3,146g)	BDC (0,8306g)	H ₂ O (72 ml)	96	200	2	HF (0,3 ml)
M-47 (HF TEA)	Autoklaw	VCl ₃ (3,146g)	BDC (0,8306g)	H ₂ O (72 ml)	96	200	2	TEA (1ml) HF (0,3 ml)
V-BDC(Na)	Autoklaw	VOSO ₄ • 3 H ₂ O (1,043g)	Na ₂ BDC (1g)	H ₂ O (80 ml)	24	100	5	-
V-BTC-1	Autoklaw	VOSO ₄ • 3 H ₂ O (1,505g)	BTC (0,8255g)	H ₂ O/DMF (15/20 ml)	120	100	5	TEA (1 ml)
V-BTC-2	Autoklaw	VOSO ₄ • 3 H ₂ O (1,505g)	BTC (0,8255g)	H ₂ O/DMF (15/20 ml)	240	170	2	TEA (1 ml) HF (3 ml)
V-BTC-3	Autoklaw	VOSO ₄ • 3 H ₂ O (1,505g)	BTC (0,8255g)	H ₂ O/DMF (15/20 ml)	168	170	7	TEA (1 ml)
V-BTC-4	Autoklaw	NH ₄ VO ₃ (0,696g)	BTC (0,8255g)	H ₂ O/DMF (35/20 ml)	96	170	5	TEA (1 ml)
V-BTC-5	Autoklaw	VOSO ₄ • 3 H ₂ O (1,505g)	BTC (0,8255g)	H ₂ O/DMF (15/20 ml)	168	170	9	TEA (1 ml) NH ₄ OH (1 ml)
V-BTC(Na)	Autoklaw	VOSO ₄ • 3 H ₂ O (1,505g)	Na ₃ BTC (1,08g)	H ₂ O (60 ml)	24	100	5	-

Tabela 8. Parametry syntez preparatów zawierających kationy Sn⁴⁺

Nazwa materiału	Procedura syntezy	Źródło kationów	Źródło ligandów organicznych	Rozpuszczalniki	Warunki krystalizacji		pH przed krystalizacją	Inne składniki
					Czas [h]	Temp. [°C]		
Sn(IV)BDC-1	Autoklaw	SnCl ₄ w chloroformie (2,5 ml)	BDC (1g)	DMF (40 ml)/ MeOH (1,5 ml)/ H ₂ O (1,5 ml)	24	100	2 (przed amonowaniem)	NH ₃ (gaz)
Sn(IV)BDC-3	Autoklaw	SnCl ₄ w chloroformie (5 ml)	BDC (1g)	DMF (40 ml)/ H ₂ O (3 ml)	24	100	2 (przed amonowaniem)	NH ₃ (gaz)
Sn(IV)BDC-5	Autoklaw	SnCl ₄ w chloroformie (5 ml)	BDC (1g)	DMF (40 ml)/ H ₂ O (7 ml)	69	100	4 (po dodaniu Na ₂ CO ₃)	Na ₂ CO ₃ (1,01g)
Sn(IV)BDC-6	Autoklaw	SnCl ₄ • 5 H ₂ O (8,3466g)	BDC (1g)	DMF (40 ml)/ H ₂ O (12 ml)	69	100	3	-
Sn(IV)BDC-7	Autoklaw	SnCl ₄ • 5 H ₂ O (8,3466g)	BDC (1g)	DMF (40 ml)/ H ₂ O (12 ml)	69	100	3 (przed amonowaniem)	NH ₃ (gaz)
Sn(IV)BDC-8	Autoklaw	SnCl ₄ w chloroformie (5 ml)	BDC (1g)	DMF (40 ml)/ H ₂ O (3 ml)	168	110	2 (przed amonowaniem)	NH ₃ (gaz)
Sn(IV)BDC-9	Autoklaw	SnCl ₄ • 5 H ₂ O (4,173)	BDC (0,5g)	DMF (20 ml)/ H ₂ O (10 ml)	168	110	4	-
Sn(IV)BDC-10	Autoklaw	SnCl ₄ w chloroformie (5 ml)	BDC (1g)	Nitrobenzen (80 ml)	20	170	2 (przed amonowaniem)	NH ₃ (gaz)
Sn(IV)BDC-11	Autoklaw	Sn(OH) ₄ powstały z traktowania SnCl ₄ • 5 H ₂ O (4,18g) roztworem NH ₄ OH (nadmiar)	BDC (1g)	DMF (20 ml)	24	110	8	-
Sn(IV)BDC-17	Autoklaw	SnCl ₄ w chloroformie (0,7 ml)	BDC (1g)	DMF (50 ml)	140	140	5	-
Sn(IV)BTC-2	Autoklaw	SnCl ₄ w chloroformie (3 ml)	BTC (1g)	DMF (30 ml)/ H ₂ O (3 ml)	55	120	3	NH ₃ (gaz)
Sn(IV)BTC-4	Autoklaw	SnCl ₄ w chloroformie (6 ml)	BTC (1g)	DMF (30 ml)/ H ₂ O (3 ml)	24	100	2,5 (przed amonowaniem)	NH ₃ (gaz)

Tabela 9. Parametry syntez preparatów zawierających kationy Sn²⁺

Nazwa materiału	Procedura syntezy	Źródło kationów	Źródło ligandów organicznych	Rozpuszczalniki	Warunki krystalizacji		pH przed krystalizacją	Inne składniki
					Czas [h]	Temp. [°C]		
Sn(II)BDC-14	Autoklaw	SnCl ₂ (2,895g)	BDC (1g)	H ₂ O (30 ml)/ DMF (50 ml)	24	100	2	TEA (1,7 ml) HCl (3 ml)
Sn(II)BDC-16	Autoklaw	SnSO ₄ (3,2795g)	BDC (1g)	H ₂ O (50 ml)/ DMF (50 ml)	24	100	3	TEA (1,7 ml)
Sn(II)BDC(Na)-1	Autoklaw	SnSO ₄ (1,231g)	Na ₂ BDC (1,265g)	H ₂ O (90)	72	100	5	-
Sn(II)BTC-13	Autoklaw	SnCl ₂ (1,63g)	BTC (1g)	H ₂ O (20 ml)/ EtOH/DMF(stosunek 1:1 30ml)	24	100	1	TEA (1ml) HCl (2 ml)
Sn(II)BTC-15	Autoklaw	SnSO ₄ (1,847g)	BTC (1g)	H ₂ O (30 ml)/ EtOH/DMF(stosunek 1:1 30ml)	24	100	3	TEA (1ml)
Sn(II)BTC(Na)-1	Autoklaw	SnCl ₂ (1,63g)	Na ₃ BTC (1,3135g)	H ₂ O (60 ml)	24	100	2	-
Sn(II)BTC(Na)-2	Autoklaw	SnSO ₄ (1,847g)	Na ₃ BTC (1,3135g)	H ₂ O (80 ml)	120	100	2	-
Sn(II)BDS-1	Autoklaw	SnSO ₄ (1,847g)	BDS (1,342g)	H ₂ O (60 ml)	120	100	2	-

Tabela 10. Parametry syntezy preparatów zawierających kationy Ni²⁺

Nazwa materiału	Procedura syntezy	Źródło kationów	Źródło ligandów organicznych	Rozpuszczalniki	Warunki krystalizacji		pH przed krystalizacją	Inne składniki
					Czas [h]	Temp. [°C]		
Ni-BDC(a)	RT	NiNO ₃ • 6 H ₂ O (4,438g)	BDC (1g)	H ₂ O/DMF (20/50 ml)	24	RT	5,3	TEA (1,7 ml)
Ni-BDC(b)	Autoklaw	NiNO ₃ • 6 H ₂ O (4,438g)	BDC (1g)	H ₂ O/DMF (20/50 ml)	24	100	3,1	-
Ni-BDC(c)	Autoklaw	NiNO ₃ • 6 H ₂ O (4,438g)	BDC (1g)	H ₂ O/DMF (20/50 ml)	24	100	5,3	TEA (1,7 ml)
Ni-BDC(Na)	Autoklaw	NiNO ₃ • 6 H ₂ O (1,398g)	Na ₂ BDC (1g)	H ₂ O (80 ml)	24	100	5	-
Ni-BTC(a)	RT	NiNO ₃ • 6 H ₂ O (2,5g)	BTC (1g)	H ₂ O (15 ml)/ EtOH/DMF stosunek 1:1 30 ml)	24	RT	4,4	TEA (1 ml)
Ni-BTC(b)	Autoklaw	NiNO ₃ • 6 H ₂ O (2,5g)	BTC (1g)	H ₂ O (15 ml)/ EtOH/DMF stosunek 1:1 30 ml)	24	100	3	-
Ni-BTC(c)	Autoklaw	NiNO ₃ • 6 H ₂ O (2,5g)	BTC (1g)	H ₂ O (15 ml)/ EtOH/DMF stosunek 1:1 30 ml)	24	100	4,5	TEA (1 ml)
Ni-BTC(Na)	Autoklaw	NiNO ₃ • 6 H ₂ O (2,5g)	Na ₃ BTC (1,08g)	H ₂ O (60 ml)	24	100	4	-
Ni-BDS	Autoklaw	NiNO ₃ • 6 H ₂ O (2,5g) (2,31g)	BDS (1,478g)	H ₂ O (30 ml)	24	100	8	-

Tabela 11. Parametry syntezy preparatów zawierających kationy Co^{2+}

Nazwa materiału	Procedura syntezy	Źródło kationów	Źródło ligandów organicznych	Rozpuszczalniki	Warunki krystalizacji		pH przed krystalizacją	Inne składniki
					Czas [h]	Temp. [°C]		
Co-BDC(a)	RT	$\text{CoNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (4,444g)	BDC (1g)	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (20/50 ml)	24	RT	4,7	TEA (1 ml)
Co-BDC(b)	Autoklaw	$\text{CoNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (4,444g)	BDC (1g)	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (20/50 ml)	24	100	3,4	-
Co-BDC(c)	Autoklaw	$\text{CoNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (4,444g)	BDC (1g)	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (20/50 ml)	24	100	4,7	TEA (1 ml)
Co-BDC(Na)	Autoklaw	$\text{CoNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1,3992g)	Na_2BDC (1g)	H_2O (80 ml)	24	100	5	-
Co-BTC(a)	RT	$\text{CoNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (2,503g)	BTC (1g)	H_2O (15 ml)/ EtOH/DMF stosunek 1:1 30 ml)	24	RT	3,8	TEA (1 ml)
Co-BTC(b)	Autoklaw	$\text{CoNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (2,503g)	BTC (1g)	H_2O (15 ml)/ EtOH/DMF stosunek 1:1 30 ml)	24	100	3	-
Co-BTC(c)	Autoklaw	$\text{CoNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (2,503g)	BTC (1g)	H_2O (15 ml)/ EtOH/DMF stosunek 1:1 30 ml)	24	100	3,8	TEA (1 ml)
Co-BTC(Na)	Autoklaw	$\text{CoNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (2,503g)	Na_3BTC (1,08g)	H_2O (60 ml)	24	100	5	-
Co-BDS	Autoklaw	$\text{CoNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1,912g)	BDS (1,478g)	H_2O (40 ml)	24	100	8	-

4.3 Modyfikacje syntez otrzymywanych układów

Wyróżnić można cztery drogi modyfikacji syntez otrzymywanych materiałów. Pierwszą z nich wykorzystywała użycie do syntezy materiału MOF różnych rodzajów kationów metalicznych mających stanowić „węzły” w nowopowstałej strukturze. Otrzymywanie klasterów metalicznych zbudowanych z różnych kationów może zmieniać ich właściwości fizykochemiczne. Tak powstałe klasterki mogą charakteryzować się znaczącą aktywnością w prowadzonych testach katalitycznych.

Drugą metodą modyfikacji opiera się o użycie do budowy materiałów MOF różnych ligandów organicznych (np. BDC i BDS). Defekty sieci krystalicznej czyli niepełne związanie wszystkich grup sulfonowych czy karboksylowych z „węzłami” metalicznymi powodować może, że obecność tych grup funkcyjnych będzie uwidaczniała się nowymi właściwościami tych materiałów (np. lepsze właściwości adsorpcyjne, katalityczne, zdolność do przyłączania innych cząsteczek).

Trzecią obraną drogą modyfikacji jest wprowadzanie dodatkowych grup funkcyjnych do ligandów organicznych, które nie będą powiązane z kationami metalicznymi tworzącymi szkielet. W prezentowanej pracy dodatkowymi grupami funkcyjnymi były grupy $-NH_2$ oraz $-NO_2$. Synteza tego typu układów polegała na zastąpieniu podczas syntezy części ligandu organicznego (BDC) jego aminową lub nitrową pochodną.

Ostatnim sposobem modyfikacji jest wykorzystanie układów zawierających niezwiązane grupy aminowe, które koordynując metal (Pd) wywołać mogą znaczącą zmianę właściwości katalitycznych tak otrzymanych układów. Wcześniej otrzymane układy MOF zawierające grupy aminowe impregnowano roztworem octanu palladu (rozpuszczalnikiem był DMF). Niezwiązany Pd wymywany był „czystym” DMF.

Tabela 12. Parametry syntezy preparatów zawierających dwa kationy metaliczne

Nazwa materiału	Procedura syntezy	Źródło kationów	Źródło ligandów organicznych	Rozpuszczalniki	Warunki krystalizacji		pH przed krystalizacją	Inne składniki
					Czas [h]	Temp. [°C]		
1/3Cr+2/3FeBDC	Autoklaw	Cr(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (0,793g) Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (1,601g)	BDC (0,8255g)	H ₂ O/DMF (30/20ml)	72	140	2	(HF 1,5 ml)
1/2Cr+1/2FeBDC	Autoklaw	Cr(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (1,19g) Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (1,202g)	BDC (0,8255g)	H ₂ O/DMF (30/20ml)	72	140	2	(HF 1,5 ml)
2/3Cr+1/3FeBDC	Autoklaw	Cr(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (1,59g) Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (0,801g)	BDC (0,8255g)	H ₂ O/DMF (30/20ml)	72	140	2	(HF 1,5 ml)
Zn+CuBDC	Autoklaw	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (4,5g) Cu(NO ₃) ₂ • 3H ₂ O (3,687g)	BDC (2g)	H ₂ O/DMF (40/100ml)	24	100	3	TEA (3,4 ml)
Fe+CuBDC	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (2,404g) Cu(NO ₃) ₂ • 3H ₂ O (3,687g)	BDC (1,9778g)	H ₂ O/DMF (35/70ml)	72	100	3	TEA (2,7 ml) HF (0,5 ml)
Cr+CuBDC	Autoklaw	Cr(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (2,38g) Cu(NO ₃) ₂ • 3H ₂ O (3,687g)	BDC (1,9778g)	H ₂ O/DMF (35/70ml)	72	140	3	TEA (1,7 ml) HF (0,5 ml)
Fe+CuBTC	Autoklaw	Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (2,404g) Cu(NO ₃) ₂ • 3H ₂ O (2,08g)	BTC (2,9055g)	H ₂ O (30 ml)/ EtOH/DMF (60 ml stosunek 2:1)	72	100	2	TEA (2 ml) HF (0,75 ml)
Cr+CuBTC	Autoklaw	Cr(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (2,38g) Cu(NO ₃) ₂ • 3H ₂ O (2,08g)	BTC (1,8255g)	H ₂ O (30 ml)/ EtOH/DMF (60 ml stosunek 1:2)	72	140	1,3	TEA (1 ml) HF (1,5 ml)
Cr+FeBTC	Autoklaw	Cr(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (2,38g) Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (2,404g)	BTC (1,651g)	H ₂ O (30 ml)/ DMF/EtOH (stosunek 1:1 40 ml)	72	140	1	TEA (1 ml) HF (2,25 ml)
Zn+CuBTC	Autoklaw	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (2,558g) Cu(NO ₃) ₂ • 3H ₂ O (2,08g)	BTC (2g)	H ₂ O (30 ml)/ EtOH/DMF (stosunek 1:1 60 ml)	24	100	3	TEA (2 ml)

Tabela 13. Parametry syntezy preparatów zawierających dwa rodzaje kationów organicznych

Nazwa materiału	Procedura syntezy	Źródło kationów	Źródło ligandów organicznych	Rozpuszczalniki	Warunki krystalizacji		pH przed krystalizacją	Inne składniki
					Czas [h]	Temp. [°C]		
Cu-BDSBTC-1	Autoklaw	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,917g)	BDS (0,739g) BTC (0,55g)	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (30/15ml)	48	100	8	NH_4OH (1 ml)
Cu-BDSBDC-1	Autoklaw	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,917g)	BDS (0,739g) BDC (0,435g)	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (30/15ml)	24	140	7	NH_4OH (1 ml)
Zn-BDSBDC-1	Autoklaw	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,361g)	BDS (0,739g) BDC (0,435g)	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (30/15ml)	72	100	8	NH_4OH (1 ml)
Zn-BDSBDC-2	Autoklaw	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,361g)	BDS (0,739g) BDC (0,435g)	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (30/15ml)	72	160	8	NH_4OH (1 ml)
Fe-BDSBDC-1	Autoklaw	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (3,2g)	BDS (0,739g) BDC (0,435g)	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (30/15ml)	24	140	8	NH_4OH (1 ml)

Tabela 14. Parametry syntezy preparatów zawierających dodatkowe grupy funkcyjne przy ligandach organicznych

Nazwa materiału	Procedura syntezy	Źródło kationów	Źródło ligandów organicznych	Rozpuszczalniki	Warunki krystalizacji		pH przed krystalizacją	Inne składniki
					Czas [h]	Temp. [°C]		
MOF-5-NH₂ (25%)	Autoklaw	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,3197g)	BDC (0,4147g) BDC-NH ₂ (0,1507g)	DMF (osuszony 60 ml)	48	120	4	H_2O (2 krople)
MOF-5-NH₂ (50%)	Autoklaw	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,3197g)	BDC (0,276g) BDC-NH ₂ (0,3014g)	DMF (osuszony 60 ml)	48	120	5	H_2O (2 krople)
MOF-5-NH₂ (100%)	Autoklaw	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,3197g)	BDC-NH ₂ (0,602g)	DMF (osuszony 60 ml)	48	120	5,5	H_2O (2 krople)
M-53(Cr)-NH₂ (25%)	Autoklaw	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (11,975g)	BDC (3,727g) BDC-NH ₂ (1,354g)	H_2O (150 ml)	72	220	1	HF (1,3 ml)

M-101(Cr)-NH₂ (25%)	Autoklaw	Cr(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (11,975g)	BDC (3,727g) BDC-NH ₂ (1,354g)	H ₂ O (150 ml)	10	220	1	HF (1,3 ml)
MIL-47-NH₂ (25%)	Autoklaw	VCl ₃ (3,146g)	BDC (0,4976g) BDC-NH ₂ (0,2111g)	H ₂ O (72 ml)	96	200	2	HF (0,3 ml)
Cu-BDC-NH₂ (25%)	Autoklaw	Cu(NO ₃) ₂ • 3H ₂ O (3,687g)	BDC (0,75g) BDC-NH ₂ (0,2726g)	H ₂ O/DMF (20/50 ml)	24	100	5	TEA (1,7 ml)
Cu-BDC-NO₂ (25%)	Autoklaw	Cu(NO ₃) ₂ • 3H ₂ O (3,687g)	BDC (0,75g) BDC-NO ₂ (0,3178g)	H ₂ O/DMF (20/50 ml)	24	100	5	TEA (1,7 ml)
MIL-47-NO₂ (25%)	Autoklaw	VCl ₃ (3,146g)	BDC (0,4976g) BDC-NO ₂ (0,2639g)	H ₂ O (72 ml)	96	200	2	HF (0,3 ml)
MOF-5-NO₂ (25%)	Autoklaw	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (1,3197g)	BDC (0,4147g) BDC-NO ₂ (0,1757g)	DMF (osuszony 60 ml)	48	120	5	H ₂ O (2 krople)
M-53(Cr)-NO₂ (25%)	Autoklaw	Cr(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (11,975g)	BDC (3,727g) BDC-NO ₂ (0,1579g)	H ₂ O (150 ml)	72	220	1	HF (1,3 ml)
M-101(Cr)-NO₂ (25%)	Autoklaw	Cr(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O (11,975g)	BDC (3,727g) BDC-NO ₂ (0,1579g)	H ₂ O (150 ml)	72	220	1	HF (1,3 ml)

Tabela 15. Parametry syntezy preparatów zawierających dodatkowe kationy palladu („modyfikacja kaskadowa”)

Nazwa materiału	Metoda wprowadzenia Pd	Źródło kationów Pd	Rozpuszczalnik	Czas impregnacji	Ekstrakcja niezwiązanego Pd
MOF-5-NH ₂ (25%)Pd	Impregnacja 0,173g materiału	Pd(CH ₃ COO) ₂ 4,9cm ³	DMF	24h	3x50 ml DMF (przesącz bezbarwny)
MIL-53-NH ₂ (25%)Pd	Impregnacja 0,305g materiału	Pd(CH ₃ COO) ₂ 5 cm ³	DMF	24h	3x50 ml DMF (przesącz bezbarwny)

1g Octanu palladu (II) rozpuszczone zostało w 50 cm³ DMF

4.4 Charakterystyka fizykochemiczna

Otrzymane układy poddano charakterystyce fizykochemicznej przy pomocy następujących metod badawczych:

- ✓ XRD,
- ✓ FT-IR,
- ✓ UV-VIS
- ✓ ANALIZA ELEMENTARNA
- ✓ TG/DTA,
- ✓ BET
- ✓ SEM

4.4.1 Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Technika dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD, X-Ray Diffraction) jest podstawowym narzędziem do określenia struktury krystalicznej, dzięki której można wnioskować o budowie przestrzennej związków. Umożliwia uzyskanie informacji dotyczących struktury badanych materiałów oraz wprowadzanych substancji domieszkowych, trudnych do oznaczenia innymi metodami²³².

Technika XRD służy do analizy składu fazowego, pozwala zidentyfikować otrzymaną strukturę poprzez porównanie ze standardowymi dyfraktogramami skatalogowanymi dla znanych faz lub opisanymi w literaturze, gdyż dyfraktogram stanowi swoisty odcisk palca (ang. fingerprint) charakterystyczny dla danej struktury²³³. Metoda XRD stosowana jest także do oznaczania stopnia krystaliczności oraz śledzenia rozkładu cząstek krystalicznych. Pozwala zatem określić ewentualne zmiany w strukturze materiału, powstałe na skutek wprowadzania modyfikatora lub w wyniku kontaktu z reagentami. Zaburzenia w strukturze materiałów porowatych widoczne są w obniżeniu intensywności refleksów dyfraktometrycznych. Natomiast pojawienie się nowych refleksów, wskazuje na tworzenie nowej fazy krystalicznej²³⁴.

Dyfraktogram jest efektem odbicia promieni X od regularnie uporządkowanego ciągu atomów lub jonów wewnątrz struktury krystalicznej, czyli od płaszczyzn sieciowych²³³. Źródłem promieniowania jest lampa rentgenowska emitująca promieniowanie X o długości fali w zakresie od 10-3-1 nm. Kąt odbicia promieni rentgenowskich (Θ), zależy od odległości między płaszczyznami (d) i jest określony równaniem W.L. Bragga:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

gdzie: n - liczba całkowita; λ - długość fali promieniowania X [\AA]; d - odległość między płaszczyznami; θ - kąt odbicia promieni rentgenowskich.

Pomiary wykonywano techniką proszkową na dyfraktometrze rentgenowskim BRUKER D8 ADVANCE. Stosowano promieniowanie Cu K α ($\lambda = 0,1541$ nm). Zakres szerokokątowy obejmował rejon $6 - 60^\circ$ kąta 2θ i był wykonywany z krokiem $0,05^\circ$. Identyfikacji struktury krystalicznej dokonywano z użyciem elektronicznej bazy danych ICDD (International Centre for Diffraction Data).

4.4.2 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)

Spektroskopia w podczerwieni (IR, Infrared Spectroscopy), wykorzystuje zjawisko oddziaływania promieniowania podczerwonego z materią. Najczęściej stosuje się absorpcyjną spektroskopię IR w zakresie liczb falowych $400-4000\text{ cm}^{-1}$, służącą do rejestracji widm oscylacyjnych cząsteczek. Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni w połączeniu z transformacją Fouriera (FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy), pozwala na rejestrowanie widm w czasie znacznie krótszym, niż przy zastosowaniu konwencjonalnych spektrometrów.

W oparciu o analizę widm IR można określić, jakie grupy funkcyjne obecne są w analizowanym związku, gdyż określone grupy funkcyjne związków organicznych i nieorganicznych, charakteryzują się ściśle określonym zakresem absorpcji promieniowania podczerwonego. Częstotliwość, przy której dana grupa funkcyjna absorbuje promieniowanie IR nazywa się częstotliwością grupową, a takie drganie grupy funkcyjnej, drganiem charakterystycznym.

Pomiary wykonywano techniką transmisyjną na aparacie Tensor 27 firmy Bruker w zakresie liczb falowych $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ z rozdzielczością 1 cm^{-1} . $1,7$ mg badanego preparatu mieszano i ucierano w moździerzku agatowym z 200 mg KBr oraz prasowano w celu uzyskania tabletki.

Dzięki tej technice obserwowano charakterystyczne drgania strukturalne pochodzące od grup funkcyjnych zawartych w stosowanych ligandach organicznych.

4.4.3 Optyczna spektroskopia emisyjna z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-OES)

Optyczna spektrometria emisyjna z indukcyjnie sprzężoną plazmą (*ICP-OES, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) jest techniką instrumentalną, opartą na interpretacji widm emisyjnych wysyłanych przez wzbudzone atomy.

Źródłem wzbudzenia w metodzie ICP jest plazma argonowa, która powstaje w specjalnie skonstruowanym palniku plazmowym. W gorącej plazmie analizowana próbka w postaci roztworu jest rozbijana na atomy, które ulegają wzbudzeniu i emitują pochłoniętą energię w postaci promieniowania elektromagnetycznego, charakterystycznego dla danego pierwiastka. Intensywność energii emitowanej przy danej wartości długości fali jest proporcjonalna do zawartości (stężenia) danego pierwiastka w próbce²³⁵. Oznaczenie przeprowadzono na spektrometrze emisyjnym ICP-OES VISTA MPX firmy Varian.

4.4.4 Spektroskopia UV-Vis

Spektroskopia UV-Vis (*UV-Vis, Ultra Violet Visible Spectroscopy*) wykorzystuje absorpcję promieniowania elektromagnetycznego wynikającą ze wzbudzenia elektronów walencyjnych w cząsteczkach naświetlanych substancji w zakresie światła widzialnego, bliskiego ultrafioletu oraz bliskiej podczerwieni (długość fali od 200 nm do 1100 nm)²³⁵.

Spektroskopia UV-Vis znalazła zastosowanie w oznaczaniu zawartości substancji absorbujących, zwłaszcza związków organicznych zawierających wiązania wielokrotne oraz związków metali przejściowych. Badania przeprowadzono metodą odbiciową na spektrofotometrze typu Cary 100 firmy Varian, w temperaturze pokojowej, w zakresie długości fali 200-900 nm oraz przy częstotliwości zbierania 250 nm/min.

4.4.5 Analiza termograwimetryczna

Zmiany masy próbki (TG) oraz efekty energetyczne (DTA) zachodzące podczas ogrzewania preparatu w atmosferze określonego gazu rejestrowano za pomocą termograwimetru Setaram Setsys 12. Analizę prowadzono w zakresie temperatur 20 – 600 °C z gradientem temperatury 5°C/min. Pomiar wykonywany był w atmosferze powietrza, o szybkości przepływu gazu 60cm³/min.

4.4.6 Badania sorptometryczne

Powierzchnię właściwą, objętość porów oraz udział mikroporów wyznaczano na podstawie izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu wykonywanych na sorptometrze Quantachrome NOVA 1000e.

Istotną kwestią jest wyznaczanie powierzchni właściwej w materiale porowatym. W tym celu najczęściej stosuje się model Brunauera-Emmetta-Tellera (BET)²³⁶. Równanie BET ma postać:

$$\frac{p}{n_a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1)p}{n_m^a C p_0}$$

gdzie n_a oznacza ilość gazu zaadsorbowanego przy ciśnieniu względnym p/p_0 . n_m^a oznacza pojemność monowarstwy adsorbentu mierzoną w molach. Parametr C zależy eksponencjalnie od entalpii adsorpcji w pierwszej warstwie. Wielkość n_m^a służy do wyznaczenia powierzchni adsorbentu:

$$A_s = n_m^a N_A a_m$$

i

$$a_s = A_s / m$$

gdzie A_s i a_s oznaczają odpowiednio całkowitą i właściwą powierzchnię adsorbentu o masie m , a_m to średnia powierzchnia zajmowana przez molekułę adsorbentu w monowarstwie.

Stosowana metoda t-plot jest metodą analizy izoterm adsorpcji stosowaną najczęściej w przypadku mikroporowatych ciał stałych. Pozwala ona na określenie ilości mikroporów (ich objętości lub efektywnej powierzchni) dla danego adsorbentu i adsorbentu. Pozwala też na określenie powierzchni większych porów (mezo- i makroporów).

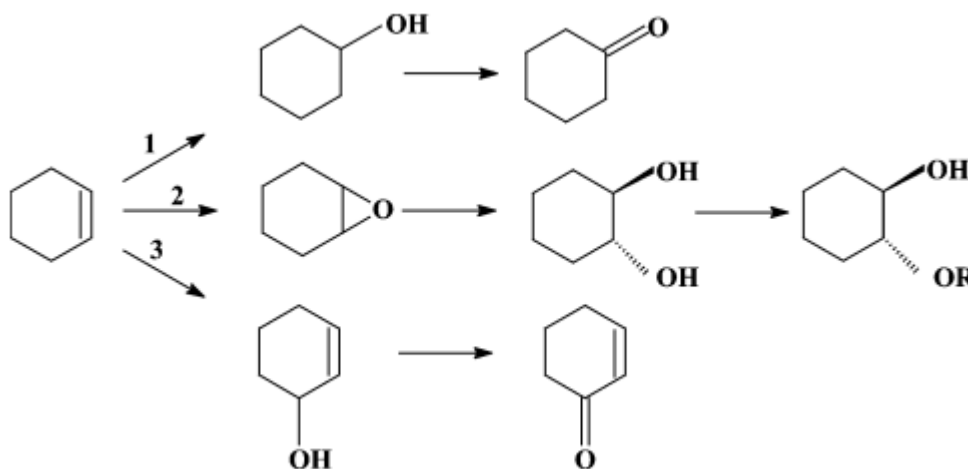
4.4.7 Skaningowa mikroskopia elektronowa

Morfologię otrzymanych preparatów badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Zeiss EVO 40, na terenie Wydziału Biologii UAM. Badano morfologię oraz wielkość kryształitów wybranych preparatów. Próbkę poddano napylaniu złotem. W metodzie tej wiązka elektronów (sonda elektronowa) o średnicy 0,1 – 50 nm i energii około 30 keV przemiata próbkę o rozmiarach 1cm². Obraz uzyskiwany jest dzięki wtórnym elektronom o energiach niższych od 50 eV, a także elektronom wstecznie rozproszonym. Kontrast na obrazie wynika z faktu, że liczba wtórnych elektronów, zebranych z różnych

części próbki, zależy od kąta padania wiązki na powierzchnię. Obraz przedstawia zatem topografię próbki. Powiększenia uzyskiwane techniką SEM są rzędu $10 - 10^5$, a rozdzielczość rzędu 5 nm.

4.5 Aktywność katalityczna otrzymanych układów w reakcjach łagodnego utleniania w fazie ciekłej

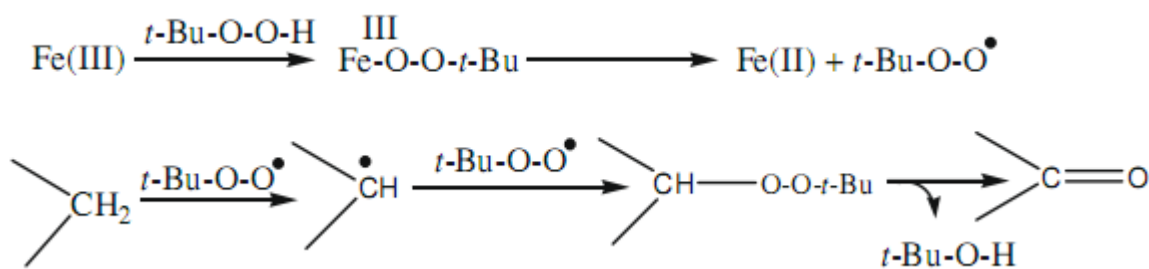
4.5.1 Utlenianie cykloheksenu (CH)



Rys. 34. Schemat utleniania cykloheksenu przy pomocy H_2O_2

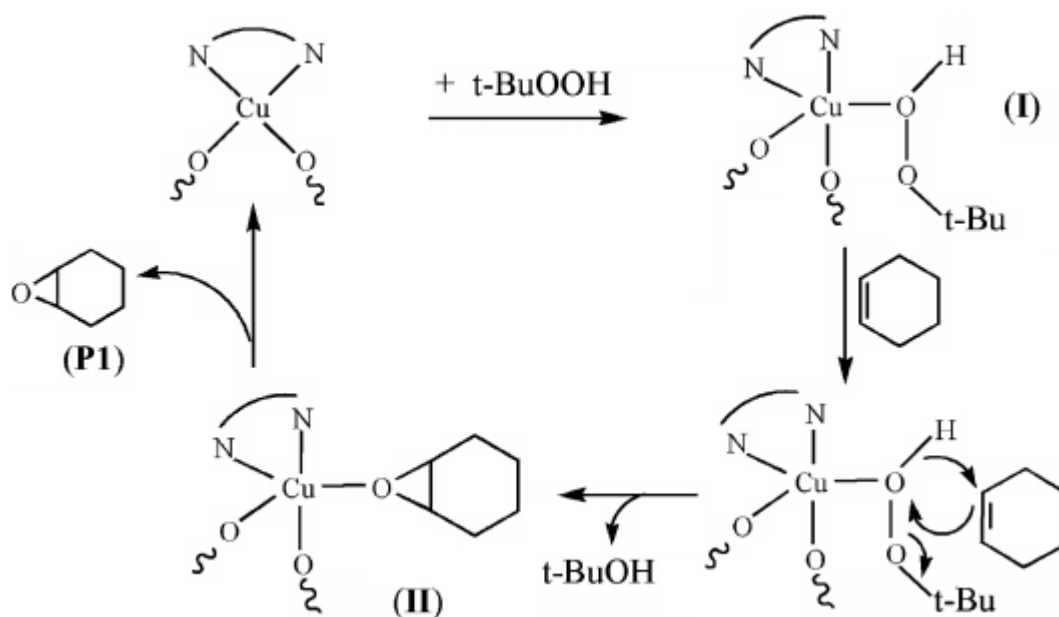
Utlenianie cykloheksenu jest szeroko stosowaną reakcją testową mającą na celu identyfikację centrów utleniających. Jak przedstawiono na Rys. 34 możliwe jest powstawanie różnych produktów w zależności od rodzajów centrów aktywnych, a co za tym idzie, różnych mechanizmów reakcji.

Katalizatory posiadające w swej strukturze jednoelektronowe centra utleniające (np. Co(II), Cu(II), Fe(III)) katalizują rodnikowe procesy samoutleniania. Katalizator metaliczny działa jak inicjator wolnych rodników, które w reakcjach następnych samoutleniają wprowadzony węglowodór.



Rys. 35. Proponowany mechanizm utleniania związków benzylowych przy użyciu TBHPO

Obecność w produktach utleniania cykloheksenu cykloheksanolu oraz cykloheksenonu świadczy o wolnorodnikowym mechanizmie reakcji przedstawionym na Rys. 35. Natomiast epoksyd cykloheksenu powstaje według innego mechanizmu. Utleniacz (TBHPO) jest najpierw adsorbowany na centrum metalicznym i następnie reaguje z cykloheksenem (Rys.36). Produktem następczych reakcji epoksydu jest cykloheksenodiol.



Rys. 36. Proponowany mechanizm powstawania epoksydu cykloheksenu

Aby katalizator był heterogenicznym narzędziem do otrzymania pożądanych produktów reakcji katalitycznej prowadzonej w fazie ciekłej, powinien być odporny na wypłukiwanie miejsc aktywnych (np. kationów metalu) w warunkach prowadzonego procesu. Problem ten dotyczy wszystkich typów reakcji katalitycznych, które wykorzystują utleniacze takie jak: H_2O_2 czy organiczne wodoronadtlenki (ROOH) i/lub produktami utleniania są: H_2O , ROH, RCOOH itp.. Wypłukiwanie jest zazwyczaj wynikiem solwolizy wiązania metal-tlen

(wiążącego metal). Ogólnie mówiąc możemy wyróżnić trzy scenariusze dla katalizatorów heterogenicznych pracujących w fazie ciekłej. W pierwszym metal nie ulega wymywaniu, proces jest prawdziwie heterogeniczny. W drugim metal jest wypłukiwany, ale wypłukany metal nie jest aktywny katalitycznie. W ostatnim scenariuszu metal ulega wymyciu i jest wysoce aktywnym katalizatorem. Wówczas proces przebiega na drodze homogenicznej. Pytaniem zasadniczym jest: jak odróżnić poszczególne kategorie. Jednym ze sposobów jest odfiltrowanie katalizatora w trakcie prowadzonego procesu katalitycznego (w szczególności w temperaturze prowadzonego procesu). Ochłodzenie do temperatury otoczenia przed filtracją (co jest częstą praktyką) może powodować readsorpcję wymytego metalu. Otrzymany przesącz poddawany jest dalszej reakcji, jeśli reakcja nie przebiega, świadczy to o heterogeniczności prowadzonego testu katalitycznego. Powszechną praktyką potwierdzającą heterogeniczność procesu katalitycznego jest użycie katalizatora kilkakrotnie (recyrkulacja katalizatora). Jednakże istnieją przypadki, w których ta droga nie daje poprawnych rezultatów. Jeżeli bardzo mała ilość metalu (np. 0,1%) jest wymywana w każdej serii i to ona jest odpowiedzialna za aktywność to użycie danego katalizatora nawet wielokrotnie nie powoduje istotnego spadku aktywności. (Spadek aktywności może wynikać dezaktywacji katalizatora niezwiązanej z wymywaniem kationów metalu)

We wszystkich prowadzonych w prezentowanej pracy typach reakcji katalitycznych katalizatory były sprawdzane pod kątem heterogeniczności prowadzonego procesu, metodą odfiltrowania katalizatora.

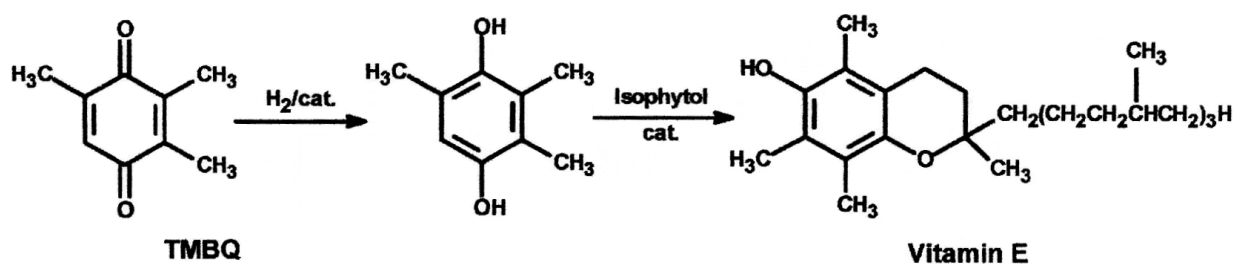
Testy katalityczne utleniania cykloheksenu były prowadzone w następujących warunkach. Jako zestaw reakcyjny służyły zamykane, szklane fiołki. Zawierały one 30 mg katalizatora oraz 1 ml mieszaniny reakcyjnej. Mieszanina reakcyjna przygotowywana była z acetonitrylu (rozpuszczalnik), wodoronadtlenku tert-butyłu (TBHPO) (utleniacz) oraz cykloheksenu. Stosunek objętościowy wynosił 9:1:1, natomiast stosunek molowy TBHPO : cykloheksen 1:1. Reagenty były mieszane magnetycznie i ogrzewane wraz z stałym katalizatorem w zamkniętych fiolkach o objętości 4ml w temperaturze 60°C przez 20h.

Produkty reakcji analizowano za pomocą chromatografu Varian typu CP3800 z detektorem FID. Stosowanym gazem nośnym był hel o szybkości przepływu 5 ml/min. Nastrzykiwano 1µl mieszaniny poreakcyjnej na kolumnę (Factor Four VF- 5ms 30m). Temperatura kolumny wynosiła 45°C przez 10 minut, a następnie wzrastała przez 2 minuty do 85°C. Cała analiza trwała 22 minuty.. Rozdzielone składniki identyfikowano poprzez porównanie ich czasów retencji z czasami retencji wzorców. Wykonano również analizę GC MS, która potwierdziła

poprawność składu otrzymywanych produktów. Konwersję dla badanego materiału porównywano z konwersją dla ślepej próby (bez udziału katalizatora).

4.5.2 Utlenianie 2,3,6-trimetylofenolu (TMP)

Reakcją o znaczeniu praktycznym jest utlenianie 2,3,6-trimetylofenolu do trimetylobenzochinonu, który jest półproduktem stosowanym w syntezie witaminy E. Dzięki właściwościom przeciwutleniającym, witamina E wpływa korzystnie działa na układ krążenia oraz układ odpornościowy, w efekcie zmniejsza ryzyko wystąpienia wielu chorób. Stosowana jest również jako powszechnie akceptowany środek konserwujący żywność (E-306). Witamina E wykorzystywana jest w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym, czy w końcu jako dodatek pasz dla zwierząt. Produkt utleniania trimetylofenolu, a mianowicie trimetylobenzochinon uwadniany jest do trimetylohydroksybenzochinon, który reaguje z izofytolem, dając witaminę E. W warunkach przemysłowych, TMBQ jest otrzymywany na drodze homogenicznego utleniania. Zastosowanie materiałów MOF ma na celu heterogenizację tego procesu.



Rys. 37. Schemat syntezy witaminy E

Utlenianie 2,3,6-trimetylofenolu prowadzone było również w zamkniętych fiolkach. Do nich zostało wprowadzone 20mg katalizatora i 2ml mieszaniny reakcyjnej, która składała się z :

- 1,672g 2,3,6-trimetylofenolu
- 18 ml acetonitrylu
- 2,5ml TBHPO

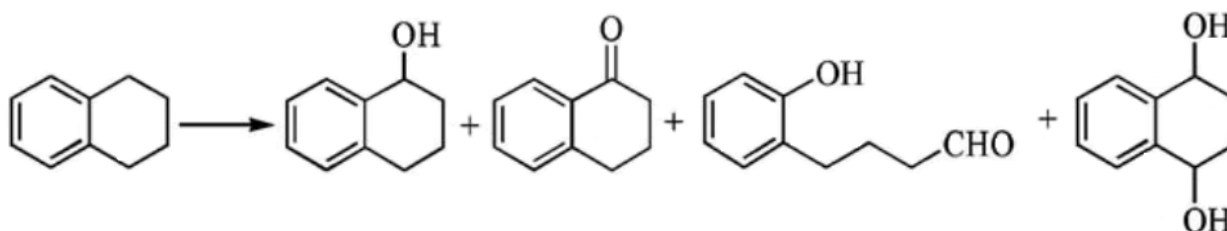
Otrzymana mieszanina reakcyjna była mieszana i ogrzewana w obecności katalizatora stałego, w temperaturze 60°C przez 2h.

Produkty reakcji analizowano za pomocą chromatografu Varian typu CP3800 z detektorem FID. Gazem nośnym był hel (szybkość przepływu 3 ml/min). Nastrzykiwano 1µl mieszaniny poreakcyjnej na kolumnę (VF-5ms 30m). Program temperatury kolumny przedstawia się

następująco: 120°C przez 15 minut, następnie wzrastała przez 7 minut do 250°C. Cała analiza trwała 30 minut. Rozdzielone składniki identyfikowano poprzez porównanie ich czasów retencji z czasami retencji wzorców. Wykonano również analizę GC MS, która potwierdziła poprawność składu otrzymywanych produktów. Przeprowadzono również ślełą próbę czyli test katalityczny w nieobecności katalizatora.

4.5.3 Utlenianie 1,2,3,4-tetrahydronaftalenu (tetraliny)

Produktem najbardziej pożądanym w reakcji utleniania tetraliny jest α -tetralon. α -Tetralon jest związkiem pośrednim stosowanym w przemyśle farmaceutycznym do wytwarzania środków antykoncepcyjnych, antyseptycznych, czy preparatów zapachowych. Dodawany do oleju napędowego zwiększa jego liczbę cetanową. Może być także stosowany jako związek pośredni do produkcji preparatów owadobójczych.

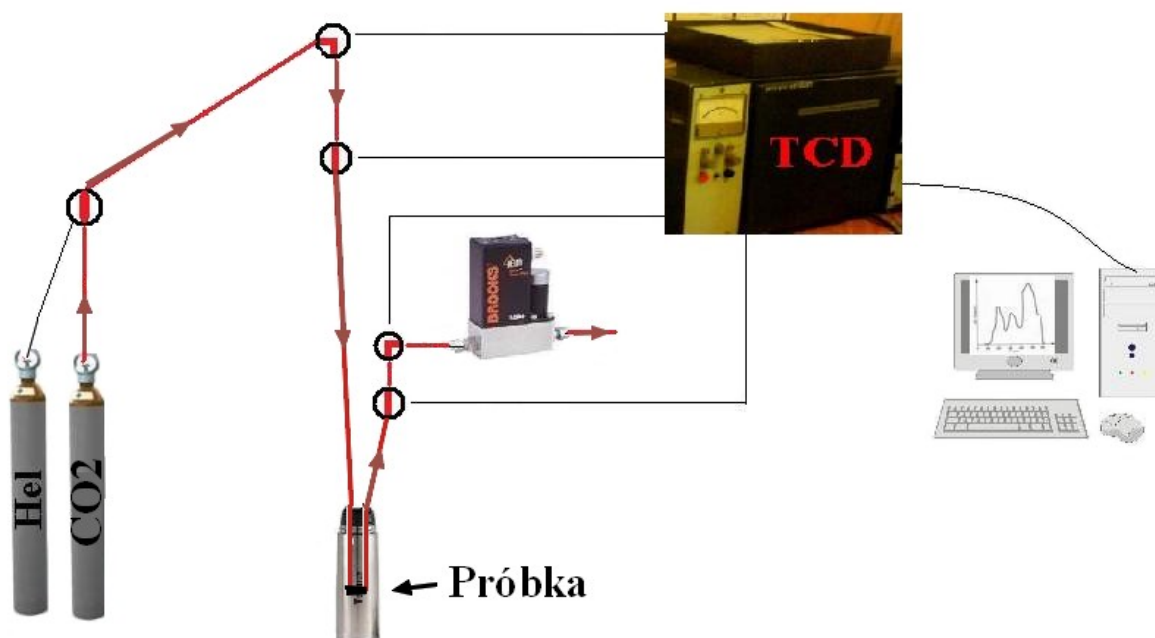


Rys. 38. Przykład produktów uzyskiwanych w procesie utleniania tetraliny

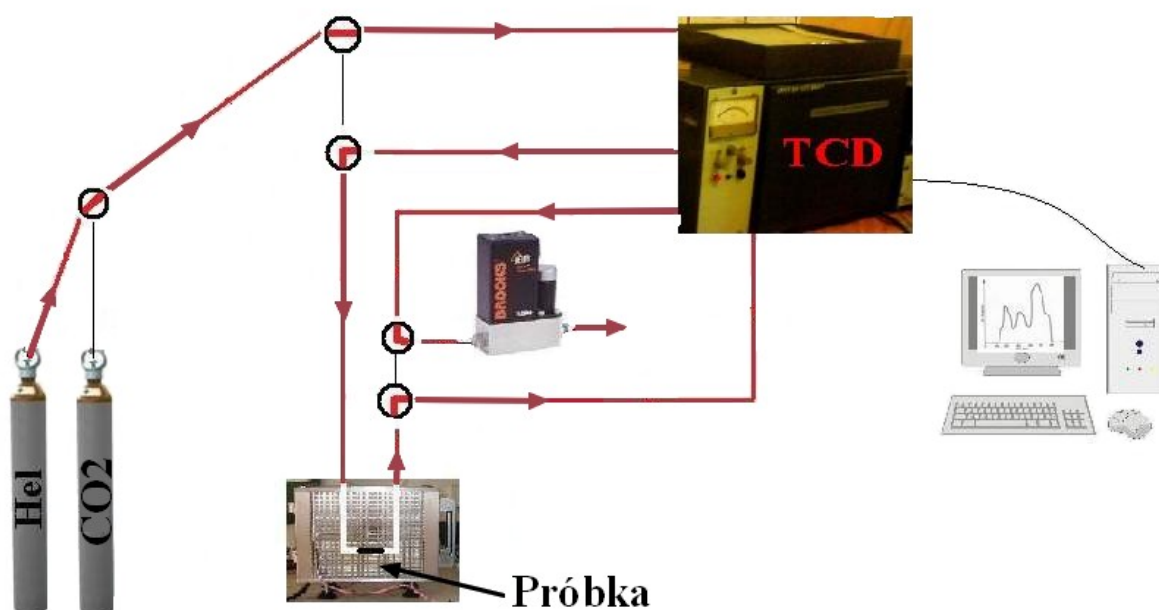
Utlenianie tetraliny prowadzone było w zamkniętych fiolkach. Stały katalizator (20 mg) oraz chlorobenzen (rozpuszczalnik, 5 ml), tetralina (1,1 ml), utleniacz wodoronadtlenek tertybutylu (2,2 ml) oraz wzorzec wewnętrzny (n-heksadekan, 1,5 ml) mieszane były przy pomocy mieszadła magnetycznego. Całość ogrzewana była w temperaturze 80°C przez okres 2h. Produkty reakcji analizowano za pomocą chromatografu Varian typu CP3800 z detektorem FID. Gazem nośnym był hel (szybkość przepływu 3,5 ml/min). Nastrzykiwano 1 μ l mieszaniny poreakcyjnej na kolumnę (VF-5ms 30m). Program temperatury kolumny przedstawia się następująco: 70°C przez 2 minuty, następnie narost temperatury 18°C/min do 260°C. Cała analiza trwała 30 minut. W celu identyfikacji składu otrzymywanych produktów wykonano analizę GC MS. Przeprowadzono również ślełą próbę czyli test katalityczny w nieobecności katalizatora.

4.6 Pomiary zdolności adsorpcji CO₂ otrzymanych układów

Adsorpcja CO₂ była badana z wykorzystaniem zbudowanego razem z dr Agnieszką Held, aparatu do temperaturowo programowanej: redukcji wodorem (TPR-H₂), czy desorpcji amoniaku (TPD-NH₃). W pierwszym etapie próbki były poddawane procesowi aktywacji (150°C, 1h). Następnie badane materiały były schładzane do temperatury -60°C, przy pomocy mieszaniny ciekły azot – 2-propanol. W tej temperaturze następowała adsorpcja CO₂, przepływającego przez badaną próbkę z prędkością 20 ml/min przez okres 1h. Po tym czasie próbka była przepłukana helem 10 min (20ml/min) a następnie gwałtownie ogrzewana do temperatury 30°C. Pik desorbowanego CO₂ był rejestrowany przy pomocy detektora TCD.



Rys. 39. Schemat aparatury do adsorpcji CO₂ (w trakcie adsorpcji)



Rys. 40. Schemat aparatury do adsorpcji CO₂ (moment desorpcji)

4.7 Preparatyka pigmentów wykorzystujących materiały MOF jako matryce

4.7.1 Pigmenty zawierające barwny anion (dmit²⁻)

Enkapsulacja cząsteczek określonych związków w wewnątrzkrystalicznych przestrzeniach sit molekularnych, może powodować zdecydowaną zmianę właściwości fizykochemicznych tych związków (np. wyższa trwałość chemiczna i termiczna), dzięki wysokiej dyspersji i izolacji w przestrzeniach wewnętrznych. Uwięzienie związków barwnych może prowadzić do uzyskania trwałych pigmentów. Naturalnym przykładem takiego pigmentu jest lazuryt, który w zeolitowej (sodalitowej) strukturze zawiera uwięzione rodniki siarkowe, odpowiedzialne za barwę i dzięki ich perfekcyjnej enkapsulacji wykazuje niezwykle wysoką trwałość. Przy współpracy z dr Aldoną Jankowską prowadzono badania nad otrzymaniem pigmentów zawierających barwny anion dmit²⁻ (1,3-ditiolo-2-tion-4,5-ditiolan). Posiada on intensywnie czerwoną barwę i jest stosunkowo nietrwały. Uwięzienie go w przestrzeniach wewnętrznych materiałów MOF, pozwoliłoby na zwiększenie jego trwałości. Pigmenty zawierające te chromofory (dmit) uzyskiwano dwoma sposobami. Impregnując materiał MOF roztworem dmit lub poprzez syntezę chromoforu we wnętrzu

materiału MOF z wcześniej zaadsorbowanego disiarczku węgla. Reakcja syntezy dmit przebiegała w ten sposób, że zaadsorbowany w materiale MOF CS₂ reaguje z sodem w obecności DMF tworząc cykliczny związek siarkoorganiczny.

Matrycami MOF były następujące układy: ZIF-8 oraz MOF-5. Wszystkie preparaty były w końcowej fazie preparatyki przemywane DMF w celu usunięcia niezwiązanego barwnika oraz charakteryzowane metodami fizykochemicznymi: (XRD, IR, UV-VIS).

4.7.2 Pigmenty zawierające indygo oraz jego pochodne

Preparatyka pigmentów zawierających barwne cząsteczki takie jak indygo, tioindygo czy indygokarmin nawiązywała do preparatyki stosowanej przez Majów do otrzymywania słynnych Błękitów Majów. Polegała ona na mechanicznym mieszaniu i ucieraniu barwnika z materiałami MOF. Kolejnym etapem jest ogrzewanie tej mieszaniny w temperaturze ok. 150°C. Ostatnim etapem była ekstrakcja rozpuszczalnikiem (DMF) w aparacie Soxhleta w celu usunięcia nadmiaru niezwiązanego barwnika. Otrzymane układy charakteryzowano metodami fizykochemicznymi: XRD, IR, UV-VIS.

Otrzymane rezultaty otrzymano dzięki współpracy z dr Anną Zywert. Matrycami MOF były następujące układy: ZIF-8, MOF-5 oraz MOF-5-NH₂(25%).

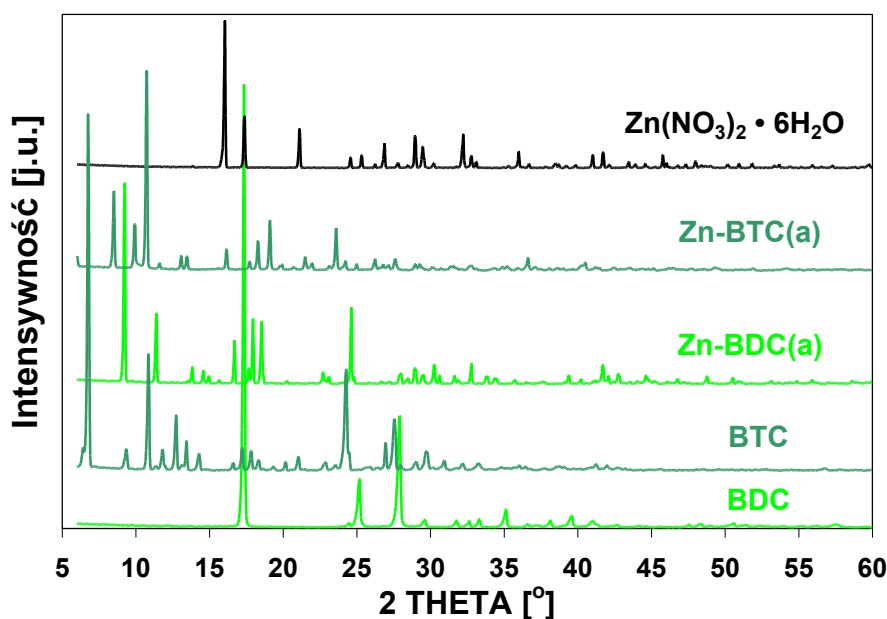
5 PREZENTACJA WYNIKÓW

5.1 Charakterystyka otrzymanych materiałów

Materiały MOF zawierające kationy Zn należą do najczęściej uzyskiwanych (np. MOF-5) i najszerzej rozpoznanych. Zatem rozpoczęcie syntez od takich kompozycji wydawało się racjonalne.

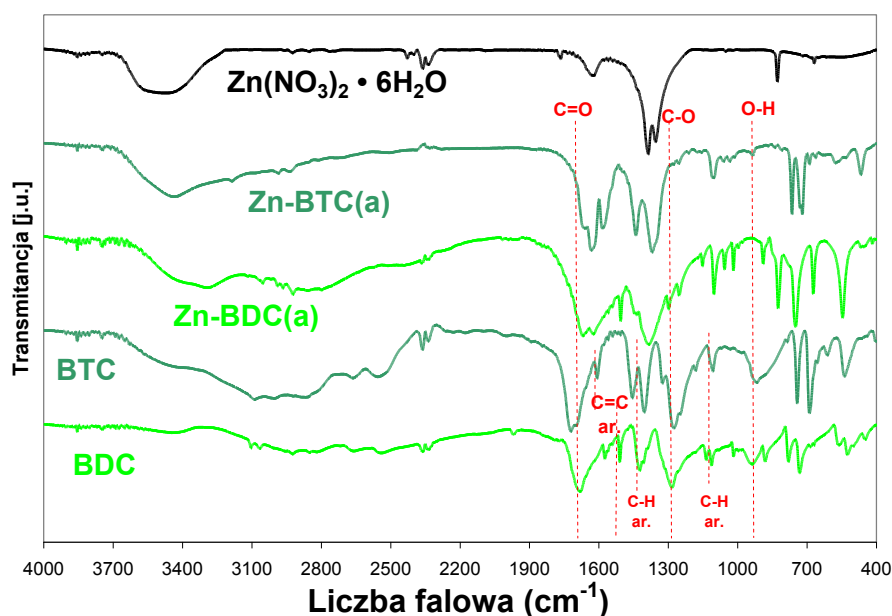
5.1.1 Materiały, do syntezy których użyto Zn^{2+}

W syntezie materiałów zawierających kationy Zn^{2+} stosowano procedurę syntezy opisaną przez Yaghi'ego, który otrzymywał materiały metaloorganiczne zawierające klaster metaliczny Zn_4O^{6+} (występujące w materiałach MOF-5 oraz MOF-177) w temperaturze pokojowej. Stosowano te same stosunki molowe reagentów (Zn i używanego ligandu organicznego), co w cytowanym przepisie na MOF-5²³⁷. Różnicą było użycie azotanu cynku zamiast octanu cynku. Tak spreparowane materiały (Zn-BDC(a) oraz Zn-BTC(a)) wykazują strukturę krystaliczną, jednak ich rentgenogramy (Rys. 41) nie przypominają MOF-5 (rentgenogram MOF-5 na stronie 90) (Zn-BDC), ani innych opisanych struktur materiałów MOF (Zn-BTC(a)). Porównanie otrzymanych rentgenogramów z danymi zawartymi w elektronicznej bazie danych ICDD, wykazało, że nie są to również proste sole użytych kwasów organicznych.



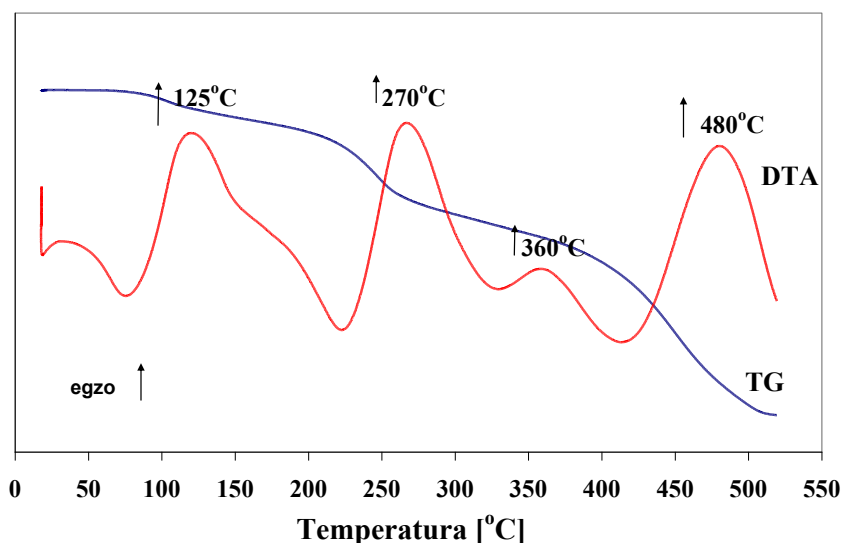
Rys. 41. Dyfraktogram materiałów: Zn-BDC(a) i Zn-BTC(a), pozostałe rentgenogramy dotyczą używanych substratów.

Pomiary spektralne w podczerwieni (rys.42) wykazują w otrzymanych materiałach MOF zanik pasm charakterystycznych dla czystego kwasu organicznego (BDC i BTC) przy liczbie falowej $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ (wiązanie O-H) oraz przesunięcie pasm przy 1700 cm^{-1} (wiązanie C=O) i 1300 cm^{-1} (wiązanie C-O), co może świadczyć o deprotonizacji tych organicznych ligandów. Fakt ten można tłumaczyć zanikiem wiązania O-H w grupach karboksylowych oraz powstaniem połączenia z kationem cynku. W otrzymanych preparatach obserwowano charakterystyczne pasma pochodzące od wiązań występujących w stosowanych ligandach organicznych: 1100 i 1400 cm^{-1} C-H (w związkach aromatycznych), 1500 cm^{-1} dla BDC C=C oraz przy 1600 cm^{-1} dla BTC.



Rys. 42. Widma FT-IR dla materiałów Zn-BDC(a) oraz Zn-BTC(a)

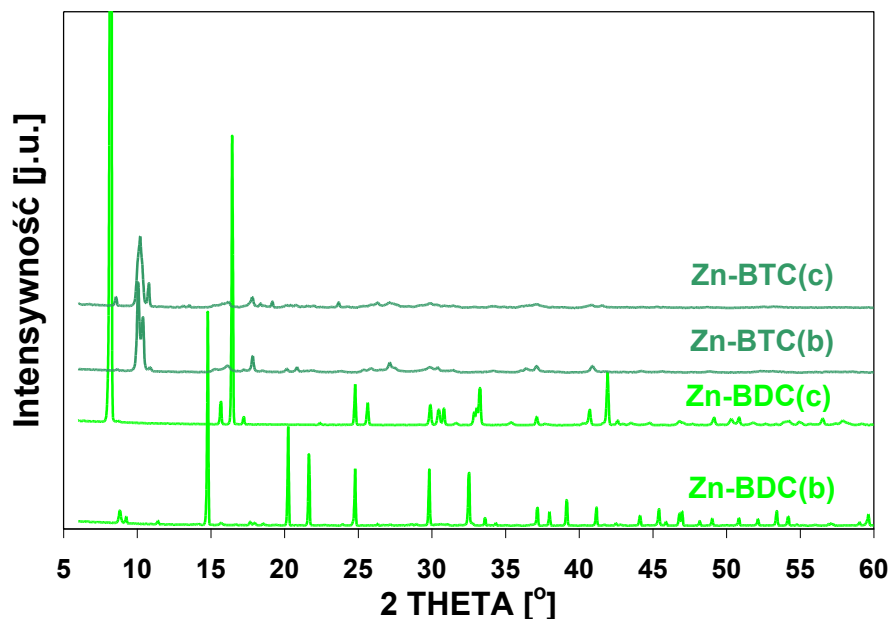
Analiza termiczna materiałów cynkoorganicznych w atmosferze azotu wskazuje ubytek masy w temperaturach od 80 do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ dla uzyskanego materiału Zn-BTC(a). Próbka ta po syntezie była przemywana wodą oraz DMFem. Efekty energetyczne są trudne do interpretacji. Początkowe ubytki masy związane są z odparowywaniem wody oraz DMFu z materiału, natomiast kolejne związane są z destrukcją użytego ligandu organicznego. DMF jest rozpuszczalnikiem o wysokiej temperaturze wrzenia, co powoduje, że po przemyciu pozostają jeszcze jego znaczne ilości. Usunięcie go z wnętrza otrzymanych materiałów jest trudne i może powodować destrukcję otrzymanej struktury. W późniejszych badaniach preparaty były w finalnym etapie preparatyki przemywane chloroformem, który posiada znacznie niższą temperaturę wrzenia.



Rys. 43. Krzywe TG i DTA dla materiału Zn-BTC(a) (atmosfera azotu)

Badania sorptometryczne, w których powierzchnia właściwa była mierzona za pomocą metody BET wykazały, że uzyskany materiał posiadał niskie powierzchnie właściwe $<10\text{m}^2/\text{g}$.

Podjęmowane kolejne próby syntezy materiałów MOF zawierających cynk przebiegały z wykorzystaniem autoklawu (100°C) podczas krystalizacji materiału metaloorganicznego. Prowadzono dwa warianty syntezy. W pierwszym syntezie były prowadzone bez udziału trietyloaminy (TEA) - wariant (b). W drugim dodawana była TEA jako czynnik zwiększający deprotonizację stosowanych kwasów organicznych, a zarazem czynnik mogący kierować krystalizacją - wariant (c). Otrzymano materiały krystaliczne (XRD), w przypadku syntezy, w których ligandem organicznym był kwas tereftalowy. Obecność TEA miała wpływ na powstałą strukturę. Przy jej udziale uzyskano preparat wykazujący odmienny dyfraktogram rentgenowski, o wyższej intensywności refleksów. Jednakże nadal dyfraktogramy uzyskanych materiałów nie odpowiadały opisywanym w literaturze dla MOF-5. W przypadku syntezy z użyciem ligandu BTC otrzymano podobne do siebie struktury, obecność TEA nie zmieniała kierunku krystalizacji.



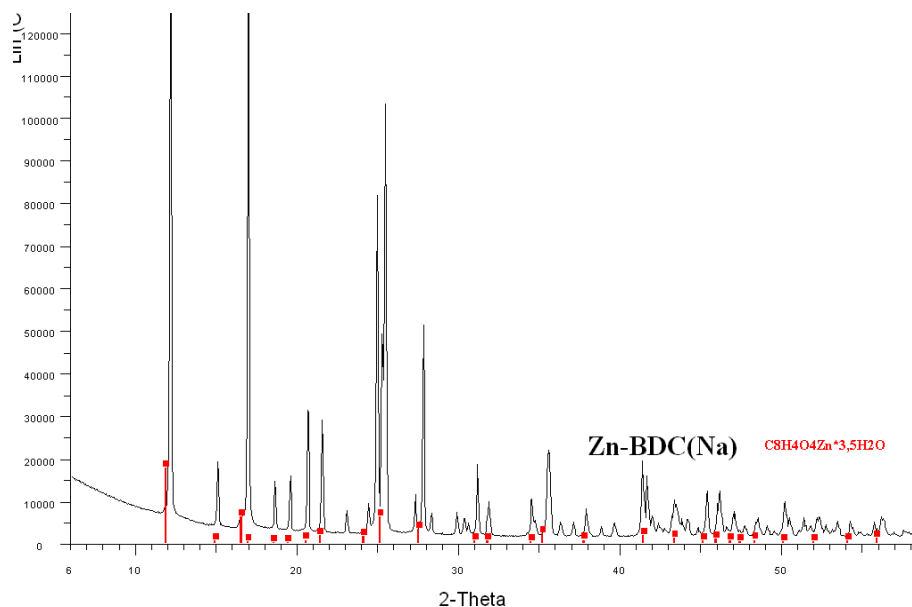
Rys. 44. Dyfraktogram materiałów: Zn-BDC(b), Zn-BDC(c), Zn-BTC(b) i Zn-BTC(c)

Badania IR potwierdziły, że uzyskane materiały zawierają w swej strukturze ligandy organiczne użyte podczas syntezy (pasma pochodzące od drgań wiązań C-H, C-O, C=O, C=C), które są charakterystyczne dla kwasów BDC lub BTC. Obraz widm otrzymanych materiałów był identyczny jak przedstawiony wyżej dla próbek otrzymywanych w temperaturze pokojowej.

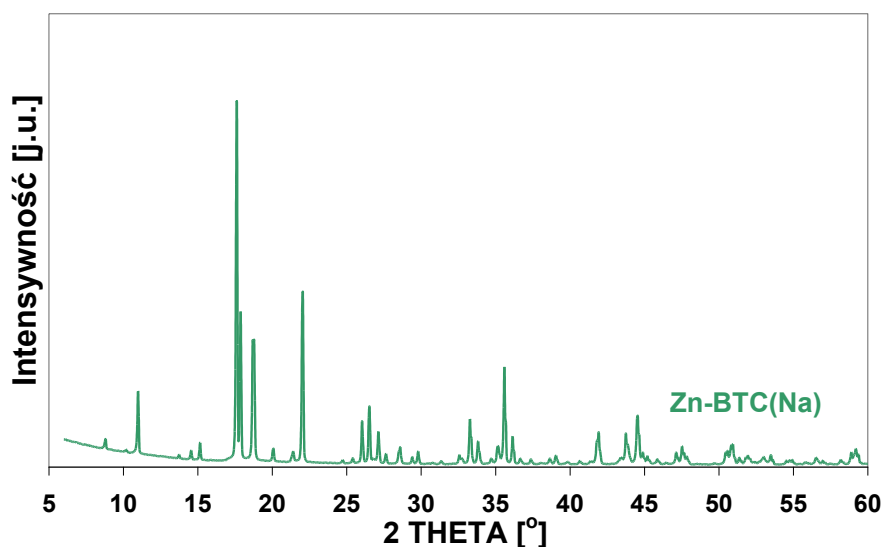
Badania sorptometryczne azotu otrzymanych materiałach wykazały, że powierzchnia właściwa dla wszystkich czterech próbek jest nieznaczna ($\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$).

Kolejną modyfikacją syntezy materiałów metaloorganicznych budowanych przez Zn^{2+} oraz kwasy BDC lub BTC było wyeliminowanie DMF, rozpuszczalnika drogiego oraz podejrzewanego o karcynogenność i teratogenność. W tym celu stosowane ligandy organiczne przeprowadzono w sole sodowe działając na kwasy rozpuszczone w etanolu stechiometryczną ilością wodorotlenku sodu. Powstałe sole kwasów organicznych doskonale rozpuszczają się w wodzie, co umożliwiło przeprowadzenie syntezy hydrotermalnych. Otrzymane materiały Zn-BDC(Na) oraz Zn-BTC(Na) wykazują jednak struktury (XRD) analogiczne do prezentowanych w elektronicznej bazie danych ICDD Struktur prostych soli cynkowych używanych kwasów. W bazie danych brak cynkowej soli kwasu BTC, ale z przeprowadzonych pomiarów niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu wynika, że obydwa materiały posiadały znikome powierzchnie właściwe $< 5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Prezentacja wyników



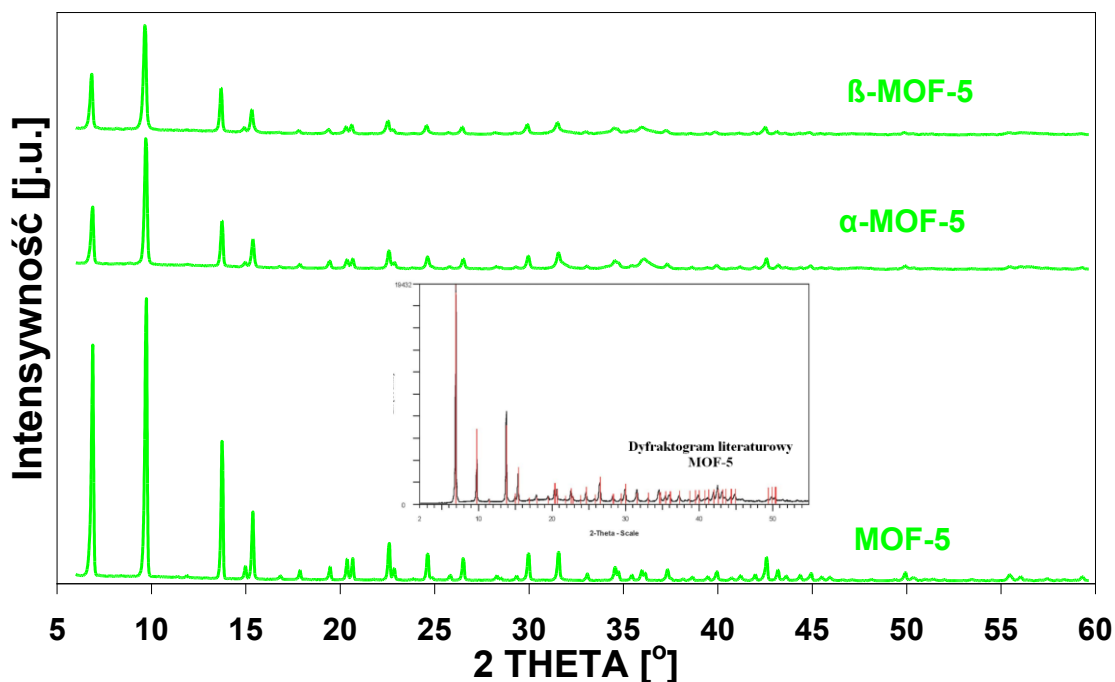
Rys. 45. Porównanie dyfraktogramów materiału Zn-BDC(Na) z solą cynkową kwasu tereftalowego



Rys.46. Dyfraktogram materiału Zn-BTC(Na)

Poszukując metody syntezy materiału MOF-5 natknęto się na prace B. Chen²³⁸, które wskazywały na bardzo ważną rolę wody obecnej w trakcie syntezy. Klaster cynkowy Zn_4O^{6+} jest bardzo wrażliwy na obecność wody, zbyt duża jej ilość powoduje hydrolizę tego klasteru, co w konsekwencji prowadzi do degradacji całej struktury MOF. Aby zapobiec hydrolizie klasteru, zarówno sól cynku jak i ligandy organiczne rozpuszczano w osuszonym DMF (stosowano sita molekularne 4A). Niewielka ilość wody (180 μ l) wprowadzana po zmieszaniu wszystkich reagentów sprzyja tworzeniu jonu O^{2-} występującym w klasterze cynkowym.

Zbadano również wpływ nadtlenu wodoru zamiast wody na syntezę MOF-5 (wariant α) oraz jednoczesny udział nadtlenu wodoru i TEA (wariant β).

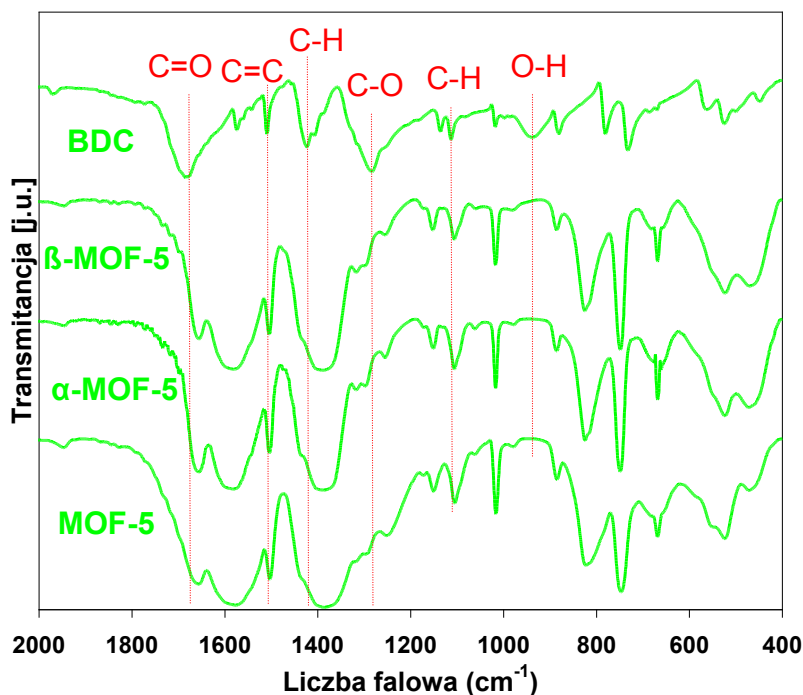


Rys. 47. Dyfraktogramy dla materiałów: MOF-5, α -MOF-5 i β -MOF-5

Jak możemy zauważyć na Rys. 47 procedury syntez solwotermalnych wykorzystujące osuszony rozpuszczalnik (DMF) prowadzą do otrzymania poprawnych struktur MOF-5. Jednakże procedura, w której dodano niewielką ilość wody (dyfraktogram oznaczony symbolem MOF-5) przyniosła najlepsze rezultaty, (dyfraktogram o najwyższej intensywności refleksów).

Obraz widm w podczerwieni (Rys. 48) nie przedstawia znaczących różnic dla preparatów otrzymywanych według trzech sposobów syntezy materiału MOF-5. Obserwowano zanik pasma przy ok. 900 cm^{-1} (wiązanie O-H) i przesunięcie pasm przy 1700 cm^{-1} (wiązanie C=O), oraz 1300 cm^{-1} (wiązanie C-O), co świadczy o deprotonizacji kwasu BDC. W otrzymanych preparatach obserwowano jednocześnie charakterystyczne pasma pochodzące od wiązań występujących w stosowanych ligandach organicznych: 1100 i 1400 cm^{-1} pochodzące od wiązania C-H oraz przy 1500 cm^{-1} dla wiązania C=C.

Prezentacja wyników

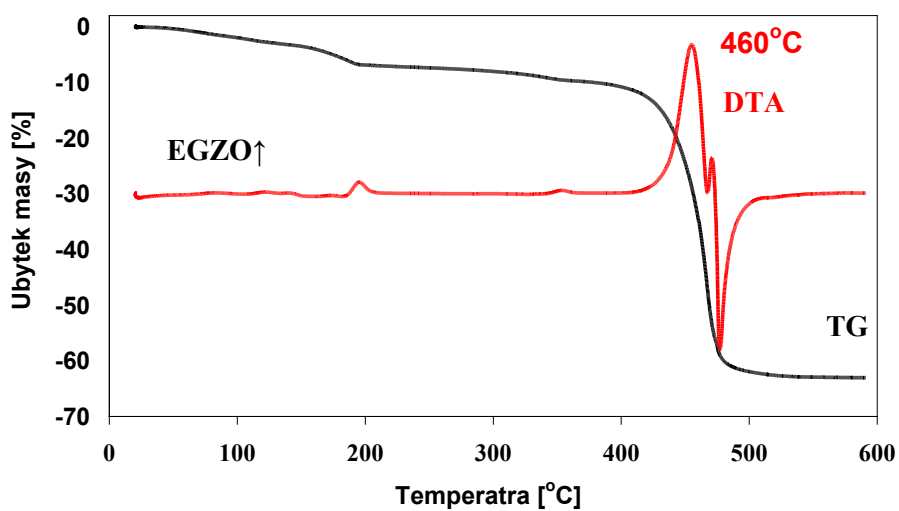


Rys. 48. Porównanie widm FT-IR dla próbek MOF-5, α -MOF-5, β -MOF-5

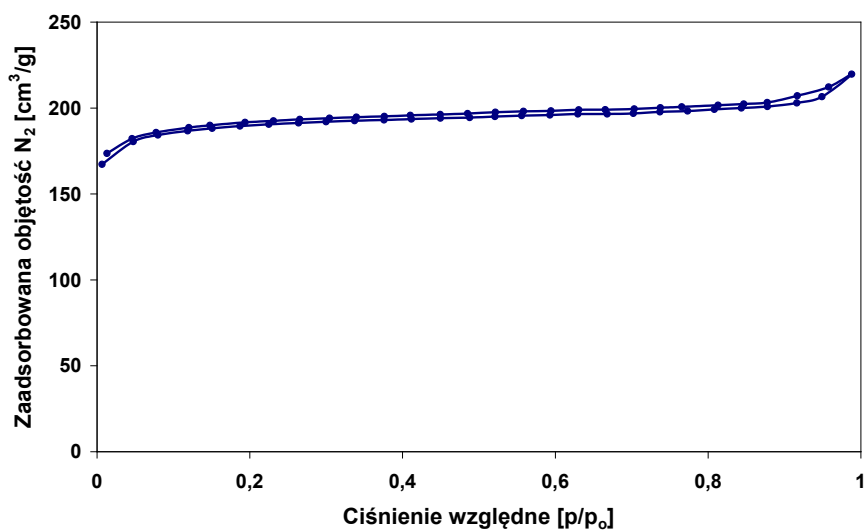
Analiza termiczna materiału MOF-5 wskazuje (Rys. 49), że jest on stabilny w atmosferze powietrza do ok. 400°C. Początkowy łagodny i nieznaczny ubytek masy ok. 5% związany jest ze stopniowym usunięciem znajdującego się w porach rozpuszczalnika lub zaadsorbowanej wody. Od temperatury 200-400 °C obserwujemy wyrównanie krzywej TG (brak znaczących efektów cieplnych). Przy temperaturze ok. 460 °C rejestrowane było maksimum efektu egzoenergetycznego związanego z destrukcją części organicznej materiału MOF-5. Od temperatury ok. 500 °C kończy się spalanie użytego kwasu BDC. Całkowity ubytek masy wyniósł 63% masy początkowej. Pozostała część jest powstały tlenek cynku ZnO.

Niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu wykazała, że otrzymany materiał MOF-5 wykazuje rozwiniętą powierzchnię właściwą 520 m²/g (BET), oraz objętość porów wynoszącą 0,34 cm³/g. Izoterma nosi znamiona izotermy typu I (Rys. 50). Analiza t-plot wskazała, że mikropory są dominujące a ich powierzchnia wynosi 500 m²/g a objętość mikroporów 0,29cm³/g.

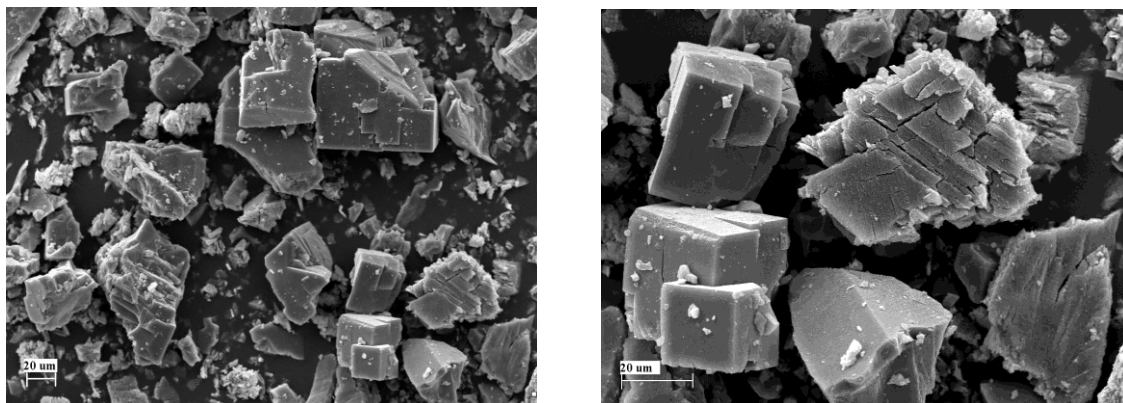
Prezentacja wyników



Rys. 49. Krzywe TG i DTA dla materiału MOF-5 (pomiar w atmosferze powietrza)



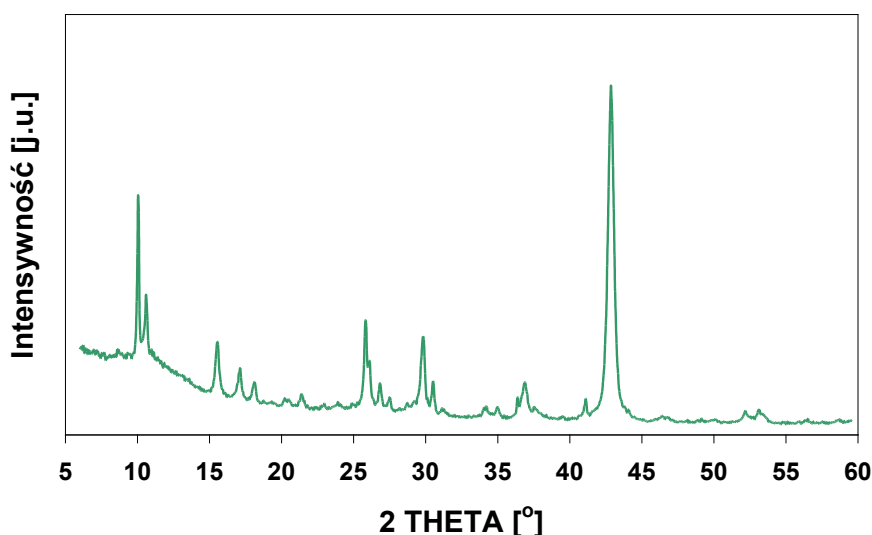
Rys. 50. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla materiału MOF-5



Rys. 51. Mikrografie elektronowe materiału MOF-5

Na mikrografiach SEM materiału MOF-5, Rys. 51 dostrzec można charakterystyczne dla tego materiału kubiczne kryształy, niektóre kryształy przenikają się wzajemnie. Ich rozmiar mieści się w zakresie 20-40 μm .

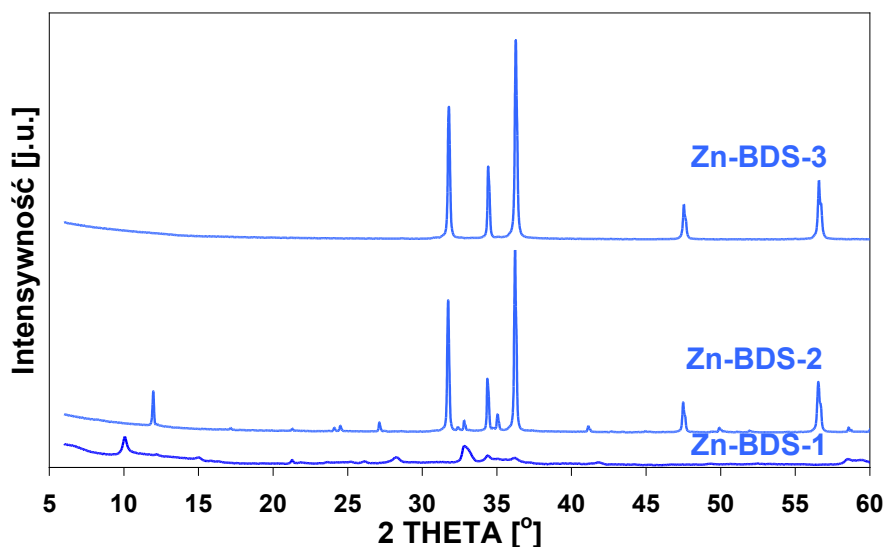
Udane syntezy materiału MOF-5 zachęcały do użycia identycznej strategii syntezy z użyciem cynku oraz ligandu organicznego w postaci kwasu BTC posiadającego trzy grupy karboksylowe. W wyniku przeprowadzonej syntezy solwotermalnej otrzymano materiał krystaliczny (Rys. 52). Porównanie rentgenogramów tego materiału z zamieszczonymi w elektronicznej bazie ICDD wykazało, że nie odpowiada on prostym solom kwasu BTC, czy innym prostym związkom jak tlenki lub wodorotlenki.



Rys. 52. Dyfraktogram dla materiały Zn-BTC

Przeprowadzone dalsze badania wskazały, że jest to materiał o powierzchni właściwej BET wynoszącej 16 m^2/g , a więc zdecydowanie niższej niż spotykane w materiałach MOF.

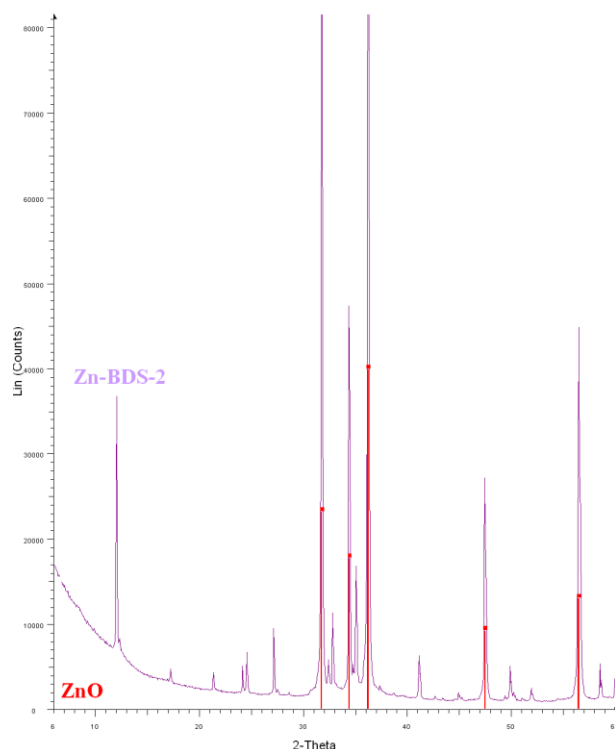
W momencie rozpoczynania pracy istniała znikoma liczba doniesień literaturowych mówiąca o materiałach MOF zbudowanych z ligandów organicznych zawierających grupy sulfonowe. Jednym z ograniczeń w potencjalnych zastosowaniach materiałów MOF jest stosunkowo niska odporność termiczna używanych ligandów organicznych w postaci kwasów karboksylowych. Użycie sulfonowego analogu kwasu tereftalowego miało na celu otrzymanie bardziej stabilnych materiałów MOF. Badania termicznej stabilności soli kwasu 1,3-disulfonowego wskazują, że jest ona stabilna powyżej 400°C²³⁹.



Rys. 53. Dyfraktogramy materiałów: Zn-BDS-1, Zn-BDS-2, Zn-BDS-3

Syntezy materiałów MOF zawierających grupy sulfonowe przebiegały w warunkach hydrotermalnych (100-160°C). Ważnym parametrem syntez było pH mieszanin wyjściowych. Odczyn kwaśny i obojętny nie prowadził do powstawania żelu krystalizacyjnego. Dopiero przy pH powyżej 8 obserwowano powstawanie osadu. Na Rys. 53 przedstawiono dyfraktogramy otrzymanych materiałów. W przypadku Zn-BDS-1, gdzie syntezę prowadzono najpierw w środowisku kwaśnym, a po 24h dodano NH_4OH w celu zmiany pH na silnie zasadowe, otrzymano materiał o niskiej intensywności refleksów XRD (prawie amorficzny). Dwie kolejne syntezy (Zn-BDS-2 i Zn-BDS-3), w których pH żelu wyjściowego było od początku zasadowe (pH= 8 lub 9) prowadziły do otrzymania struktur, których rentgenogramy (Zn-BDS-3) są zgodne z rentgenogramem ZnO (Rys. 54.).

Prezentacja wyników

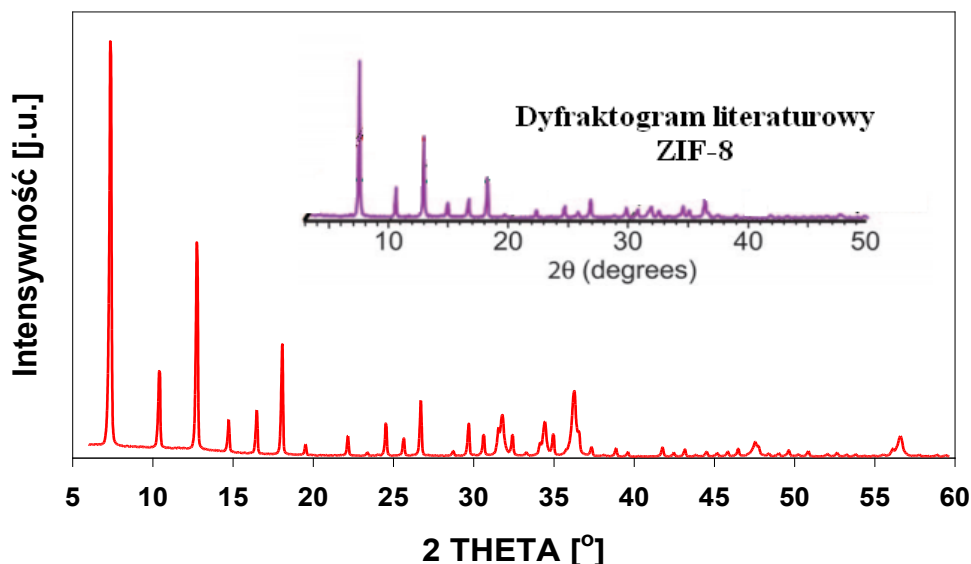


Rys. 54. Porównanie dyfraktogramów materiału Zn-BDS-2 z tlenkiem cynku

Podklasą materiałów MOF wykazującą niepospolitą dla tego rodzaju materiałów chemiczną stabilność w wrzących roztworach organicznych, wodzie czy w roztworach alkaliów są materiały ZIF. Dokładniej są one przedstawione w części literaturowej pracy (strona 14). Trwałość i podobieństwo do struktur dobrze poznanych już zeolitów może zwiększać ich szanse na zastosowania praktyczne.

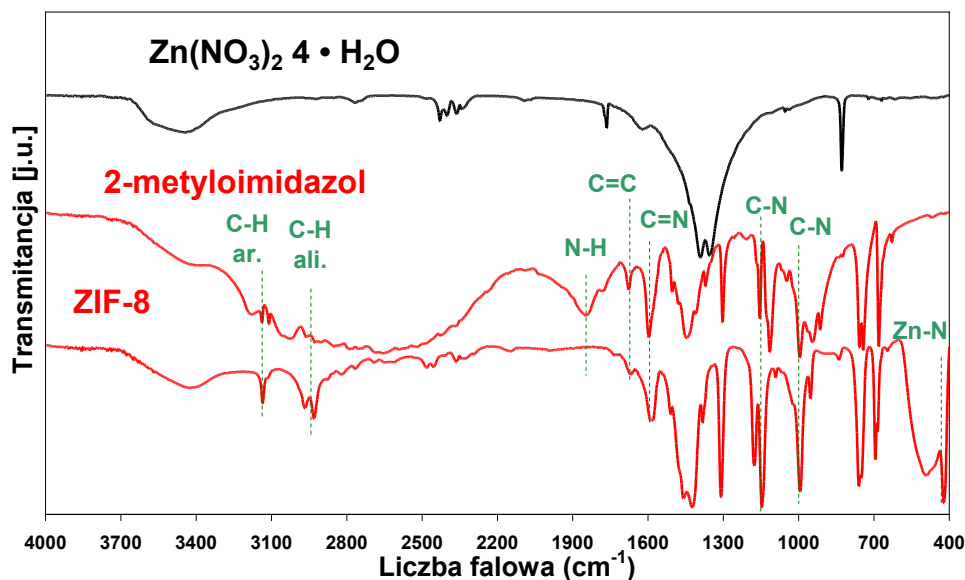
Również w prowadzonej pracy otrzymywano tego typu struktury. Stosując metyloimidazol jako ligand organiczny próbowano otrzymać metaloorganiczny analog sodalitu ZIF-8. Syntezy przeprowadzono dwiema metodami. W pierwszej (materiał ZIF-8(1)) wykorzystano technikę solwotermalną (140°C). W drugim sposobie syntezy (materiał ZIF-8) stosowano jako naczynie reakcyjne kolbę zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną. Pierwszy sposób syntezy okazał się niezadawalający ze względu na bardzo małą wydajność reakcji syntezy ZIF-8(1). Natomiast drugi sposób przebiegał z znacznie lepszą wydajnością. Na poniższym rysunku (Rys. 55) przedstawiono dyfraktogram otrzymanego materiału ZIF-8 oraz dyfraktogram literaturowy⁷³. Otrzymano materiał o wysokim stopniu krystaliczności o strukturze odpowiadającej tej opisywanej w danych literaturowych.

Prezentacja wyników



Rys. 55. Dyfraktogram materiału ZIF-8 oraz dyfraktogram prezentowany w [73]

Widma FT-IR dla ZIF-8 oraz 2-metyloimidazolu przedstawiają typowe pasma pochodzące od wiązań występujących w ligandzie organicznym to jest: C-H aromatyczne 3135 cm^{-1} , C-H alifatyczne 2928 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} od wiązania C=C, 1593 cm^{-1} wiązanie C=N, oraz pasma przy 1141 i 991 cm^{-1} pochodzące od wiązań C-N. Obserwowano zanik wiązania C-H (pasma przy 1836 cm^{-1}) dla materiału ZIF-8 w porównaniu z metylimidazolem oraz pojawienie się pasma przy 416 cm^{-1} , co świadczy o pojawieniu się wiązania Zn-N.

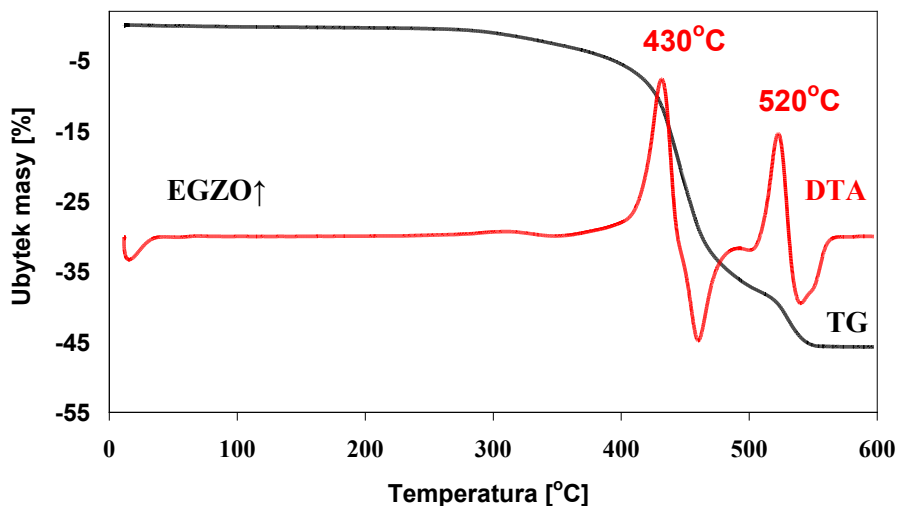


Rys. 56. Porównanie widm FT-IR dla ZIF-8 oraz metylimidazolu

Materiał ZIF-8 jest stabilny w atmosferze powietrza do ok. 280°C . Powyżej tej temperatury obserwuje się stopniowy ubytek masy. Przy temperaturze ok. 430°C następuje

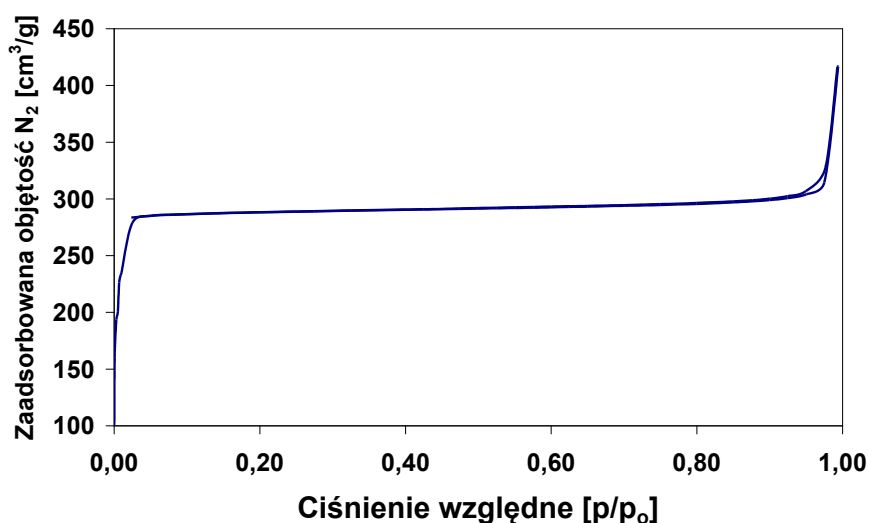
Prezentacja wyników

silny efekt egzoenergetyczny, z jednoczesnym silnym ubytkiem masy. Obserwowany jest również kolejny efekt egzoenergetyczny przy ok. 520 °C. Oba te efekty związane są z destrukcją ligandu organicznego poprzez utlenienie w atmosferze powietrza. Całkowity ubytek masy wyniósł 46% masy początkowej. Pozostałością jest tlenek cynku.

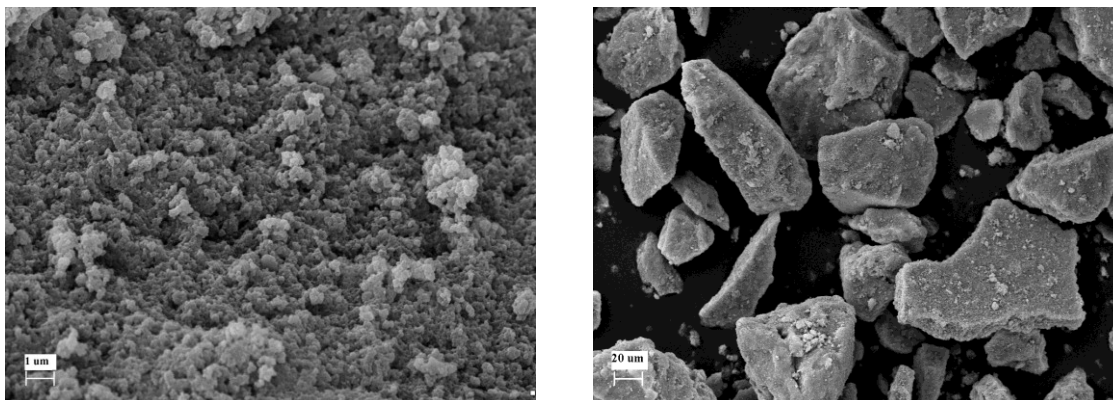


Rys. 57. Krzywe TG i DTA dla materiału ZIF-8 (pomiar w atmosferze powietrza)

Pomiary niskotemperaturowej sorpcji azotu wskazują na wysoce rozwiniętą powierzchnię tego materiału 830 m²/g (BET). Izoterma przypomina swym kształtem izotermę typu I z tą różnicą że przy bardzo wysokich p/p₀ obserwuje się skok oraz niewielką pętlę histerezy, co może być powodowane kompresją gazu w przestrzeniach między krystalitami. Objętość porów wyniosła 0,64 cm³/g.



Rys. 58. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla materiału ZIF-8

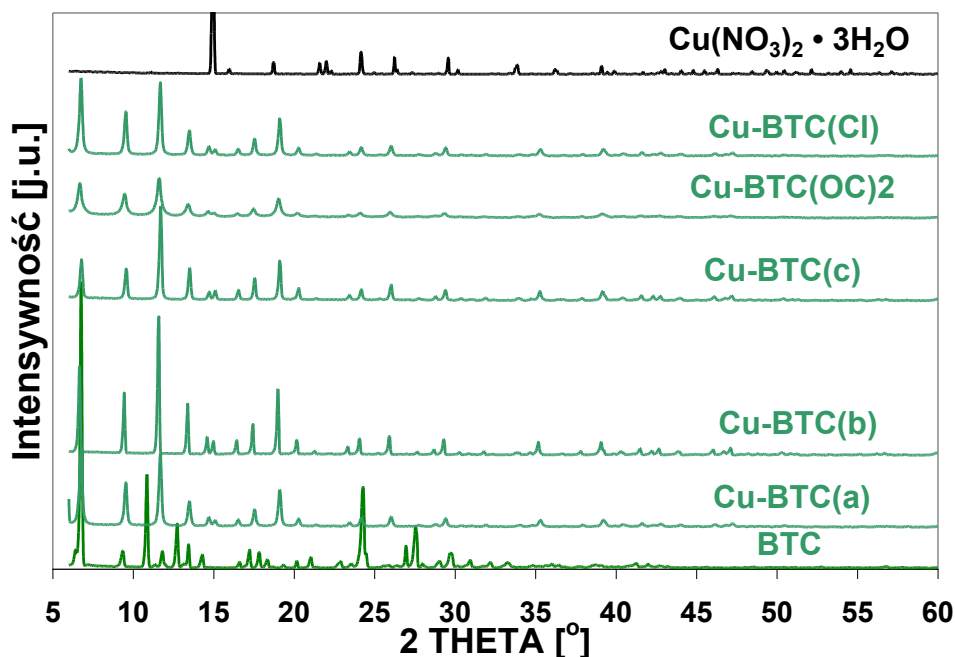


Rys. 59. Mikrografie elektronowe materiału ZIF-8

Mikrografie SEM materiału ZIF-8 wskazują na agregację nanokryształów w większe kilkudziesięciu mikrometrowe cząstki.

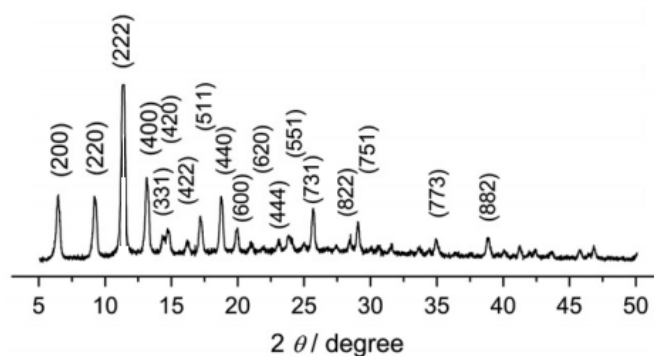
5.1.2 Materiały, do syntezy których użyto Cu^{2+}

Omawiany w wcześniejszym punkcie materiał MOF-5 charakteryzuje się między innymi tym, że jony Zn^{2+} znajdujące się w tym materiale nie posiadają dostępnych miejsc do koordynacji np. dla cząsteczek mogących ulegać w tych miejscach procesom katalitycznym. Brak tych specyficznych oddziaływań znacznie ogranicza możliwości materiału MOF-5 jako potencjalnego katalizatora. Jak wskazuje literatura jednym z materiałów posiadających potencjalnie „wolne” miejsca koordynacyjne przy metalicznych atomach „węzłowych” jest materiał Cu_3BTC_2 znany również jako HKUST-1. Posiada on tego typu „wolne” miejsca koordynacyjne przy klasterze miedziowym²⁴⁰. Opierając się na różnych doniesieniach literaturowych^{85, 241} pokazujących różnorodne metody jego syntezy, otrzymywano ten materiał różnymi sposobami. Stosowano następujące od procedury syntezy: (szczególny opis warunków syntezy poszczególnych materiałów znajduje się w tabeli 3 na stronie 61) reakcja prowadzona w temperaturze pokojowej (a), stosując technikę solwotermalną (b), technika solwotermalna w obecności TEA (c), używając różnych anionów soli miedzi (OC - octan, Cl – chlorek, brak oznaczenia - azotan) otrzymywano zawsze materiały o jednakowych dyfraktogramach promieniowania rentgenowskiego, które odpowiadają danym literaturowym (Rys. 61)²⁴².



Rys. 60. Dyfraktogramy materiału Cu-BTC uzyskanego różnymi metodami syntezy

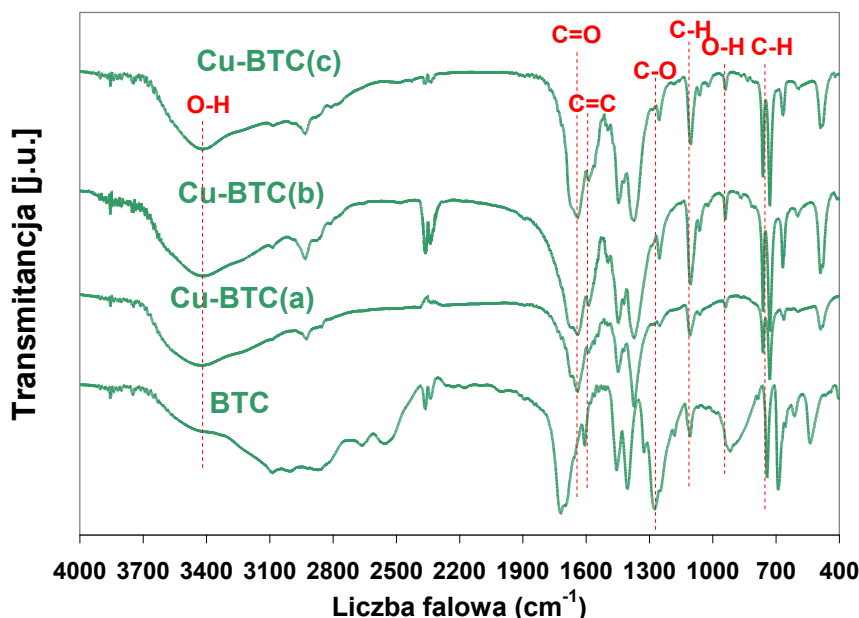
Jedyną obserwowaną różnicą była intensywność refleksów. Dyfraktogram o najwyższej intensywności refleksów należał do materiału uzyskanego techniką solwotermalną (z wykorzystaniem autoklawu), bez użycia TEA (materiał o symbolu Cu-BTC(b)). Możliwość otrzymywania tego typu materiałów w temperaturze pokojowej nie była opisywana w literaturze⁸⁵. Otrzymanie materiału Cu-BTC(a) (podczas syntezy dodano TEA) pozwala na stwierdzić opracowanie nowej dogodniejszej metody syntezy tego materiału.



Rys. 61. Dyfraktogram literaturowy materiału Cu₃BTC₂²⁴²

Widma w podczerwieni wskazują na pewne różnice w materiałach otrzymywanych różnymi metodami. Obserwowano znaczne zmniejszenie się intensywności pasma przy 930 cm⁻¹ (od wiązania O-H) dla wszystkich prezentowanych produktów w porównaniu z

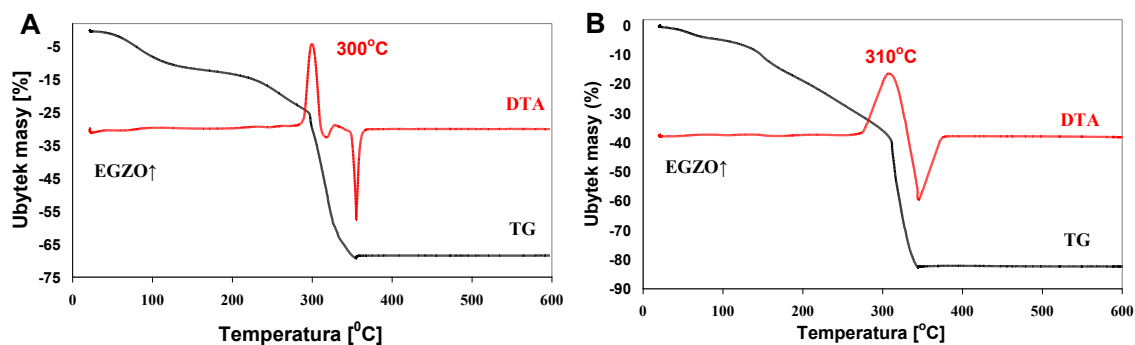
widmem czystego BTC. Najintensywniejsze pasmo rejestrowano dla próbki Cu-BTC(b). Obserwowano również przesunięcie pasma przy 1715 cm^{-1} dla wszystkich materiałów w kierunku niższych liczb falowych (1633 cm^{-1}) pochodzącego od wiązania C=O, pasmo przy 1265 cm^{-1} znacznie zmniejsza swoją intensywność (przy czym dla materiału Cu-BTC(b) fakt ten jest najmniej widoczny). Zanik oraz przesunięcia omówionych pasm świadczy o powiązaniu grup karboksylowych z kationami miedzi. W przypadku materiału Cu-BTC(b) może istnieć znacząca liczba cząsteczek nie w pełni związanego kwasu BTC, o czym świadczy obecność pasm pochodzących od grup OH w grupach karboksylowych ok. 3000 cm^{-1} . Obserwowano również charakterystyczne pasma pochodzące od wiązań występujących w użytym ligandzie organicznym C=C 1602 cm^{-1} , C-H 1100 i 740 cm^{-1} . Ze względu na obecność nie w pełni związanego BTC do dalszych analiz użyto materiału o najmniej widocznym udziale niezwiązanych grup karboksylowych. BTC czyli Cu-BTC(a).



Rys. 62. Porównanie widm FT-IR dla próbek Cu-BTC(a), Cu-BTC(b), Cu-BTC(c)

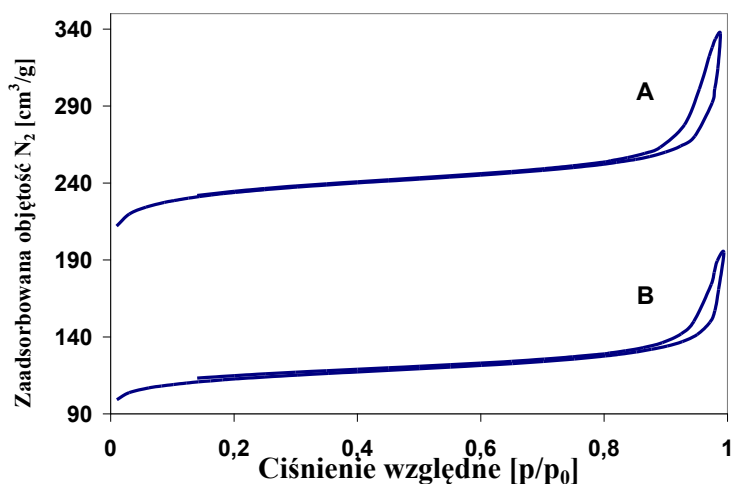
Jak wskazuje analiza termiczna próbki Cu-BTC(a), znajdujący się w porach rozpuszczalnik DMF jest trudno usuwalny z wnętrza materiału. Pomimo że próbka była przed analizą wygrzewana w 170°C , czyli temperaturze powyżej temperatury wrzenia DMF, to nadal pozostał on w materiale, co przedstawia ciągły spadek krzywej TG na Rys. 63. B aż do temperatury rozkładu materiału 310°C . Wymiana DMF na rozpuszczalnik o znacznie niższej temperaturze wrzenia (chloroform) powoduje, że obraz krzywej TG jest inny. Można zauważyć wyrównanie w okolicach $150\text{-}200^{\circ}\text{C}$ (Rys. 63. A).

Prezentacja wyników

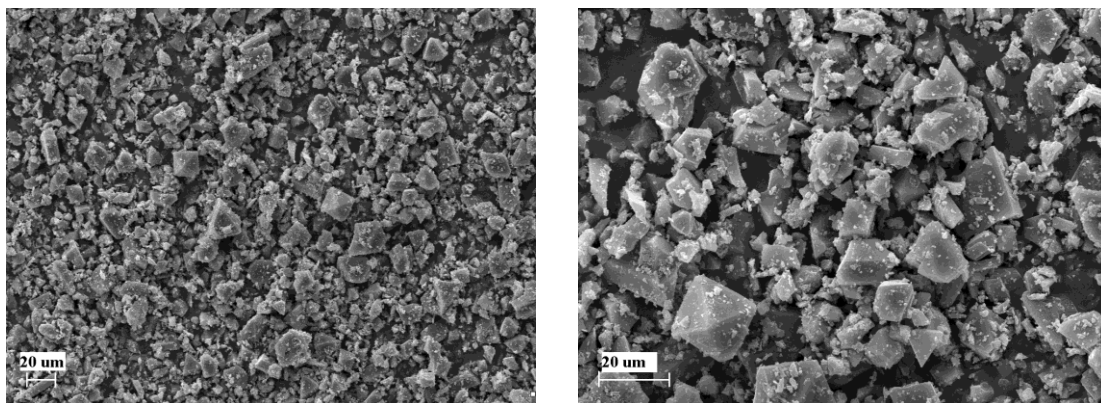


Rys. 63. Krzywe TG i DTA dla materiału Cu-BTC(a), A- próbka przemyta DMF a następnie chloroformem, B- próbka przemyta DMF

Obecność DMF w porach szczególnie dobrze widoczna była w badaniach sorpcyjnych. Materiał nieprzemyty chloroformem wykazywał znacznie niższą powierzchnię właściwą ($380 \text{ m}^2/\text{g}$) (Rys. 64. B) niż materiał przemyty ($786 \text{ m}^2/\text{g}$ BET). Objętość porów wyniosła $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$ (objętość mikroporów $0,35$ t-plot) Rys. 64. A. Materiał o najwyższej intensywności refleksów XRD, czyli Cu-BTC (b) wykazuje podobną powierzchnię właściwą ($720 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET)), i objętość porów $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$ (jak wynika z analizy t-plot objętość mikroporów to $0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$ natomiast powierzchnia mikroporów wynosi $690 \text{ m}^2/\text{g}$).



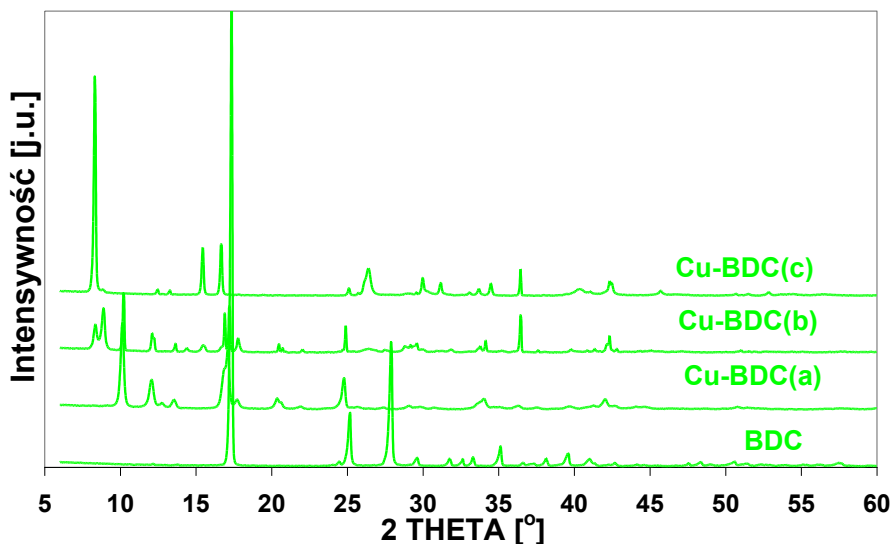
Rys. 64. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla materiału Cu-BTC(a)



Rys. 65. Mikrografie elektronowe materiału Cu-BTC(b) w różnym powiększeniu

Przedstawione na Rys. 65 mikrografie SEM wskazują na zanieczyszczenie otrzymanych kryształów nieprzereagowanym BTC (małe „drobinki” na większych kryształach), pomimo procedury jego wymywania. Na obraz tych widoczne są charakterystyczne kryształy o oktaedrycznej morfologii typowe dla materiału Cu_3BTC_2 .

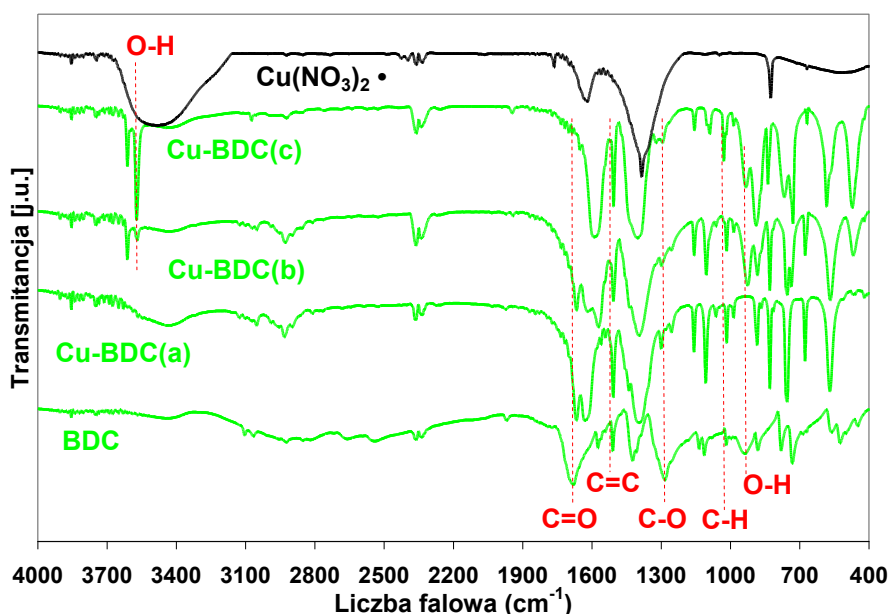
Fakt otrzymywania struktur Cu_3BTC_2 niezależnie od stosowanej procedury syntezy był motywacją do sprawdzenia, czy użycie podobnego ligandu organicznego zawierającego nie trzy a dwie grupy karboksylowe (kwas tereftalowy) również będzie prowadziło do otrzymywania tej samej struktury MOF niezależnie od metody syntezy.



Rys. 66. Dyfraktogramy materiałów Cu-BDC(a), Cu-BDC(b) oraz Cu-BDC(c) uzyskanych różnymi metodami syntezy

Odmienne niż w przypadku materiału Cu_3BTC_2 użycie kwasu tereftalowego jako ligandu organicznego skutkowało otrzymaniem różnych struktur krystalicznych w zależności

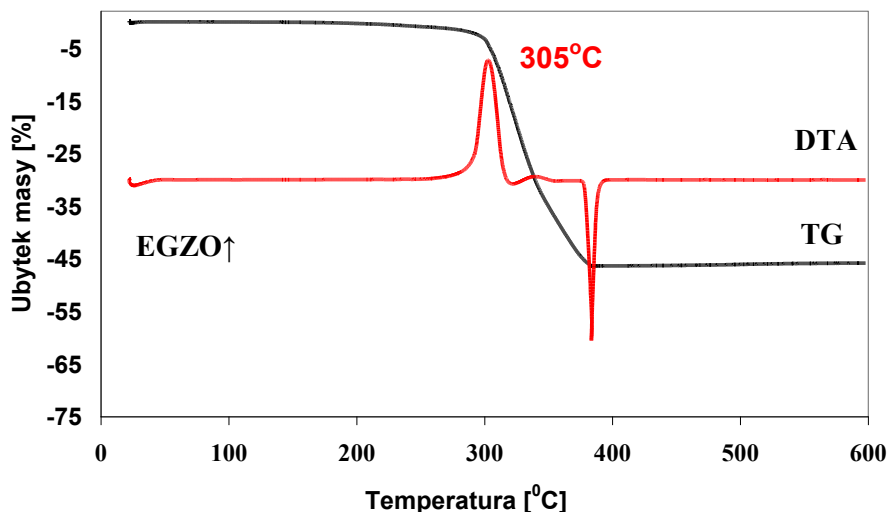
od procedury syntezy (znaczące różnice w profilach XRD). Różnice te są również widoczne w widmach w podczerwieni dla tych preparatów (Rys. 66). Jedynie dla materiału uzyskiwanego w temperaturze pokojowej Cu-BDC(a) obserwowano zanik pasma pochodzącego od wiązania O-H przy 924 cm^{-1} . Dla pozostałych preparatów jest ono nadal widoczne. Zanik tego pasma świadczyć może o pełnym powiązaniu grup karboksylowych z kationami miedzi. Dla materiałów Cu-BDC(b) i Cu-BDC(c) otrzymywanych w temperaturze 100°C obserwowano dodatkowe pasma przy 3566 i 3609 cm^{-1} pochodzące najprawdopodobniej od izolowanych grup OH („węzłowe” kationy miedzi związane są prawdopodobnie tylko z grupami karbonylowymi występującymi w stosowanym kwasie organicznym). Również intensywność pasma przy 1274 pochodzącego od C-O dla otrzymanych preparatów była mniejsza niż dla kwasu tereftalowego. Rejestrowano przesunięcie pasma pochodzącego od C=O (1672 cm^{-1}) w kierunku niższych liczb falowych, w stosunku do czystego BDC. Dla wszystkich próbek obserwowano niewielki udział niezwiązanego BDC (pasma przy ok. 3000 cm^{-1}). Do analizy dalszych badań wyselekcjonowano materiał Cu-BDC(a) ze względu na prawdopodobnie największe powiązanie użytego kwasu z miedzią.



Rys. 67. Porównanie widm FT-IR dla próbek Cu-BDC(a), Cu-BDC(b), Cu-BDC(c)

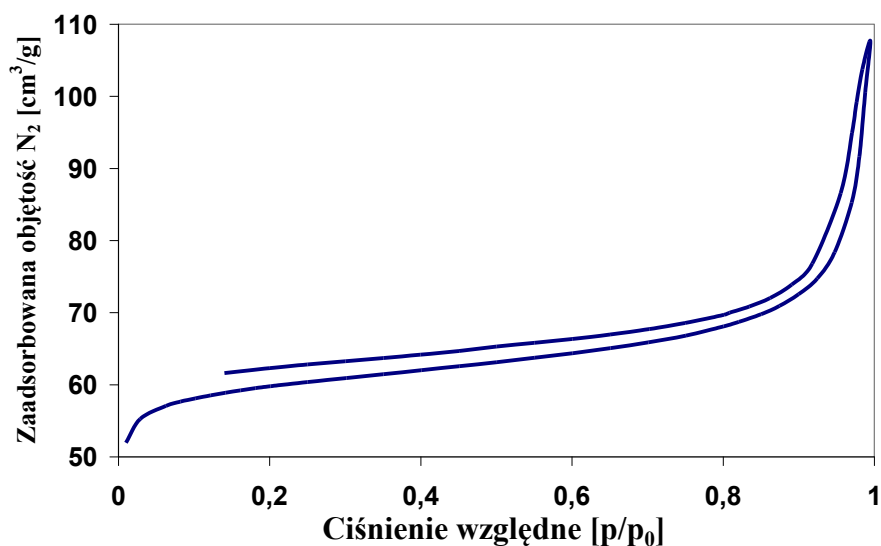
Materiał Cu-BDC(a) jest znacznie mniej podatny na adsorpcję wody oraz dużo łatwiej usunąć z jego wnętrza rozpuszczalniki używane podczas syntezy (porównując z materiałami Cu-BTC), na co wskazuje krzywa TG (Rys. 68) nie wykazująca zmian masy do temperatury ok. 300°C oraz brak efektu energetycznego na krzywej DTA. Rozkład materiału następuję w

temperaturze ok. 305°C, co związane jest z utlenieniem ligandów organicznych tego materiału (efekt egzotermiczny) oraz desorpcją produktów utlenienia (efekt endotermiczny). Całkowity ubytek masy wyniósł 46% masy początkowej. Pozostałością jest CuO.



Rys. 68. Krzywa TG i DTA dla materiału Cu-BDC(a)

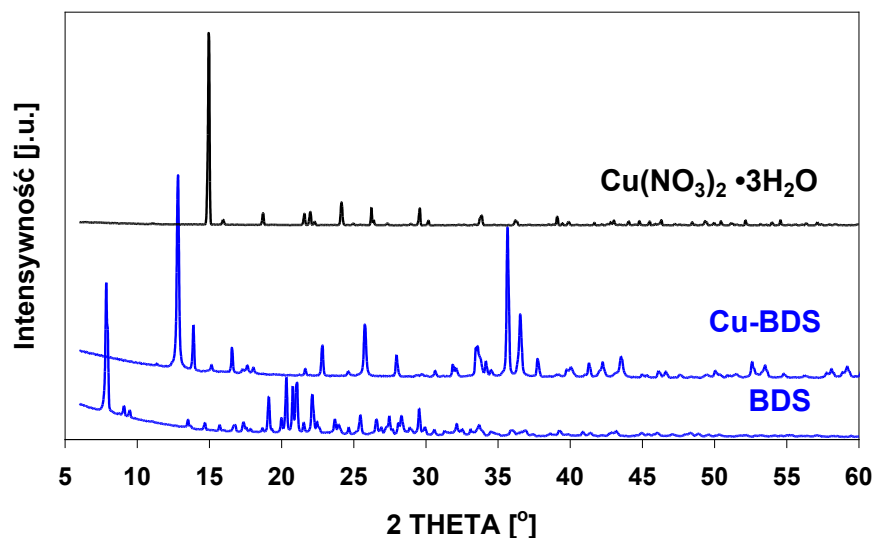
Pomiar niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu wykazał, że materiał ma powierzchnię właściwą rzędu 200 m²/g (BET), a objętość porów 0,13 cm³/g. Posiada on nietypową otwartą izotermę adsorpcji (Rys. 69) co może wskazywać, że otrzymano materiał o niesztynym szkielecie np. materiał warstwowy.



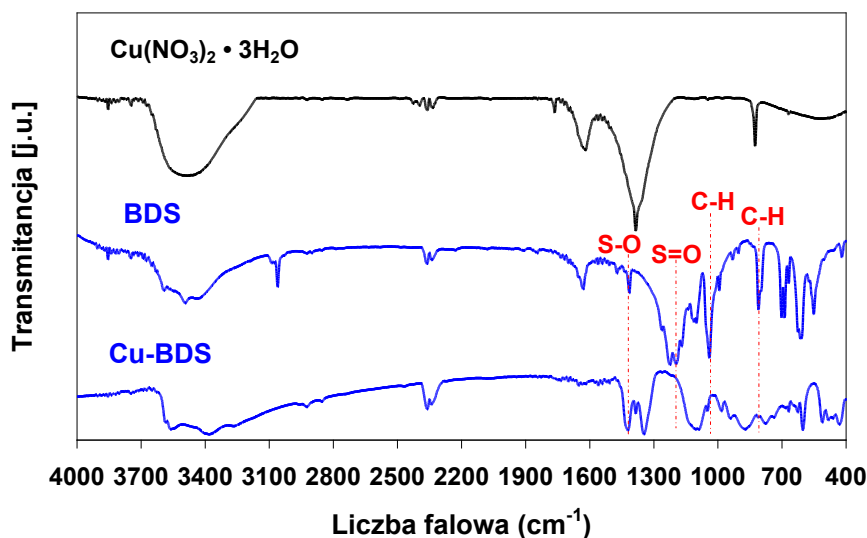
Rys. 69. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla materiału Cu-BDC(a)

Prezentacja wyników

Podobnie jak w przypadku materiałów zawierających, cynk również w serii syntez materiałów miedziowych próbowano otrzymać materiał zawierający w swoim szkielecie grupy sulfonowe. Użycie soli disodowej kwasu 1,3-benzenodisulfonowego w miejsce kwasu tereftalowego prowadziło do otrzymania materiału o wysokiej krystaliczności i nieznannej strukturze.



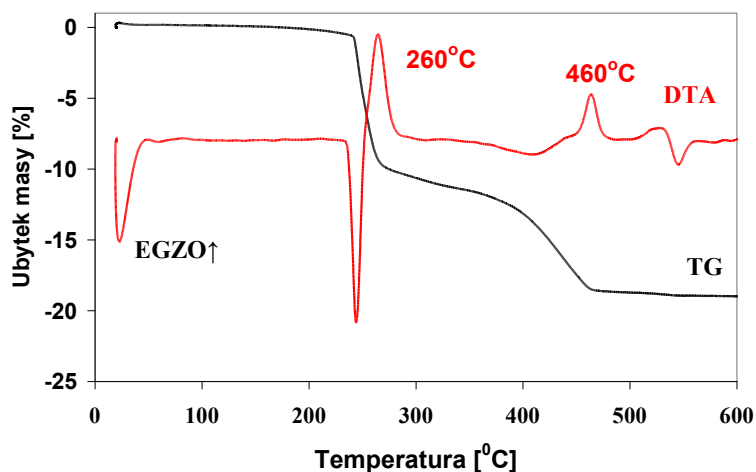
Rys. 70. Dyfraktogram materiału Cu-BDS



Rys. 71. Widmo FT-IR dla próbki Cu-BDS

Widmo IR dla materiału Cu-BDS jest trudne do interpretacji (Rys. 71). Obserwuje się zanik pasma przy 1185 cm^{-1} pochodzącego od wiązania S=O oraz wzrost intensywności pasma przy 1411 cm^{-1} pochodzącego od wiązania S-O. Porównując widma próbki i soli kwasu

benzenodisulfonowego, można brać pod uwagę powiązanie grup S=O z kationami miedzi w produkcji. Dla otrzymanego materiału obserwowano ponadto pasma charakterystyczne dla wiązań występujących w użytym ligandzie np. C-H przy 805 i 1035 cm^{-1} . Preparat posiada również pasma przy 3500 cm^{-1} , co świadczyć może o obecności wody.

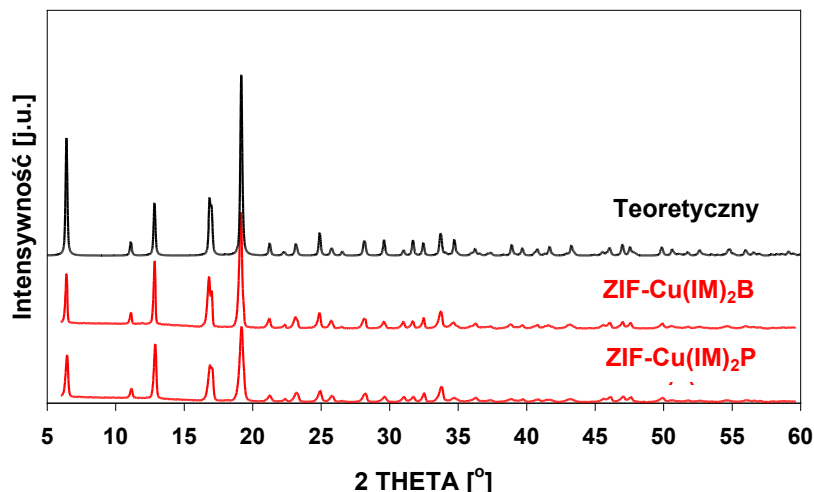


Rys. 72. Krzywe TG i DTA dla materiału Cu-BDS

Na krzywej DTA preparatu Cu-BDS obserwuje się dwa efekty endotermiczne (Rys.72) przy temperaturach: 30 i 250°C pierwszy efekt może być związany z odparowaniem chloroformu, którym próbka była finalnie przemyta, a drugi z utlenieniem zdesorbowanego (rozłożonego) fragmentu organicznego. W zakresie temperatur ok. 290-370°C następuje wyrównanie krzywej TG, co wskazywać może na stabilność bezwodnego szkieletu badanego materiału w tym zakresie temperatur. Powyżej temperatury 370°C prawdopodobnie następuje rozkład materiału, maksimum efektu egzoenergetycznego przypada na 460°C. Ubytek masy wyniósł 19% masy materiału początkowego.

Pomiar powierzchni właściwej wskazuje, że materiał ten wykazuje znikomą powierzchnię właściwą $<10 \text{ m}^2/\text{g}$.

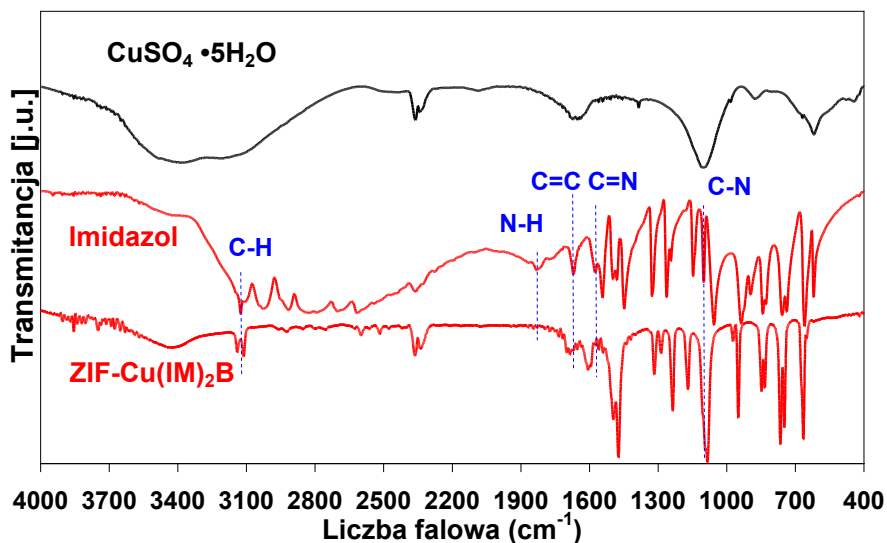
Interesującą, i stosunko mało poznaną ideą byłoby otrzymanie materiału metaloorganicznego (ZIF) o strukturze zeolitu np. sodalitu, który zawiera w swoim szkielecie kationy miedzi i wykazywałby aktywność w procesach katalitycznych (np. łagodnego utleniania). Materiał taki podobnie jak np. ZIF-8 mógłby wykazywać większą odporność chemiczną niż inne metaloorganiczne struktury MOF. Liczne sposoby syntezy tego typu układów prezentowane są w pracy przeglądowej Yaghi'ego⁶⁴, który w systematyczny sposób przedstawił wszystkie znane do tej pory układy metaloorganiczne mogące tworzyć struktury zeolitowe.



Rys. 73. Profile XRD dla materiałów ZIF-Cu(IM)₂B i ZIF Cu(IM)₂P oraz profil teoretyczny

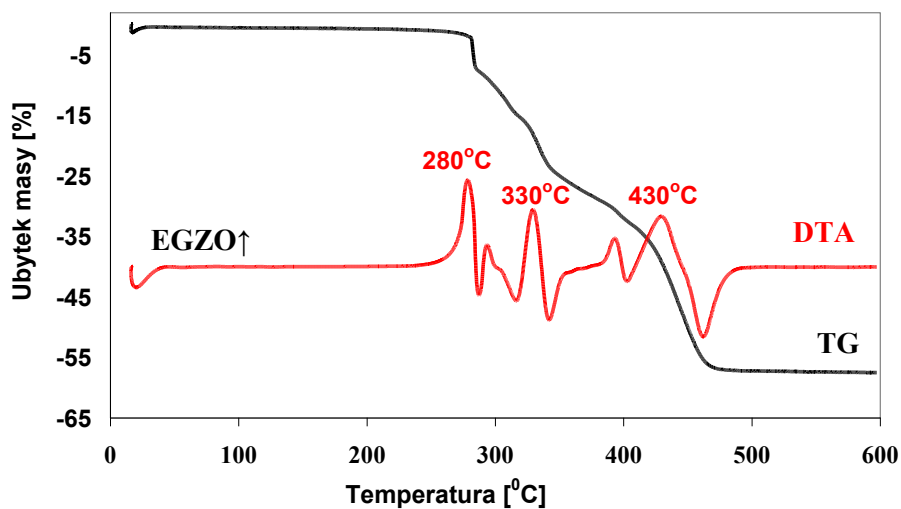
. Nasze zainteresowanie skupiło się na materiale otrzymywanym przez Masciocchi i współpracowników²⁴³. W pracy tej przedstawiono materiał Cu(im)₂b (im- imidazol, b – blue), którego trójwymiarowa polimeryczna struktura odpowiada strukturze sodalitowej. Autorzy tego artykułu nie poruszają problemu powstawania porowatości po usunięciu cząsteczki gościa (rozpuszczalnika), a co za tym idzie, nie wspominają o powierzchni właściwej tego materiału. Interesujące wydaje się zbadanie aktywności katalitycznej takiego układu. Opierając się na opisanej procedurze syntezy²⁴³ otrzymano wysoce krystaliczne struktury, których dyfraktogramy są identyczne z danymi literaturowymi²⁴³. Stosowano dwie techniki syntezy (w temperaturze pokojowej oraz w kolbie w podwyższonej temperaturze szczegółowy opis w tabeli 3 strona 61), obie drogi doprowadziły do identycznych rezultatów, jedyną różnicą jest nieco większa intensywność refleksów dla materiału oznaczonego ZIF-Cu(IM)₂B. Dlatego dalszej analizie poddano właśnie tę próbkę.

Analizując widma w podczerwieni imidazolu oraz materiału ZIF-Cu(IM)₂B (Rys. 74) zauważyć można zanik pasm dla otrzymanego materiału przy liczbach falowych 1814 cm⁻¹ i 1570 cm⁻¹ odpowiadającym kolejno wiązaniom N-H oraz C=N. Jednocześnie wzrosła intensywność pasma przy 1100 cm⁻¹ pochodzącego od wiązania C-N może świadczyć o związaniu się imidazolu z kationami miedzi. W materiale ZIF-Cu(IM)₂B obserwowano również charakterystyczne pasma dla wiązań obecnych w imidazolu tj. 3108 cm⁻¹ (C-H) oraz pasma przy 1600 cm⁻¹ pochodzącego od wiązania C=C.



Rys. 74. Widmo FT-IR dla próbki ZIF- $\text{Cu}(\text{IM})_2\text{B}$

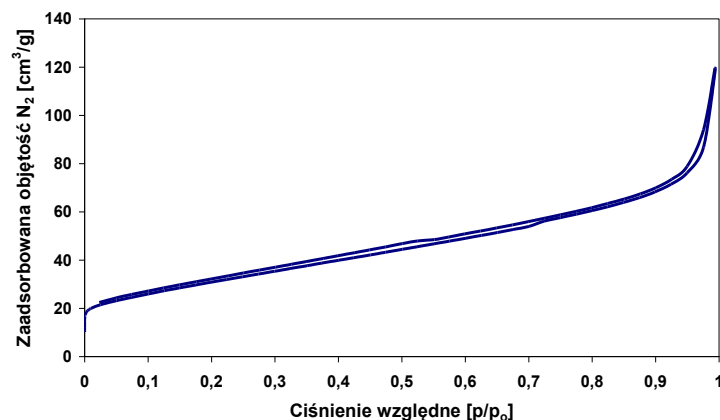
Materiał ZIF- $\text{Cu}(\text{IM})_2\text{B}$ jest stabilny w atmosferze powietrza do temperatury ok. 280°C (Rys. 75). Powyżej następuje stopniowa degradacja struktury aż do temperatury 470°C. Całkowity ubytek masy wyniósł 57% masy początkowej, pozostałością jest CuO .



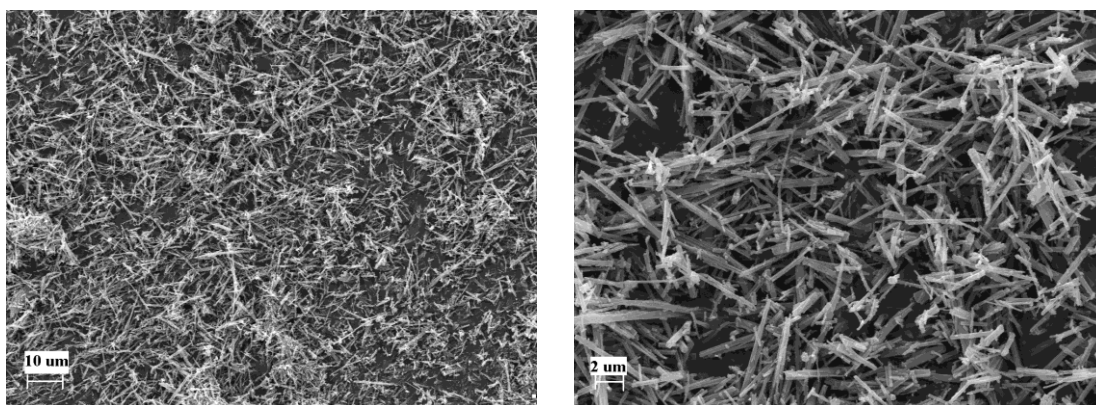
Rys. 75. Krzywe TG i DTA dla materiału ZIF- $\text{Cu}(\text{IM})_2\text{B}$

ZIF- $\text{Cu}(\text{IM})_2\text{B}$ ma powierzchnię właściwą rzędu 110 m^2/g (BET). Jego objętość porów wynosi 0,14 cm^3/g (Rys. 76) (objętość mikroporów 0,11 cm^3/g powierzchnia mikroporów 100 m^2/g – analiza t-plot).

Prezentacja wyników



Rys. 76. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla materiału ZIF-Cu(IM)₂B



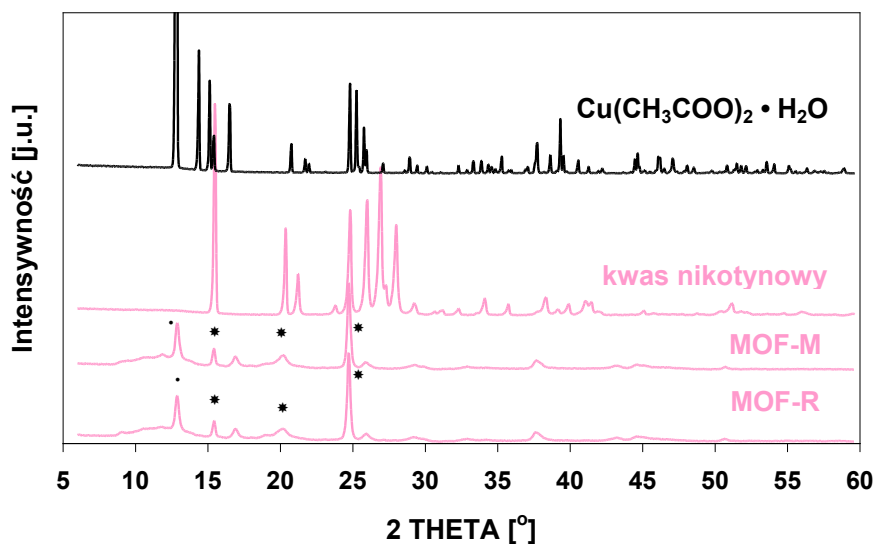
Rys. 77. Mikrografie elektronowe materiału ZIF-Cu(IM)₂B

Przedstawione mikrografie SEM materiału ZIF-Cu(IM)₂B wskazują na dużą regularność otrzymanych kryształów. Kryształy mają kształt prętów (pałeczek) o wielkości kilku µm.

Użycie metyloimidazolu jako ligandu (tak jak to mam miejsce w ZIF-8) nie przyniosło oczekiwanych rezultatów. Co prawda otrzymano materiał krystaliczny, ale o dyfraktogramie kompletnie nieprzypominającym struktury sodalitowej. Powierzchnia właściwa materiału Cu-MIM była również znikoma <10 m²/g.

Ostatnim sposobem syntezy materiałów MOF zawierających „węzłowe” kationy miedzi było wykorzystanie metody trybochemicznej. Syntezy w nieobecności rozpuszczalnika również nie prowadziły do oczekiwanych rezultatów. Użycie jako substratów kwasu nikotynowego oraz octanu miedzi zaczerpnięte było z literatury⁸⁴, jednakże autorzy nie wspominają o osiągniętych przez te materiały powierzchniach właściwych oraz nie były one testowane jako katalizatory. Stąd motywacja do podjęcia tego typu syntez. Użycie młynka

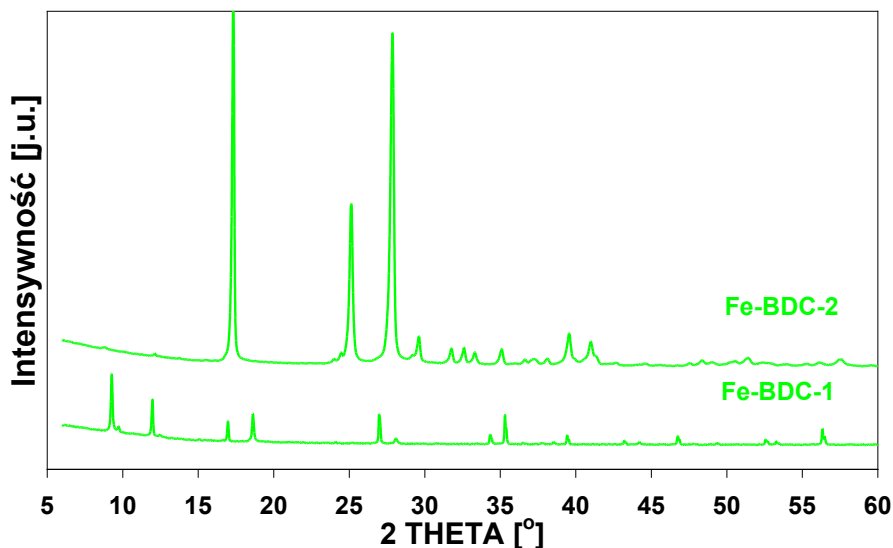
kulowego czy mózdzierza prowadziło do produktów, które zawierały znaczne ilości nieprzereagowanych substratów (Rys. 78) pomimo wygrzania (usunięcie grup octanowych), czy wymywania ich rozpuszczalnikami (wymycie pozostałego kwasu nikotynowego). Metoda ta wydaje się być mało atrakcyjna ze względu na niską wydajność procesu i możliwość okludowania substratów we wnętrzu powstałego związku.



Rys. 78. Dyfraktogram materiałów MOF-R i MOF-M

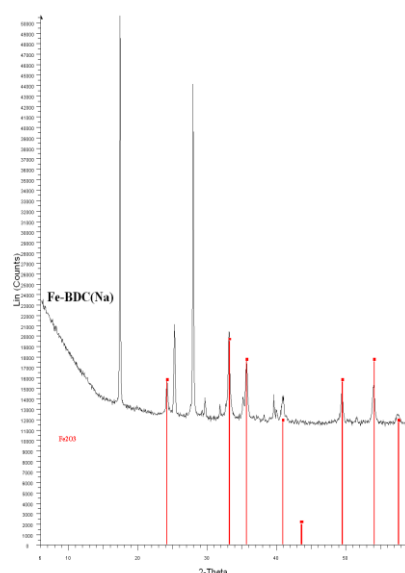
5.1.3 Materiały, do syntezy których użyto Fe^{3+}

Wykorzystując doświadczenia z syntez materiałów cynkowych i miedziowych próbowano otrzymać materiały zawierające Fe^{3+} w podobny sposób. Materiały żelazowe podobnie jak miedziowe mogą posiadać dostępne miejsca koordynacyjne przy klasternych metalicznych, które potencjalnie mogłyby pełnić funkcje katalityczne. Próbowano otrzymać te materiały stosując technikę solwotermalną, gdzie rozpuszczalnikiem ligandu organicznego był DMF (materiał Fe-BDC-1). Drugim sposobem było prowadzenie syntezy w temperaturze pokojowej (materiał Fe-BDC-2). Jediną zmianą było dodanie do mieszaniny reakcyjnej kwasu fluorowodorowego. Jak podaje literatura, żelazo może tworzyć klastery zbudowane z trzech atomów, przyłączenie się fluoru do tego klasteru w znaczny sposób zwiększa stabilność tego materiału²⁴⁴. W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano materiały krystaliczne o nieznanym strukturach. Porównanie rejestrowanych rentgenogramów z danymi zawartymi w elektronicznej bazie danych ICDD jednoznacznie wyklucza, powstawanie prostych tlenków, wodorotlenków, czy soli żelaza. Jednakże dalsze badania wykazały, że są to materiały mało interesujące ze względu na ich niskie powierzchnie właściwe.

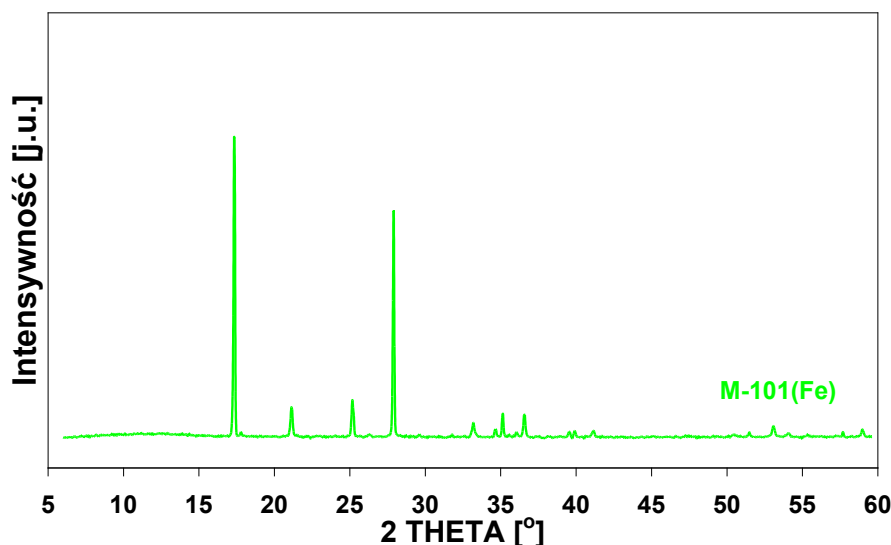


Rys. 79. Dyfraktogram materiałów Fe-BDC-1 i Fe-BDC-2

Kolejną drogą uzyskania materiałów MOF zawierających w swym szkielecie żelazo było przeprowadzenie kwasu tereftalowego w jego sól sodową, co umożliwia rozpuszczenie tego ligandu w wodzie i przeprowadzenie syntezy hydrotermalnej. Stosowano różne stosunki molowe żelaza do kwasu tereftalowego. Zmniejszenie ilości żelaza mogło spowodować, że do klasterów metalicznych tworzonych przez żelazo zostanie wbudowany sód obecny w mieszaninie reakcyjnej. Otrzymanie tego typu klasterów mogłoby nadać nowe bardzo pożądane właściwości (np. katalityczne). Jednakże syntezy w obecności soli sodowej kwasu tereftalowego prowadziły do otrzymania materiałów, w których znaczny udział miał tlenek żelaza (III).

Rys. 80. Porównanie dyfraktogramu Fe-BDC(Na) z Fe_2O_3

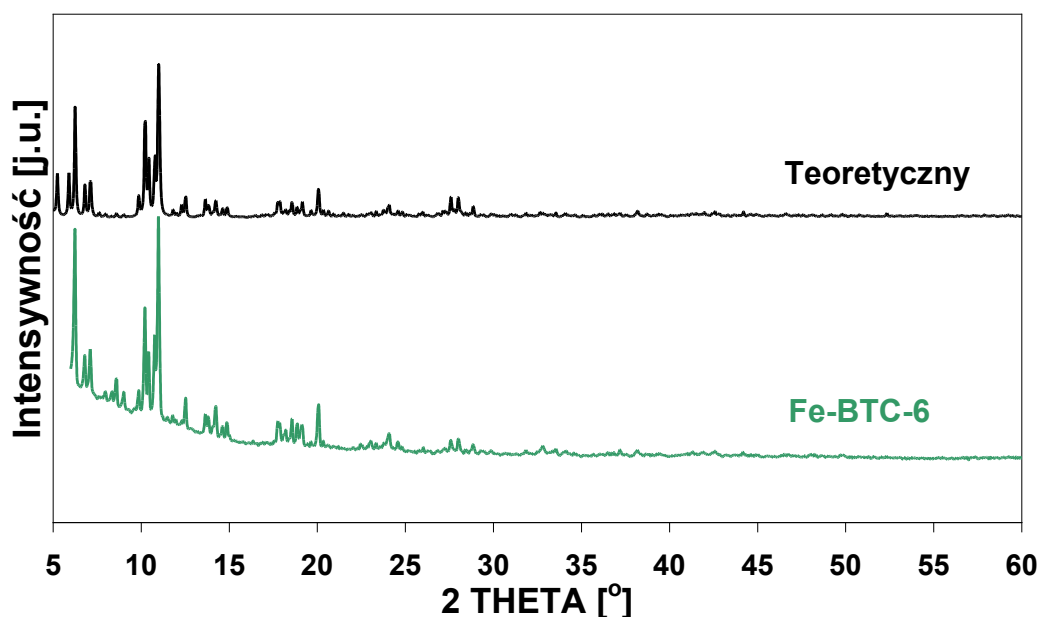
Ostatnią próbą otrzymania materiałów MOF zawierających żelazo i kwas tereftalowy, było syntezy zastosowanie procedury Ferey'a do syntezy materiału MIL-101(Cr)⁷⁵ jest to analog materiału MIL-101(Fe). Szczegółem wartym podkreślenia jest fakt, że użyty kwas tereftalowy nie był rozpuszczony, ponieważ ciekłe medium reakcji stanowiła wyłącznie woda, temperatura krystalizacji była wysoka bo 220°C. Otrzymano materiał o niskiej krystaliczności i nieznannej strukturze.



Rys. 81. Dyfraktogram materiału M-101(Fe)

Dalsze badania tego materiału wykazały, że jest on mało interesujący ze względu na duże podobieństwo jego widm w podczerwieni do kwasu tereftalowego: brak przesłanek o możliwości tworzenia wiązań grup karboksylowych z żelazem jak to np. miało miejsce w preparatach opisywanych wcześniej (nie obserwowano zaniku pasma od wiązania O-H oraz przesunięcie pasm od wiązań C=O i C-O). Również jego powierzchnia właściwa była mało satysfakcjonująca $<10 \text{ m}^2/\text{g}$.

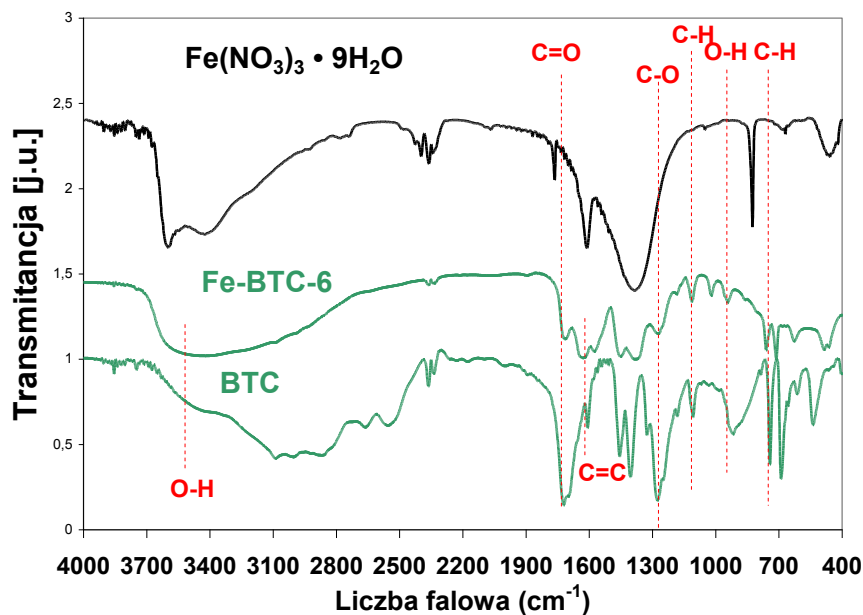
Kolejną serią syntez materiałów zawierających żelazo były materiały wykorzystujące kwas benzenotrikarboksylowy (BTC). Podobnie jak w przypadku kwasu tereftalowego, syntezę tego typu materiałów rozpoczęto od techniki solwotermalnej. Najlepszy rezultat otrzymano gdy rozpuszczalnikiem BTC był alkohol etylowy (materiały: Fe-BTC-6 oraz Fe-BTC-3), a środowisko reakcji miało silnie kwaśny charakter. W mieszaninę reakcyjną znajdowała się również trietyloamina. Pozostałe preparaty z tej serii zawierały znaczny udział tlenków żelaza (np. Fe-BTC-1) lub otrzymywano materiały amorficzne. Poniżej przedstawiono charakterystykę materiału Fe-BTC-6 (natomiast materiał Fe-BTC-3 był mniej interesujący, posiadał znacząco mniejszą powierzchnię właściwą ($130 \text{ m}^2/\text{g}$)).



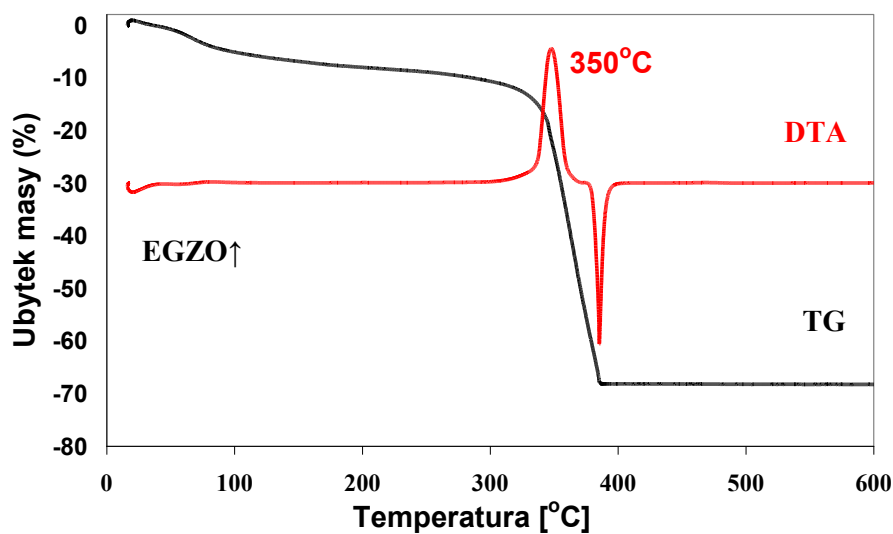
Rys. 82. Dyfraktogram materiału Fe-BTC-6 oraz dyfraktogram teoretyczny dla MIL-100(Fe)²⁴⁵

Przedstawiony powyżej dyfraktogram wskazuje na niską krystaliczność tego materiału, o czym świadczy podniesiona linia bazowa dyfraktogramu przy niskich wartościach kąta 2Θ . Położenie refleksów tego materiału jest zgodne z dyfraktogramem teoretycznym uzyskanym na podstawie danych literaturowych²⁴⁵.

Analiza widma w podczerwieni materiału Fe-BTC-6 wskazuje na powiązanie użytego ligandu organicznego z kationami żelaza. Świadczyć o tym może zmniejszenie się intensywności pasm przy ok. 930, 1715 i 1265 cm^{-1} w porównaniu do czystego BTC. Pasma te odpowiadają wiązaniom odpowiednio O-H, C=O i C-O. Obserwowano również w tym materiale pasma charakterystyczne dla wiązań obecnych w użytym ligandzie organicznym (1602 cm^{-1} (wiązanie C=C) oraz 1100 i 740 cm^{-1} (wiązania C-H)). Warto podkreślić fakt, że w otrzymanym materiale nie jest obserwowane obecności niezwiązanego BTC (brak szerokiego pasma przy ok. 3000 cm^{-1}). Szerokie pasmo przy ok. 3500 cm^{-1} świadczyć może obecności wody w otrzymanym preparacie.



Rys. 83. Widmo FT-IR dla materiału Fe-BTC-6



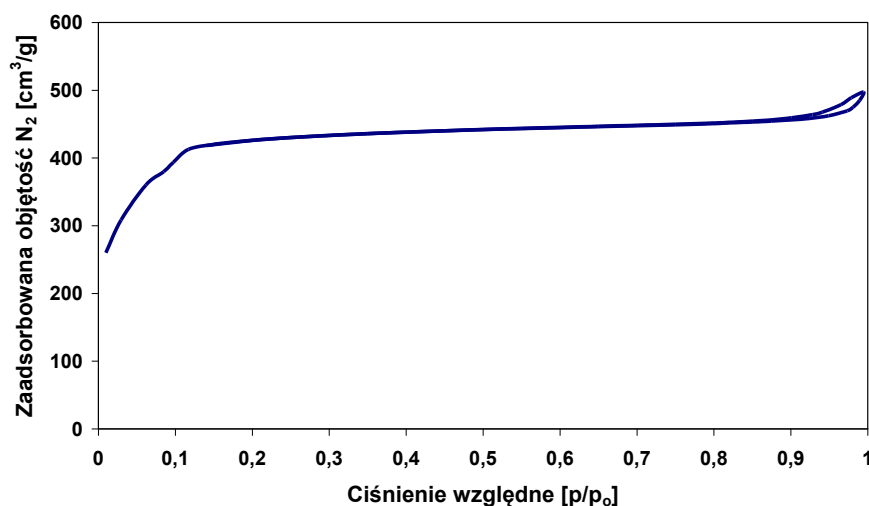
Rys. 84. Krzywe TG i DTA dla materiału Fe-BTC-6

Materiał Fe-BTC-6 jest stabilny w atmosferze utleniającej (powietrze) do ok. 300°C, maksimum efektu egzotermicznego związanego z spalaniem się części organicznej materiału widoczne jest w 350°C. Początkowy ubytek masy poniżej 100°C może być związany z odejściem wody znajdującej się w próbce. Całkowity ubytek masy to 68% masy początkowej, pozostałość to Fe₂O₃.

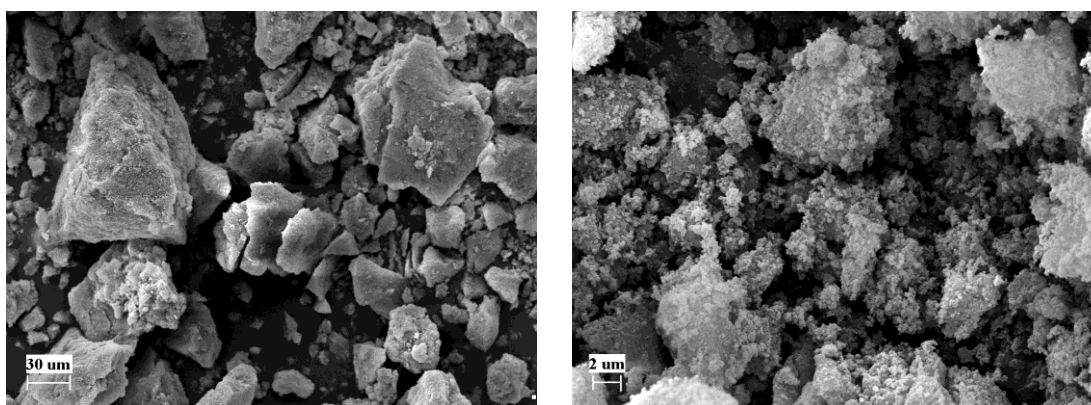
Bardzo interesujące są pomiary sorpcyjne wykonane na materiale Fe-BTC-6, a szczególnie jego wielkość powierzchni właściwej wynosząca 1490 m²/g (BET). Z raportu

Prezentacja wyników

t-Plot wynika, że objętość porów wynosi $0,73 \text{ cm}^3/\text{g}$, z czego objętość mikroporów to $0,66 \text{ cm}^3/\text{g}$. Izoterma przypomina izotermę typu I charakterystyczną dla materiałów mikroporowatych. Obserwowana jest niewielka pętla histerezy przy wysokich p/p_0 , co może być związane z kondensacją azotu w przestrzeniach między krystalitami.



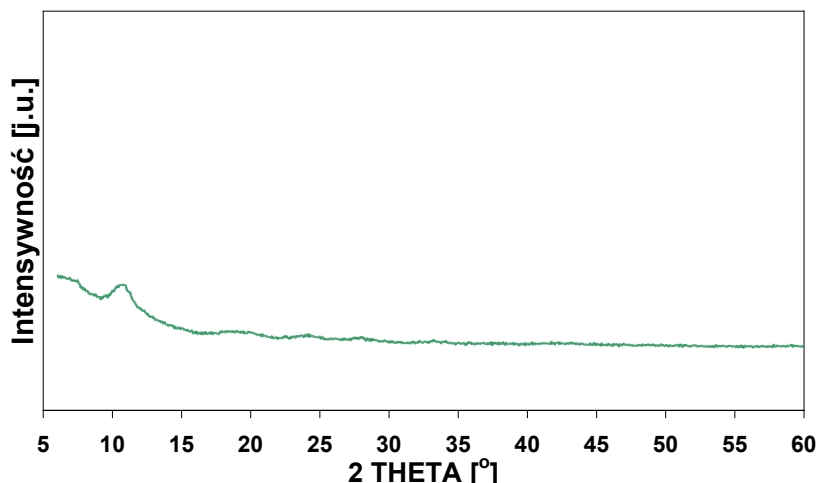
Rys. 85. Izoterma adsorpcji/desorpcji materiału Fe-BTC-6



Rys. 86. Mikrografie elektronowe materiału Fe-BTC-6

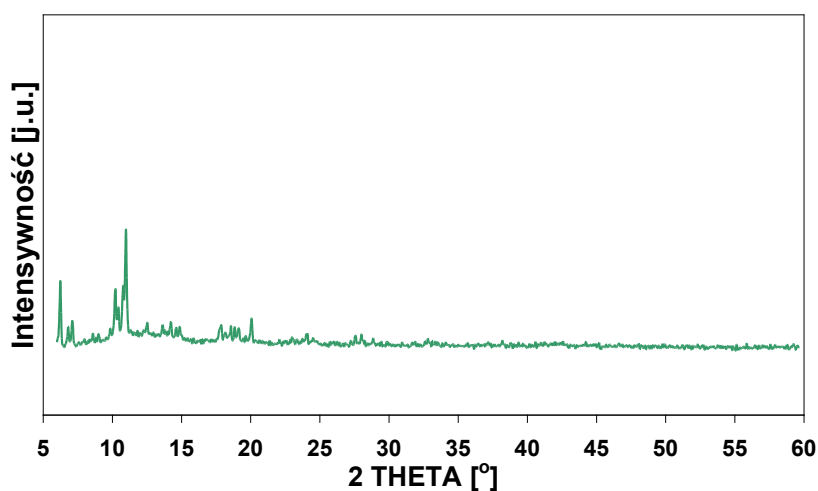
Przedstawione mikrografie SEM wskazują na agregację nanokryształów w większe kilkudziesięciu μm cząstki różnego kształtu.

Zastosowanie soli sodowej kwasu BTC do syntezy wpłynęło negatywnie na jej wynik. Seria syntez z różnym stosunkiem żelaza do soli trisodowej kwasu BTC prowadziła do otrzymywania materiałów prawie amorficznych, o znikomych powierzchniach właściwych. Poniżej przedstawiony został przykładowy rentenogram dla materiału Fe-BTC(Na) z najwyższą użytą ilością żelaza.



Rys. 87. Dyfraktogram materiału Fe-BTC(Na)

Ostatnim sposobem syntezy serii materiałów zbudowanych z żelaza i BTC była procedura syntezy opisywana przez Ferey'a dla materiału MIL-100(Fe). Tak jak w opisywanym wcześniej przypadku procedura syntezy zakłada użycie wody (nierozpuszczony kwas BTC), natomiast źródłem żelaza jest żelazo zredukowane, które w kontakcie z HNO_3 podczas syntezy przechodzi w formę kationową. Rezultatem tej syntezy był materiał o niskim stopniu krystaliczności, o czym świadczy również podniesiona linia bazowa dyfraktogramu. Materiał ten wykazywał niesatysfakcjonującą, jak na tego typu układy, powierzchnią właściwą ($20 \text{ m}^2/\text{g}$).



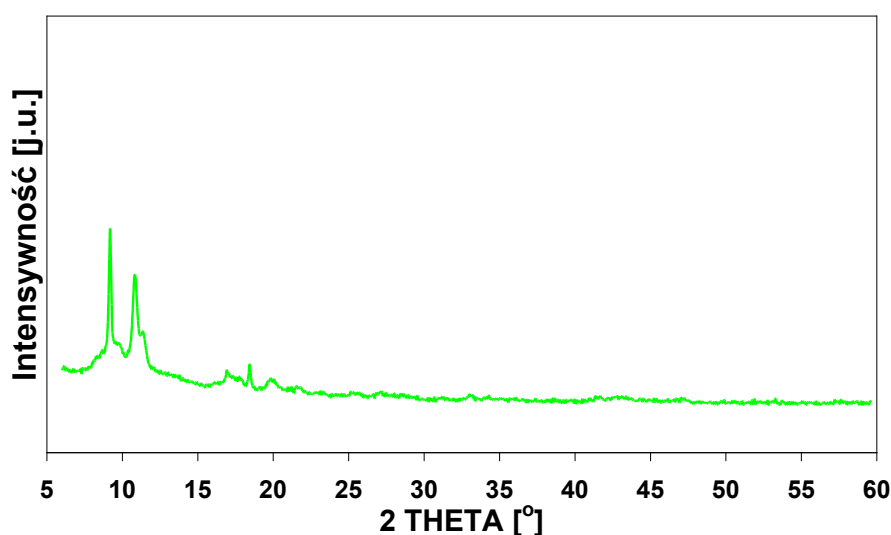
Rys. 88. Dyfraktogram materiału M-100(Fe)

Ostatnią partią materiałów żelazowych były materiały wykorzystujące ligandy organiczne w postaci soli disodowej kwasu 1,3-benzenodisulfonowego. Jednakże całą serię możemy zaliczyć do grona syntez nieudanych. Otrzymywane produkty były albo materiałami

amorficznymi (Fe-BDS-1 i Fe-BDS-4) lub finalnym produktem był Fe_2O_3 (materiały Fe-BDS-2 i Fe-BDS-3).

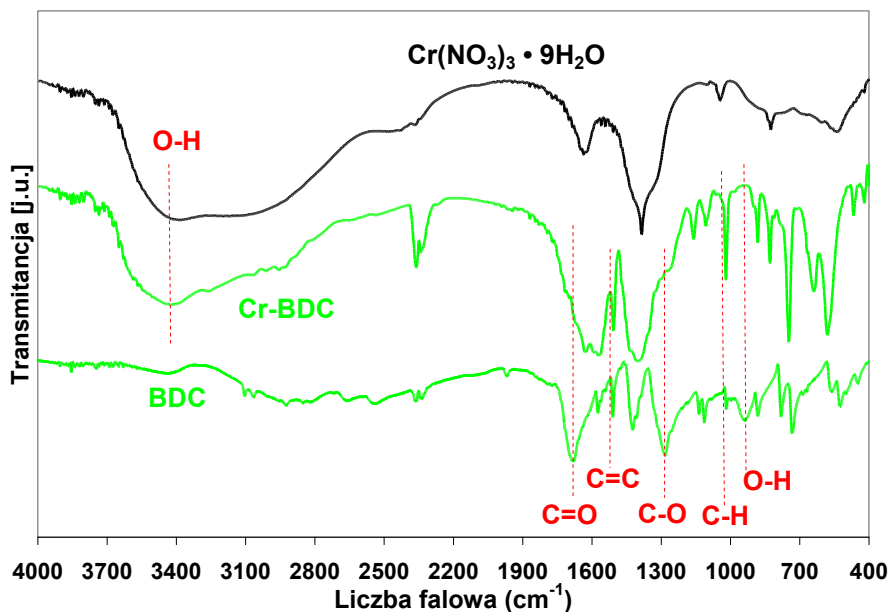
5.1.4 Materiały do syntezy których użyto Cr^{3+}

Materiały zawierające Cr^{3+} podobnie jak wcześniej opisane materiały zawierające żelazo rozpoczęto syntezować przy użyciu techniki solwotermalnej, gdzie sól nieorganiczna rozpuszczana była w środowisku wodnym natomiast kwas tereftalowy rozpuszczany był w DMF. W mieszaninie reakcyjnej znajdował się również kwas fluorowodorowy. Jony fluorkowe, tak jak w przypadku materiałów z żelazem, mogą stabilizować powstałe klasterki chromu. Przedstawiony poniżej dyfraktogram materiału Cr-BDC wskazuje na niski stopień krystaliczności tego materiału, o czym świadczy niewielka intensywność rejestrowanych refleksów oraz podniesiona linia bazowa całego dyfraktogramu.



Rys. 89. Dyfraktogram materiału Cr-BDC

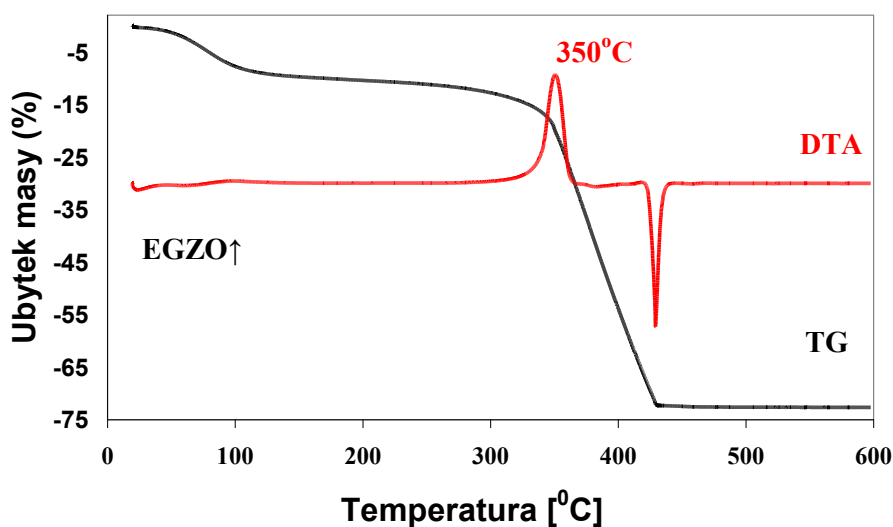
Z analizy widm w podczerwieni tego materiału wynika, że obserwowane są zmiany w położeniu pasm w stosunku do czystego BDC, co sugeruje powstanie wiązań pomiędzy grupami karboksylowymi stosowanego ligandu organicznego i kationami chromu.



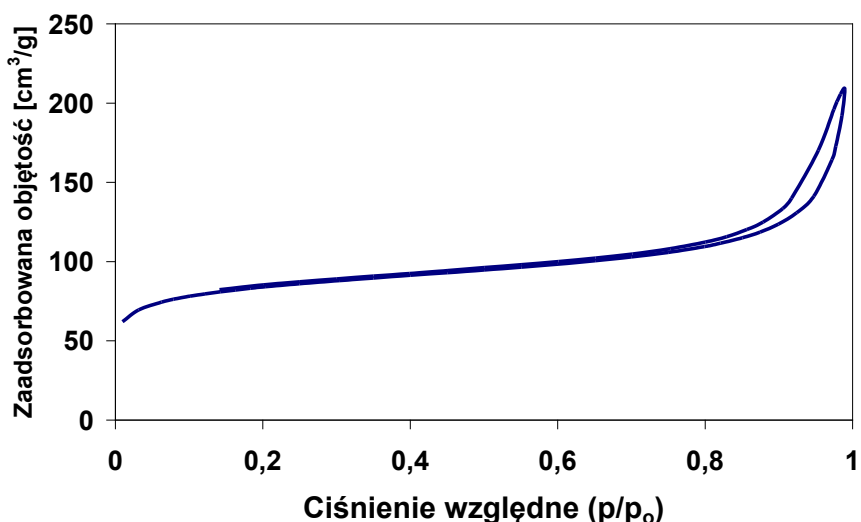
Rys. 90. Widmo FT-IR materiału Cr-BDC

Obserwowano zanik pasma przy ok. 900 cm^{-1} dla badanego materiału, co sugeruje zanik wiązania O-H występującego w grupach karboksylowych. Przesunięcie pasm przy ok. 1700 cm^{-1} (wiązanie C=O), oraz 1300 cm^{-1} (wiązanie C-O) świadczyć może o utworzeniu wiązań pomiędzy kationami chromu i grupami karboksylowymi. W otrzymanym preparacie obserwowano jednocześnie charakterystyczne piki pochodzące od wiązań występujących w stosowanym ligandzie organicznym: 1100 i 1400 cm^{-1} pochodzące od wiązania C-H oraz przy 1500 cm^{-1} dla wiązania C=C. Materiał wykazuje również intensywne, szerokie pasmo przy ok. 3500 cm^{-1} , co świadczy o obecności wody. Zauważalne jest również pasmo pochodzące od niezwiązanych grup karboksylowych kwasu tereftalowego przy ok. 3000 cm^{-1} .

Materiał Cr-BDC jest stabilny do temperatury ok. 300°C . Maksimum efektu egzotermicznego w analizie termicznej przypada na $\sim 350^\circ\text{C}$. Ubytek masy występujący w temperaturze poniżej 100°C związany jest najprawdopodobniej z desorpcją wody zaadsorbowanej w materiale (ubytek masy ok. 9%). W zakresie temperatur $100 - 300^\circ\text{C}$ obserwujemy stabilny, odwodniony materiał. Całkowity ubytek masy wyniósł 73% masy początkowej.



Rys. 91. Krzywe TG i DTA dla materiału Cr-BDC

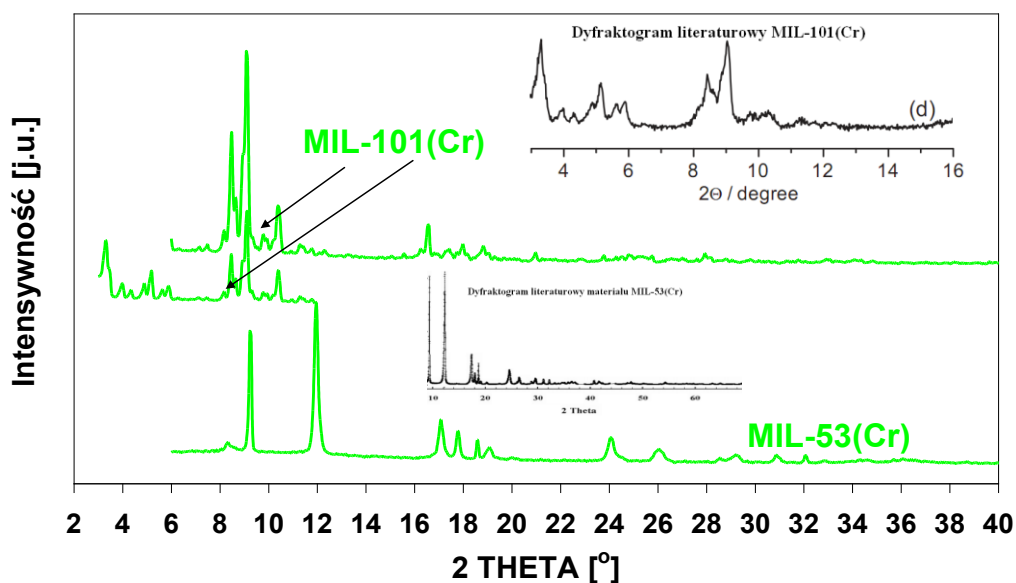


Rys. 92. Izoterma adsorpcji/desorpcji N₂ dla materiału Cr-BDC

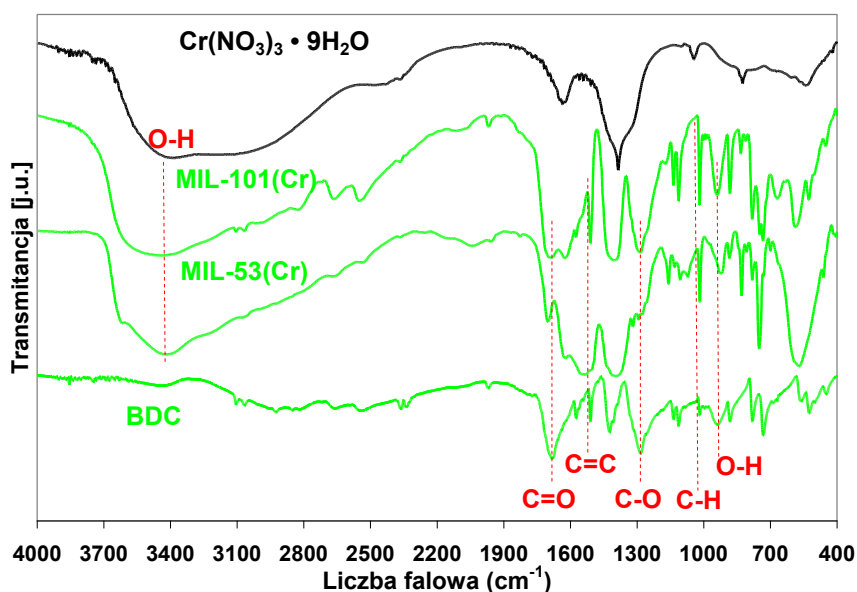
Mimo niskiej krystaliczności materiał Cr-BDC wykazuje powierzchnię właściwą rzędu 290 m²/g (BET), a jego objętość porów wynosi 0,25 cm³/g.

Kolejne próby otrzymania materiałów MOF zbudowanych z chromu i kwasu tereftalowego opierały się na opisywanej przez Ferey'a procedurze syntezy materiałów MIL-101(Cr)⁷⁵ i MIL-53(Cr)²⁴⁶. Różnice w budowie tych materiałów opisane są w części literaturowej pracy. Opublikowane procedury syntezy tych materiałów, podobnie jak to miało miejsce w przypadku materiałów zawierających żelazo, zakładają użycie techniki hydrotermalnej (kwas tereftalowy pozostaje nierozpuszczony). Do mieszaniny reakcyjnej dodawany jest również HF. Jediną różnicą w syntezie tych dwóch materiałów jest czas krystalizacji. Dla materiału MIL-101(Cr) to 10h, natomiast dla materiału MIL-53(Cr) 72h.

Pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wskazują, że otrzymano materiały krystaliczne o różnych strukturach. Posiadają one identyczne profile XRD jak prezentowane w literaturze^{246, 247}, dlatego oznaczono je symbolami MIL-101(Cr) i MIL-53(Cr). Materiał, który krystalizowany był przez dłuższy okres czasu posiada niższą krystaliczność (MIL-53(Cr)). Dla materiału MIL-101(Cr) wykonano również pomiar przy XRD niższych wartościach stopnia 2 theta (3-12), ponieważ w tym regionie znajdują się refleksy ułatwiające identyfikację struktury.



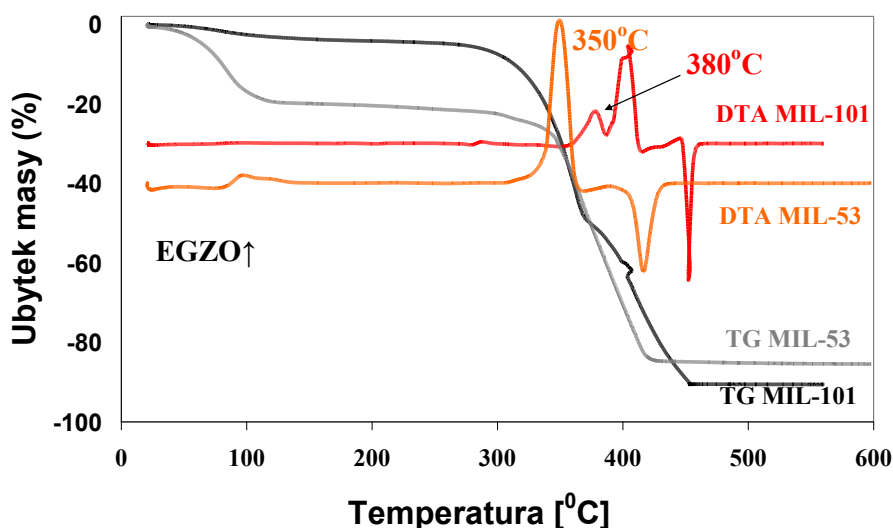
Rys. 93. Dyfraktogramy materiałów MIL-101(Cr) oraz MIL-53(Cr)



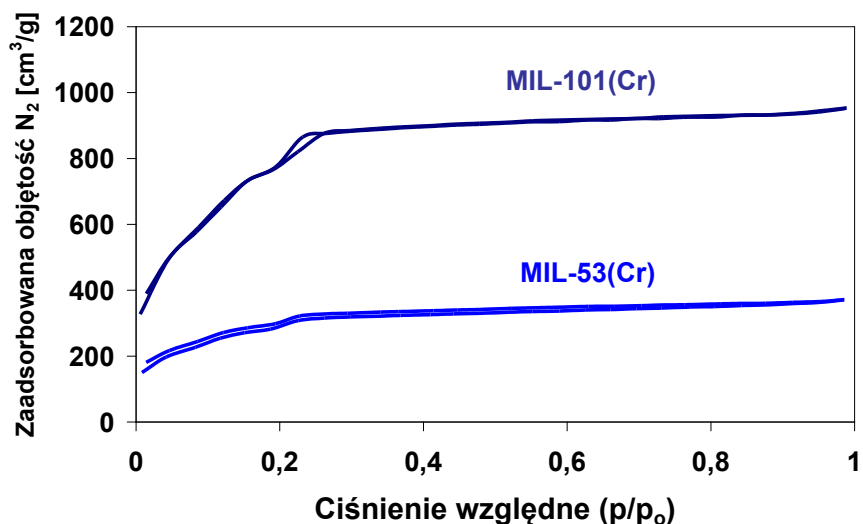
Rys. 94. Widma FT-IR materiałów MIL-53(Cr) i MIL-101(Cr)

Analizując widma w podczerwieni badanych preparatów i porównując je z widmami czystego BDC zauważyć można, że dla obydwu materiałów powiązanie grup karboksylowych z atomami chromu nie jest tak mocno zauważalne, jak to miało miejsce dla wcześniej opisywanych materiałów. Może to wynikać z faktu, że nie wszystkie grupy karboksylowe są z nim związane. Świadczyć o tym może obecność pasma przy ok. 900 cm^{-1} (wiązanie O-H) w badanych preparatach, oraz brak przesunięcia pasma przy 1700 cm^{-1} pochodzącego od wiązania C=O. Szczególnie jest to widoczne dla próbki otrzymanej po krótszym czasie krystalizacji (MIL-101(Cr)). W preparatach rejestrowano intensywne, szerokie pasmo przy ok. 3500 cm^{-1} świadczące o obecności wody w preparatach.

Analiza termiczna wskazuje na duże różnice pomiędzy powyższymi preparatami. Materiał MIL-53(Cr) adsorbuje znacznie większą ilość wody (ubytek 20% masy początkowej poniżej temperatury 100°C) natomiast ubytek masy związany z desorpcją wody w materiale MIL-101(Cr) wynosi ok. 4% masy początkowej. Kolejną różnicą jest temperatura, w której następuje maksimum efektu egzotermicznego związanego z rozkładem części organicznej materiału. Dla MIL-53(Cr) jest to ok. 350°C natomiast dla MIL-101(Cr) 380°C . Znaczące są również różnice w ubytkach masy preparatu pozbawionego wody i pozostałości po analizie. Dla materiału MIL-53(Cr) to ok. 65%, natomiast dla MIL-101(Cr) to aż 90% masy początkowej. Te różnice mogą wynikać z różnej ilości chromu znajdującego się w tych preparatach, co pozostaje w zgodzie z obrazem widm w podczerwieni, gdzie również dla materiału MIL-101(Cr) obserwowano mniejsze związanie chromu z BDC.

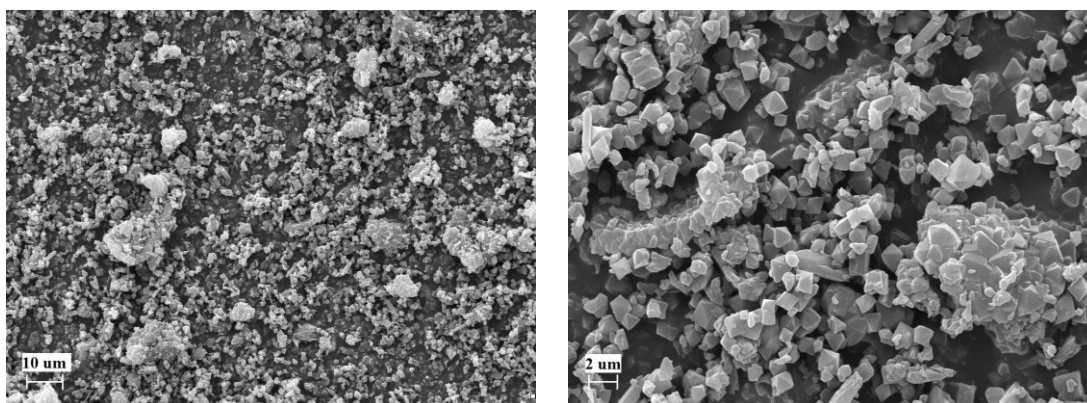


Rys. 95. Krzywe TG i DTA materiałów MIL-101(Cr) i MIL-53(Cr)

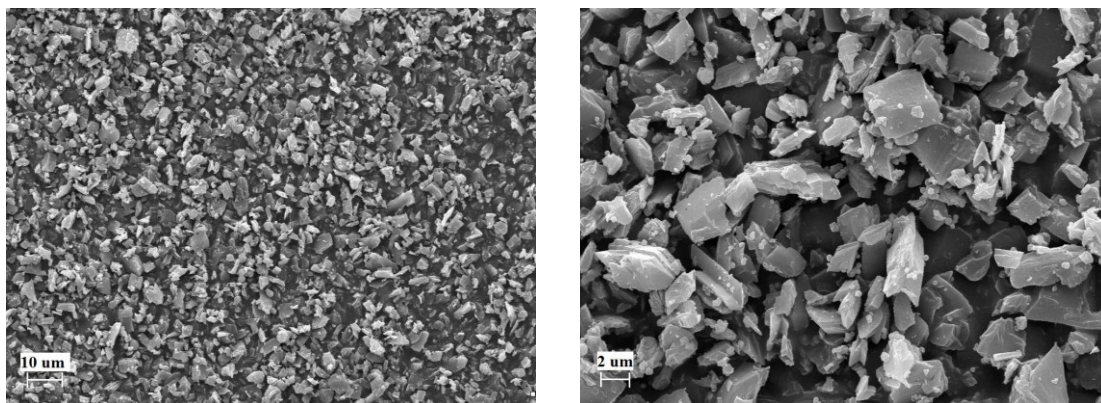


Rys. 96. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu materiałów: MIL-53(Cr) i MIL-101(Cr)

Obydwa materiały wykazują znaczące powierzchnie właściwe: MIL-101(Cr) - 2680 m²/g (BET), natomiast MIL-53(Cr) - 940 m²/g (BET). Objętości porów tych materiałów wynosiły 0,57 cm³/g dla MIL-53(Cr) oraz 1,47 cm³/g dla MIL-101(Cr). Obydwie izotermy mają znamiona izotermy typu I. Izoterma materiału MIL-53(Cr) jest niezamknięta, co może być spowodowane posiadaniem przez ten materiał „elastycznego” szkieletu i to on może być przyczyną niedomknięcia się izotermy. Jak wskazują analizy t-plot, w obydwóch materiałach dominują mikropory (zajmowana przez nie powierzchnia i objętość to odpowiednio: 2580 m²/g, 1,36 cm³/g dla MIL-101(Cr) oraz 914 m²/g oraz 0,51 cm³/g dla MIL-53(Cr)).



Rys. 97. Mikrografie elektronowe materiału MIL-101(Cr)

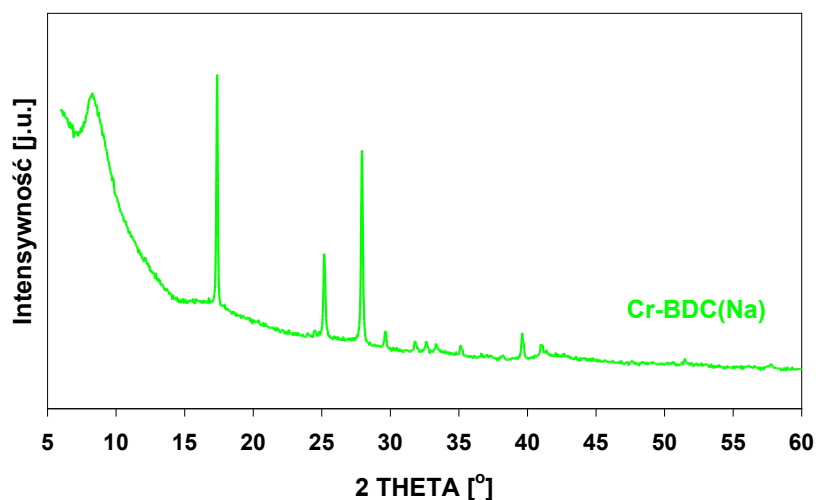


Rys. 98. Mikrografie elektronowe materiału MIL-53(Cr)

Mikrografie SEM materiału MIL-101(Cr) (Rys. 97) wskazują na dużą jednorodność otrzymanych kryształów o rozmiarach ok. 1-2 μm . Wiele z nich posiada okteadryczny kształt. Widoczne są również aglomeraty kryształów.

Natomiast w przypadku materiału MIL-53(Cr) mikrografie SEM (Rys. 98) prezentują kryształy, których morfologia nie jest tak doskonała, jak to miało miejsce w wcześniejszym przypadku. Kryształy nie posiadają tak regularnych kształtów.

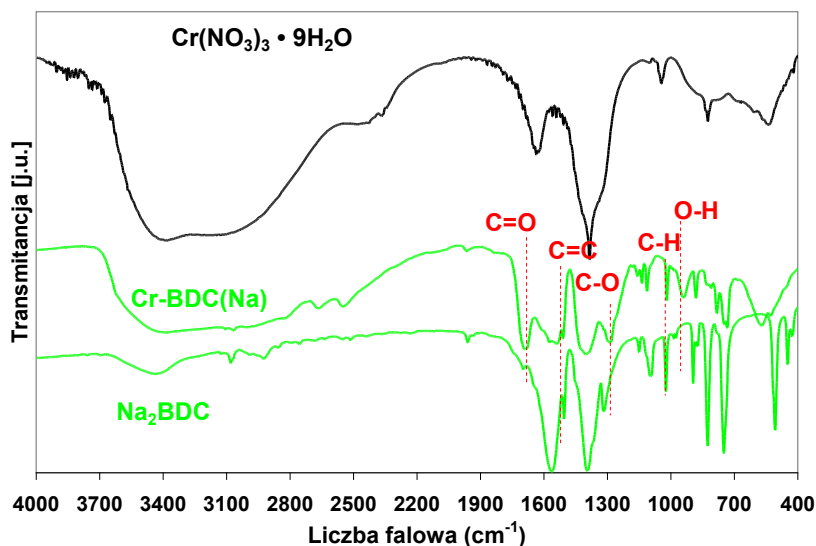
Seria syntez, w której używano disodowej soli kwasu tereftalowego jako ligandu organicznego oraz różny stosunek chromu do tej soli, prowadziła do otrzymania preparatów wykazujących bliźniaczo podobne rentgenogramy, dlatego omówiony zostanie jeden przykładowy preparat. Rentgenogram materiału Cr-BDC(Na) wskazuje, że otrzymany materiał wykazuje niską krystaliczność, a jego struktura jest nieznaną (wykluczono przy pomocy elektronicznej bazy danych obecność prostych tlenków czy wodorotlenków chromu oraz prostych soli BDC).



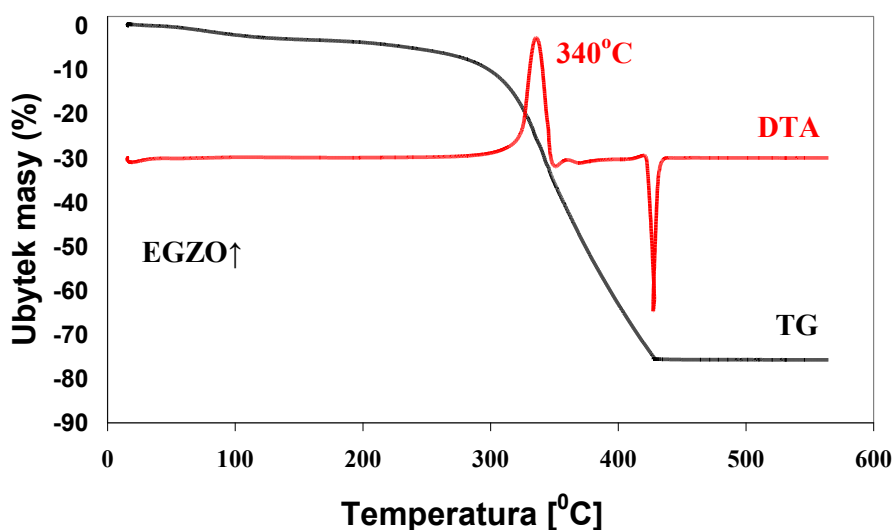
Rys. 99. Dyfraktogram materiału Cr-BDC(Na)

Prezentacja wyników

Widmo w podczerwieni materiału Cr-BDC(Na) jest trudne w interpretacji. Porównując je do widma użytego prekursora Na₂BDC zauważyć można, że pasma pochodzące od grup karbonylowych są bardziej intensywne w otrzymanym materiale niż w użytym substracie (przy ok. 1700 cm⁻¹). Pojawia się również pasmo pochodzące od grup O-H występujących w grupach karboksylowych (ok. 900 cm⁻¹).



Rys. 100. Widmo FT-IR materiału Cr-BDC(Na)



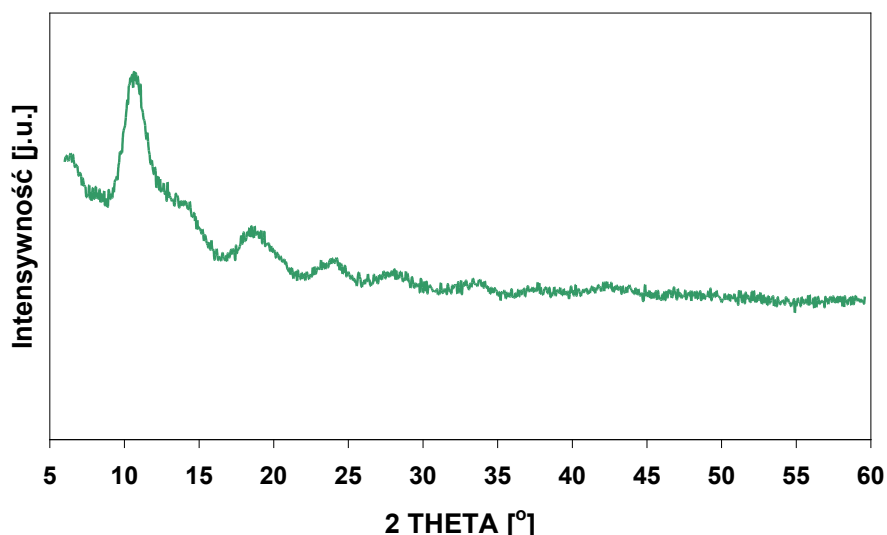
Rys. 101. Krzywe TG i DTA dla materiału Cr-BDC(Na)

Analiza termiczna wskazuje, że materiał Cr-BDC(Na) jest stabilny w atmosferze powietrza do ok. 250°C. Maksimum efektu egzotermicznego występuje w ok. 340°C. Całkowity ubytek masy to ok. 75% masy początkowej.

Prezentacja wyników

Badania sorpcyjne wykazały znikomą, jak na tego typu układy powierzchnię właściwą ($43 \text{ m}^2/\text{g}$ BET).

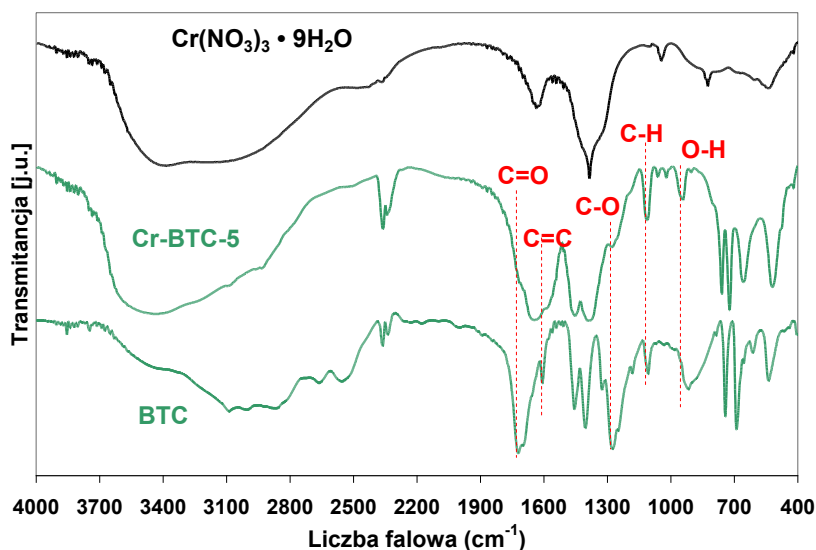
Seria syntez solwotermalnych, gdzie jako ligandu organicznego użyto kwasu BTC prowadziła do otrzymania materiałów o nieuporządkowanej strukturze i niskich powierzchniach właściwych. Wyjątkiem z pośród tej serii jest materiał Cr-BTC-5, który mimo nieuporządkowanej struktury wykazuje znaczącą powierzchnię właściwą.



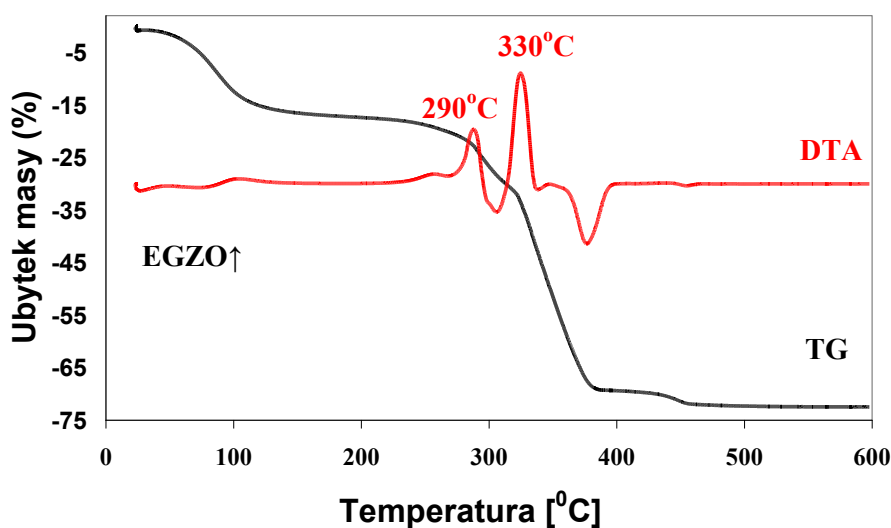
Rys. 102. Dyfraktogram materiału Cr-BTC-5

Materiał Cr-BTC-5 to materiał syntezowany w najwyższej temperaturze z tej serii materiałów (140°C).

W widmach w podczerwieni otrzymanego materiału widoczne są pewne różnice w porównaniu do widma czystego ligandu organicznego (BTC). W materiale Cr-BTC-5 maleje intensywność pasm przy 900 cm^{-1} pochodzącego od wiązania O-H grupy karboksylowej. Następują przesunięcia pasm pochodzących od wiązań C-O i C=O (odpowiednio 1266 i 1711 cm^{-1} dla wyjściowego BTC). Fakty te mogą być interpretowane jako deprotonizacja użytego ligandu i utworzenie się wiązania pomiędzy chromem a BTC. W preparacie zaadsorbowana jest woda, o czym świadczy pasmo przy ok. 3500 cm^{-1} .



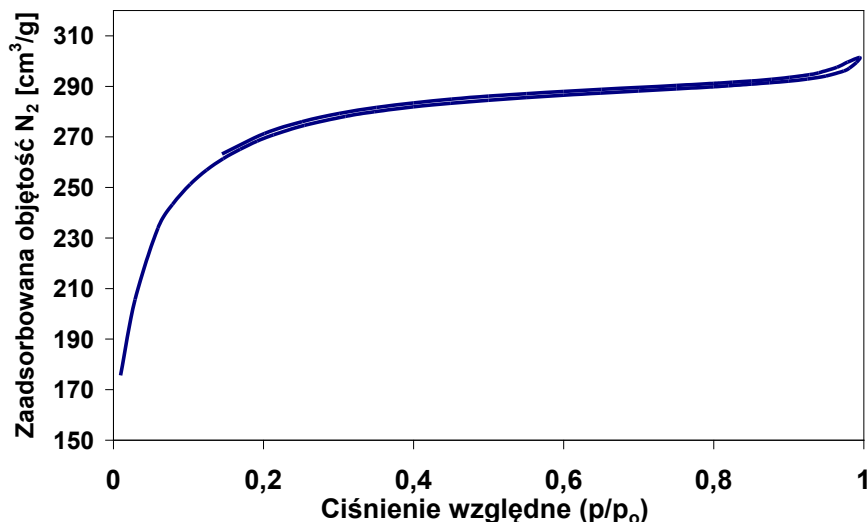
Rys. 103. Widmo FT-IR materiału Cr-BTC-5



Rys. 104. Krzywe TG i DTA dla materiału Cr-BTC-5

Analiza termiczna wykazała, że materiał Cr-BTC-5 jest stabilny do temperatury ok. 240°C. Rejestrowano dwa efekty egzotermiczne przy ok. 290 i 330°C. Powodem wystąpienia dwóch efektów może być różny stopień związania użytego ligandu (BTC) z chromem. W temperaturze ok. 120°C kończy się proces usuwania zaadsorbowanej wody w materiale (16% masy początkowej to masa wody). Natomiast ubytek masy materiału bezwodnego stanowi 56% masy początkowej.

Materiał Cr-BTC-5 wykazuje izotermę adsorpcji typu I, charakterystyczną dla materiałów mikroporowatych. Jego powierzchnia właściwa osiąga wartość 920 m²/g (BET), a objętość porów 0,46 cm³/g (w tym mikroporów 0,43cm³/g – raport t-plot).



Rys. 105. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla materiału Cr-BTC-5

Seria syntez, w której stosowano sól sodową kwasu BTC i różne ilości chromu (w proporcji do tej soli) nie prowadzi do pożądanych produktów. Otrzymywano materiały amorficzne o niewielkich powierzchniach właściwych <10 m²/g (materiały Cr-BTC(Na) 3/4Cr-BTC(Na), 1/2Cr-BTC(Na) oraz 1/4 Cr-BTC(Na).

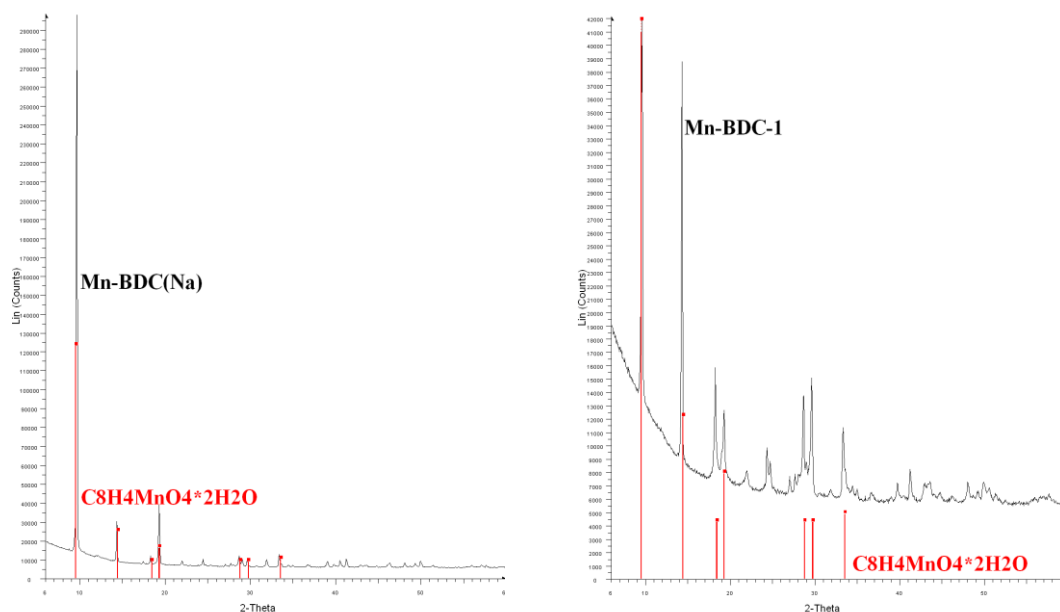
Również synteza z użyciem soli kwasu benzenosulfonowego (materiał Cr-BDS) prowadzi do otrzymania materiału amorficznego o znikomej powierzchni właściwej.

5.1.5 Materiały, do syntezy których użyto Mn²⁺

W momencie rozpoczynania pracy istniało niewiele doniesień dotyczących syntezy materiałów MOF zawierających mangan. Co prawda opisywane były struktury trójwymiarowe tego typu materiałów^{248, 249}, ale prace te nie porów podają informacji na temat ich właściwości porowatych. Pracą najbardziej zbliżoną do procedury podjętej w mojej pracy jest publikacja Xue i współpracowników²⁴⁸. Otrzymywali oni trójwymiarowe struktury MOF zbudowane z Mn²⁺ i BTC jako ligandu organicznego. Badane były właściwości magnetyczne oraz odporność termiczna tego materiału. Autorzy nie podają powierzchni właściwej uzyskiwanej przez te materiały. Materiały tego typu mogą wykazywać aktywność katalityczną ze względu na obecność dostępnych dla reagentów miejsc koordynacyjnych przy atomach manganu.

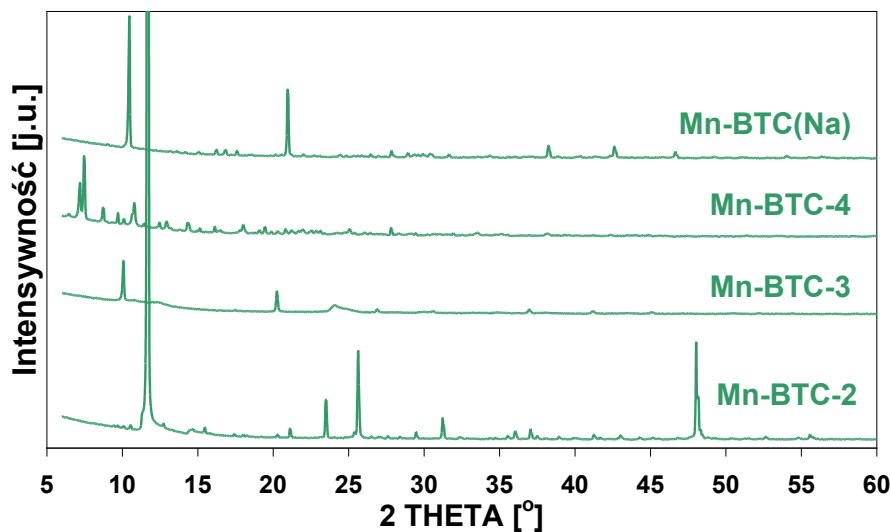
Prezentacja wyników

Wzorując się na pracy Xue²⁴⁸, syntezy rozpoczęto przy użyciu kwasu tereftalowego. Syntezy prowadzono w warunkach solwotermalnych (rozpuszczalnikiem był DMF). Drugim wariantem było użycie soli sodowej kwasu tereftalowego, co pozwoliło na przeprowadzenie syntezy w warunkach hydrotermalnych. Wynikiem syntez było jednak otrzymanie w obydwóch przypadkach prostych soli manganowych użytego kwasu tereftalowego. Poniżej zostały przedstawione zestawione dyfraktogramy otrzymanych materiałów i prostych soli.



Rys. 106. Porównanie dyfraktogramów materiałów Mn-BDC(Na) i Mn-BDC-1 manganową solą kwasu tereftalowego

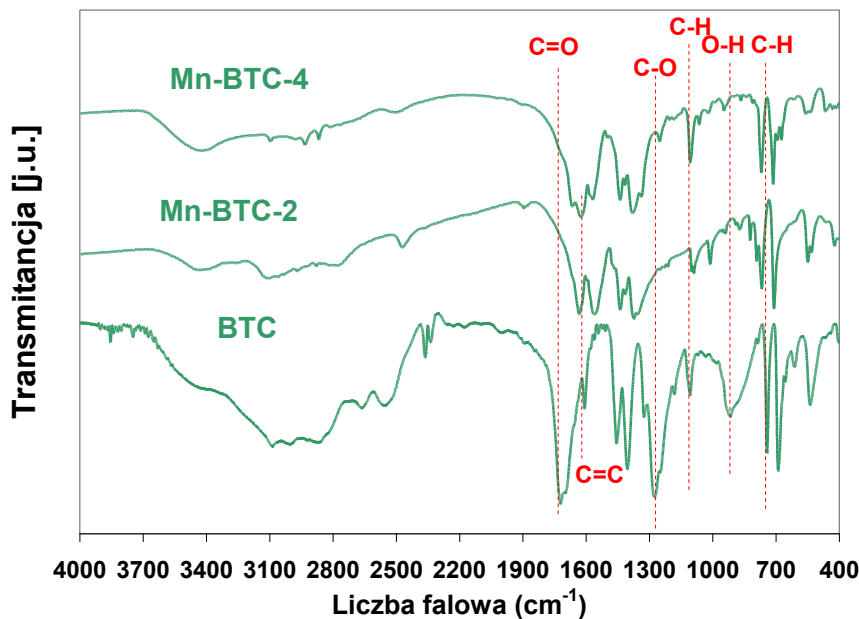
W kolejnych eksperymentach do syntez wykorzystywany był kwas BTC. Otrzymano szereg krystalicznych materiałów o nieznanym strukturach. Jedynie materiał Mn-BTC-1 okazał się amorficzny.



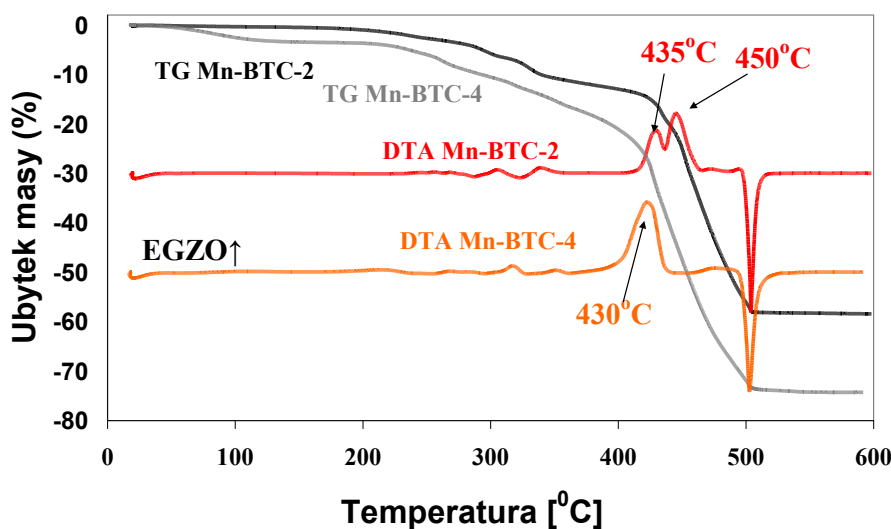
Rys. 107. Dyfraktogramy materiałów: Mn-BTC-2, Mn-BTC-3, Mn-BTC-4, Mn-BTC(Na)

Podobieństwo dyfraktogramów Mn-BTC-3 i Mn-BTC(Na) wynikać, może z faktu otrzymania w tych przypadkach prostych soli kwasu BTC (tak jak to miało miejsce w przypadku kwasu BDC). Bardzo interesujące wydały się materiały Mn-BTC-2 i Mn-BTC-4 otrzymane przy niskim pH (ok. 3) mieszaniny. Materiały te otrzymywane były z różnych prekursorów zawierających mangan, Mn-BTC-2 otrzymany był z siarczanu, natomiast Mn-BTC-4 z chlorku.

Widma w podczerwieni dla materiałów Mn-BTC-2 i Mn-BTC-4 są bardzo podobne. W obydwóch materiałach pasmo przy 900 cm^{-1} zanika (od wiązania O-H występującego w grupie karboksylowej), następują przesunięcia pasm pochodzących od wiązań C-O i C=O (odpowiednio 1266 cm^{-1} i 1711 cm^{-1} dla BTC). Fakty te mogą wskazywać na utworzenie wiązania pomiędzy manganem a BTC. W obydwóch materiałach obecna jest woda (pasmo przy ok. 3500 cm^{-1}) oraz widoczne są niezwiązane grupy karboksylowe pochodzące z kwasu BTC (pasma przy ok. 3000 cm^{-1}).



Rys. 108. Widma FT-IR materiałów Mn-BTC-2 i Mn-BTC-4



Rys. 109. Krzywe TG i DTA dla materiałów: Mn-BTC-2 i Mn-BTC-4

Zaskakującym wynikiem analizy termicznej otrzymanych materiałów manganowych była niespodziewanie wysoka temperatura (ok. 430°C) głównego efektu egzotermicznego związanego z destrukcją części organicznej. Jednakże trudno wskazać dokładną temperaturę rozkładu, ponieważ od temperatury 200°C następuje powolny ubytek masy preparatów. Całkowity ubytek masy dla materiału Mn-BTC-2 wyniósł 58% masy początkowej natomiast dla materiału Mn-BTC-4 74%, co z pewnością wskazuje na różną zawartość manganu w otrzymanych materiałach.

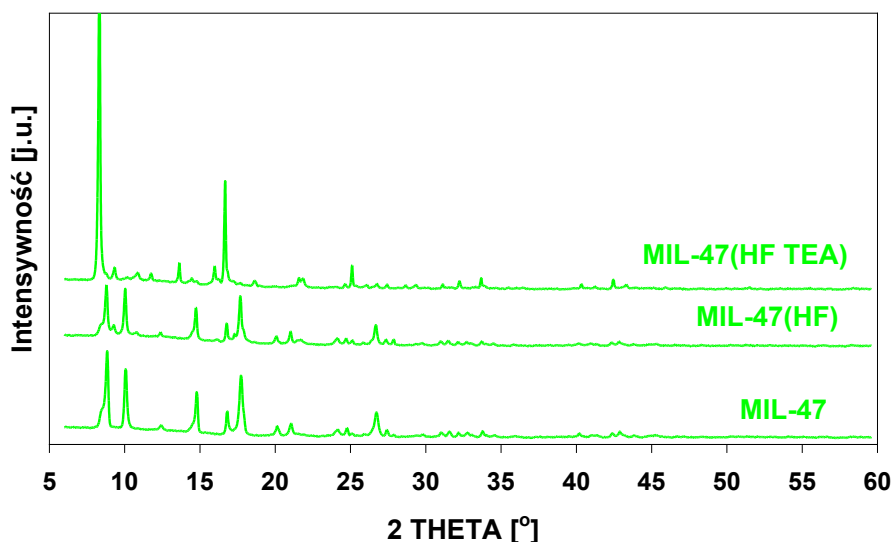
Wykonane pomiary sorpcyjne azotu wykazały jednak niewielką powierzchnię właściwą ($<10 \text{ m}^2/\text{g}$) próbek.

Ostatnią z prób syntez materiałów MOF zawierających mangan było wykorzystanie soli sodowej kwasu benzenodisulfonowego. Synteza ta przebiegała ze znikomą wydajnością, otrzymana ilość materiału była śladowa.

5.1.6 Materiały do syntezy, których używano V^{3+} , V^{4+} i V^{5+}

Materiały metaloorganiczne typu MOF zawierające w swej budowie kationy wanadowe mogą wykazywać znaczącą aktywność w procesach katalitycznych, a w szczególności w procesach utleniania. Dobrze znana jest aktywność katalizatorów wanadowych (np. V_2O_5) w katalitycznych procesach utleniania, choćby SO_2 do SO_3 . W momencie rozpoczęcia pracy nie istniały doniesienia o wykorzystaniu materiałów MOF zawierających w szkielecie wanad w procesach katalitycznego utleniania.

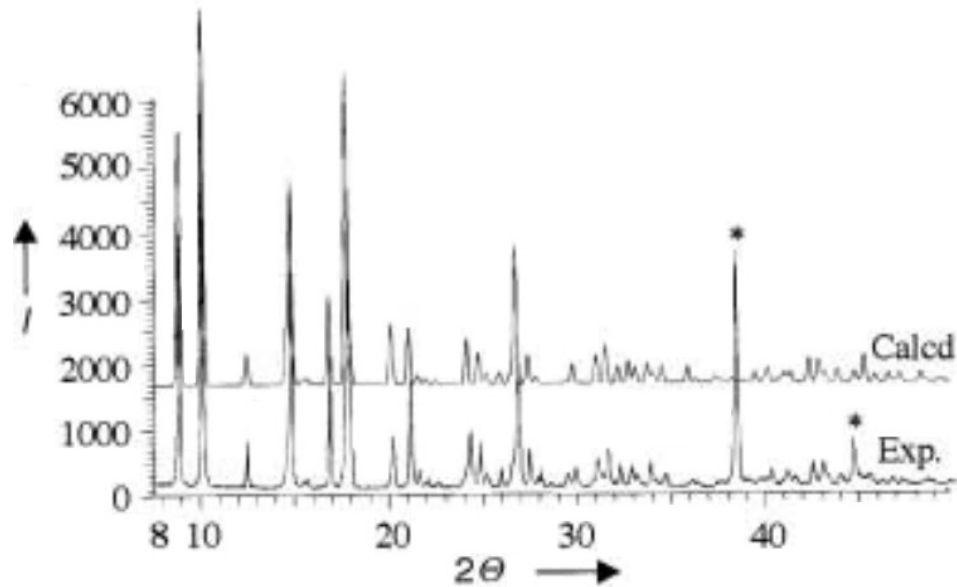
Najbardziej znanym materiałem MOF zawierającym wanad szkieletowy jest materiał otrzymany w grupie badawczej Ferey'a MIL-47. Próbowano powtórzyć syntezę tego materiału. Autorzy przepisu mówią o syntezie w obecności HF i bez niego. Według nich dodatek HF ma prowadzić do otrzymania większych kryształów i otrzymany materiał ma być bardziej stabilny²⁵⁰. Trzecim sposobem syntezy (wariant naszego pomysłu) było wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej TEA jako czynnika zwiększającego deprotonację użytego kwasu organicznego, ułatwiającego przebieg reakcji.



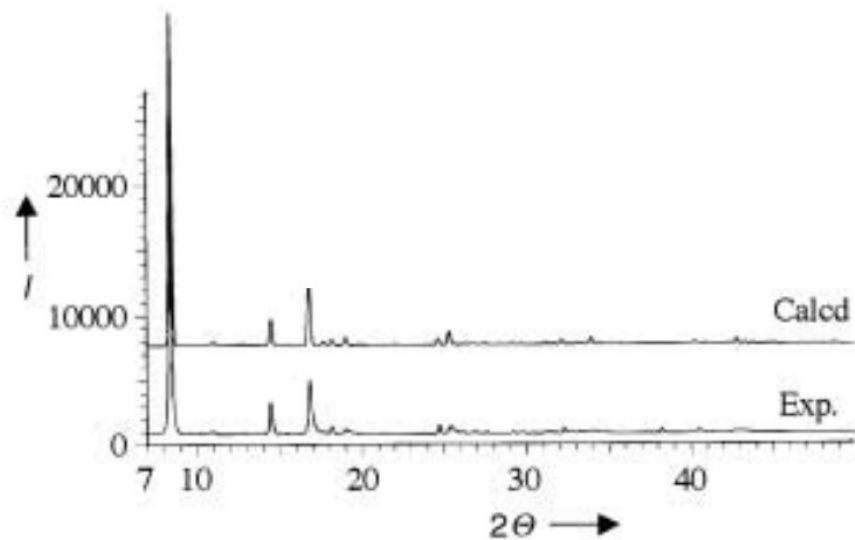
Rys. 110. Dyfraktogramy materiałów: MIL-47, MIL-47(HF) i MIL-47(HF TEA)

Prezentacja wyników

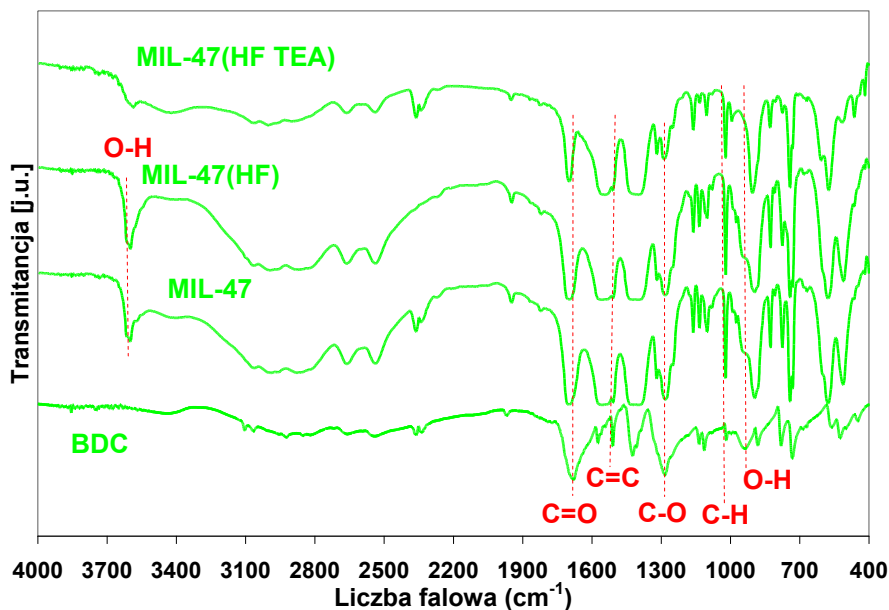
Z porównania dyfraktogramów wynika, że synteza w obecności HF jak i bez niego prowadzi do otrzymania tej samej struktury, zgodnej z literaturową²⁵⁰ (MIL-47 z HF) (Rys. 110). Natomiast wprowadzenie do syntezy TEA powoduje zmianę położenia refleksów na dyfraktogramie. Interesujące jest, że dyfraktogram ten jest bardzo podobny do dyfraktogramu literaturowego MIL-47 bez dodatku HF (Rys. 112)



Rys. 111. Dyfraktogram literaturowy MIL-47 (HF) [²⁵⁰]



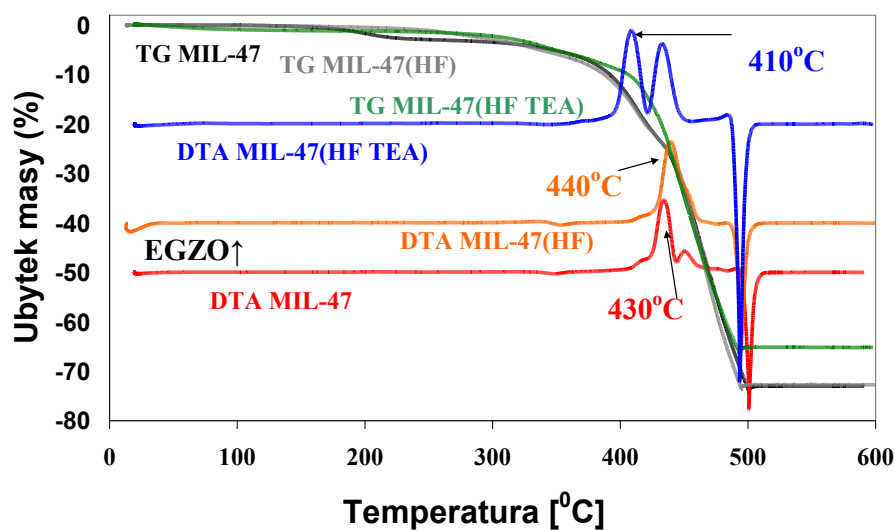
Rys. 112. Dyfraktogram literaturowy MIL-47 (bez HF) [²⁵⁰]



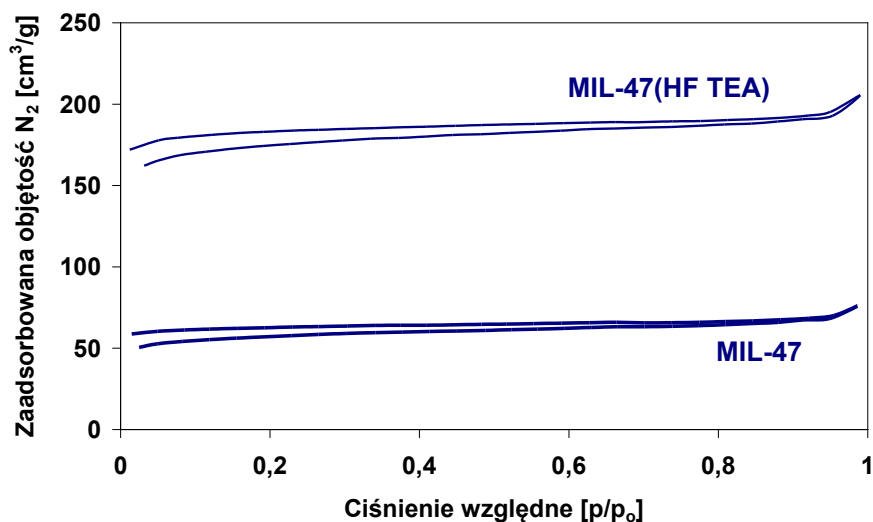
Rys. 113. Widma FT-IR materiałów: MIL-47, MIL-47(HF) i MIL-47(HF TEA)

Widma FT-IR materiałów MIL-47 i MIL-47(HF) są wręcz identyczne. Grupy karboksylowe w otrzymanych materiałach widoczne są jako pasma pochodzące od wiązań O-H, C-O i C=O (Rys. 113) i nie różnią się znacząco od wyjściowego BDC. Obserwuje się dodatkowe pasmo przy ok. 3600 cm^{-1} dla tych materiałów świadczące o obecności wiązań O-H. W przypadku materiału MIL-47(HF TEA) brak tego ostatniego pasma, a pasma pochodzące od wiązań C=O, C-O i O-H są mniej intensywne niż w przypadku dwóch wcześniej opisywanych próbek. Świadczyć to może o lepszym powiązaniu kwasu tereftalowego z wanadem. Dla wszystkich próbek widoczna jest obecność niezwiązanych grup karboksylowych z kwasu BDC (szerokie pasmo przy ok. 3000 cm^{-1}).

Podobieństwo materiałów MIL-47 i MIL-47(HF) jest również podczas analizy TG i DTA. Krzywe TG się na siebie nakładają, natomiast niewielka różnica jest zauważalna w przebiegu krzywych DTA. Maksimum efektu egzotermicznego w przypadku materiału MIL-47 występuje w 430°C , natomiast dla MIL-47(HF) w 440°C . Całkowity ubytek masy dla tych materiałów wynosi 73% masy początkowej. Znaczące różnice obserwowane są dla materiału MIL-47(HF TEA). Obserwowano dwa maksima efektów egzotermicznych przy 410 i 430°C , co może być związane z występującymi w tym materiale różnie związanym kwasem tereftalowym. Całkowity ubytek masy był mniejszy niż dla wcześniej omawianych materiałów (65% masy początkowej), co może wynikać z większej zawartości wanadu w tym materiale.



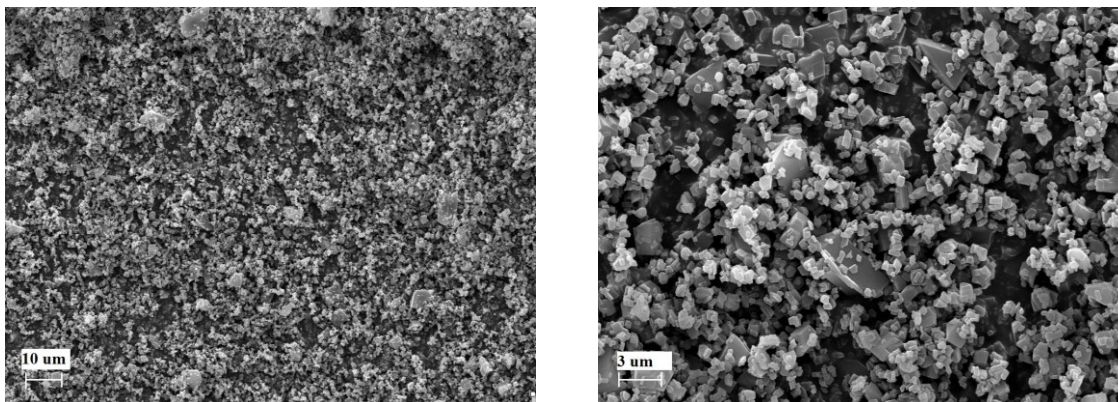
Rys. 114. Krzywe TG i DTA dla materiałów: MIL-47, MIL-47(HF) oraz MIL-47(HF TEA)



Rys. 115. Izoterma adsorpcji/desorpcji N₂ dla materiału MIL-47(HF TEA)

Pomiary niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu wykazały, że materiał MIL-47 ma powierzchnię właściwą ok. 160 m²/g i objętość porów ok. 0,11 cm³/g (powierzchnia mikroporów: 150 m²/g, a objętość 0,09 cm³/g – analiza t-plot). MIL-47(HF) wykazujecharakteryzują się niewielką powierzchnią właściwą <10 m²/g. Natomiast materiał MIL-47(HF TEA) posiada powierzchnię ok. 490 m²/g (BET), objętość porów to 0,32 cm³/g (analiza t-plot wskazuje na dominujący udział mikroporów: powierzchnia 470 m²/g oraz objętość 0,27 cm³/g). Dla materiałów MIL-47 i MIL-47(HF TEA) przebieg izotermy adsorpcji jest podobny posiadają one otwarte izotermy co związane jest z posiadaniem przez

te materiału „giętkiego” (elastycznego) szkieletu. Brak rozwiniętej powierzchni właściwej dla materiału MIL-47(HF) był również prezentowany w literaturze²⁵⁰.



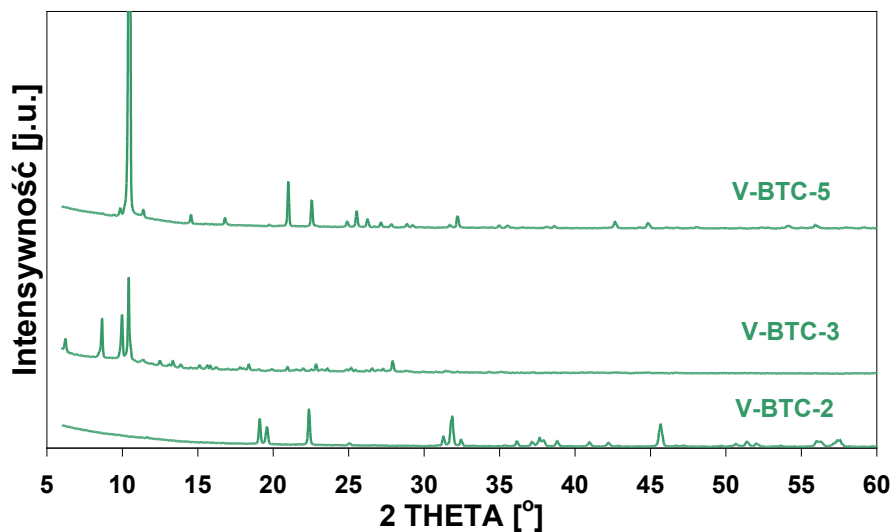
Rys. 116. Mikrografie elektronowe materiału MIL-47 (HF TEA)

Przedstawione mikrografie SEM materiału MIL-47 (HF TEA) (Rys. 116) wskazują na jednorodny rozmiar i podobieństwo kształtu otrzymanych kryształów. Większość kryształitów ma rozmiary poniżej 1 µm, choć można dostrzec również większe 3-4 µm.

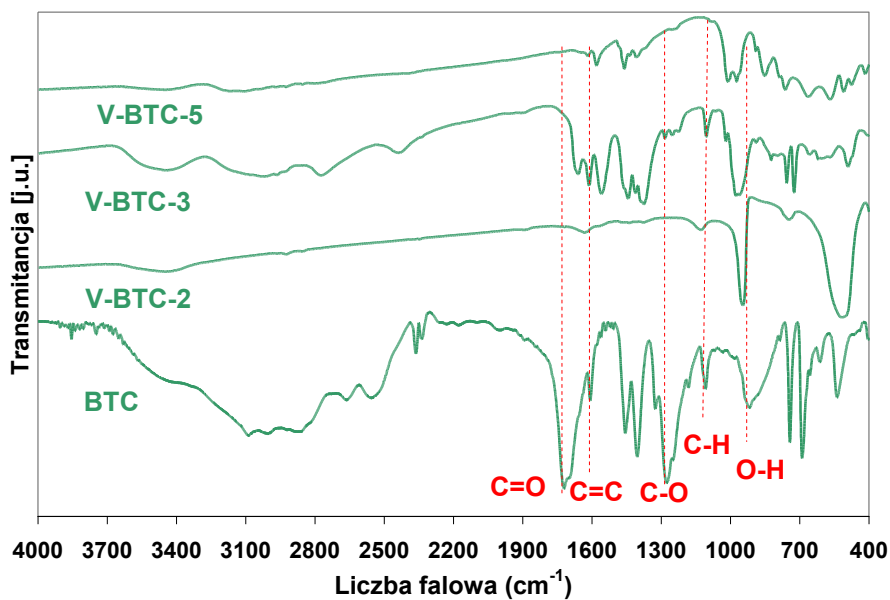
Próby syntezy materiałów MOF zawierających „szkieletowy” wanad w przypadku stosowania soli sodowych kwasów BDC czy BTC były nieudane, po zakończonej syntezie hydrotermalnej nie poestawał osad (V-BDC(Na), lub V-BTC(Na)).

Użycie innych źródeł wanadu niż chlorek wanadu (III) nie prowadziło do pożądanych produktów. W przypadku syntez V-BTC-1 i V-BTC-4 nie otrzymywano osadu po zakończonej syntezie. Natomiast syntezy oznaczone V-BTC-2, V-BTC-3 i V-BTC-5 (źródło V – siarczan wanadylu) prowadziły do otrzymania materiałów krystalicznych o nieznanym strukturach.

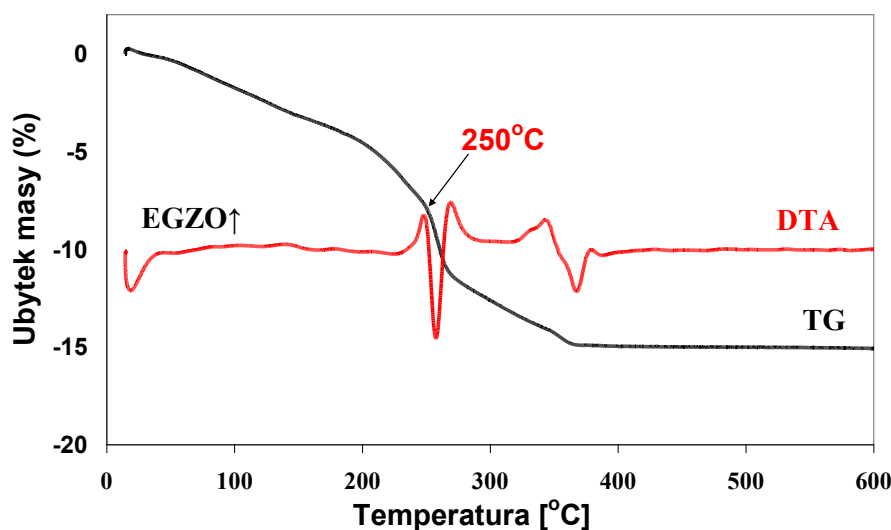
Z analizy widm FT-IR trzech w/w. materiałów wynika, że jedynie V-BTC-3 posiada w swej strukturze organiczny ligand użyty podczas syntezy. Pozostałe materiały nie wykazują charakterystycznych pasm dla BTC (Rys.118) Dlatego dalszej analizie poddano tylko materiał V-BTC-3.



Rys. 117. Dyfraktogramy materiałów: V-BTC-2, V-BTC-3, V-BTC-5



Rys. 118. Widma FT-IR materiałów: V-BTC-2, V-BTC-3 i V-BTC-5



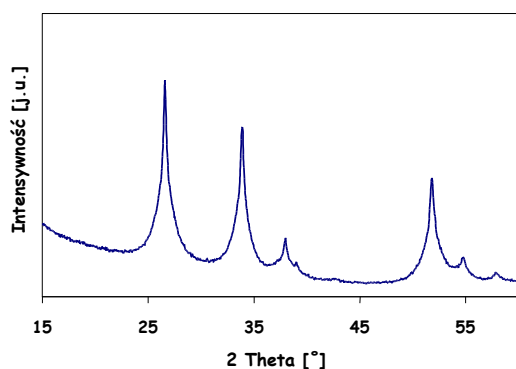
Rys. 119. Krzywe TG i DTA materiału V-BTC-3

Analiza termalna materiału V-BTC-3 wskazuje na niewielki udział części organicznej w otrzymanej strukturze, gdyż całkowity ubytek masy stanowi ok. 15% masy początkowej. Trudno wskazać, do jakiej temperatury materiał ten jest stabilny w atmosferze powietrza (ciągły ubytek masy). Pierwszy efekt egzotermiczny pojawia się w 250°C.

Pomiary właściwej sorpcyjnej N_2 wskazują, że materiał ten posiada znikomą powierzchnię właściwą $<10 \text{ m}^2/\text{g}$.

5.1.7 Materiały do syntezy, których użyto Sn^{4+}

W momencie rozpoczynania pracy w literaturze nie istniały doniesienia dotyczące otrzymywania materiałów MOF, które posiadają cynę w węzłach metalicznych. Znana jest aktywność związków cyny w licznych procesach katalitycznych takich jak: reakcja utleniania

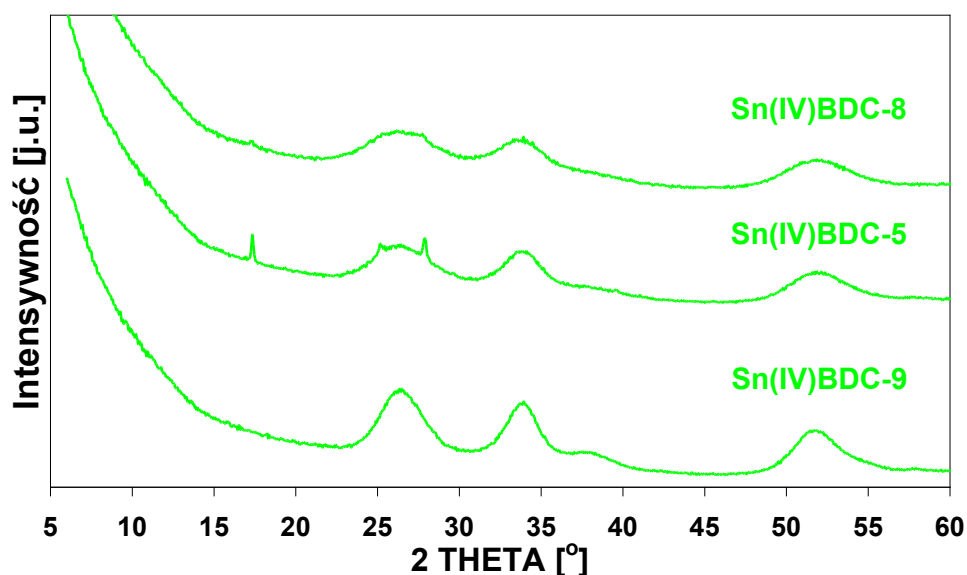
Rys. 120. Dyfraktogram SnO_2 o strukturze kasyterytu

ketonów Baeyer'a-Villiger'a^{251, 252}, czy hydroksylacja fenolu²⁵³, dlatego można było spodziewać się aktywności katalitycznej materiałów MOF zawierających cynę.

Syntezy rozpoczęto przy wykorzystaniu jako źródła cyny bezwodny chlorek cyny (IV), uwodniony chlorek cyny (IV), czy wodorotlenek cyny (IV), natomiast ligandami organicznymi były kwas tereftalowy lub kwas benzeno-

trikarboksyłowy. Stosunek Sn do ligandu organicznego wynosił 2:1 lub 4:1. Syntezy prowadzono techniką solwotermalną z użyciem autoklawu w zakresie temperatur 100-170°C. Rozpuszczalnikami były układy mieszane DMF/woda, DMF/metanol/woda lub nitrobenzen. Wybrane próbki przed procesem krystalizacji poddawano procesowi amonowania (gazowym NH₃) w celu związania chlorków w wytrącający się chlorek amonu, dzięki temu działaniu uwolnione kationy cyny mogą reagować z stosowanymi kwasami organicznymi (BDC, BTC). Stosowano również łagodniejszy czynnik wiążący chlorki w postaci węglanu sodu. Powstały chlorek amonu lub chlorek sodu usuwano przez rozpuszczenie ich w wodzie. Chlorek amonu próbowano również sublimować w temperaturze 335°C (wykorzystując pompę próżniową).

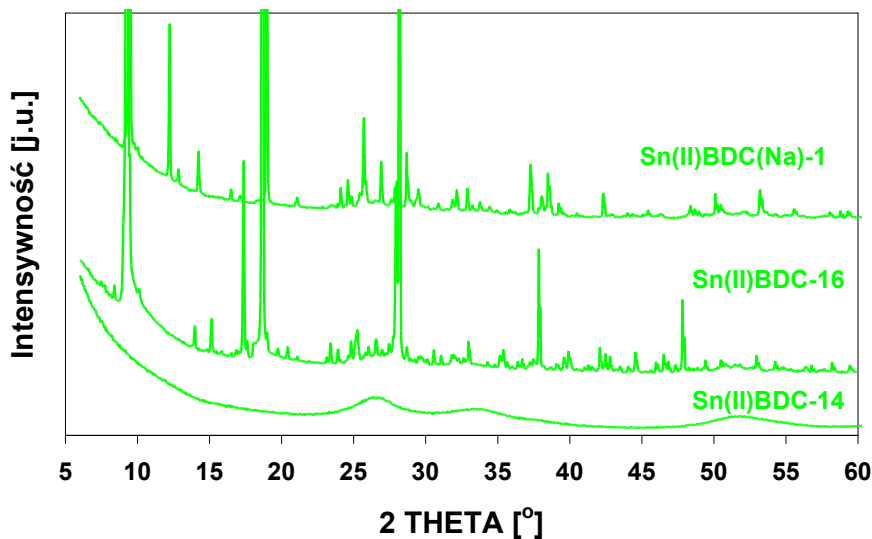
Efektom serii syntez wykorzystujących cynę (IV) było otrzymywanie struktury krystalicznej kasyterytu typowej dla tlenku cyny.



Rys. 121. Dyfraktogramy materiałów: Sn(IV)BDC-8, Sn(IV)BDC-5, Sn(IV)BDC-9

Na Rys. 121 zostały wybrane przykładowe, dyfraktogramy materiałów otrzymywanych w różny sposób. Sn(IV)BDC-8 był otrzymany z bezwodnego chlorku cyny. Próbkę podaną była amonowaniu, powstały chlorek amonu usuwany był przez sublimację. Kolejny dyfraktogram dotyczy materiału powstałego również z bezwodnej cyny (IV), ale czynnikiem wiążącym chlorki był Na₂CO₃, powstały NaCl był usuwany wodą. Ostatni dyfraktogram przedstawia materiał powstały przy użyciu uwodnionej soli cyny, materiał nie był poddawany działaniu NH₃ czy Na₂CO₃.

5.1.8 Materiały do syntezy których użyto Sn^{2+}

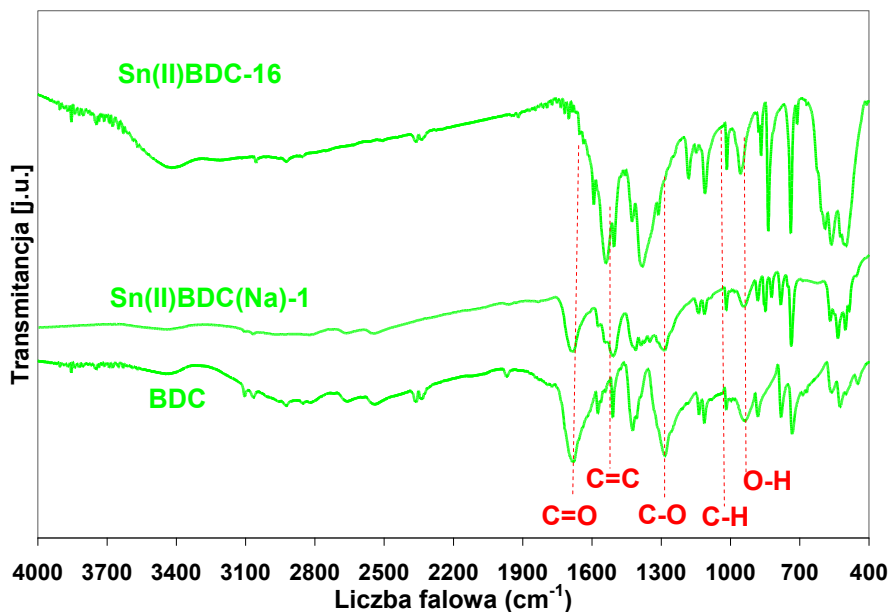


Rys. 122. Dyfraktogramy materiałów: Sn(II)BDC-14, Sn(II)BDC-16 i Sn(II)BDC(Na)-1

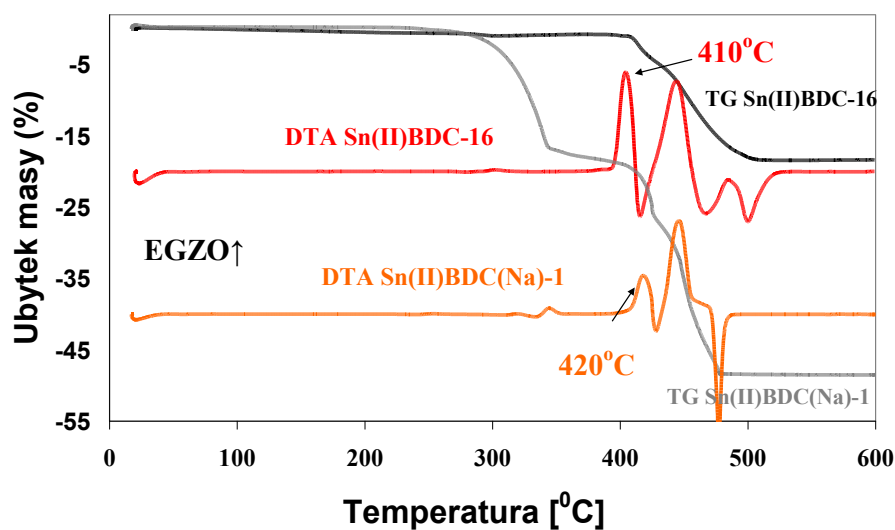
W wyniku serii syntezy przy użyciu cyny na drugim stopniu utlenienia oraz kwasu tereftalowego otrzymywano w przypadku materiału Sn(II)BDC-14 tlenek cyny (źródłem cyny (II) był chlorek).

Natomiast w przypadku materiałów Sn(II)BDC-16 oraz Sn(II)BDC(Na)-1 (użyto sól sodową kwasu BDC), źródłem cyny był siarczan otrzymywano materiały krystaliczne o nieznanym strukturach.

Widma FT-IR materiałów: Sn(II)BDC-16 i Sn(II)BDC(Na)-1 wskazują na obecność użytych ligandów organicznych (obecność charakterystycznych pasm dla BDC) (Rys. 123). W przypadku materiału Sn(II)BDC-16 zauważyć można przesunięcie pasm pochodzących od wiązań C=O i C-O, co świadczyć może o większym powiązaniu kwasu tereftalowego z cyną niż w przypadku materiału Sn(II)BDC(Na)-1, gdzie takich zależności nie obserwowano.



Rys. 123. Widma FT-IR materiałów: Sn(II)BDC-16 i Sn(II)BDC(Na)



Rys. 124. Krzywe TG i DTA materiałów: Sn(II)BDC-16 i Sn(II)BDC(Na)

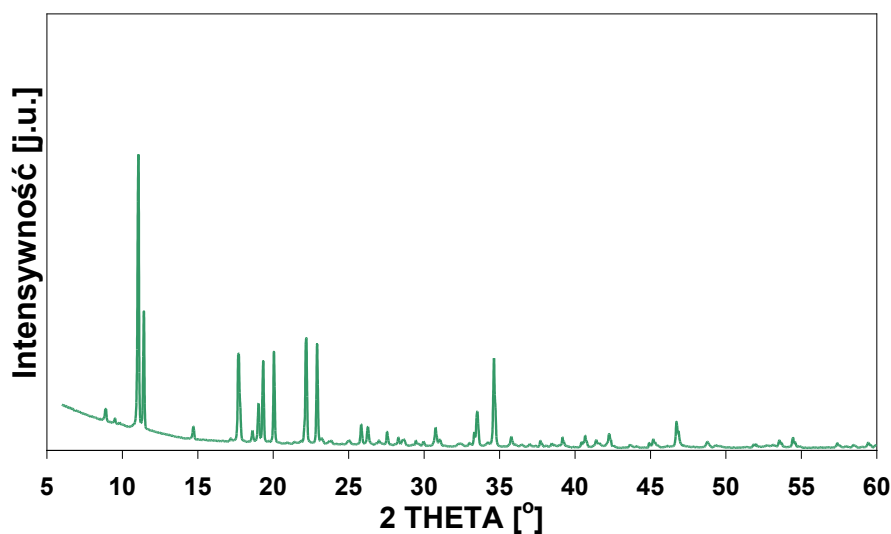
Z analizy krzywych TG i DTA wynika, że materiał Sn(II)BDC-16 jest stabilny w atmosferze powietrza do temperatury ok. 410°C. Początek gwałtownego ubytku masy zaczyna się wraz z pierwszym efektem egzotermicznym. Całkowity ubytek masy dla tego materiału wyniósł 18% masy początkowej. Dla materiału Sn(II)BDC(Na)-1 pierwszy znaczący ubytek masy następuje w temperaturze ok. 280°C (niewielkie zachwiania krzywej DTA) oraz kolejny w ok. 410°C, czemu towarzyszy silny efekt egzotermiczny. Całkowity ubytek masy to 49% masy początkowej.

Prezentacja wyników

Materiały Sn(II)BDC-16 i Sn(II)BDC(Na) mają niewielkie powierzchnie właściwe $<10 \text{ m}^2/\text{g}$.

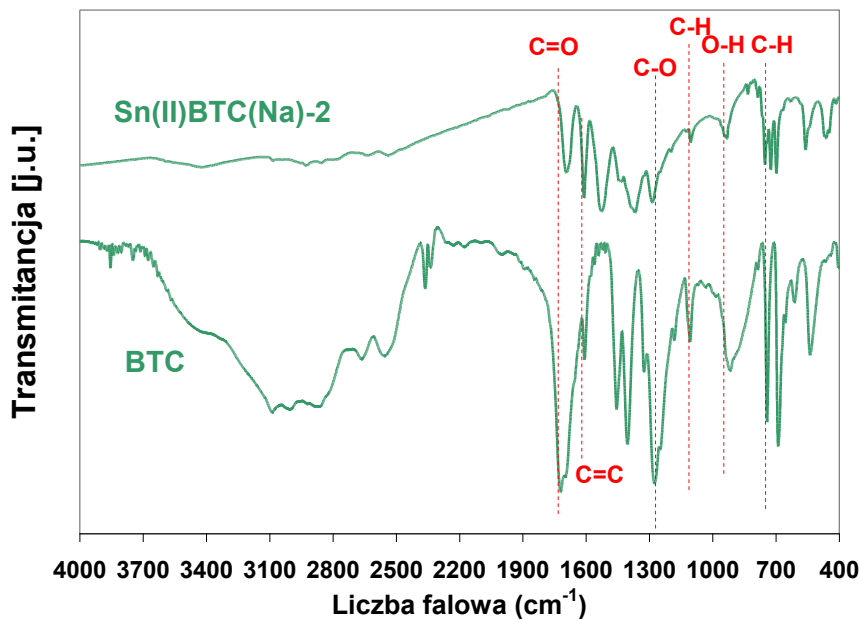
Następną serią materiałów zawierających cynę były próbki zawierające BTC.

Użycie chloreku cyny (II) czy siarczynu cyny (II) prowadziło do otrzymywania tlenku cyny. Zastosowanie soli sodowych kwasu BTC w przypadku, gdy źródłem cyny był chlorek, również prowadzi do otrzymania prostego tlenku cyny, natomiast użycie siarczynu prowadziło do otrzymania materiału krystalicznego o nieznannej strukturze.

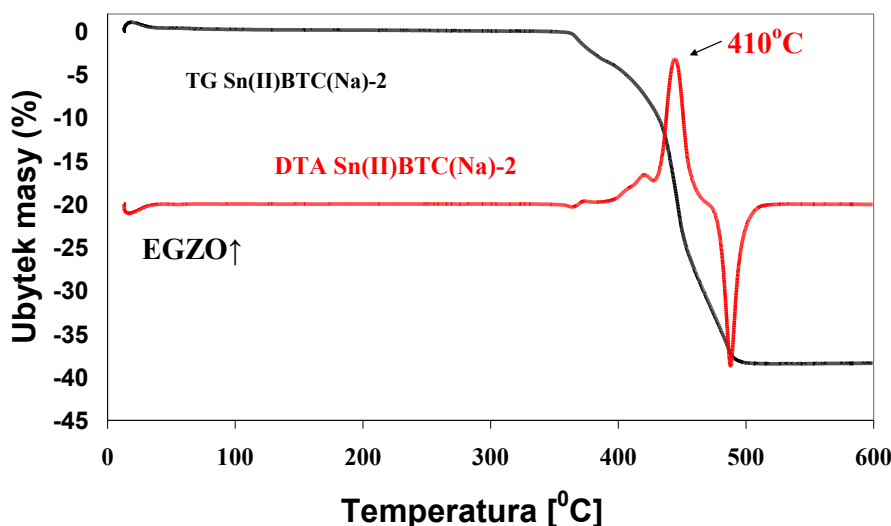


Rys. 125. Dyfraktogram materiału Sn(II)BTC(Na)-2

Widmo FT-IR wskazuje na obecność użytego ligandu organicznego w otrzymanym materiale. Nie obserwuje się znaczących przesunięć pasm pochodzących od grup karboksylowych w segmencie organicznym. Wskazywać to może na obecność dużej ilości niezwiązanych grup karboksylowych w uzyskanym materiale.



Rys. 126. Widmo FT-IR materiału Sn(II)BTC(Na)-2



Rys. 127. Krzywe TG i DTA materiału Sn(II)BTC(Na)-2

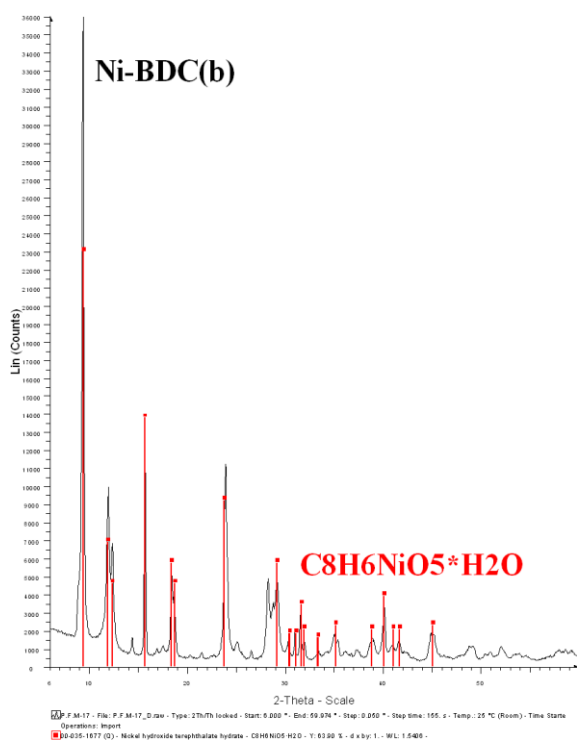
Materiał Sn(II)BTC(Na)-2 jest stabilny w atmosferze powietrza do temperatury ok. 360°C. Maksimum efektu egzotermicznego występuje w ok. 410°C. Całkowity ubytek masy wynosi 38% masy początkowej.

Pomiary sorpcyjne wskazują, że materiał Sn(II)BTC(Na)-2 nie posiada rozwiniętej powierzchni właściwej (<math><10\text{m}^2/\text{g}</math>).

Ostatni materiał z serii materiałów wykorzystujących Sn^{2+} był materiał Sn(II)BDS-1, gdzie użytym prekursorem organicznym była sól sodowa kwasu benzenodisulfonowego. Finalnym produktem tej syntezy był tlenek cyny.

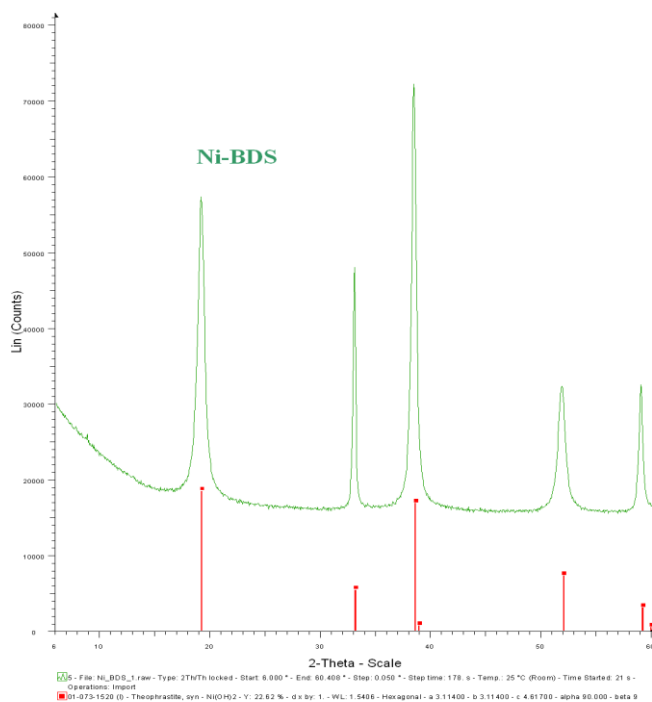
5.1.9 Materiały, do syntezy których użyto Ni^{2+}

Syntezy materiałów wykorzystujących Ni^{2+} jako źródło kationów mających tworzyć węzły w powstałym materiale MOF oparto na wcześniejszych doświadczeniach z Cu^{2+} stosując te same procedury syntezy. Jednakże kationy niklu nie tworzyły z użytymi ligandami organicznymi porowatych sit metaloorganicznych, a jedynie proste sole ligandów czy



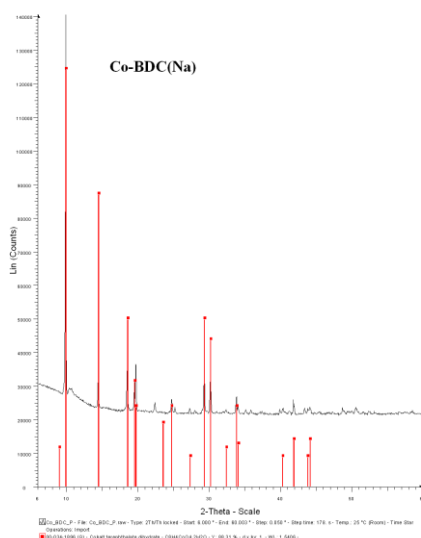
Rys. 128. Porównanie dyfraktogramów materiału Ni-BDC(b) z solą nikielową kwasu tereftalowego

wodorotlenki. W wyniku syntezy, gdy ligandem organicznym był kwas tereftalowy, czy jego sól sodowa, otrzymywano bliźniaczo podobne dyfraktogramy, w których położenie refleksów rentgenowskich jest przy tych samych wartościach kąta 2 theta, co dla soli nikielowej kwasu tereftalowego. Obok znajduje się porównanie przykładowego dyfraktogramu materiału Ni-BDC(b) (Rys. 128) z dyfraktogram prostej soli BDC. Identyczną sytuację rejestrowano gdy ligandem był kwas benzentrikarboksylowy lub jego sodowa sól, również finalnym produktem była sól nikielowa tego kwasu. Użycie jako ligandu organicznego soli sodowej kwasu benzenodisulfonowego prowadziło do otrzymania wodorotlenku niklu (Rys. 129).



Rys. 129. Porównanie dyfraktogramów materiału Ni-BDS z wodorotlenkiem niklu

5.1.10. Materiały, do syntezy których użyto Co^{2+}



Rys. 130. Porównanie dyfraktogramów materiału Co-BDC(Na) z solą kobaltową kwasu tereftalowego

Podobną sytuację jak w przypadku syntezy wykorzystujących nikiel obserwowano w przypadku, gdy stosowanym kationem nieorganicznym był Co^{2+} . Otrzymywano albo proste sole stosowanych kwasów organicznych (materiały Co-BDC(a), Co-BDC(b), CoBDC(c) czy Co-BDC(Na)), bądź też materiały całkowicie amorficzne nie posiadające rozwiniętej powierzchni właściwej (materiały Co-BTC(a), CoBTC(b), Co-BTC(c), Co-BTC(Na) czy Co-BDS).

5.2 Modyfikacje

5.2.1 Modyfikacja syntezy, użycie dwóch różnych kationów metalicznych

Idea otrzymania materiałów MOF zawierających w swym szkielecie dwa różne kationy metaliczne w momencie rozpoczynania pracy była podejściem nowatorskim. W literaturze można było spotkać pojedyncze przykłady otrzymywania tego typu materiałów. Otrzymywanie układów zawierających metale z bloku d i f jednocześnie jest częściej opisywane²⁵⁴. Natomiast użycie dwóch różnych metali z bloku d jest rzadkością. Jednym z nielicznych przykładów jest praca Ferey'a i współpracowników wskazująca na możliwość otrzymania nowych struktur (MIL-16, innych niż w przypadku użycia pojedynczego typu metalu) przy użyciu odpowiedniego wzajemnego stosunku metali (Ni i Co)²⁵⁵. Mankamentem tego materiału było użycie kwasu bursztynowego, który nie współtworzy sieci metaloorganicznej. Trójwymiarowa sieć tworzona jest tylko przez kationy niklu czy kobaltu (sam autor nazywa tego typu materiały „nieorganicznymi MOF’ami”) również właściwości sorpcyjne tego materiału nie były oznaczone. Kolejnym przykładem może być praca Wang’a i współpracowników²⁵⁶ opisująca otrzymanie nowej struktury przy jednoczesnym użyciu cynku i miedzi. W pracy tej stosowano również dwa różne komponenty organiczne bipirydynę i kwas tereftalowy. Otrzymany materiał zawierał w swej budowie oba rodzaje kationów (Cu i Zn) oraz bipirydynę. Nie rejestrowano obecności kwasu tereftalowego. Właściwości sorpcyjne nie były badane.

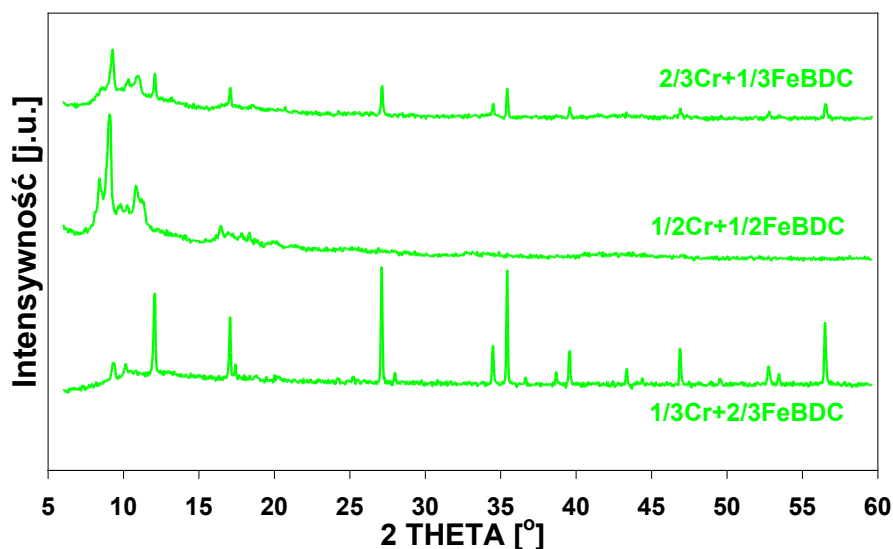
Niewielka ilość informacji dotyczących syntezy materiałów MOF zawierających dwa różne węzły metaliczne stwarzała możliwość otrzymywania nowych oryginalnych materiałów o potencjalnie ciekawych właściwościach. Zasadnym było przeprowadzenie syntez mających na celu otrzymanie materiałów MOF zawierających w swych strukturach dwa różne kationy z bloku d układu okresowego. Spodziewano się zarówno otrzymania nowych struktur MOF ale także sytuacji w której struktura może być identyczna jak w przypadku użycia pojedynczego typu kationu, lecz klastery metaliczne będą zawierać „domieszki” drugiego kationu. Mogłoby to mieć znaczny wpływ na właściwości tego materiału, szczególnie katalityczne.

Szczegóły syntez tego typu materiałów zamieszczone są w tabeli 12 na stronie 70. Prace te można podzielić na kilka grup. Głównym czynnikiem podziału jest użyty ligand organiczny. Stosowano kwas tereftalowy lub kwas benzenotrikarboksylowy. Następnie każdą z tych dwóch grup można podzielić na podgrupy. Syntezy z wykorzystaniem różnych metali o

Prezentacja wyników

tej samej wartościowości np. Fe^{3+} i Cr^{3+} , czy Cu^{2+} i Zn^{2+} . Drugą podgrupą były syntezy w których wykorzystano metale posiadające różną wartościowość Fe^{3+} i Cu^{2+} , Cr^{3+} i Cu^{2+} .

Poniżej przedstawione zostały rezultaty syntezy w których jednocześnie użyto kationów o tej samej wartościowości: chromu i żelaza oraz „łącznika” organicznego w postaci kwasu tereftalowego. Stosowano różne stosunki molowe chromu do żelaza.

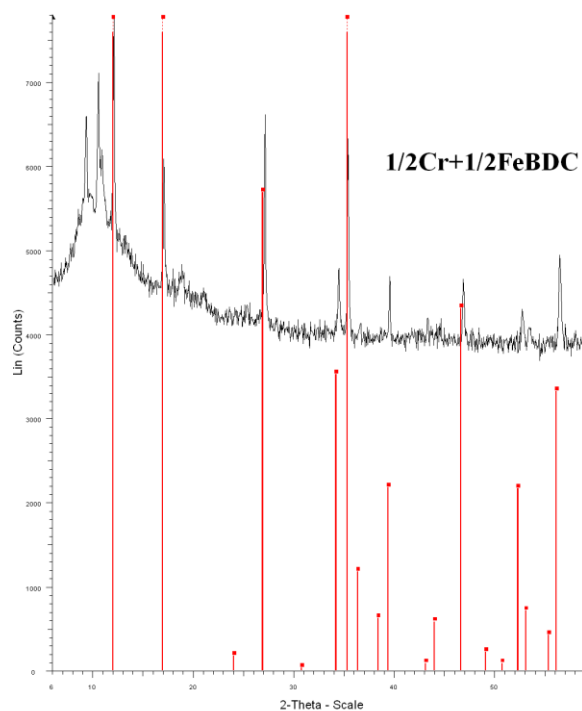


Rys. 131. Dyfraktogramy materiałów: $1/3\text{Cr}+2/3\text{FeBDC}$, $1/2\text{Cr}+1/2\text{FeBDC}$ oraz $2/3\text{Cr}+1/3\text{FeBDC}$

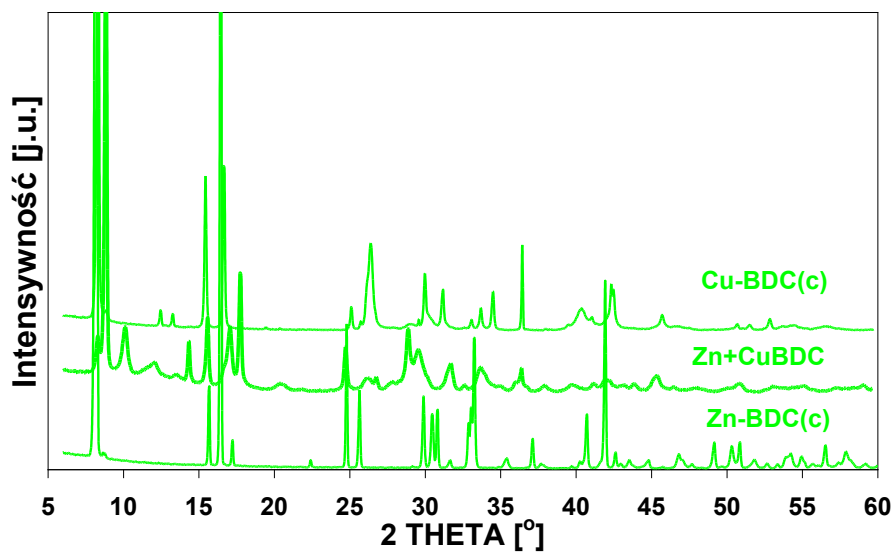
Wynikiem przeprowadzonych syntezy było otrzymanie prostego związku chemicznego: $\text{FeO}(\text{OH})$. Dyfraktogramy otrzymanych materiałów są identyczne jak w przypadku hydroksytlenku żelaza (Rys. 132).

Kolejnym materiałem do syntezy, którego użyto kationów o tej samej wartościowości był materiał $\text{Zn}+\text{CuBDC}$. Wykazuje on nową strukturę, położenie refleksów na dyfraktogramie jest inne niż w przypadku materiałów zawierających tylko jeden rodzaj kationu (cynk bądź miedź Rys. 133).

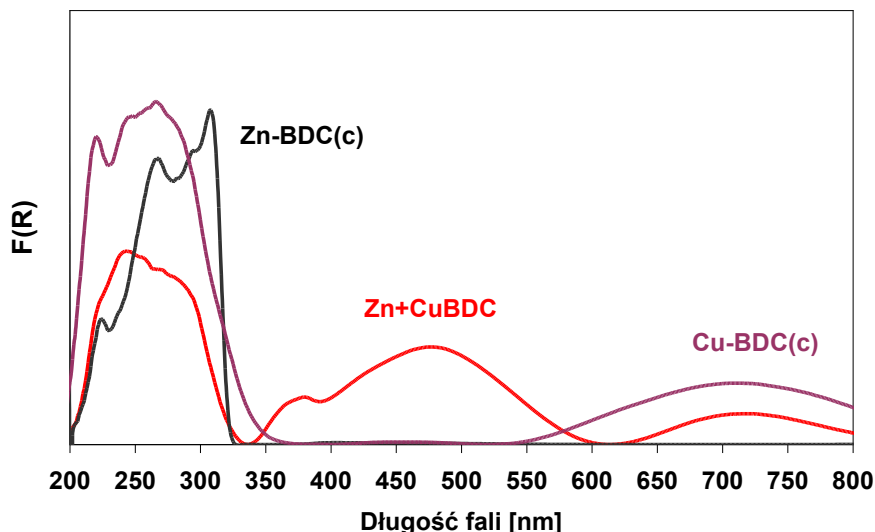
Prezentacja wyników



Rys. 132. Porównanie dyfraktogramu materiału 1/2Cr+1/2FeBDC z dyfraktogramem FeO(OH)



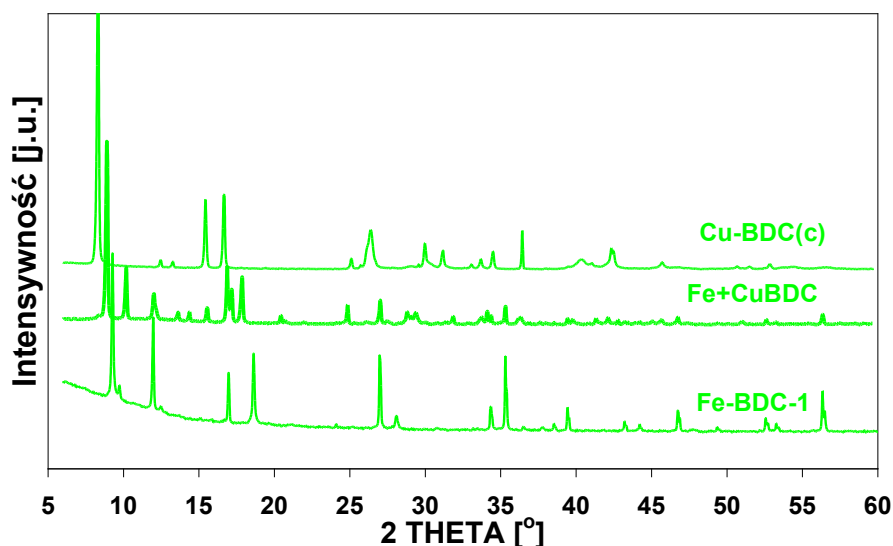
Rys. 133. Dyfraktogram materiału Zn+CuBDC



Rys. 134. Widma UV-Vis dla materiałów: Zn+CuBDC, Cu-BDC(c) oraz Zn-BDC(c)

Wykonane widmo UV-Vis materiału Zn+CuBDC wskazuje na pojawienie się nowych pasm przy ok. 380 i 480 nm w porównaniu do rejestrowanych dla układów zawierających tylko jeden rodzaj kationu. co świadczyć może o odmiennym ułożeniu i różnej koordynacji kationów w szkieletcie materiału zawierającego dwa kationy.

Materiał ten posiadał stosunkowo małą powierzchnię właściwą ($18 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET)).



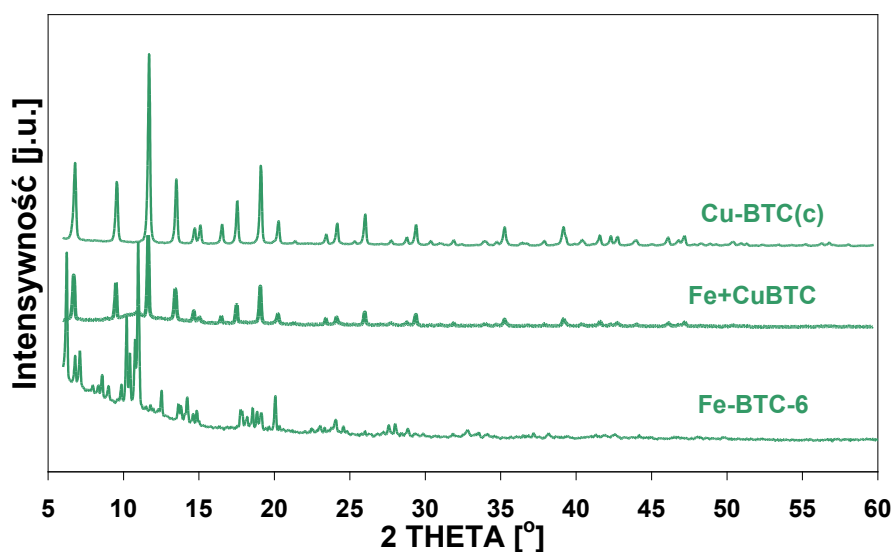
Rys. 135. Dyfraktogram materiału Fe+CuBDC

Pierwszym przykładem materiału, do którego syntezy wykorzystano różnego rodzaju kationy o różnych wartościowościach jest materiał Fe+CuBDC. Jego dyfraktogram w znacznej mierze pokrywa się dyfraktogramem materiału Fe-BDC-1 (Rys. 135), a jego powierzchnia właściwa jest bardzo niska $<10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Prezentacja wyników

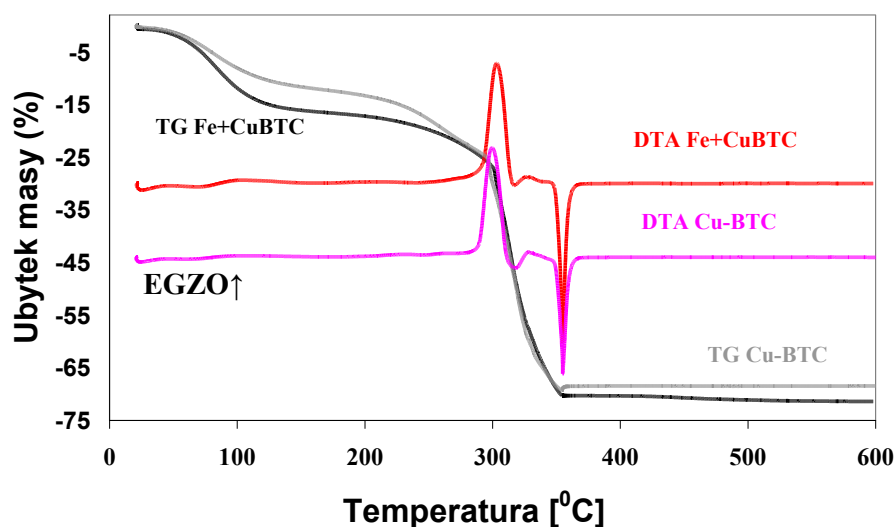
Ostatnią próbą syntez materiałów dwumetalicznych przy użyciu kwasu tereftalowego, było jednoczesne użycie chromu i miedzi. W wyniku przeprowadzonej syntezy otrzymano dwie różniące się kolorem fazy osadu (materiały amorficzne o niewielkich powierzchniach właściwych).

Drugą grupę materiałów otrzymywano stosując jako „łącznik” organiczny kwas benzenotrikarboksylowy (BTC). Syntezy materiałów dwumetalicznych rozpoczęto od użycia kationów o różnej wartościowości (Fe^{3+} i Cu^{2+}). Otrzymany materiał Fe+CuBTC posiada bliźniaczo podobny dyfraktogram do materiału czysto miedziowego Cu-BTC (Rys. 136), jednakże intensywność refleksów jest mniejsza. Nieznaczne różnice właściwości w porównaniu do materiału Cu-BTC są również zauważalne w wynikach analizy termicznej (Rys. 137). Maksima efektów egzotermicznych związanych z rozkładem części organicznej występują w jednakowej temperaturze (300°C), jednakże przebieg krzywej TG jest inny i wskazuje nieco większy całkowity ubytek masy (71% masy początkowej) w porównaniu z materiałem Cu-BTC (68%).



Rys. 136. Dyfraktogram materiału Fe+CuBTC

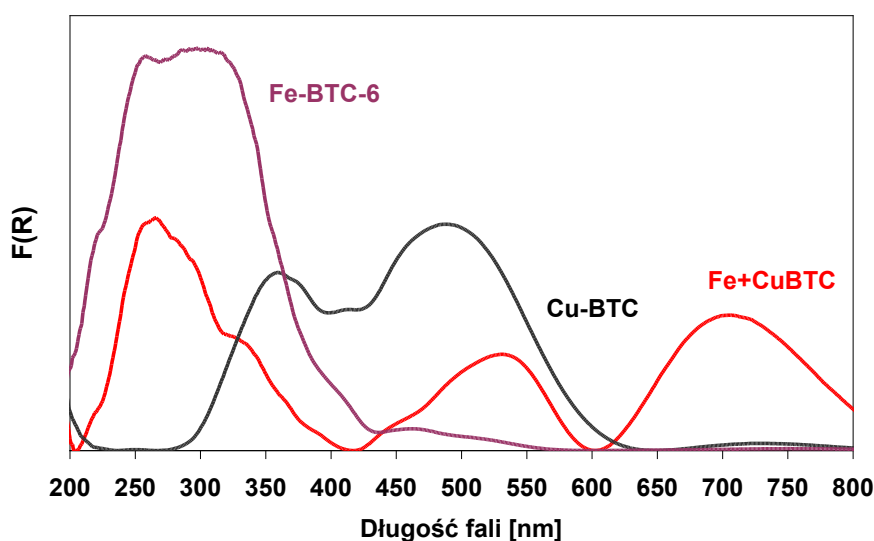
Prezentacja wyników



Rys. 137. Krzywe TG i DTA materiału Fe+CuBTC

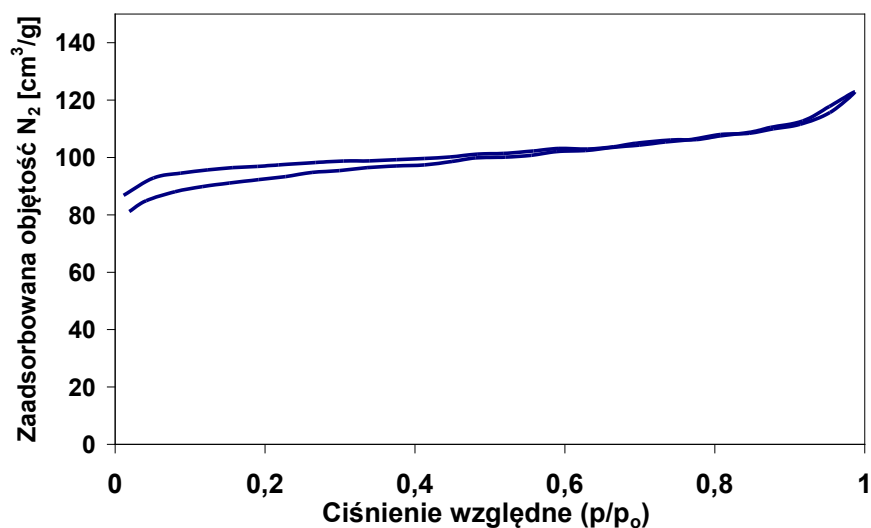
Widma UV-Vis (Rys. 138) preparatu bimetalicznego różnią się zdecydowanie od widm próbek zawierających metale jednego rodzaju i nie są ich prostą superpozycją. Oprócz pasm występujących w układach jednometalicznych (przy ok. 260 nm dla próbki zawierającej żelazo oraz przy ok. 540 nm dla próbki zawierającej miedź), rejestrowano dodatkowe pasmo przy ok. 700 nm niewystępujące w żadnym układzie jednokationowym.

Potwierdzeniem występowania zarówno miedzi jak i żelaza w powstałej strukturze jest wykonana analiza elementarna ICP-OES, która wykazała obecność 9,27% wag. Cu i 7,68% wag. żelaza w otrzymanym materiale.



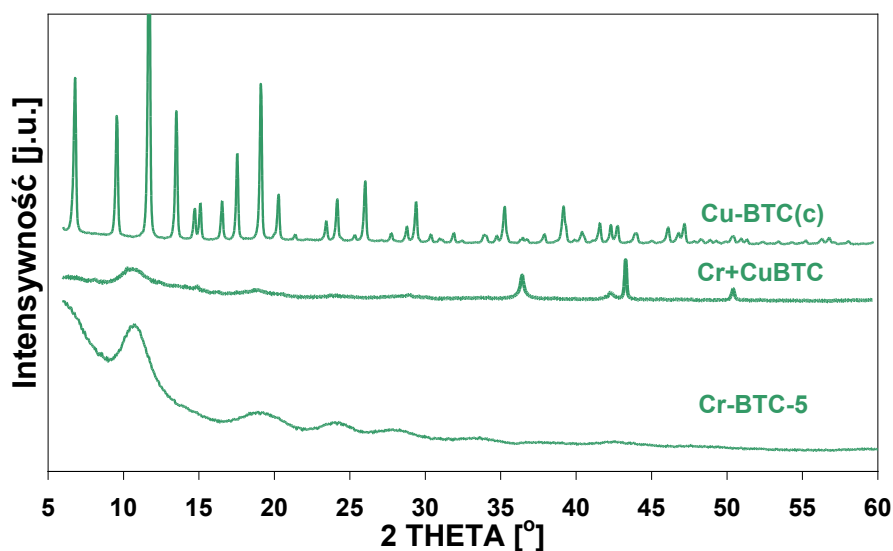
Rys. 138. Widma UV-Vis dla materiałów: Fe+CuBTC, Cu-BTC, Fe-BTC-6

Prezentacja wyników



Rys. 139. Izoterma adsorpcji/desorpcja azotu dla materiału Fe-CuBTC

Otrzymany układ mieszany Fe-CuBTC ma powierzchnię właściwą $264 \text{ m}^2/\text{g}$ (objętość porów $0,19 \text{ cm}^3/\text{g}$) wykonana analiza t-plot wskazuje, że mikropory zajmują powierzchnię $231 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętość $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$.

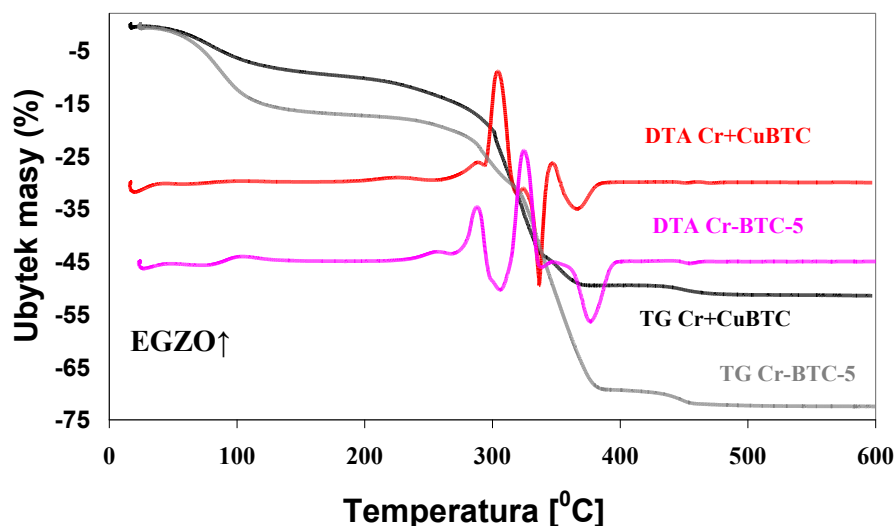


Rys. 140. Dyfraktogram materiału Cr+CuBTC

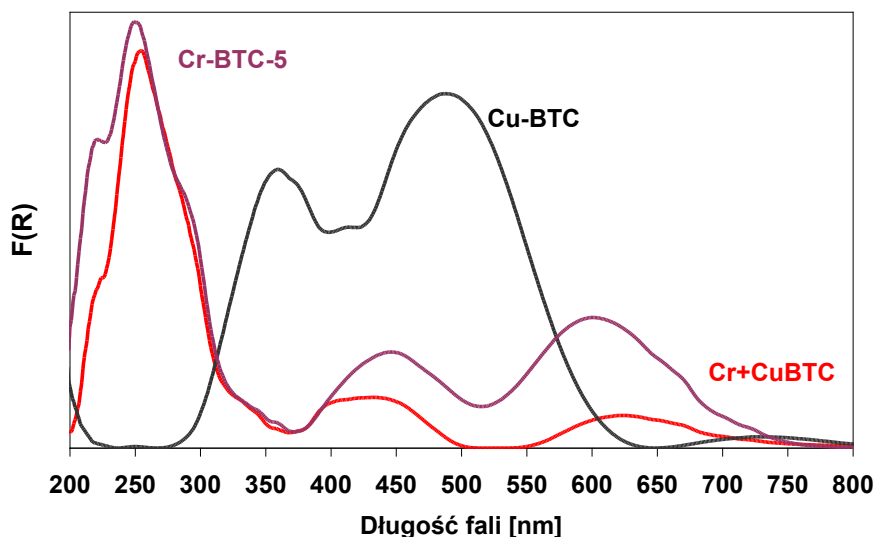
Drugim materiałem, do syntezy którego użyto dwóch rodzajów kationów metalicznych o różnych wartościowościach, jest materiał Cr+CuBTC. Otrzymany materiał charakteryzuje się niewielkim stopniem krystaliczności (Rys. 140) podobnie jak materiał czysto chromowy Cr-BTC-5. Jego dyfraktogram wykazuje jednak dodatkowe refleksy o niewielkiej intensywności przy wyższych wartościach kąta 2 theta (nieznane dodatkowe

Prezentacja wyników

zanieczyszczenie). Znaczące różnice w przebiegu krzywych TG i DTA dla materiału Cr+CuBTC w porównaniu z materiałem Cr-BTC-5 wskazują na różną zawartość części organicznej oraz inny sposób połączenia elementów organicznych i nieorganicznych. Materiał Cr+CuBTC wykazuje pik egzotermiczny w ok. 300°C oraz całkowity ubytek 51% masy. Mniejszy całkowity ubytek masy w preparacie bimetalicznym świadczy o mniejszej zawartości części organicznej.



Rys. 141. Krzywe TG i DTA materiału Cr+CuBTC

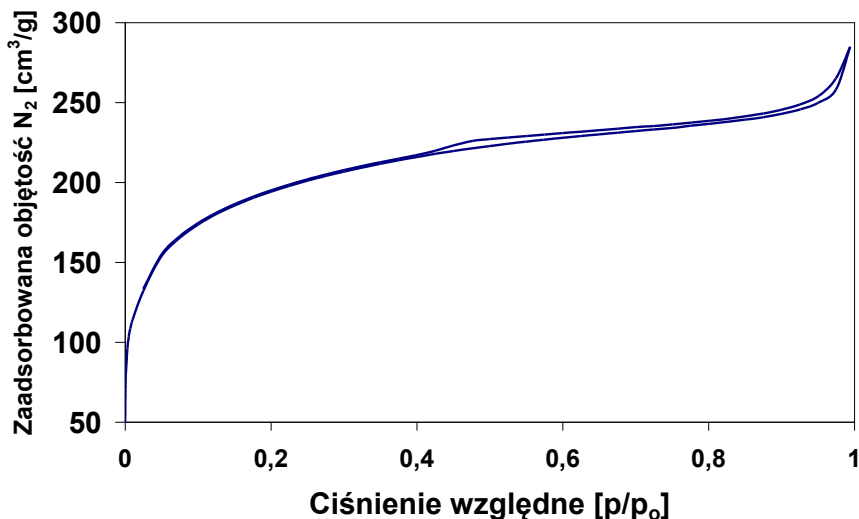


Rys. 142. Widma UV-Vis dla materiałów: Cr+CuBTC, Cu-BTC oraz Cr-BTC-5

Wykonane widmo elektronowe UV-Vis materiału Cr+FeBTC wskazują na duże podobieństwo do formy Cr-BTC-5, natomiast pasma widoczne w Cu-BTC nie występują w widmie próbki bimetalicznej. Jest to tym dziwniejsze, że udział Cu jest znaczny.

Prezentacja wyników

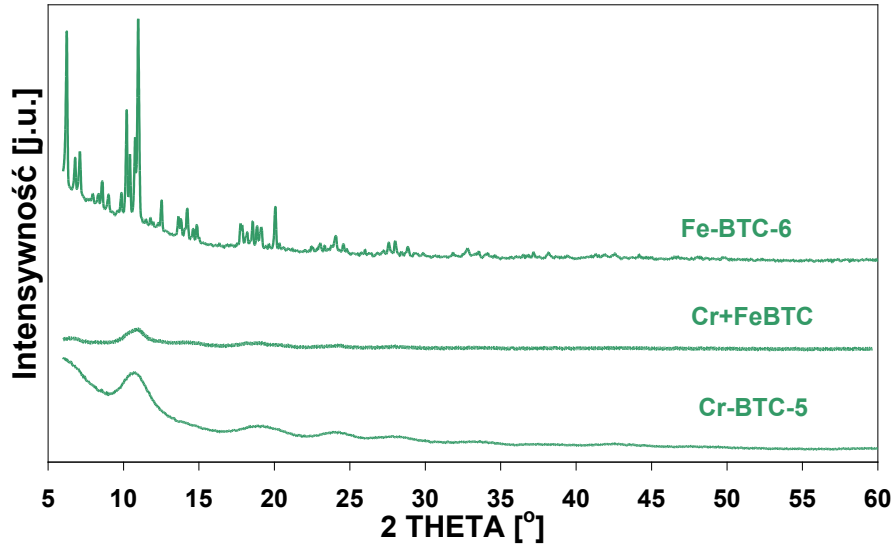
Obecność zarówno miedzi jak i chromu potwierdzona została analizą elementarną wykorzystującą technikę ICP-OES. W otrzymanym materiale zawartość Cr to 8,49% natomiast Cu to 22,3% wagowego.



Rys. 143. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla materiału Cr+CuBTC

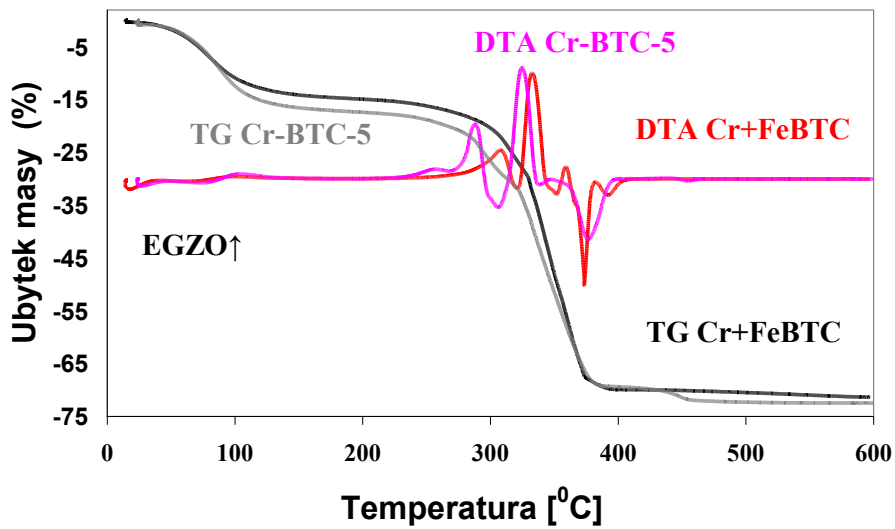
Materiał Cr+CuBTC ma rozwiniętą powierzchnię właściwą ($620 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET)) objętość porów wynosi $0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$. Powierzchnia właściwa tego materiału jest mniejsza niż dla materiałów zbudowanych z jednego rodzaju kationów (Cu-BTC- $786 \text{ m}^2/\text{g}$, Cr-BTC-5 $920 \text{ m}^2/\text{g}$).

Kolejnym materiałem, do którego syntezy użyto dwóch rodzajów kationów o tej samej wartościowości, był materiał Cr+FeBTC. Z analizy dyfraktogramu otrzymanego dla tego materiału wynika, że materiał ma on niskie uporządkowanie, podobnie jak materiał Cr-BTC-5.

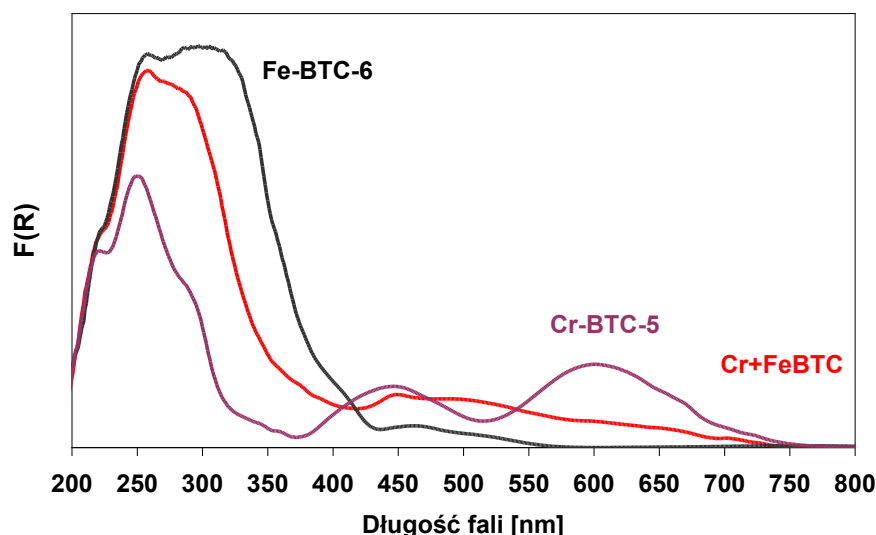


Rys. 144. Dyfraktogram materiału Cr+FeBTC

Przebieg krzywych TG i DTA dla materiału Cr+FeBTC jest bardzo podobny do przebiegu rejestrowanego dla materiału czysto chromowego Cr-BTC-5. Jednakże zauważalne jest przesunięcie maksimum efektów egzotermicznych w kierunku niższych temperatur oraz nieco inny przebieg krzywej TG (Rys. 145).



Rys. 145. Krzywe TG i DTA materiału Cr+FeBTC

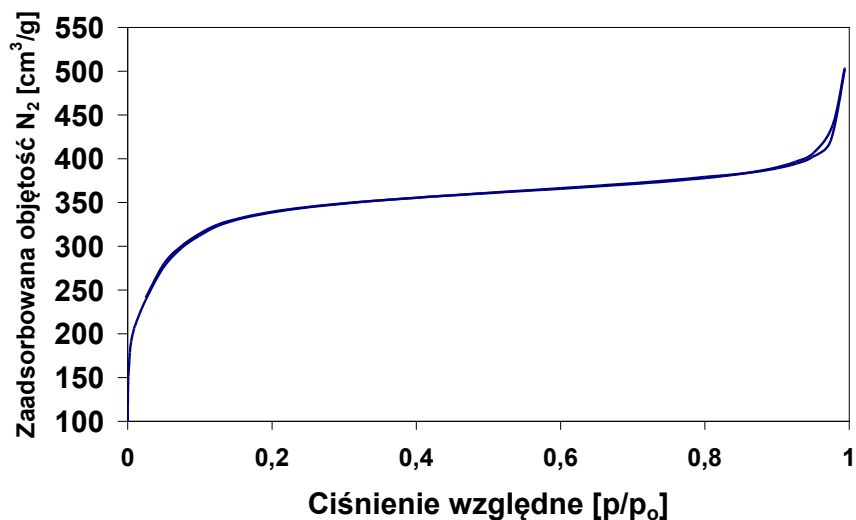


Rys. 146. Widma UV-Vis materiałów: Cr+FeBTC, Cr-BTC-5 oraz Fe-BTC-6

Najbardziej intensywne pasma absorpcji w porównywanych próbkach występują w rejonie 250 – 350 nm, a widmo preparatu bimetalicznego sprawia wrażenie sumy widm preparatów jednometalicznych. Ze względu na występowanie najintensywniejszych pasm przy ok. 260 nm dla obydwu typów materiałów zawierających jeden rodzaj kationów to wykonane porównanie widm UV-Vis układu Cr+FeBTC nie daje sugestii, czy w układzie mieszanym występują obydwa typy kationów.

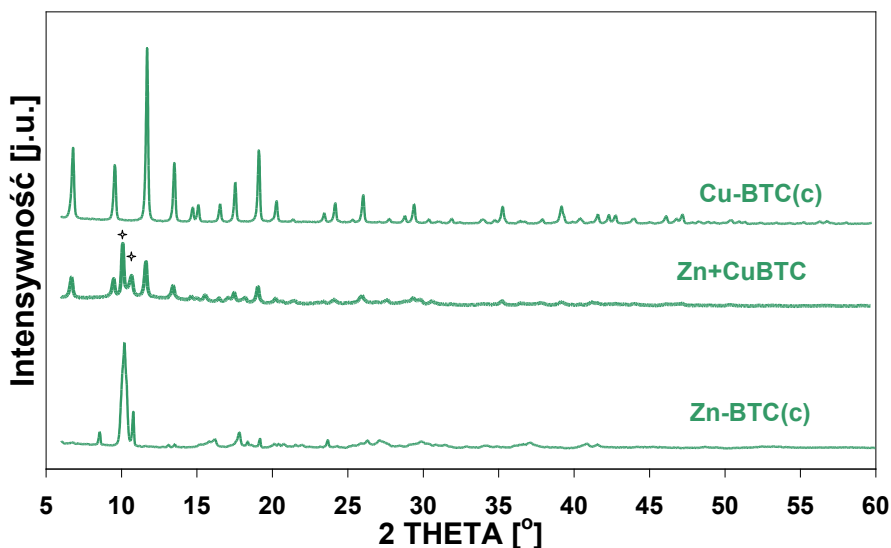
Potwierdzeniem występowania w produktach zarówno chromu jak i żelaza jest wykonana analiza elementarna. Wyniki z analizy ICP-OES są następujące Cr – 9,27% wagowego Fe – 7,68% wagowego.

Pomiar powierzchni właściwej wskazuje, że otrzymany materiał dwumetaliczny posiada rozwiniętą powierzchnię wynoszącą 1027 m²/g (BET) (o ok.100 m²/g więcej niż w przypadku materiału czysto chromowego), objętość porów to 0,63 cm³/g. Kształt izotermy adsorpcji przypomina izotermę typu I z niewielką pętlą histerezy przy wysokich p/p₀ świadcząca o kompresji gazu w przestrzeniach między krystalitami.



Rys. 147. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla materiału Cr+FeBTC

Ostatnią próbą syntezy materiałów dwumetalicznych było jednoczesne użycie cynku i miedzi (materiał Zn+CuBTC). Otrzymano materiał krystaliczny, którego dyfraktogram w znacznej mierze odpowiada dyfraktogramowi materiału Cu-BTC, jednakże posiada on dodatkowe refleksy znajdujące się w tych samych miejscach, co w materiale Zn-BTC(c). Może to świadczyć o otrzymaniu prostej mieszaniny obydwu typów układów jednokationowych.



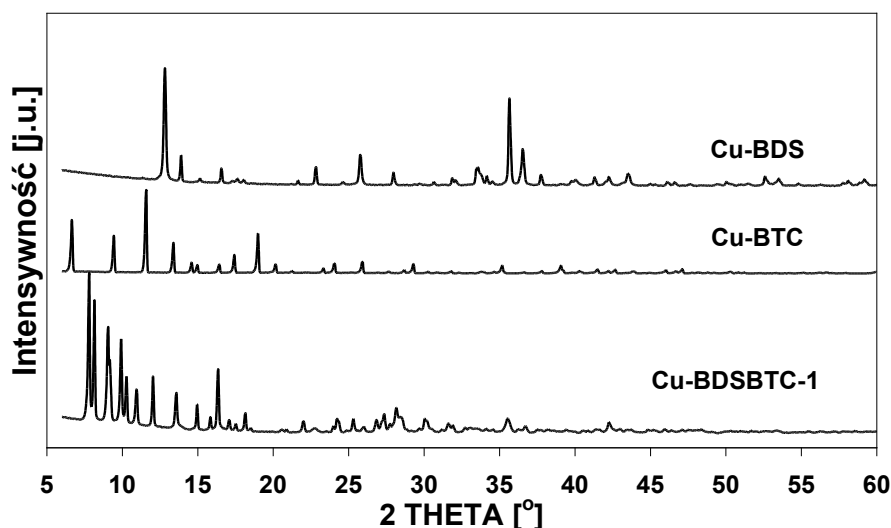
Rys. 148. Dyfraktogram materiału Zn+CuBTC

Otrzymany materiał Zn+CuBTC posiadał powierzchnię właściwą wynoszącą 121 m²/g, objętość porów to 0,12 cm³/g. Wykonana analiza t-plot wskazuje na znaczący udział mikroporów (112 m²/g, objętość mikroporów 0,07 cm³/g).

5.2.2 Modyfikacja syntezy, użycie dwóch różnych ligandów organicznych

W momencie rozpoczynania pracy doniesienia literaturowe o jednoczesnym wykorzystywaniu do budowy szkieletu MOF różnego typu ligandów było podejściem nowym. Przedstawiano głównie mieszane układy zawierające kwasy organiczne (np. BDC czy BTC) oraz związki heterocykliczne zawierające w pierścieniu azot (np. pochodne imidazoli, bipyrydyne czy szereg różnych azyn)²⁵⁷⁻²⁶⁰. Jednoczesne użycie do syntezy kwasów karboksylowych takich jak BDC czy BTC oraz kwasu 1,3-benzenodisulfonowego (w formie soli disodowej) nie było opisywane w literaturze. Podejście to może prowadzić do otrzymywania materiałów o nowych strukturach. Wprowadzenie do materiałów czysto „karboksylowych” ligandów z grupami sulfonowymi może powodować nadanie nowych właściwości tym materiałom. Defekty sieci krystalicznej, czyli niepełne powiązanie grup sulfonowych z „węzłami” metalicznymi może unaoczniać się zmianą właściwości adsorpcyjnych czy katalitycznych. Również połączenie klastrów metalicznych z ligandami różnego typu może powodować zmianę ich właściwości (np. katalitycznych).

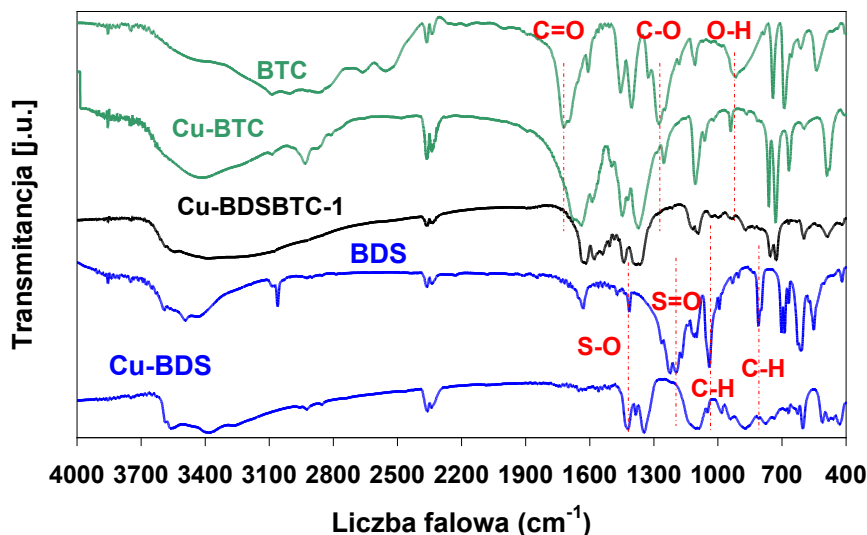
Prace nad tego typu materiałami rozpoczęto od syntezy materiałów zbudowanych z miedzi i ligandów BTC oraz BDS. Otrzymano nową krystaliczną strukturę.



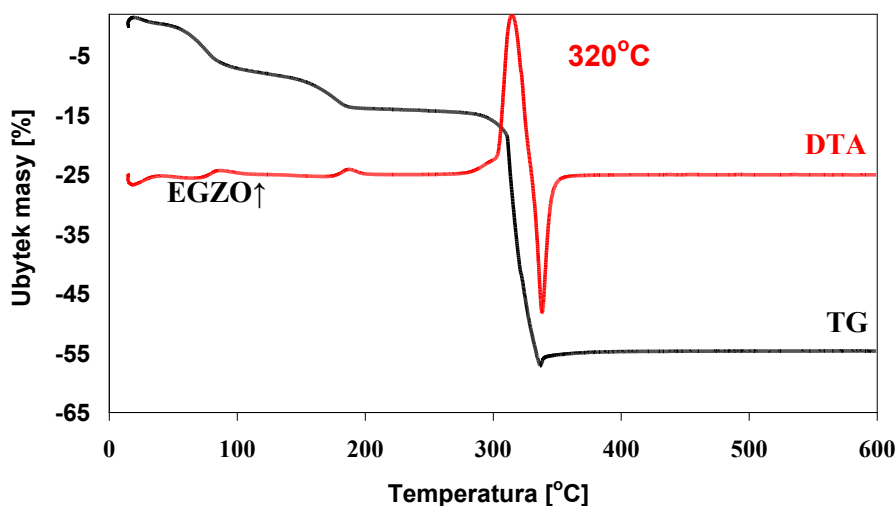
Rys. 149. Dyfraktogram materiału Cu-BDSBTC-1

Obraz widm FT-IR dla materiału Cu-BDSBTC-1 wskazuje na obecność grup pochodzących od kwasu BTC, przesunięcie pasma 1700 cm^{-1} pochodzącego od wiązania C=O oraz pasma przy 1300 cm^{-1} pochodzącego od C-O oraz zanik pasma przy 900 cm^{-1} świadczą o połączeniu się miedzi z grupami karboksylowymi kwasu BTC. W przypadku grup

sulfonowych trudno potwierdzić lub jednoznacznie wykluczyć ich obecność w otrzymanym materiale. Pasma przy 1185 cm^{-1} pochodzące od wiązania S=O nie występuje, natomiast pasmo pochodzące od wiązania S-O przy ok. 1180 cm^{-1} nakłada się pasmami pochodzącymi od BTC.



Rys. 150. Widmo FT-IR materiału Cu-BDSBTC-1



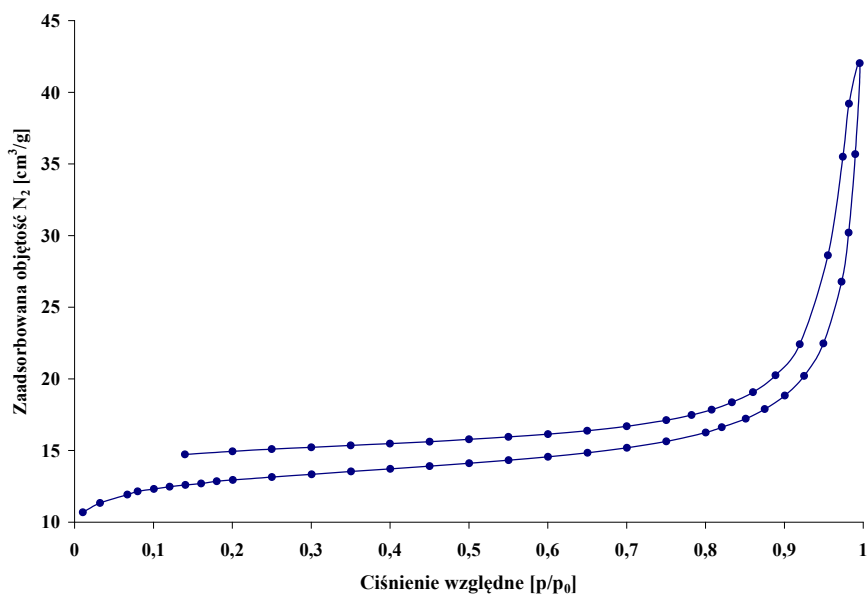
Rys. 151. Krzywe TG i DTA materiału Cu-BDSBTC-1

Analiza termiczna wykazała, że materiał Cu-BDSBTC jest stabilny w atmosferze powietrza do ok. 320°C (maksimum efektu egzoenergetycznego). Wynik ten jest zaskakujący ponieważ można było oczekiwać dwóch efektów związanych z degradacją poszczególnych ligandów (np. rozkład BTC ok. 300°C w Cu-BTC, rozkład BDS ok. 400°C w Cu-BDS). Całkowity ubytek masy stanowił ok. 55% masy początkowej.

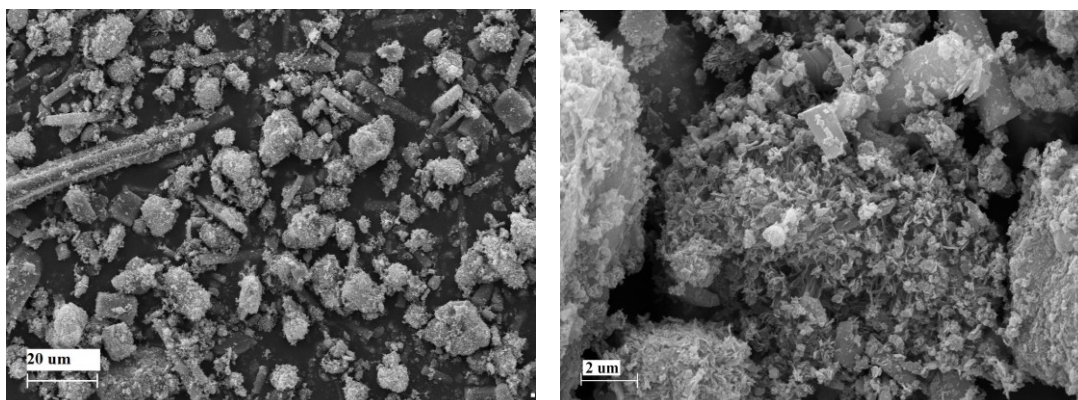
Prezentacja wyników

Szukając potwierdzenia obecności grup sulfonowych w materiale Cu-BDSBTC-1 wykonano analizę elementarną tego materiału, która wykazała niewielką zawartość siarki - 0,174%, 29,58% C oraz 1,553% H. Znając stosunki wagowe siarki do węgla w otrzymanym materiale oraz w użytych ligandach organicznych obliczono stosunki molowe użytych ligandów w otrzymanym materiale. Stosunek molowy BTC : BDS w mieszaninie początkowej wynosił 1:1. Natomiast w otrzymanym materiale ten stosunek wynosi 1 : 0,01, co wskazuje na niewielką zawartość grup sulfonowych w otrzymanym materiale.

Pomiar powierzchni właściwej metodą niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu wykazał, że materiał CuBDSBTC-1 ma niewielką powierzchnię 44 m²/g (BET). Materiał ten posiada niezamkniętą izotermę adsorpcji/desorpcji Rys. 152.



Rys. 152. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla materiału Cu-BDSBTC-1



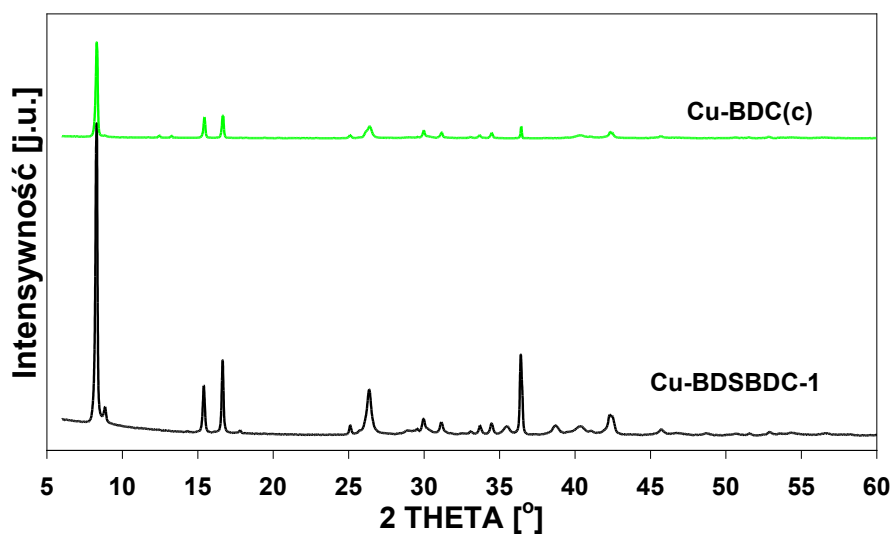
Rys. 153. Mikrografie elektronowe materiału Cu-BDSBTC-1

Prezentacja wyników

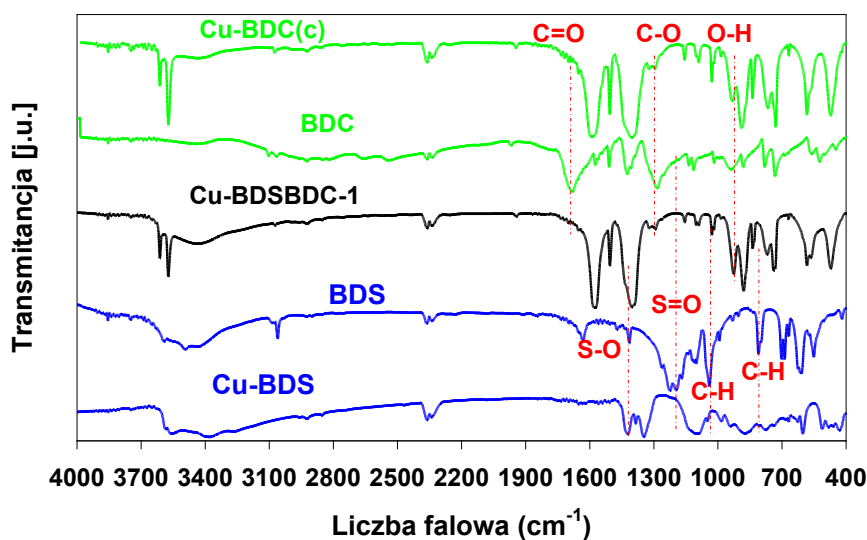
Przedstawione mikrografie SEM materiału Cu-BDCBTC-1 wskazują na niejednorodną morfologię kryształów o wielkości ok. 10 μ m. Ściany tych kryształów nie posiadają równej, płaskiej powierzchni.

Kolejnym materiałem zawierającym dwa ligandy był materiał Cu-BDSBDC-1. Jego dyfraktogram jest identyczny do tego rejestrowanego dla materiału Cu-BDC(c).

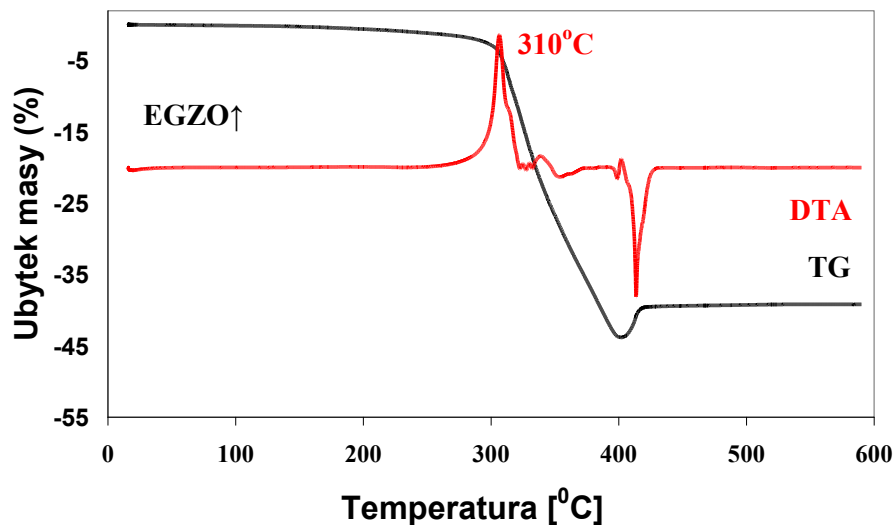
Również obraz widma w podczerwieni był wręcz identyczny jak dla materiału zawierającego tylko kwas tereftalowy.



Rys. 154. Dyfraktogram materiału Cu-BDSBDC-1



Rys. 155. Widmo FT-IR materiału Cu-BDSBDC-1



Rys. 156. Krzywe TG i DTA dla materiału Cu-BDSBDC-1

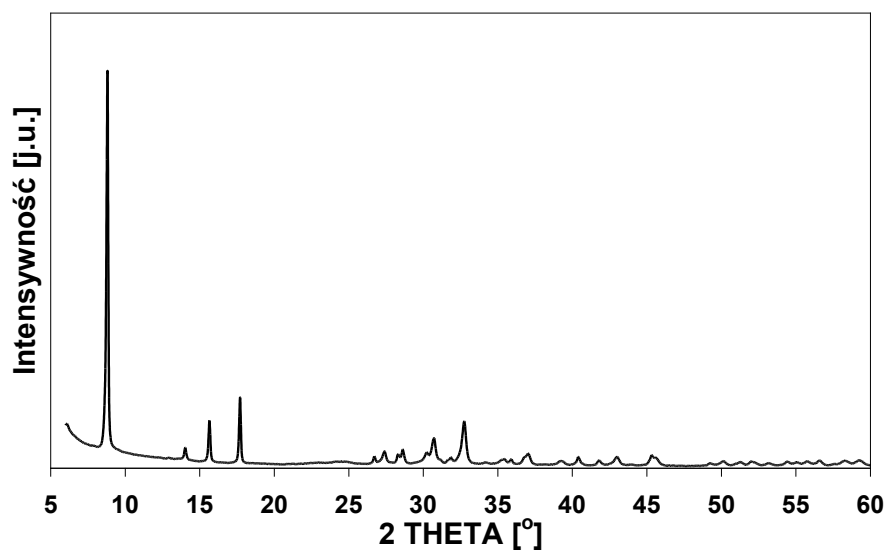
Analiza termiczna materiału Cu-BDSBDC-1 wskazuje na rozkład struktury tego materiału w temperaturze ok. 310°C (maksimum efektu egzotermicznego). Całkowity ubytek masy wyniósł 39% masy początkowej.

Wykonana analiza elementarna tego materiału wskazuje na śladowy udział ligandu BDS w strukturze tego materiału. Procentowa zawartość siarki wynosiła 0,015%, 29,61% C oraz 1,787% H. Stosunek molowy BDC: BDS w mieszaninie początkowej wyniósł 1:1, a w produkcie końcowym $1 : 8 \cdot 10^{-4}$.

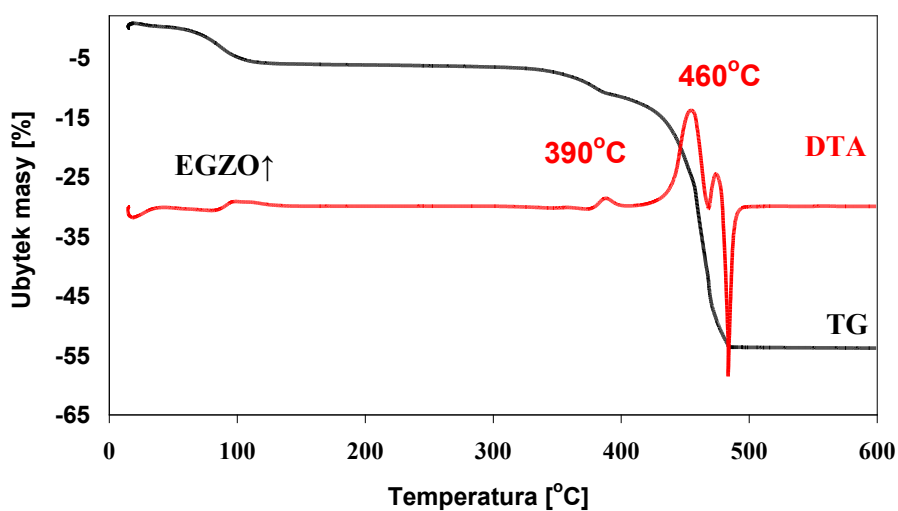
Pomiary niskotemperaturowej sorpcji azotu wskazują na niewielką powierzchnię właściwą ok. 20 m²/g.

Próbowano również otrzymać materiały zawierające dwa ligandy w połączeniu z kationami cynku. Otrzymany materiał Zn-BDSBDC-1 jest krystaliczny, a jego struktura nieznana (Rys.157).

Widmo w podczerwieni tego materiału było bardzo podobne do widm wcześniej opisywanych materiałów, obecność grup karboksylowych jest wyraźna, natomiast grupy sulfonowe są mało widoczne.



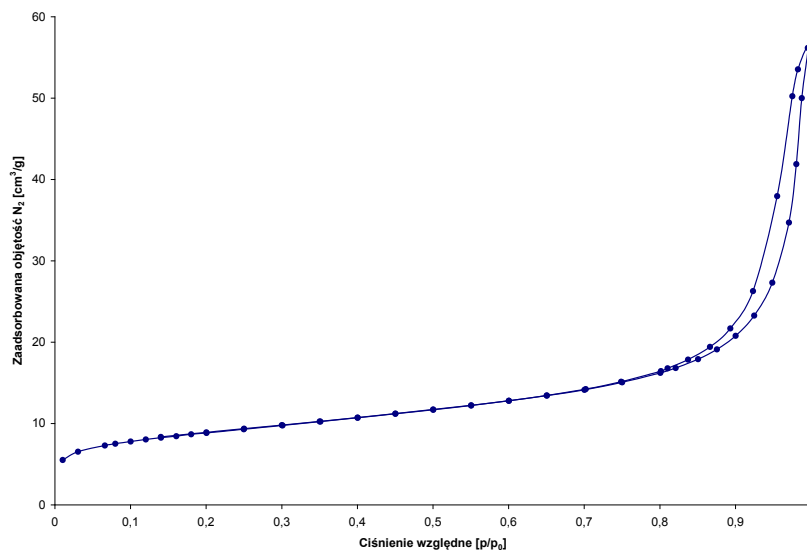
Rys. 157. Dyfraktogram materiału Zn-BDSBDC-1



Rys. 158. Krzywe TG i DTA materiału Zn-BDSBDC-1

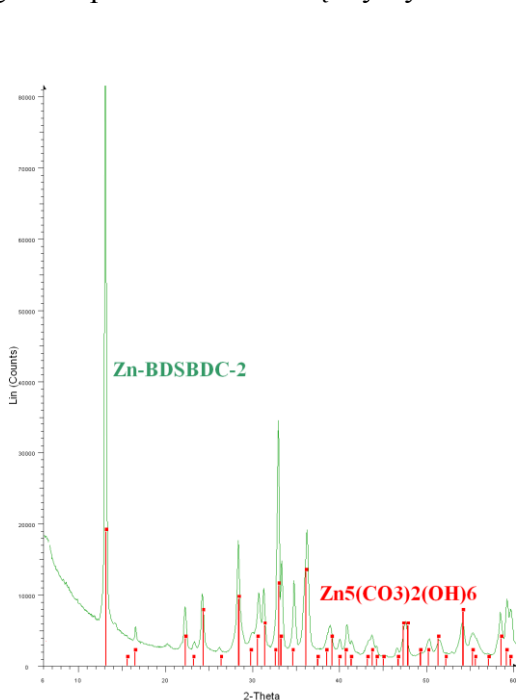
Analiza termiczna materiału Zn-BDSBDC-1 wskazuje na trwałość tego materiału w atmosferze powietrza do ok. 320°C. Powyżej tej temperatury następuje powolny ubytek masy widoczny na krzywej TG. Pierwszy efekt egzotermiczny widoczny jest w ok. 390°C, a główny przy ok. 460°C. Całkowity ubytek masy wyniósł 54% masy początkowej.

Prezentacja wyników

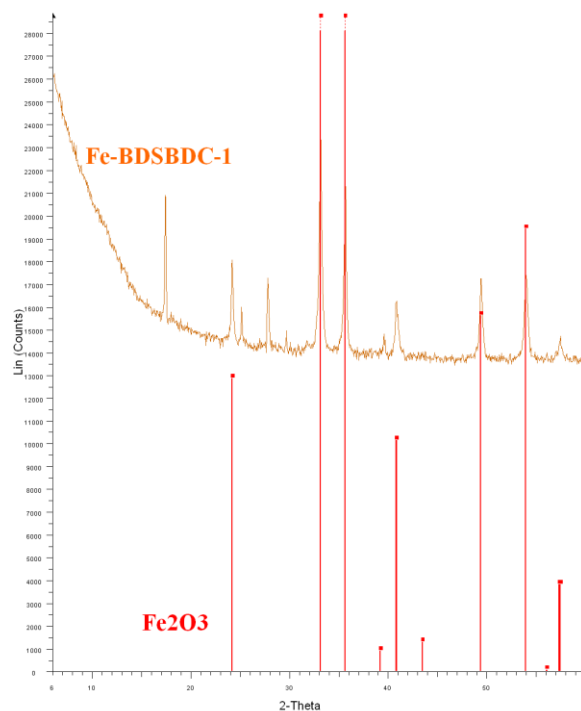


Rys. 159. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla materiału Zn-BDSBDC-1

Pomiary sorpcyjne wskazują, że materiał Zn-BDSBDC-1 ma powierzchnię właściwą $31 \text{ m}^2/\text{g}$. Obserwowano skok i pętle histerezy przy wysokich p/p_0 , co świadczy o kondensacji gazu w przestrzeniach międzykrystalicznych.



Rys. 160. Porównanie dyfraktogramu materiału Zn-BDSBDC-2 z dyfraktogramem $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$



Rys. 161. Porównanie dyfraktogramu materiału Fe-BDSBDC-1 z dyfraktogramem Fe_2O_3

Podwyższenie temperatury syntezy (160°C) prowadziła do otrzymania struktury identycznej jak $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ znajdującej się w elektronicznej bazie ICDD (Rys. 160).

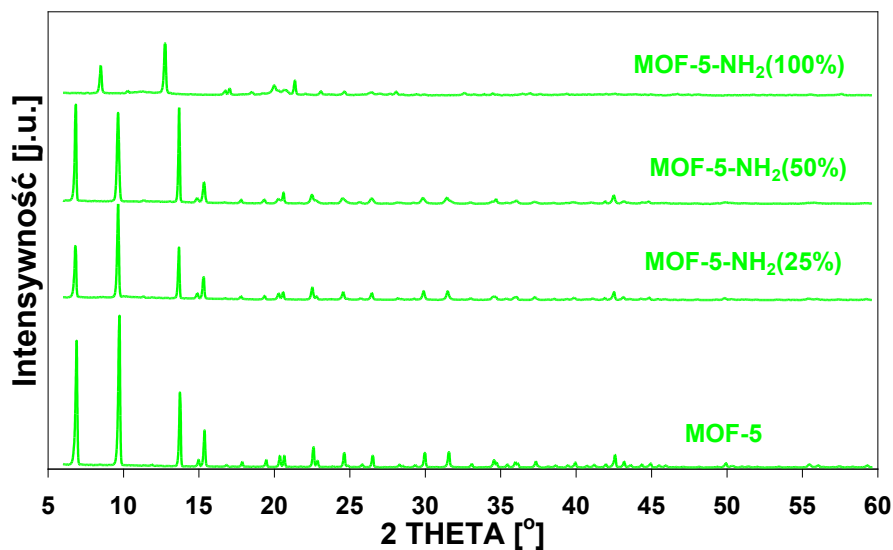
W przypadku próby otrzymania mieszanych układów w których „węzłami” metalicznymi były by kationy żelaza w wyniku przeprowadzonej syntezy (materiał Fe-BDSBDC-1) otrzymano tlenek żelaza (Rys. 161).

5.2.3 Modyfikacja syntez, użycie ligandów zawierających dodatkowe grupy aminowe lub nitrowe

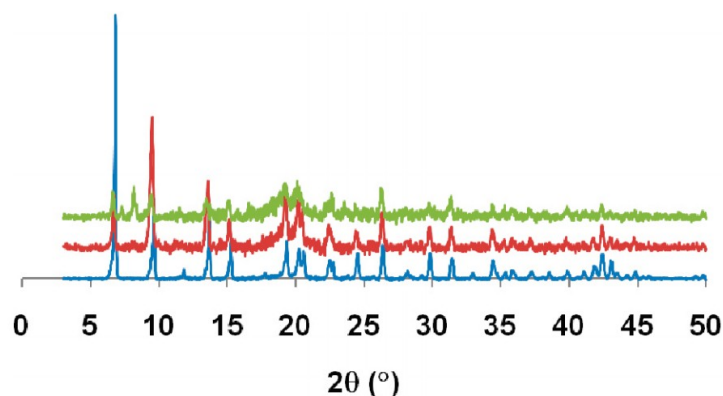
Wprowadzanie dodatkowych grup funkcyjnych (niezwiązanych z kationami metali) do struktury materiału MOF może odbywać się przez użycie podczas syntezy prekursora organicznego, który będzie zawierał oprócz grup funkcyjnych mających tworzyć szkielet (np. grupy karboksylowe) dodatkowe grupy (takie jak -Br, -NH₂, -OCH₃). Otrzymywane w ten sposób materiały posiadają tę samą sieć krystaliczną co układy niemodyfikowane. Materiały te noszą nazwę „równosieciowych” i były opisywane w części literaturowej prezentowanej pracy (strona 13). Jednym z przykładów tego typu materiałów jest IRMOF-3 posiadający tę samą strukturę co MOF-5. Do jego budowy użyty został ligand: kwas 2-aminotereftalowy.

Obecność „dodatkowych” podstawników elektronodonorowych (grupy -NH₂) lub elektronoakceptorowych (grupy -NO₂) w ligandzie organicznym tworzącym szkielet może mieć wpływ na wiązanie tego ligandu z kationami (klastrami) metali, a to z kolei może zmieniać właściwości katalityczne metalicznego centrum aktywnego. W prezentowanej pracy starano określić wpływ obecności „dodatkowych” grup funkcyjnych przy ligandach organicznych na prowadzone reakcje katalityczne.

Próbowano otrzymać tego typu materiał stosując podczas syntezy różne ilości kwasu 2-aminotereftalowego (100%, 50% i 25% w stosunku do BDC) oraz konwencjonalne warunki syntezy użyte podczas otrzymywania MOF-5. Poniżej przedstawione zostały dyfraktogramy otrzymanych materiałów. Niepełne zastąpienie kwasu tereftalowego kwasem 2-aminotereftalowym powodowało otrzymywanie struktur identycznych jak dla MOF-5 (refleksy położone w tych samych miejscach). Rentgenogramy tych materiałów odpowiadają również prezentowanym w literaturze²⁶¹ (Rys. 163). Całkowite zastąpienie kwasu tereftalowego jego aminową pochodną prowadziło do otrzymywania materiału krystalicznego o odmiennej strukturze niż dla układów wcześniej opisywanych.

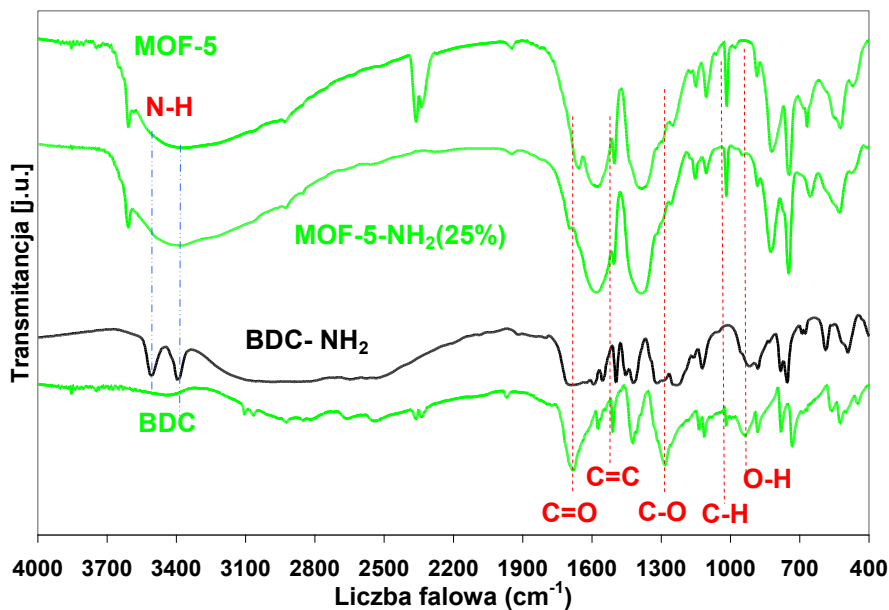


Rys. 162. Dyfraktogramy materiałów: MOF-5, MOF-5-NH₂(25%), MOF-5-NH₂(50%), MOF-5-NH₂(100%)

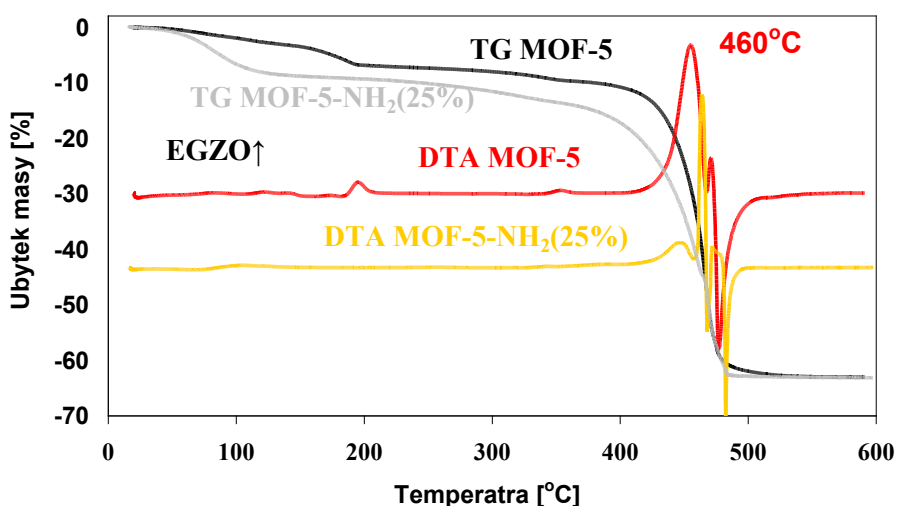


Rys. 163. Dyfraktogram literaturowy IRMOF-3 (niebieski)²⁶¹

Obraz widm w podczerwieni dla syntetyzowanych układów został przedstawiony poniżej. Dla łatwiejszej interpretacji widmo materiału, do którego syntezy został użyty kwas 2-aminotereftalowy, zostało porównane z (idąc od dołu) kwasem tereftalowym, kwasem 2-aminotereftalowym oraz materiałem niemodyfikowanym (MOF-5). Widma dla pozostałych układów: 50% i 100% były identyczne jak w przypadku prezentowanego MOF-5-NH₂(25%). Wiązania N-H (3383 oraz 3498 cm⁻¹) występujące w grupach aminowych nie są widoczne w widmach otrzymanego materiału na tle szerokiego pasma w tym regionie, pochodzącego od zaadsorbowanej wody.

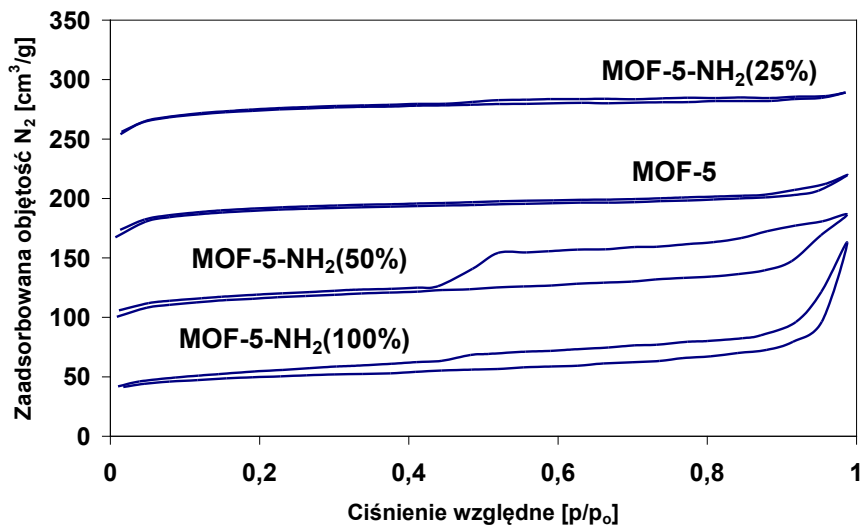


Rys. 164. Widmo FT-IR materiału MOF-5-NH₂(25%)



Rys. 165. Krzywe TG i DTA dla materiału MOF-5-NH₂(25%)

Analizując krzywe TG i DTA materiału MOF-5-NH₂(25%) i porównując je z wynikami uzyskanymi dla materiału MOF-5 zauważyć można nieco niższą odporność materiału modyfikowanego, co jest związane z niższą trwałością aminowej pochodnej kwasu tereftalowego. Całkowity ubytek masy jest dla obu materiałów identyczny 63% masy początkowej.

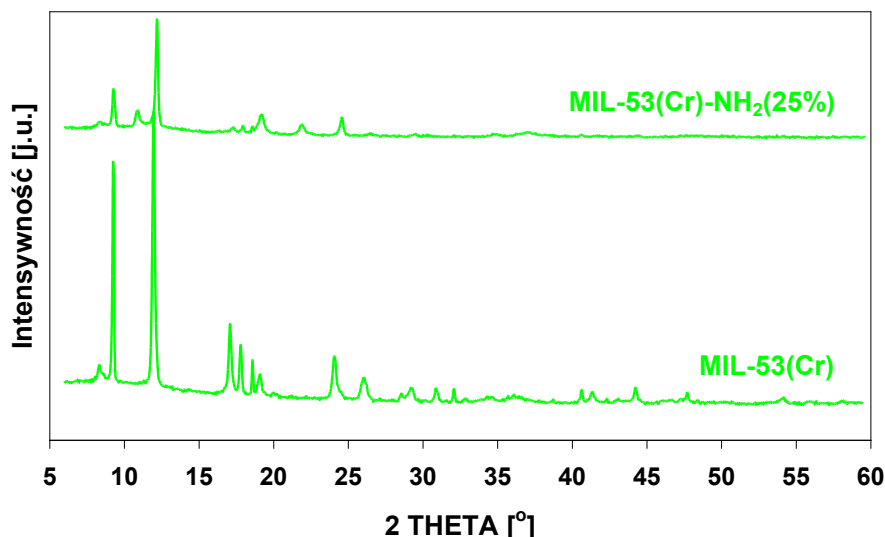


Rys. 166. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla materiałów: MOF-5, MOF-5-NH₂(25%), MOF-5-NH₂(50%), MOF-5-NH₂(100%)

Materiałem o najlepiej rozwiniętej powierzchni właściwej okazał się materiał z najmniejszą zawartością grup aminowych MOF-5-NH₂(25%) 748 m²/g (BET) jego objętość porów wynosi 0,45 cm³/g (t-plot powierzchnia mikroporów 738 m²/g objętość mikroporów to 0,43 cm³/g). Materiał ten posiada bardziej rozwiniętą powierzchnię właściwą niż układ niemodyfikowany (MOF-5 - 520 m²/g) Podobnie jak MOF-5 materiał ten wykazuje izotermę adsorpcji typu I. Dalsze zwiększanie udziału kwasu 2-aminotereftalowego podczas syntezy wpływało na zmniejszanie powierzchni właściwej: MOF-5-NH₂(50%) – 330 m²/g (BET) powierzchnia mikroporów to 290 m²/g, MOF-5-NH₂(100%) tylko 140 m²/g(BET) mikropory: 94 m²/g.

Wykonana analiza elementarna materiału MOF-5-NH₂(25%) wykazała zawartość azotu wynoszącą 1,2653% węgla 33,22% oraz wodoru 2,82%. Użyty stosunek molowy BDC do BDC-NH₂ podczas syntezy wynosił 1 : 0,33. Natomiast w otrzymanym materiale ten stosunek wynosi 1 : 0,35, co pośrednio świadczy o obecności grup aminowych w tym materiale.

Modyfikacje kolejnych typów materiałów MOF opierały się na doświadczeniu zdobytym podczas modyfikacji syntezy MOF-5. Materiały tego typu były otrzymywane poprzez zastąpienie 25% kwasu tereftalowego na jego aminową pochodną.

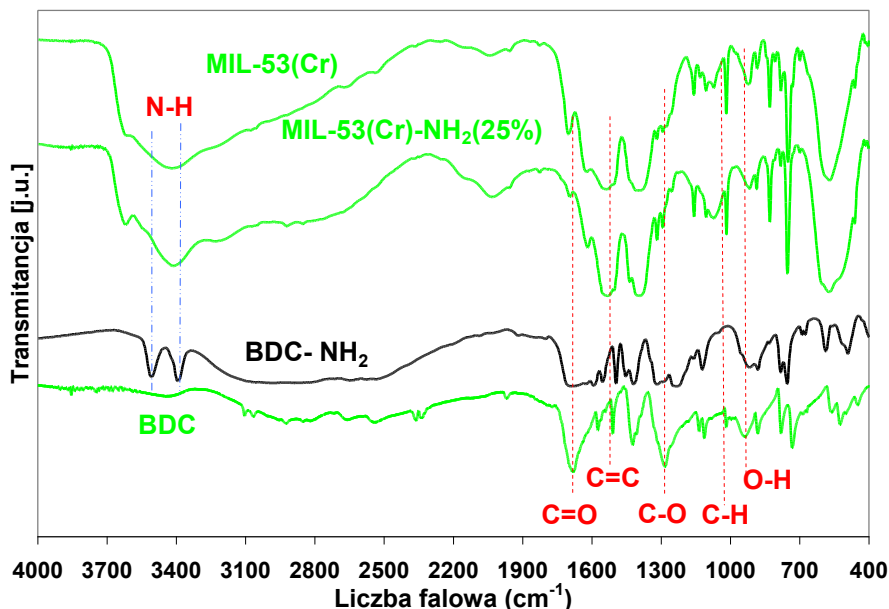
Rys. 167. Dyfraktogram materiału MIL-53(Cr)-NH₂(25%)

Materiał MIL-53(Cr)-NH₂(25%) jest materiałem krystalicznym o mniejszej intensywności refleksów niż materiał, do którego syntezy nie używano kwasu 2-aminotereftalowego. Położenie najbardziej intensywnych refleksów zgodne jest z położeniem refleksów na dyfraktogramie materiału MIL-53(Cr), jednakże obserwowane są różnice w położeniu dla refleksów o niskiej intensywności.

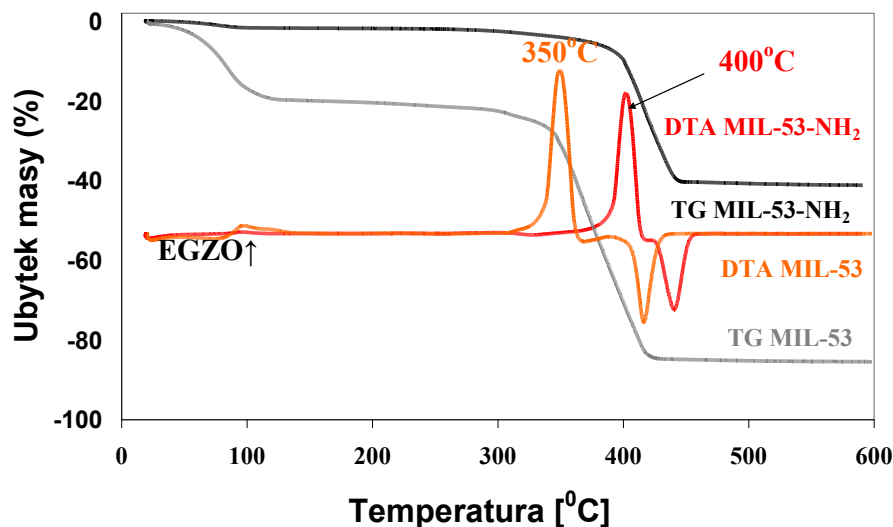
Widma w podczerwieni nie pozwalają na jednoznaczne wskazanie, czy wykluczenie obecności grup aminowych w otrzymanym materiale. Charakterystyczne pasma dla grupy aminowej pochodzące od wiązań N-H mogą być przysłonięte obecnym w tym zakresie liczb falowych szerokim pasmem pochodzącym od wody (Rys. 168).

Analiza termiczna otrzymanego układu wskazuje na znaczące różnice w trwałości, w stosunku do materiału niemodyfikowanego. Przesunięcie głównego efektu egzotermicznego w kierunku wyższych temperatur jest faktem zaskakującym (z 350°C do 400°C). Spodziewanym rezultatem była raczej niższa odporność termiczna układu zawierającego kwas 2-aminotereftalowy ze względu na niższą odporność termiczną aminowej pochodnej kwasu tereftalowego niż czystego kwasu tereftalowego. Również całkowity ubytek masy jest znacząco różny dla materiału MIL-53(Cr)-NH₂(25%) wyniósł on 41% natomiast dla układu nie modyfikowanego to 65% licząc od momentu uzyskania bezwodnego materiału, co świadczy jednoznacznie o mniejszej zawartości części organicznej w materiale zawierającym kwas 2-aminotereftalowy.

Wyniki analizy elementarnej tego materiału wskazują na 0,495% wagowego N, 23,06% C oraz 2,13% H. Obliczony na tej podstawie stosunek BDC : BDC-NH₂ wynosi 1 : 0,17, co stanowi blisko połowę proporcji wyjściowych (1 : 0,33)

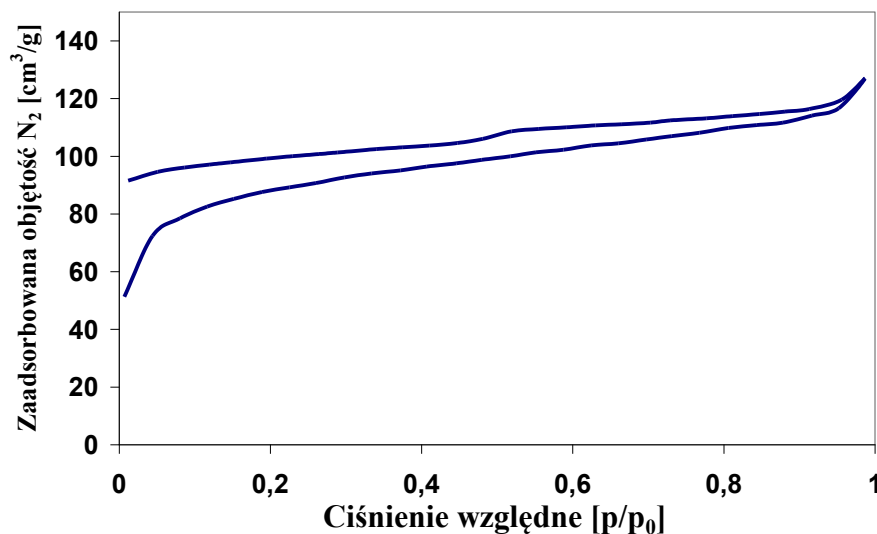


Rys. 168. Widmo FT-IR materiału MIL-53(Cr)-NH₂(25%)

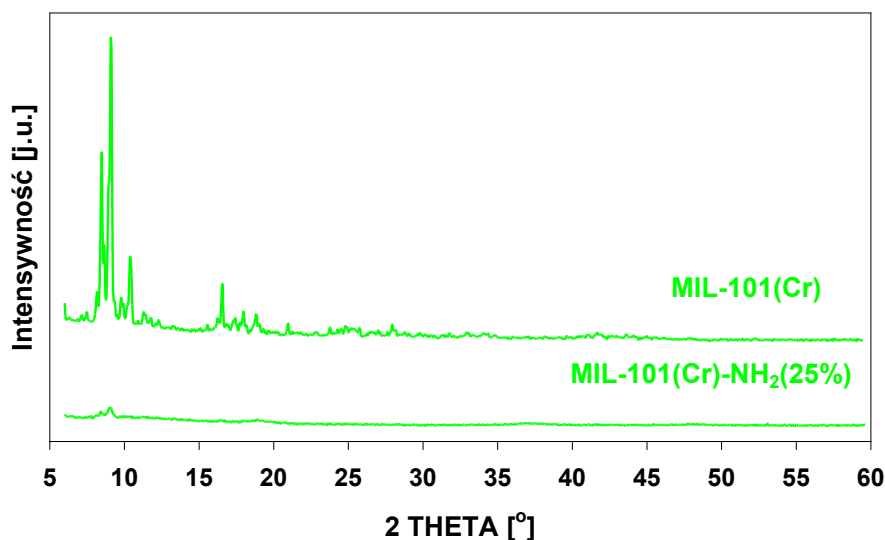


Rys. 169. Krzywe TG i DTA dla materiału MIL-53(Cr)-NH₂(25%)

Powierzchnia właściwa materiału MIL-53(Cr)-NH₂(25%) wynosi 260 m²/g (BET) (mikropory 245 m²/g – t-plot) i jest znacznie niższa niż dla materiału MIL-53(Cr), (940 m²/g). Jedynym podobieństwem jest kształt izotermy adsorpcji/desorpcji. W obydwu przypadkach nie jest ona zamknięta, co związane jest z efektem „oddychania” struktur tych materiałów.



Rys. 170. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla materiału MIL-53(Cr)-NH₂(25%)



Rys. 171. Dyfraktogram materiału MIL-101(Cr)-NH₂(25%)

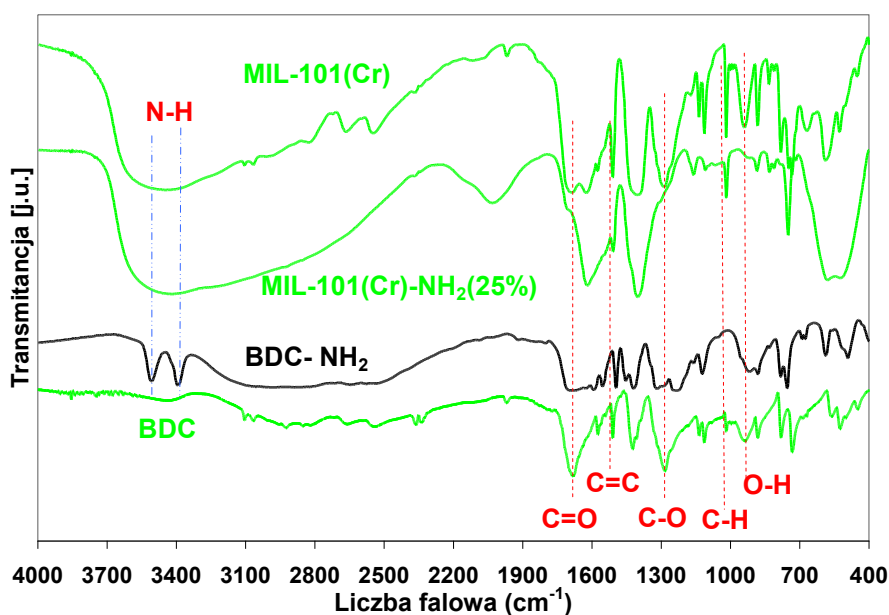
Użycie kwasu 2-aminotereftalowego podczas syntezy materiału M-101(Cr) powodowało otrzymanie materiału amorficznego (Rys. 171)

Przedstawione poniżej widmo w podczerwieni dla materiału MIL-101(Cr)-NH₂(25%) nie daje odpowiedzi na pytanie, czy w modyfikowanym materiale są obecne grupy aminowe ze względu na szerokie pasma wody w tym rejonie.

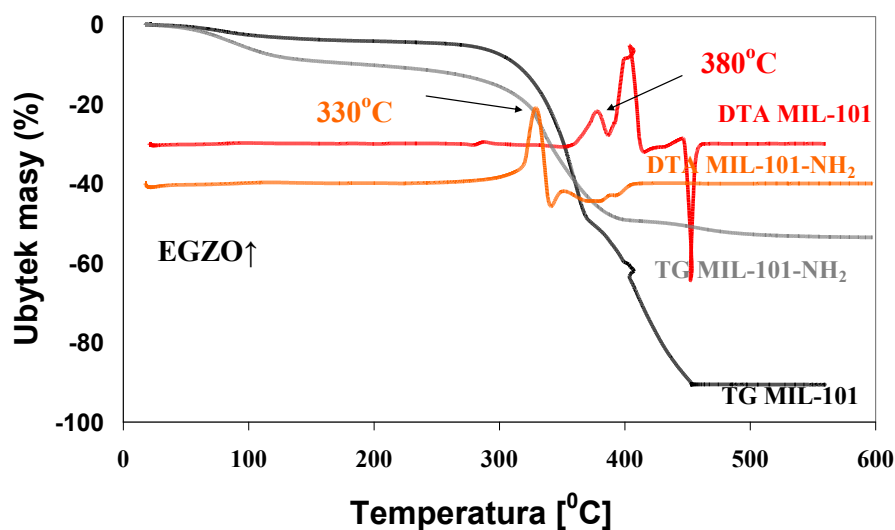
Analiza termalna materiału MIL-101(Cr)-NH₂(25%) wskazuje na niższą trwałość termiczną w atmosferze powietrza w stosunku do materiału MIL-101(Cr), co jest zgodne z mniejszą trwałością termiczną aminowej pochodnej kwasu tereftalowego niż

niepodstawionego kwasu tereftalowego (Rys. 173). Znaczące różnice obserwowane są również w ubytku masy. Materiał MIL-101(Cr)-NH₂(25%) wykazuje znacznie mniejszy całkowity ubytek masy podczas ogrzewania (53% masy początkowej). Dla materiału niemodyfikowanego ten ubytek wyniósł 90%. Różnica ta może wynikać z różnej zawartości chromu w otrzymywanych materiałach.

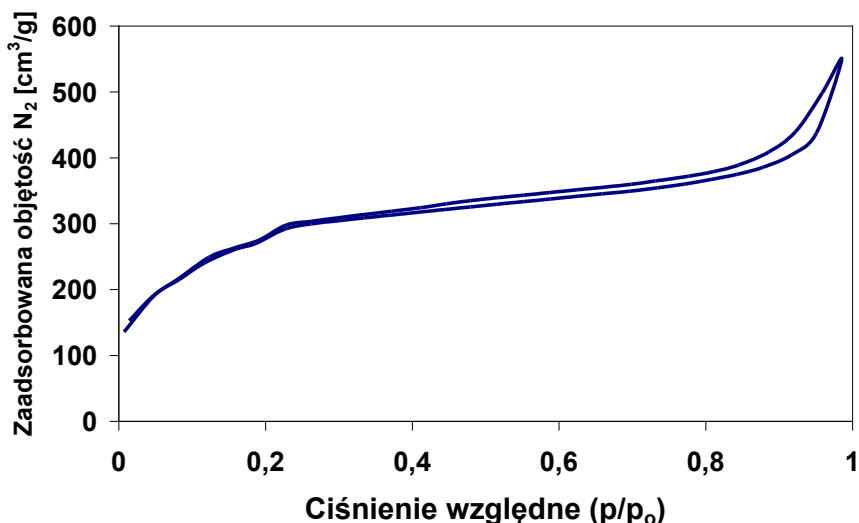
Analiza elementarna wskazuje 0,387% wag. azotu w materiale MIL-101(Cr)-NH₂(25%), 15,82% C oraz 2,86% H. Stosunek BDC do BDC-NH₂ w mieszaninie do syntezy wyniósł 1 : 0,33, a produkcie końcowym 1 : 0,19, co świadczy o znaczącej obecności tych grup w otrzymanym materiale.



Rys. 172. Widmo FT-IR materiału MIL-101(Cr)-NH₂(25%)

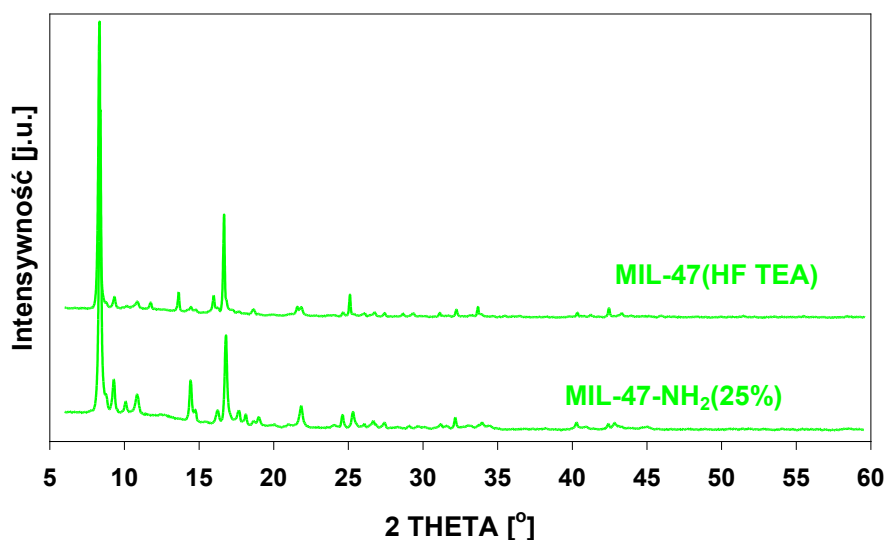


Rys. 173. Krzywe TG i DTA dla materiału MIL-101(Cr)-NH₂(25%)



Rys. 174. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla materiału MIL-101(Cr)-NH₂(25%)

Pomimo amorficznej budowy materiał M-101(Cr)-NH₂(25%) wykazuje bardzo rozwiniętą powierzchnię właściwą rzędu 900 m²/g (BET) oraz objętość porów 0,85cm³/g. Wkład mikroporów w powierzchnię właściwą: 714 m²/g (t-plot). Porównując uzyskane wyniki z materiałem niezawierającym kwasu 2-aminotereftalowego (2680 m²/g oraz 1,47 cm³/g) obserwujemy znaczący spadek porowatości.



Rys. 175. Dyfraktogram materiału MIL-47-NH₂(25%)

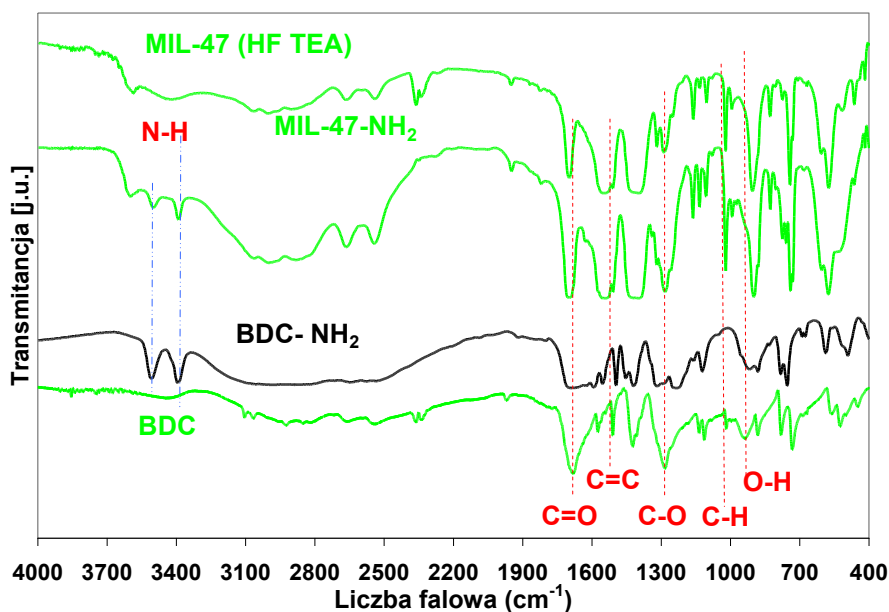
W przypadku prób syntezy materiału MIL-47(HF TEA) zawierającego grupy aminowe otrzymano materiał krystaliczny, którego dyfraktogram nie różni się znacząco od XRD materiału otrzymywanego bez udziału kwasu 2-aminotereftalowego. Dwa

najintensywniejsze refleksy położone są przy tych samych wartościach kąta 2 theta. Widoczne są jednak różnice w położeniu refleksów o mniejszej intensywności, co świadczyć może o pewnych zmianach strukturalnych występujących w materiale MIL-47-NH₂(25%).

Rejestrowane widmo w podczerwieni materiału MIL-47-NH₂(25%) wskazuje na obecność grup aminowych w tym materiale. Świadczą o tym pasma przy 3383 i 3498 cm⁻¹ pochodzące od wiązań N-H występujących w grupach aminowych (Rys. 176).

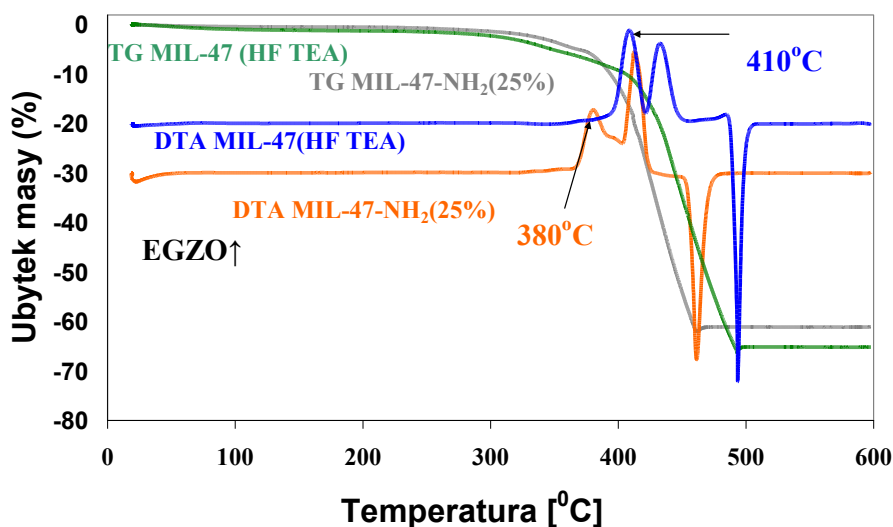
Potwierdzeniem obecności tych grup jest wykonana analiza elementarna (0,812% N, 40,48% C oraz 2,195% H) obliczony stosunek ligandów BDC do BDC-NH₂ wynosi 1 : 0,16, co stanowi blisko połowę zakładanego stosunku 1:0,33.

Trwałość termiczna w atmosferze powietrza materiału MIL-47-NH₂(25%) jest niższa (pierwszy efekt egzotermiczny ok. 380°C) w stosunku do układu niezawierającego kwasu 2-aminotereftalowego (pierwszy efekt egzotermiczny ok. 410°C), co jest zgodne z oczekiwaniami (niższa trwałość termiczna aminowej pochodnej kwasu tereftalowego). Całkowity ubytek masy dla materiału MIL-47-NH₂(25%) wyniósł 61% masy początkowej (materiał nie modyfikowany – 65%) (Rys. 177).



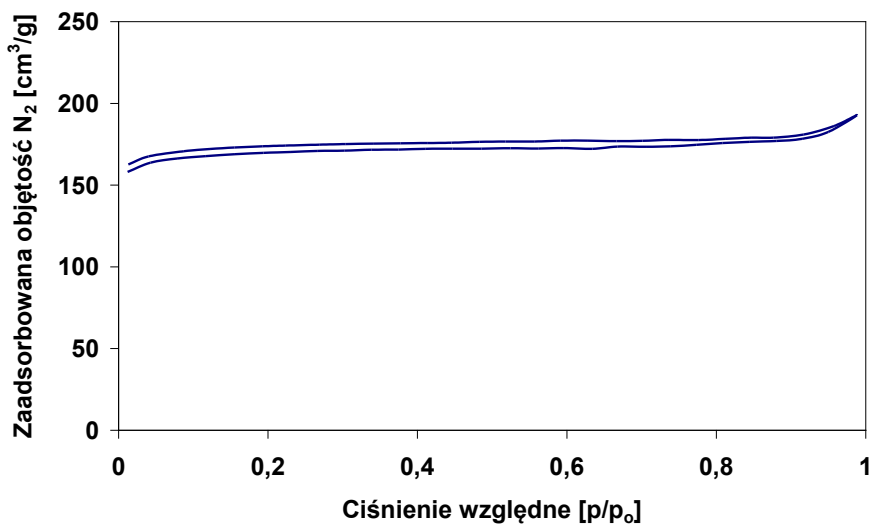
Rys. 176. Widmo FT-IR materiału MIL-47-NH₂(25%)

Prezentacja wyników

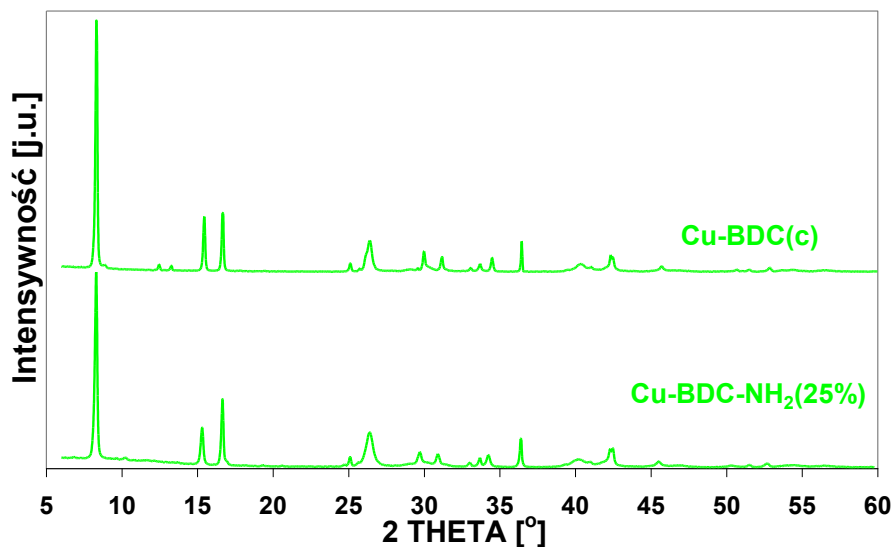


Rys. 177. Krzywe TG i DTA dla materiału MIL-47-NH₂(25%)

Materiał MIL-47-NH₂(25%) posiada rozwiniętą powierzchnię właściwą rzędu 460 m²/g oraz objętość porów wynoszącą 0,3 cm³/g (mikropory zajmują powierzchnię 450 m²/g oraz objętość 0,27 cm³/g – t-plot). Wielkości te są bardzo bliskie wielkości uzyskiwanych na materiale bez grup aminowych (490 m²/g oraz 0,32 cm³/g). Również kształt izotermy adsorpcji/desorpcji jest podobny. Niezamknięta izoterma świadczyć może o tym, że materiał ten posiada elastyczny szkielet.



Rys. 178. Izoterma adsorpcji/desorpcji dla materiału MIL-47-NH₂(25%)

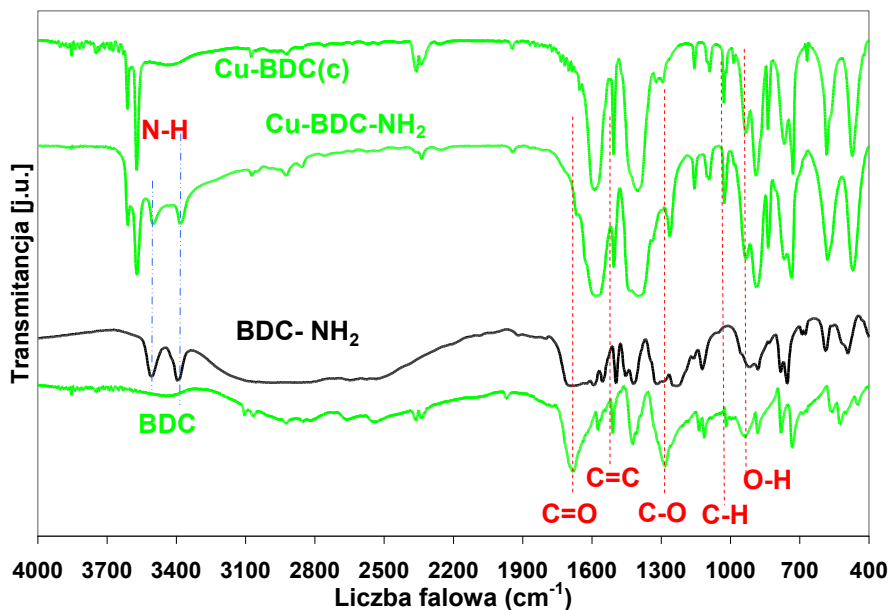


Rys. 179. Dyfraktogram materiału Cu-BDC-NH₂(25%)

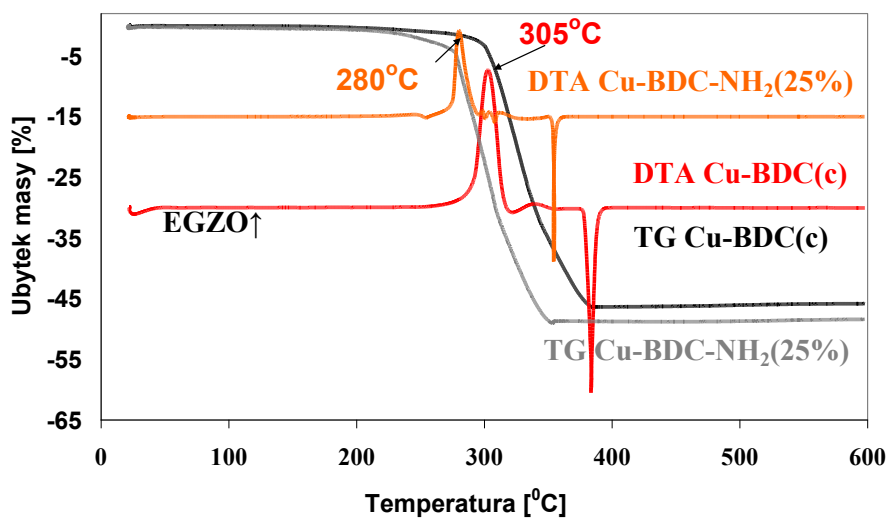
Ostatnim materiałem z serii materiałów potencjalnie zawierających grupy aminowe jest materiał Cu-BDC-NH₂(25%). Badanie techniką XRD wskazuje, że otrzymany materiał jest krystaliczny (Rys. 179.), a jego struktura nie odbiega od uzyskiwanej dla materiału wyjściowego (Cu-BDC(c)). Położenie refleksów przy tych samych wartościach kąta 2 theta.

Otrzymane widmo FT-IR (Rys. 180.) materiału Cu-BDC-NH₂(25%) jednoznacznie wskazuje na obecność grup aminowych pochodzących z użytego podczas syntezy kwasu 2-aminotereftalowego (pasma przy 3383 oraz 3498 cm⁻¹ pochodzące od wiązań N-H).

Analiza elementarna wskazuje 1,084% N, 26,98% C oraz 1,546% H. Wyznaczony na tej podstawie stosunek BDC : BDC-NH₂ wyniósł 1 : 0,38. Ta zawyżona wartość (większa niż w mieszaninie początkowej może być związana z obecnością DMF w porach materiału).



Rys. 180. Widmo FT-IR materiału Cu-BDC-NH₂(25%)



Rys. 181. Krzywe TG i DTA dla materiału Cu-BDC-NH₂(25%)

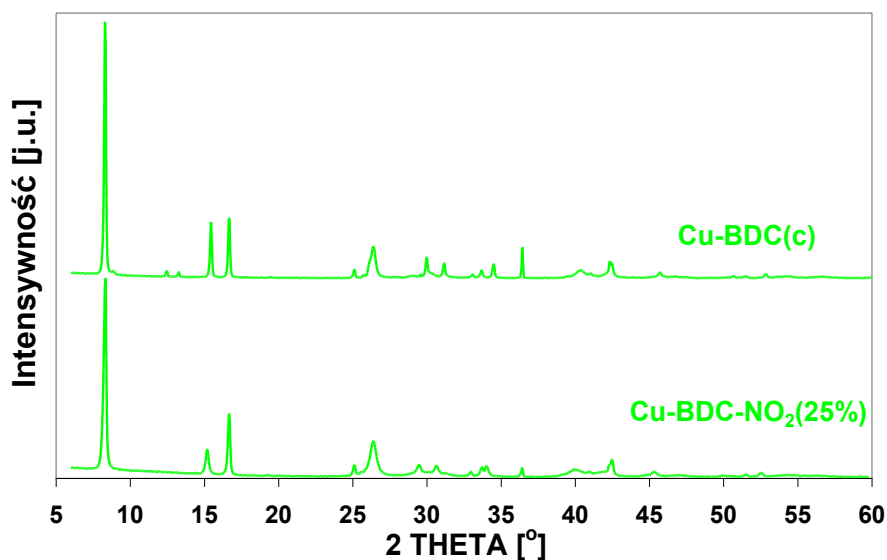
Analiza termiczna (Rys. 181.) wskazuje wyraźnie na mniejszą trwałość materiału Cu-BDC-NH₂(25%) w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym. Maksimum efektu egzotermicznego przesunięte ok. 25°C w kierunku niższych temperatur. Widoczny jest również nieco wyższy całkowity ubytek masy dla materiału Cu-BDC-NH₂(25%) - 49%, natomiast dla Cu-BDC(c) to 46%. Świadczyć to może o odmiennym powiązaniu miedzi z ligandami organicznymi, co jest zgodne z danymi XRD wskazującymi na różnice strukturalne.

Prezentacja wyników

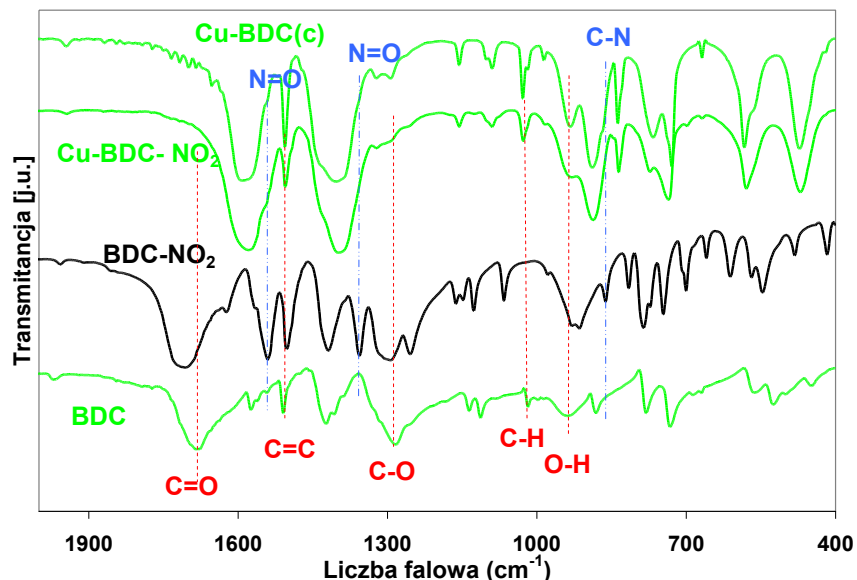
Obecność grup aminowych powoduje znaczne zmniejszenie powierzchni właściwej ($\sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ (Cu-BDC-NH₂(25%)).

Drugą grupą z serii materiałów z „dodatkowymi” grupami funkcyjnymi były układy, do których podczas syntezy wprowadzano grupę nitrową (elektrono akceptorową), poprzez częściowe zastąpienie kwasu tereftalowego (25%) jego nitrową pochodną (kwas 2-nitrotereftalowy).

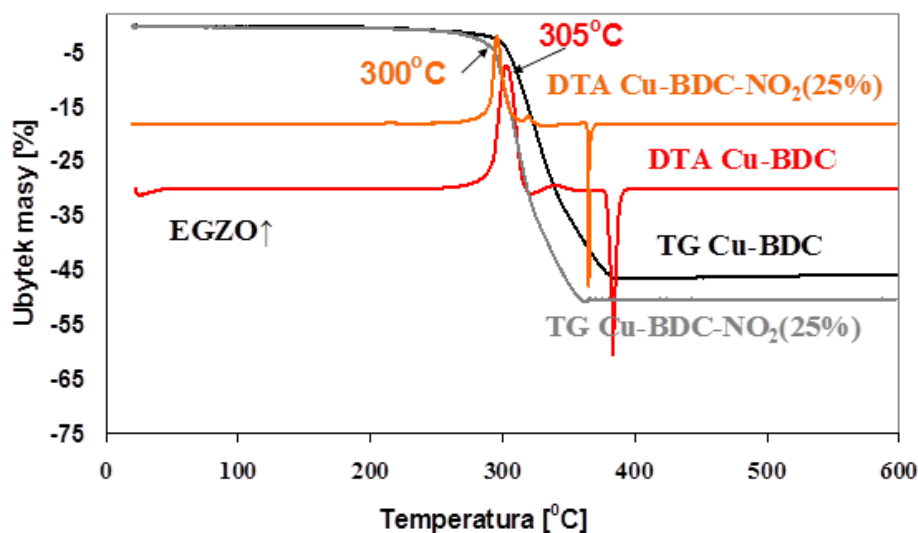
Wprowadzenie podczas syntezy materiału Cu-BDC-NO₂(25%) kwasu 2-nitrotereftalowego prowadziło do otrzymania identycznej struktury jak w przypadku użycia tylko kwasu tereftalowego (materiał Cu-BDC(c) Rys. 182). Interesującym faktem jest to, że dyfraktogram otrzymany dla materiału Cu-BDC-NO₂(25%) jest identyczny z tym otrzymanym dla materiału Cu-BDC-NH₂(25%).



Rys. 182. Dyfraktogram materiału Cu-BDC-NO₂(25%)

Rys. 183. Widmo FT-IR materiału Cu-BDC-NO₂(25%)

Dla łatwiejszej interpretacji widm w podczerwieni materiałów uzyskiwanych w obecności kwasu 2-nitrotereftalowego zestawiono uzyskiwane widma dla tych materiałów z materiałem niemodyfikowanym oraz ligandami będącymi substratami powstałego materiału MOF. Charakterystyczne pasma pochodzące od wiązań występujących w grupach nitrowych czyli symetryczne i asymetryczne N=O przy 1353 i 1537 cm⁻¹ oraz C-N przy 860 cm⁻¹ w otrzymanym preparacie nie są widoczne ze względu na występowanie w tym regionie szerokich pasm pochodzących od pozostałych wiązań występujących w stosowanych ligandach organicznych. Analiza FT-IR w tym przypadku nie pozwala wykluczyć czy potwierdzić obecności nitrowej pochodnej kwasu tereftalowego w otrzymanym preparacie.

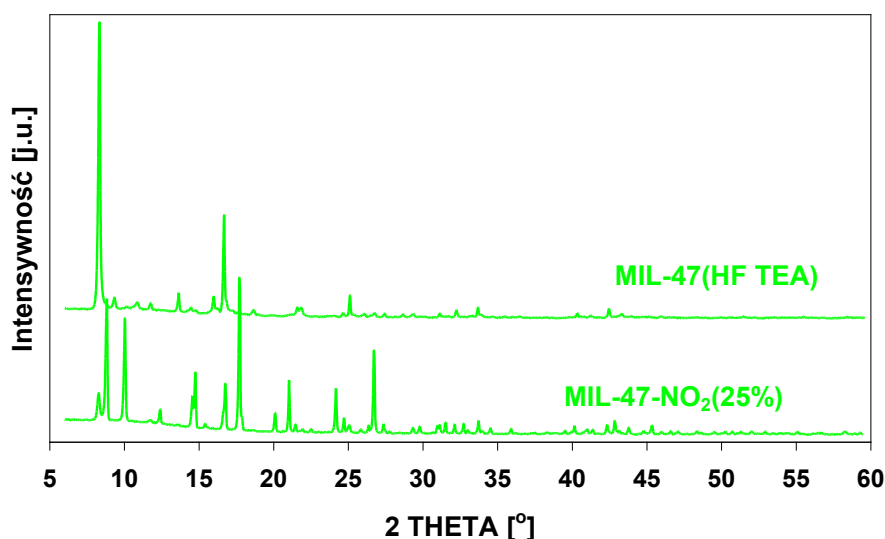
Rys. 184. Krzywe TG i DTA dla materiału Cu-BDC-NO₂(25%)

Prezentacja wyników

Analiza termiczna w atmosferze powietrza wskazuje na niewielkie przesunięcie głównego efektu egzotermicznego w kierunku niższych temperatur (300°C) w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym. Obserwowany jest również niewielki wzrost ubytku masy z 46% do 50% masy początkowej, co wskazuje na większy udział części organicznej w materiale syntetyzowanym w obecności nitrowej pochodnej kwasu BDC.

Analiza elementarna wykazała następujący skład materiału 0,718% N, 26,72% C i 1,778% H. Obliczony na tej podstawie stosunek ligandów występujących w materiale Cu-BDC-NO₂(25%) BDC do BDC-NO₂ wyniósł 1 : 0,23 (zakładana ilość 1 : 0,33).

Powierzchnia właściwa materiału Cu-BDC-NO₂(25%) wyniosła 44 m²/g i jest podobna do tej uzyskiwanej przez materiał Cu-BDC-NH₂(25%).



Rys. 185. Dyfraktogram materiału MIL-47-NO₂(25%)

W przypadku materiału MIL-47-NO₂(25%) otrzymany dyfraktogram wskazuje na krystaliczność otrzymanego produktu. Jednakże różni się on znacząco od układu MIL-47(HF TEA).

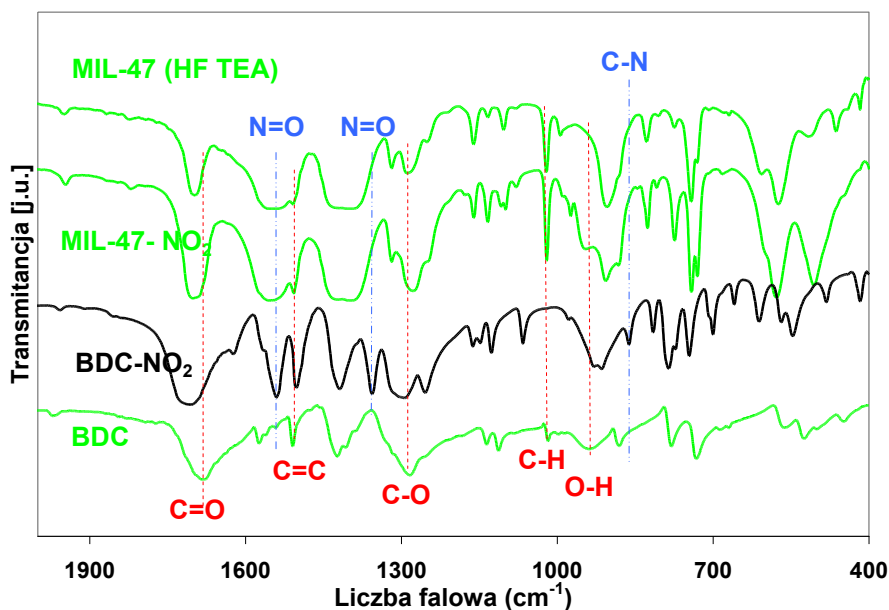
Widmo FT-IR układu potencjalnie zawierającego grupy nitrowe nie pozwala jednoznacznie potwierdzić ich obecności. Podobnie jak miało to miejsce dla wcześniej opisywanego materiału w miejscu występowania charakterystycznych pasm przypisywanym wiązaniom występującym w grupach nitrowych rejestrowane są szerokie pasma przysłaniające je.

Aby potwierdzić lub wykluczyć obecność grup nitrowych wykonano analizę elementarną (0,094% N, 46,13% C, 2,52% H). Stosunek BDC do BDC-NO₂ w otrzymanym

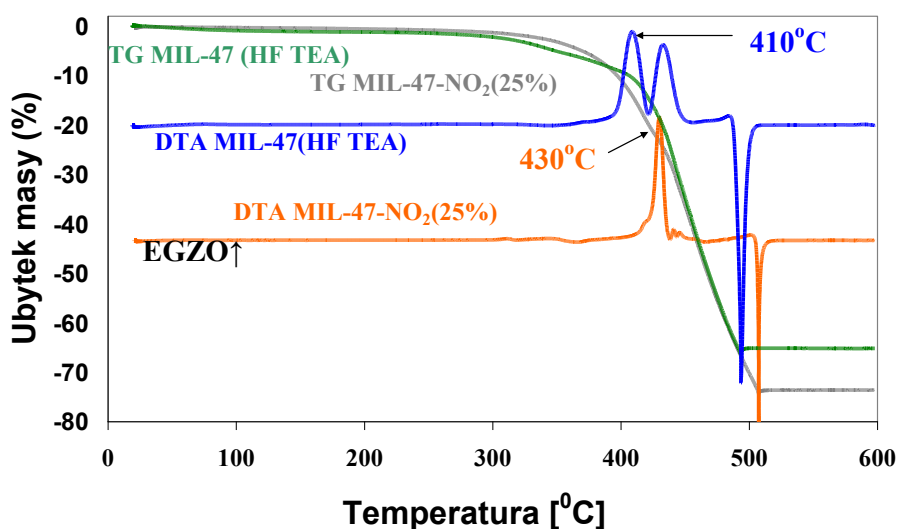
Prezentacja wyników

materiale wynosi 1 : 0,014, co świadczy o bardzo niewielkiej liczbie grup nitrowych w otrzymanym produkcie.

Wyniki te znajdują potwierdzenie w analizie termicznej tego układu. Główny efekt egzotermiczny położony jest w tym samym miejscu, co dla układu otrzymywanego bez nitrowej pochodnej BDC (430°C). Całkowity ubytek masy był większy niż dla materiału niemodyfikowanego i wyniósł 73% (dla układu bez -NO₂ 65%).

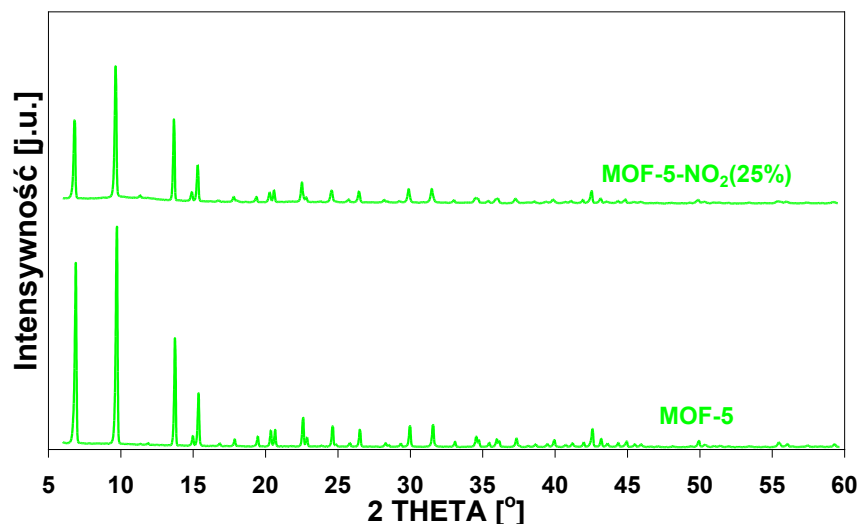


Rys. 186. Widmo FT-IR materiału MIL-47-NO₂(25%)



Rys. 187. Krzywe TG i DTA dla materiału MIL-47-NO₂(25%)

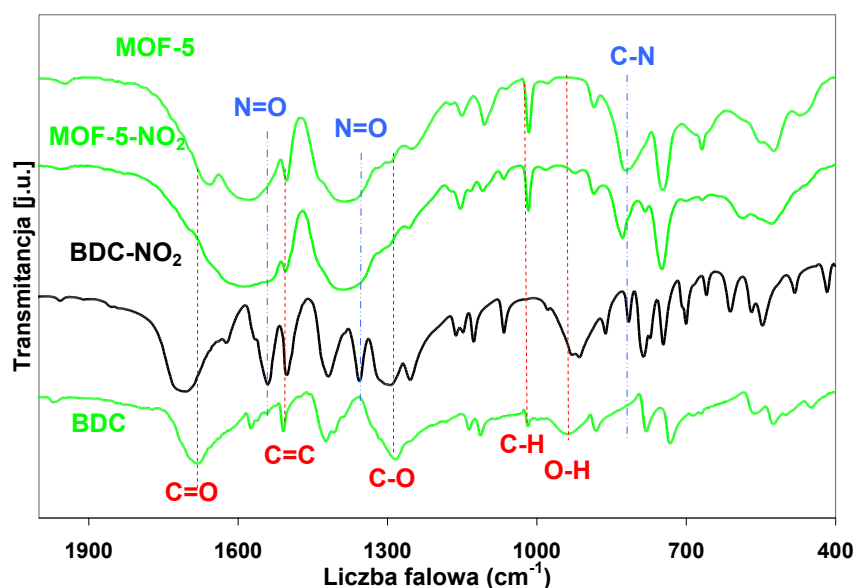
Otrzymany układ MIL-47-NO₂(25%) ma znacząco mniej rozwiniętą powierzchnię właściwą (70 m²/g BET, mikropory zajmują 30m²/g – t-plot) niż materiał nie modyfikowany (490 m²/g BET).



Rys. 188. Dyfraktogram materiału MOF-5-NO₂(25%)

Zastąpienie 25% BDC jego nitrowym analogiem w przypadku syntezy materiału MOF-5-NO₂(25%) prowadziło do uzyskania produktu o identycznej strukturze (XRD) jak w przypadku materiału niemodyfikowanego. Obserwowano niewielki spadek intensywności refleksów XRD dla materiału uzyskiwanego w obecności kwasu 2-nitrotereftalowego.

Widma FT-IR dla materiału MOF-5-NO₂(25%), tak jak to miało miejsce we wcześniejszych przypadkach, nie pozwala potwierdzić obecności grup nitrowych w finalnym produkcie.

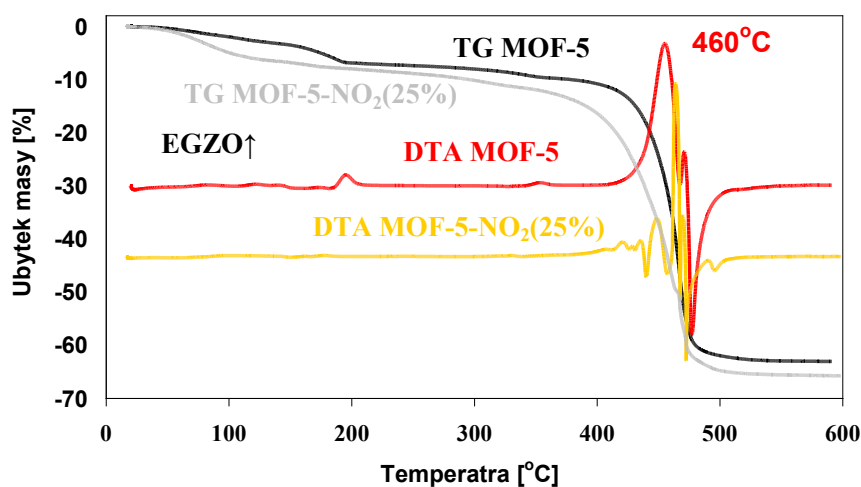


Rys. 189. Widmo FT-IR materiału MOF-5-NO₂(25%)

Prezentacja wyników

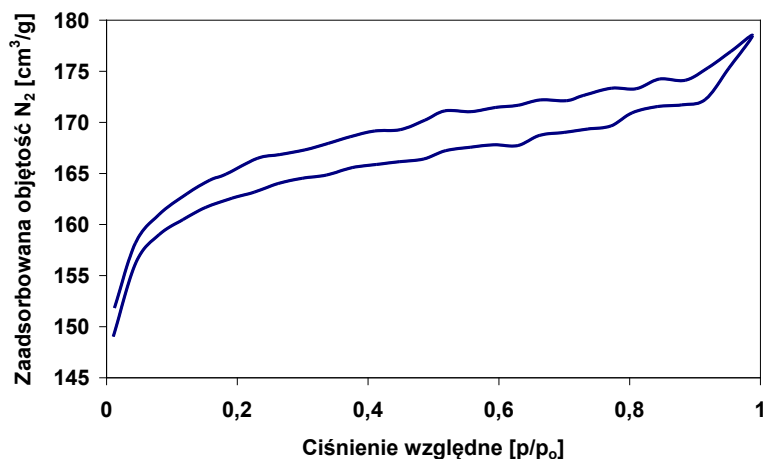
Analiza elementarna próbki z wprowadzoną grupą nitrową przedstawia następujący skład 1,298% N, 34,91% C oraz 2,171% H. Obliczony na tej podstawie stosunek wprowadzonych ligandów organicznych wyniósł (BDC : BDC-NO₂) 1 : 0,34 (zakładany 1 : 0,33).

Otrzymany materiał posiada rozwiniętą powierzchnię właściwą 440 m²/g (BET) oraz objętość porów wynoszącą 0,28 cm³/g (mikropory zajmują powierzchnię 430 m²/g i objętość 0,25 cm³/g (t-plot)). Powierzchnia jest nieco niższa niż dla materiału niemodyfikowanego grupami nitrowymi (520 m²/g). Również kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu jest inny.

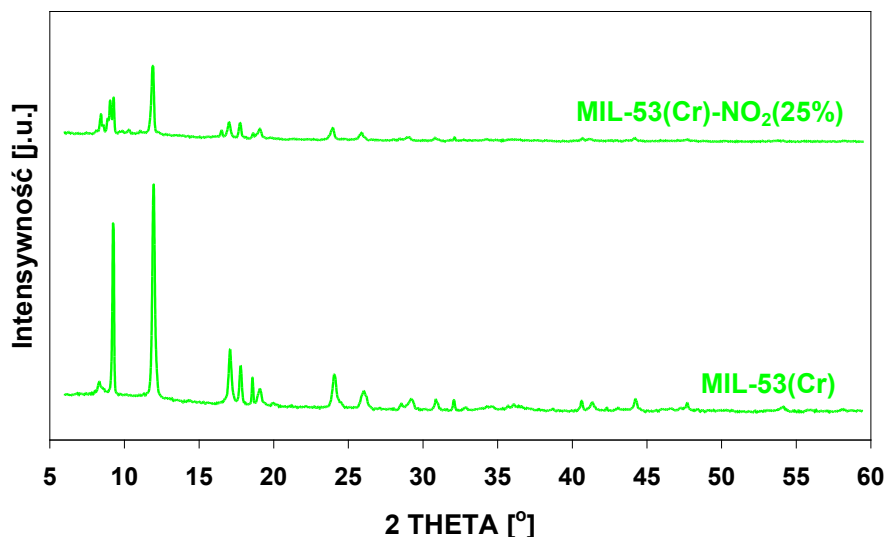


Rys. 190. Krzywe TG i DTA dla materiału MOF-5-NO₂(25%)

Analiza termiczna materiału MOF-5-NO₂(25%) wskazuje na mniejszą odporność termalną tego materiału w porównaniu do MOF-5, co może wynikać z mniejszej trwałości termicznej nitrowej pochodnej kwasu tereftalowego. Całkowity ubytek masy materiału zawierającego grupy nitrowe wyniósł 63% masy początkowej.



Rys. 191. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla materiału MOF-5-NO₂



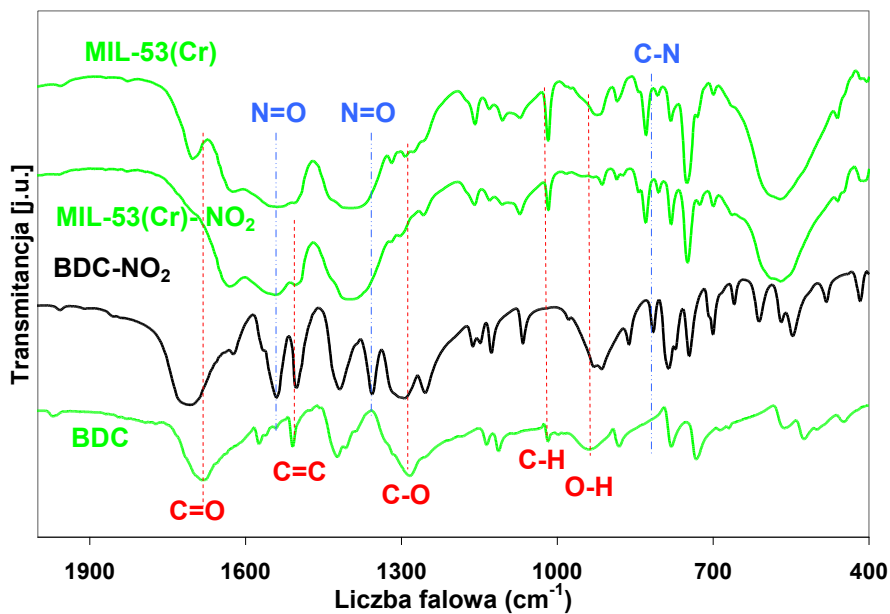
Rys. 192. Dyfraktogram materiału MIL-53(Cr)-NO₂(25%)

Modyfikując syntezę materiału MIL-53(Cr) poprzez zastąpienie części BDC jego nitrowym analogiem otrzymano materiał o podobnym rentgenogramie jak dla układu niemodyfikowanego. Najintensywniejsze refleksy położone są przy tych samych wartościach kąta 2 theta, jednak są nieco mniej intensywne niż w przypadku MIL-53(Cr) (Rys. 192).

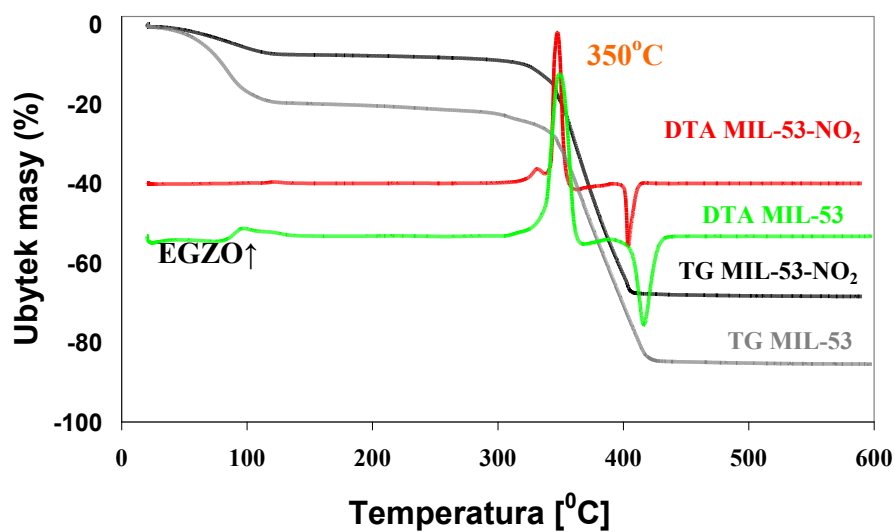
Rejestrowane widma w podczerwieni materiału MIL-53(Cr)-NO₂(25%) nie pozwalają na jednoznaczne wskazanie występowania grup nitrowych w produkcie syntezy (Rys. 193).

Analiza elementarna tego materiału wskazuje na następujący skład 0,86% N, 30,74% C oraz 2,22% H. Obliczony na tej podstawie stosunek BDC : BDC-NO₂ wynosi 1 : 0,24 (zakładany 1 : 0,33).

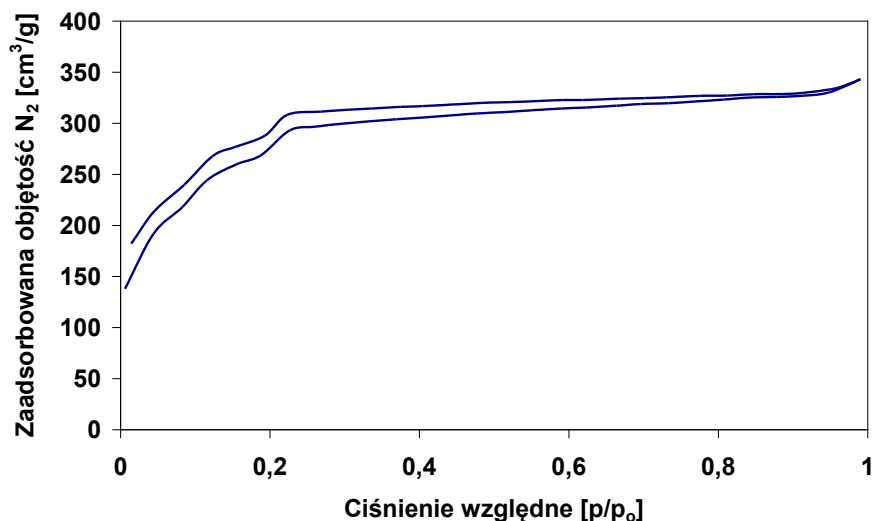
Wykonana analiza termiczna materiału MIL-53(Cr)-NO₂(25%) wskazuje na podobną trwałość materiału zawierającego grupy nitrowe i układu bez tych grup. Główny efekt egzotermiczny położony w tym samym miejscu Rys. 194. Licząc ubytek masy od temperatury powodującej desorpcję wody, wynosi on 60% dla układu z grupami nitrowymi, a dla układu niemodyfikowanego 65%.



Rys. 193. Widmo FT-IR materiału MIL-53(Cr)-NO₂(25%)



Rys. 194. Krzywe TG i DTA dla materiału MIL-53(Cr)-NO₂(25%)



Rys. 195. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla materiału MIL-53(Cr)-NO₂(25%)

Pomiary sorptometryczne wykazały, że materiał MIL-53(Cr)-NO₂(25%) posiada rozwiniętą powierzchnię właściwą 880 m²/g oraz objętość porów wynoszącą 0,53 cm³/g (840 m²/g i 0,47 cm³/g to mikropory – t-plot) i jest ona podobna do tej uzyskiwanej dla materiału niemodyfikowanego (940 m²/g). Również przebieg izotermy adsorpcji/desorpcji azotu jest podobny. Obydwie izotermy nie pokrywają się, co związane może być z właściwościami MIL-53(Cr)-NO₂(25%) (materiał o „oddychającym” szkielecie).

Ostatnim z serii materiałów podczas syntezy, których używano kwasu 2-nitrotrefalowego jest materiał MIL-101(Cr)-NO₂(25%). Otrzymany rentgenogram tego materiału nie różni się od tego rejestrowanego dla materiału wyjściowego Rys. 196, wskazuje to na podobieństwo struktur tych dwóch materiałów (materiał modyfikowany posiada mniejszą intensywność rentgenogramu).

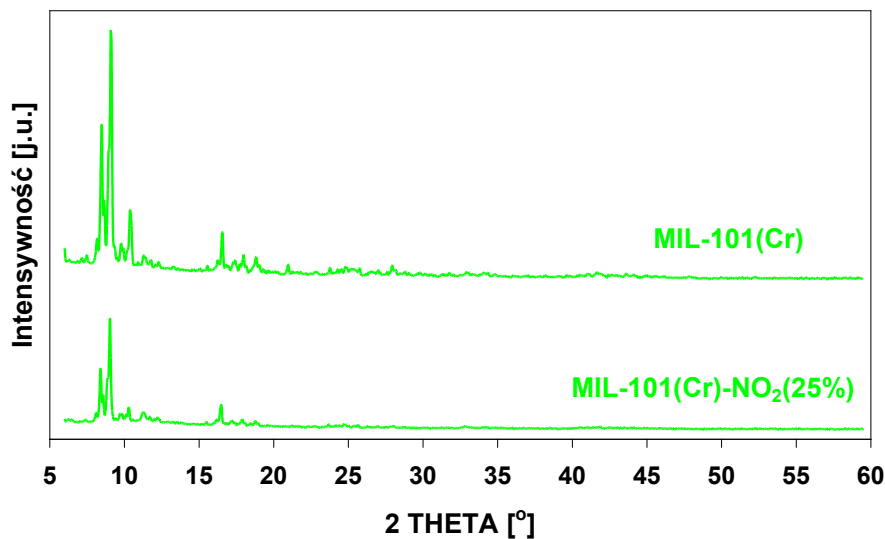
Analiza widma FT-IR materiału MIL-101(Cr)-NO₂(25%) (Rys. 197) wskazywać może na obecność grup nitrowych w tym materiale. Świadczy o tym niewielkie przegięcie przy 1537 cm⁻¹ mogące pochodzić od wiązania N=O oraz znaczne poszerzenie pasma przy ok. 1390 cm⁻¹.

Analiza elementarna tego materiału wykazała następujący skład 1,32% N, 34,92% C i 2,96% H. Obliczony na tej podstawie stosunek BDC : BDC-NO₂ wyniósł 1 : 0,35 (zakładany 1 : 0,33).

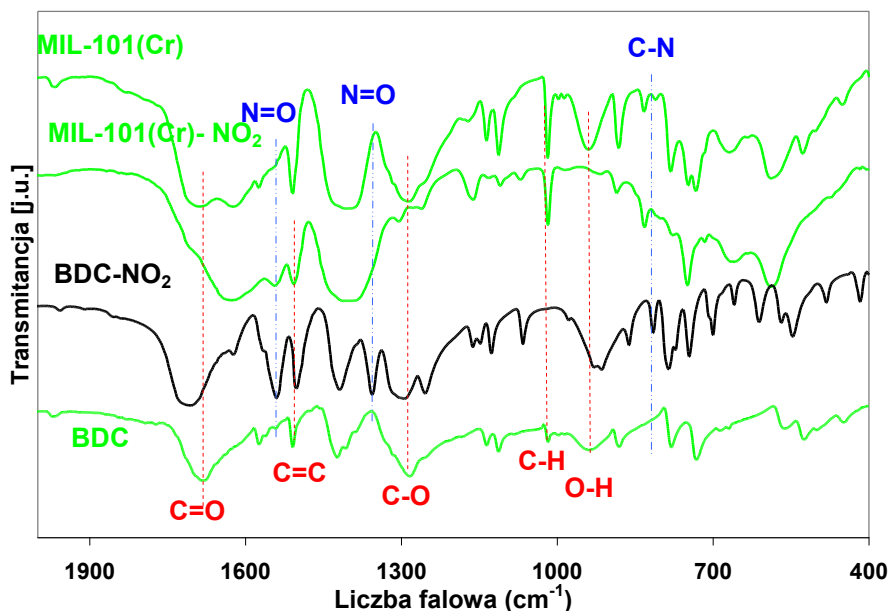
Krzywe TG i DTA materiału MIL-101(Cr)-NO₂(25%) wskazują na znacznie gorszą odporność tego materiału na działanie temperatury w porównaniu z materiałem MIL-101(Cr) (Rys. 198), co wynika z niższej trwałości nitrowej pochodnej ligandu organicznego.

Prezentacja wyników

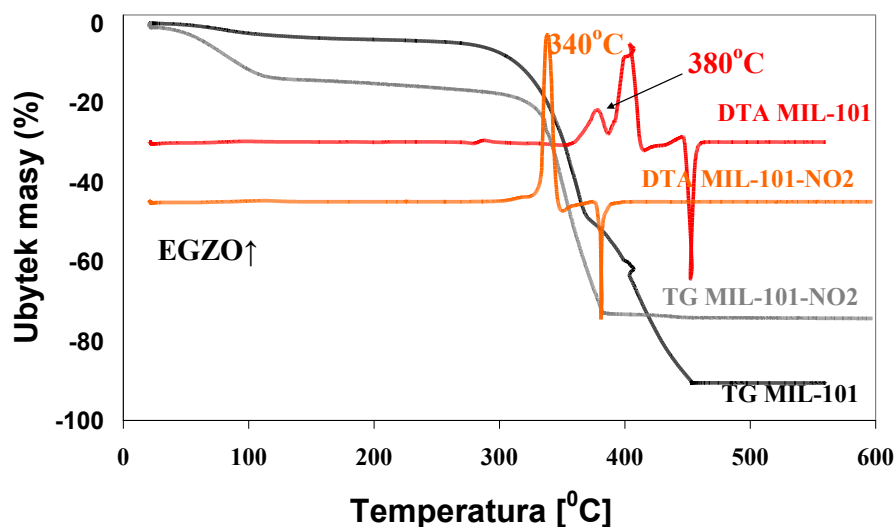
Materiał MIL-101(Cr)-NO₂(25%) charakteryzuje się bardzo rozwiniętą powierzchnią właściwą wynoszącą 2840 m²/g (BET) oraz objętością porów wynoszącą 0,99 cm³/g (mikropory 2760 m²/g i 0,9 cm³/g - t-plot) . Izoterma ma znamiona izotermy typu I (Rys. 199) i jest bliźniaczo podobna do tej otrzymywanej dla materiału MIL-101(Cr). Warte podkreślenia jest zmniejszenie objętości porów z 1,49 do 0,99 cm³/g.



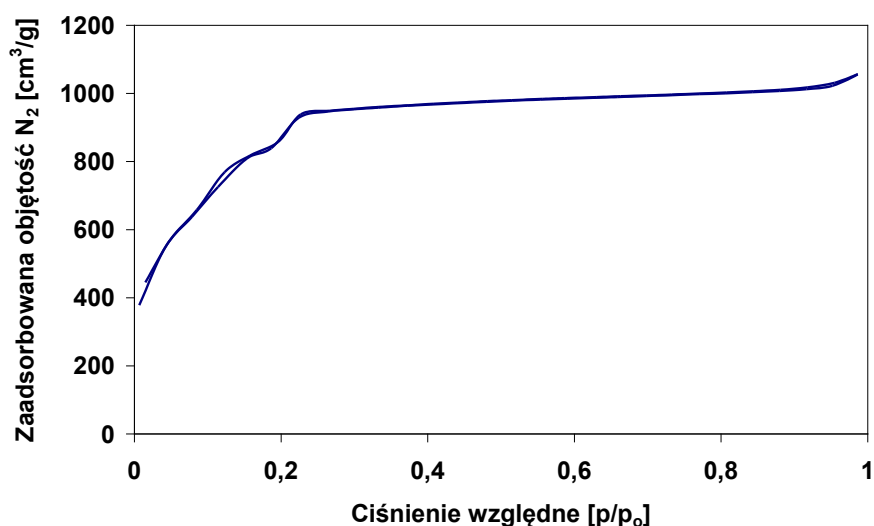
Rys. 196. Dyfraktogram materiału MIL-101(Cr)-NO₂(25%)



Rys. 197. Widmo FT-IR materiału MIL-101(Cr)-NO₂(25%)



Rys. 198. Krzywe TG i DTA dla materiału MIL-101(Cr)-NO₂(25%)



Rys. 199. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla materiału MIL-101(Cr)-NO₂(25%)

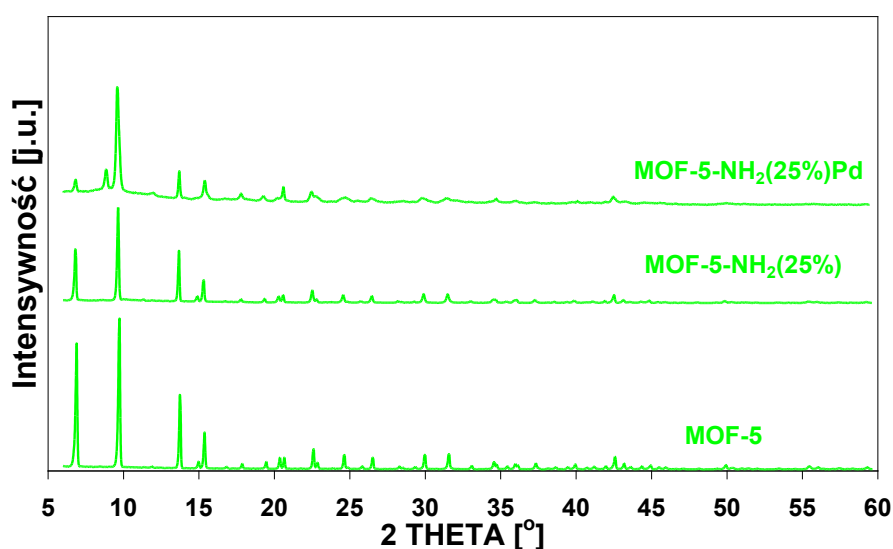
5.2.4 Charakterystyka preparatów zawierających dodatkowe kationy palladu („materiały dekorowane”)

Spośród kilku otrzymanych materiałów MOF zawierających dodatkowe grupy aminowe wybrano dwa materiały MOF-5-NH₂(25%) oraz MIL-53-NH₂(25%), do których planowano trwale wprowadzić pallad poprzez koordynacyjne związanie kationów Pd²⁺ z grupami aminowymi występującymi w tych materiałach. Są to materiały, które nie wykazywały aktywności w reakcji utleniania cykloheksenu. Pojawienie się aktywności po modyfikacji palladem byłoby jednoznacznym dowodem katalicznego działania palladu. Pallad należy do metali szlachetnych o bardzo wysokiej aktywności katalicznej, szczególnie

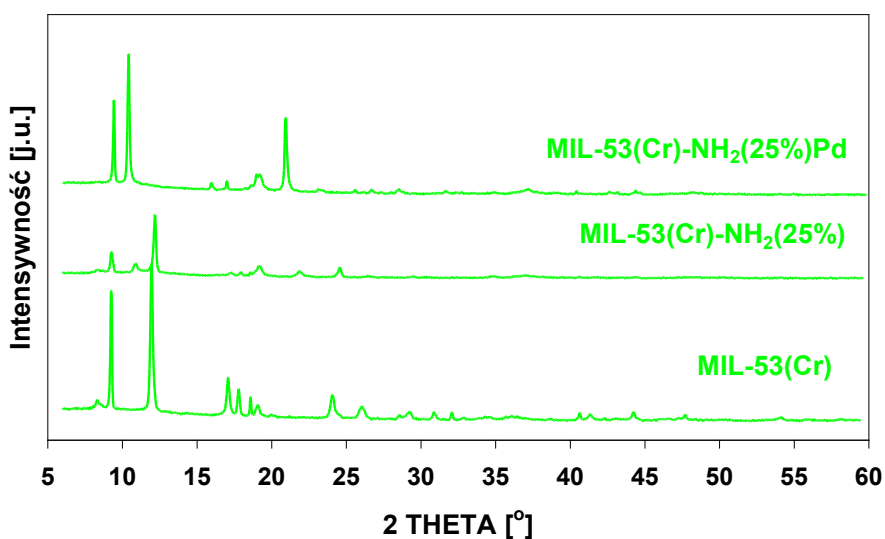
w reakcjach selektywnego utleniania.(np. w reakcji Wackera czyli bezpośrednie utlenianie etenu do acetaldehydu). Przyłączenie palladu do grup aminowych w materiale MOF pozwalałoby otrzymać katalizator heterogeniczny.

Pomiary XRD materiałów impregnowanych roztworem soli octanu palladu nie wykazują znaczących zmian w profilu rentgenowskim materiału MOF-5-NH₂(25%)Pd (Rys. 200), struktura została zachowana. Natomiast w przypadku materiału MIL-53-NH₂(25%)Pd obserwowano zmiany struktury (Rys. 201).

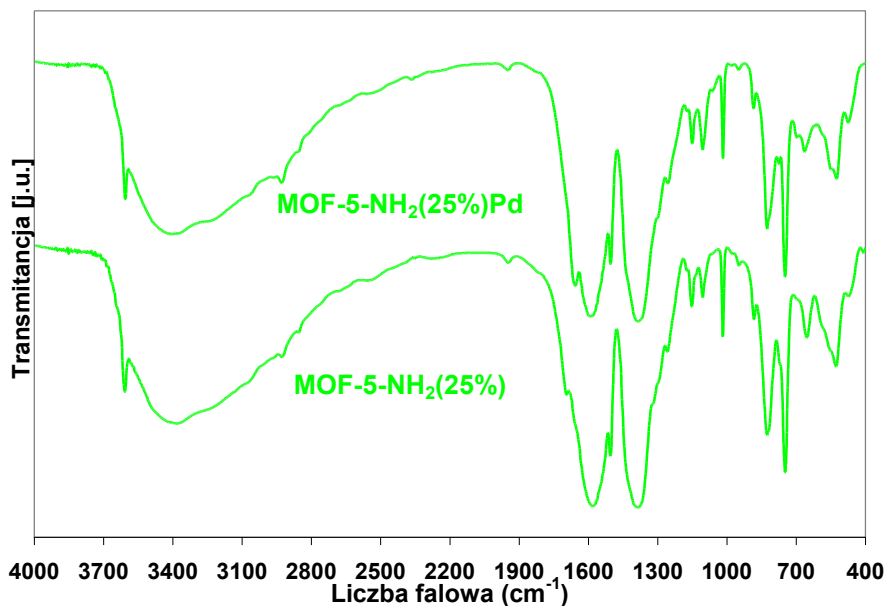
Widma FT-IR dla obydwu materiałów modyfikowanych palladem nie przedstawiają znaczących zmian (Rys. 202 i 203).



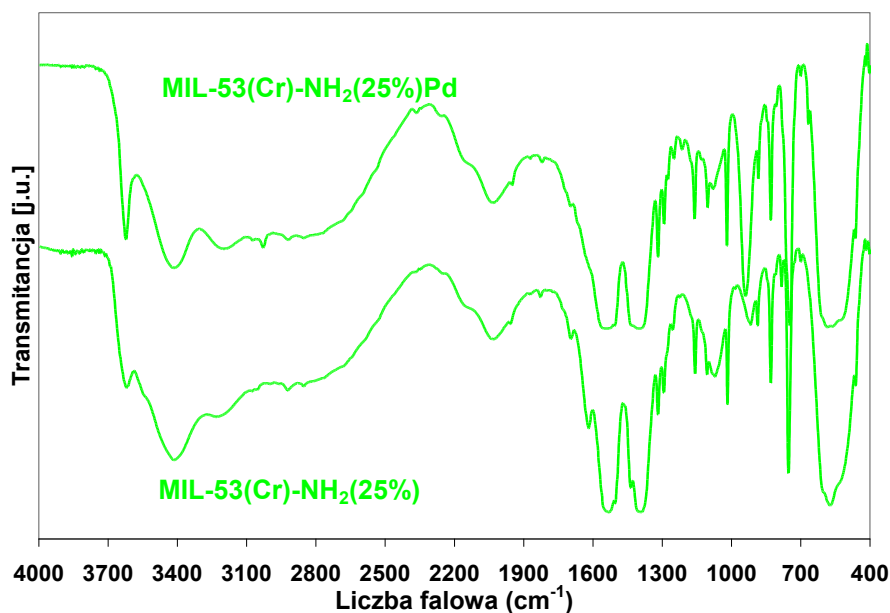
Rys. 200. Dyfraktogram materiału MOF-5-NH₂(25%)Pd



Rys. 201. Dyfraktogram materiału MIL-53-NH₂(25%)Pd



Rys. 202. Widmo FT-IR materiału MOF-5-NH₂(25%)Pd

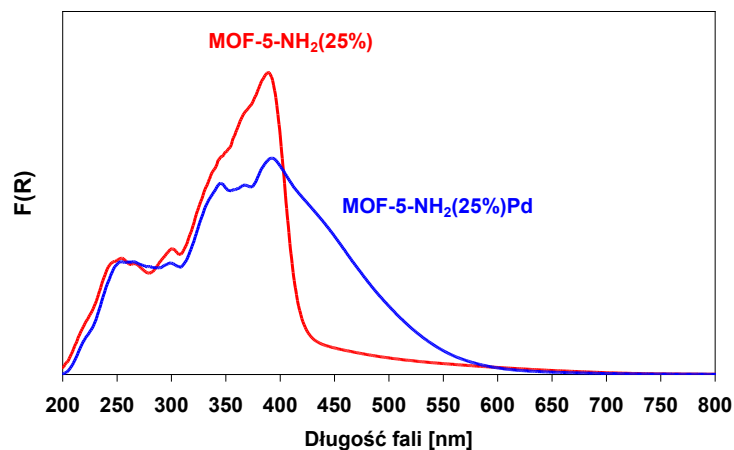


Rys. 203. Widmo FT-IR materiału MIL-53-NH₂(25%)Pd

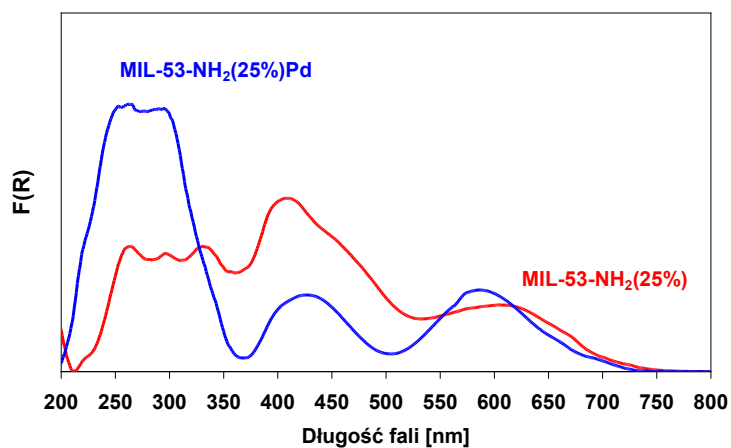
W wyniku impregnacji roztworem palladu materiału MOF-5-NH₂(25%), którego wyjściowy kolor jest blado żółty preparat trwale zmienił barwę na jasno brązową (nie zmieniona pomimo ekstrakcji DMF). W przypadku materiału MIL-53-NH₂(25%) zmiany barwy nie rejestrowano. Wyżej opisany fakt znalazł swe potwierdzenie w prezentowanych widmach UV-Vis. W przypadku materiału: MOF-5-NH₂(25%)Pd rejestrowane jest pasmo od 425 do ok. 600 nm, które nie występuje w materiale wyjściowym. Pochodzi ono

Prezentacja wyników

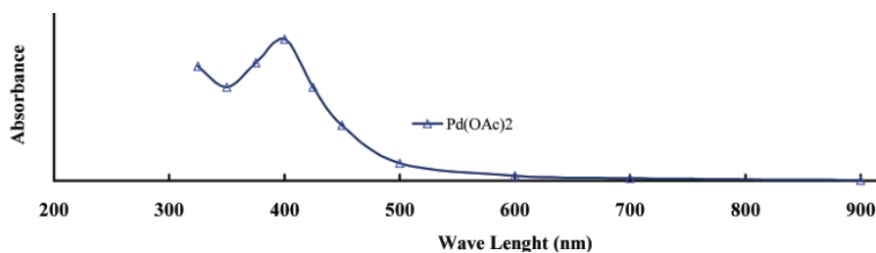
najprawdopodobniej, jak sugerują dane literaturowe²⁶², od Pd^{2+} (Rys. 206). Maksimum tego pasma ok. 400 nm nakłada się na pasma pochodzące od materiału wyjściowego. W przypadku MIL-53-NH₂(25%)Pd nie obserwowano zmiany barwy oraz brak charakterystycznego pasma posiadającego maksimum przy ok. 400 nm, co może świadczyć o braku obecności palladu (II) w tym materiale (Rys. 205). Zmiany w widmie UV tego materiału mogą wynikać z zmian struktury tego materiału.



Rys. 204. Widma UV-Vis materiałów: MOF-5-NH₂(25%)Pd oraz MOF-5-NH₂(25%)



Rys. 205. Widma UV-Vis materiałów: MIL-53-NH₂(25%)Pd oraz MIL-53-NH₂(25%)



Rys. 206. Widmo literaturowe UV-Vis octanu palladu [²⁶²]

Prezentacja wyników

Tabela. 16. Zestawienie tabelaryczne wyników prezentowanych syntez (- oznacza nie badano)

Lp.	Nazwa materiału	Struktura	Powierzchnia właściwa [m ² /g], objętość porów [cm ³ /g]	Trwałość termiczna w atmosferze powietrza [°C]	Uwagi
Materiały do syntezy których użyto Zn²⁺					
1	Zn-BDC(a)	nieznana	<10	-	-
2	Zn-BDC(b)	nieznana	<10	-	-
3	Zn-BDC(c)	nieznana	<10	-	-
4	Zn-BDC(Na)	Sól cynkowa BDC	-	-	-
5	MOF-5	Zgodna z [86]	520 0,34	400	-
6	α-MOF-5	Zgodna z [86]	250 0,2	-	Mniejsza intensywność rentgenogramu niż MOF-5
7	β-MOF-5	Zgodna z [86]	150 0,15	-	Mniejsza intensywność rentgenogramu niż MOF-5
8	Zn-BTC(a)	nieznana	<10	-	-
9	Zn-BTC(b)	nieznana	<10	-	-
10	Zn-BTC(c)	nieznana	<10	-	-
11	Zn-BTC(Na)	nieznana	<5	-	-
12	Zn-BTC	nieznana	16	-	-
13	Zn-BDS-1	Niewielka intensywność refleksów	<10	-	-
14	Zn-BDS-2	ZnO	-	-	-
15	Zn-BDS-3	ZnO	-	-	-
16	ZIF-8	Zgodna z [73]	830 0,64	280	-
17	ZIF-8 (1)	Zgodna z [73]	-	-	Niewielka wydajność
Materiały do syntezy których użyto Cu²⁺					
18	Cu-BDC(a)	nieznana	200 0,13	305	-
19	Cu-BDC(b)	nieznana	-	-	-
20	Cu-BDC(c)	nieznana	-	-	-
21	Cu-BTC(OC)	Zgodna z [242]	-	-	-
22	Cu-BTC(OC)2	Zgodna z [242]	-	-	-
23	Cu-BTC(Cl)	Zgodna z [242]	-	-	-
24	Cu-BTC(a)	Zgodna z [242]	780 0,45	200	-
25	Cu-BTC(b)	Zgodna z [242]	720 0,44	-	Najwyższa intensywność rentgenogramu
26	Cu-BTC(c)	Zgodna z [242]	-	-	-
27	Cu-BDS	nieznana	<10	370	-

Prezentacja wyników

28	ZIF-Cu(IM) ₂ P	Zgodna z [243]	-	-	-
29	ZIF-Cu(IM) ₂ B	Zgodna z [243]	110 0,14	280	Lepsza intensywność rentgenogramu
30	Cu-MIM	nieznana	<10	-	
31	MOF-R	obecność substratów	-	-	Niska wydajność
32	MOF-M	obecność substratów	-	-	Niska wydajność
Materiały do syntezy których użyto Fe³⁺					
33	Fe-BDC-1	nieznana	<10	-	-
34	Fe-BDC-2	nieznana	<10	-	-
35	1/4Fe-BDC(Na)	Fe ₂ O ₃	-	-	-
36	1/2 Fe-BDC(Na)	Fe ₂ O ₃	-	-	-
37	3/4 Fe-BDC(Na)	Fe ₂ O ₃	-	-	-
38	Fe-BDC(Na)	Fe ₂ O ₃	-	-	-
39	M-101(Fe)	nieznana	<10	-	-
40	Fe-BTC-1	Fe ₂ O ₃	-	-	-
41	Fe-BTC-2	amorficzna	<10	-	-
42	Fe-BTC-3	Zgodna z [245]	130	-	Medium reakcji był EtOH
43	Fe-BTC-4	amorficzna	<10	-	-
44	Fe-BTC-5	amorficzna	-	-	-
45	Fe-BTC-6	Zgodna z [245]	1490 0,73	300	Medium reakcji był EtOH
46	Fe-BTC-7	amorficzna	<10	-	-
47	1/4Fe-BTC(Na)	amorficzna	<10	-	-
48	1/2Fe-BTC(Na)	amorficzna	<10	-	-
49	3/4Fe-BTC(Na)	amorficzna	<10	-	-
50	Fe-BTC(Na)	amorficzna	-	-	-
51	M-100(Fe)	nieznana	20	-	Niska intensywność rentgenogramu
52	Fe-BDS-1	amorficzna	<10	-	-
53	Fe-BDS-2	Fe ₂ O ₃	-	-	-
54	Fe-BDS-3	Fe ₂ O ₃	-	-	-
55	Fe-BDS-4	amorficzna	<10	-	-
Materiały do syntezy których użyto Cr³⁺					
56	Cr-BDC	nieznana	290 0,25	300	Niska intensywność rentgenogramu
57	MIL-101(Cr)	Zgodna z [246]	2680 1,49	300	-
58	MIL-53(Cr)	Zgodna z [247]	940 0,57	300	-
59	1/4Cr-BDC(Na)	nieznana	<10	-	Niska intensywność rentgenogramu
60	1/2Cr-BDC(Na)	nieznana	<10	-	Niska intensywność rentgenogramu
61	3/4Cr-BDC(Na)	nieznana	<10	-	Niska intensywność rentgenogramu
62	Cr-BDC(Na)	nieznana	43	300	Niska intensywność rentgenogramu
63	Cr-BTC-1	amorficzna	<10	-	-
64	Cr-BTC-2	amorficzna	<10	-	-
65	Cr-BTC-3	amorficzna	<10	-	-
66	Cr-BTC-4	amorficzna	<10	-	-

Prezentacja wyników

67	Cr-BTC-5	amorficzna	920 0,46	250	-
68	Cr-BTC-6	amorficzna	<10	-	-
69	Cr-BTC-7	amorficzna	<10	-	-
70	1/4Cr-BTC(Na)	amorficzna	<10	-	-
71	1/2Cr-BTC(Na)	amorficzna	<10	-	-
72	3/4Cr-BTC(Na)	amorficzna	<10	-	-
73	Cr-BTC(Na)	amorficzna	<10	-	-
74	Cr-BDS	amorficzna	<10	-	-
Materiały do syntezy których użyto Mn²⁺					
75	Mn-BDC-1	Sól manganowa BDC	-	-	-
76	Mn-BDC(Na)	Sól manganowa BDC	-	-	-
77	Mn-BTC-1	Amorficzna	-	-	-
78	Mn-BTC-2	Nieznana	<10	200(pierwszy efekt egzo. ok. 430)	-
79	Mn-BTC-3	Prawdopodobnie sól manganowa BTC	-	-	-
80	Mn-BTC-4	Nieznana	<10	200(pierwszy efekt egzo. ok. 430)	-
81	Mn-BTC(Na)	Prawdopodobnie sól manganowa BTC	-	-	-
82	Mn-BDS-1	-	-	-	Znikoma wydajność
Materiały do syntezy których używano V³⁺, V⁴⁺ i V⁵⁺					
83	MIL-47	Zgodna z [250]	160 0,11	300	-
84	MIL-47 (HF)	Zgodna z [250]	<10	300	-
85	M-47 (HF TEA)	Zgodna z [250]	490 0,32	300	-
86	V-BDC(Na)	Brak osadu	-	-	-
87	V-BTC-1	Brak osadu	-	-	-
88	V-BTC-2	nieznana	<10	-	Brak charakterystycznych pasm dla BTC w IR
89	V-BTC-3	nieznana	<10	Pierwszy efekt egzo. ok. 250	-
90	V-BTC-4	Brak osadu	-	-	-
91	V-BTC-5	nieznana	<10	-	Brak charakterystycznych pasm dla BTC w IR
92	V-BTC(Na)	Brak osadu	-	-	-
Materiały do syntezy których użyto Sn⁴⁺					
93	Sn(IV)BDC-1	SnO ₂	-	-	-
94	Sn(IV)BDC-3	SnO ₂	-	-	-
95	Sn(IV)BDC-5	SnO ₂	-	-	-
96	Sn(IV)BDC-6	SnO ₂	-	-	-

Prezentacja wyników

97	Sn(IV)BDC-7	SnO ₂	-	-	-
98	Sn(IV)BDC-8	SnO ₂	-	-	-
99	Sn(IV)BDC-9	SnO ₂	-	-	-
100	Sn(IV)BDC-10	SnO ₂	-	-	-
101	Sn(IV)BDC-11	SnO ₂	-	-	-
102	Sn(IV)BDC-17	SnO ₂	-	-	-
103	Sn(IV)BTC-2	SnO ₂	-	-	-
104	Sn(IV)BTC-4	SnO ₂	-	-	-
Materiały do syntezy których użyto Sn²⁺					
105	Sn(II)BDC-14	SnO ₂	-	-	-
106	Sn(II)BDC-16	nieznana	<10	410	Źródłem cyny był siarczan
107	Sn(II)BDC(Na)-1	nieznana	<10	280	Źródłem cyny był siarczan
108	Sn(II)BTC-13	SnO ₂	-	-	-
109	Sn(II)BTC-15	SnO ₂	-	-	-
110	Sn(II)BTC(Na)-1	SnO ₂	-	-	-
111	Sn(II)BTC(Na)-2	nieznana	<10	360	Źródłem cyny był siarczan
112	Sn(II)BDS-1	SnO ₂	-	-	-
Materiały do syntezy których użyto Ni²⁺					
113	Ni-BDC(a)	Sól niklowa BDC	-	-	-
114	Ni-BDC(b)	Sól niklowa BDC	-	-	-
115	Ni-BDC(c)	Sól niklowa BDC	-	-	-
116	Ni-BDC(Na)	Sól niklowa BDC	-	-	-
117	Ni-BTC(a)	Sól niklowa BTC	-	-	-
118	Ni-BTC(b)	Sól niklowa BTC	-	-	-
119	Ni-BTC(c)	Sól niklowa BTC	-	-	-
120	Ni-BTC(Na)	Sól niklowa BTC	-	-	-
121	Ni-BDS	Ni(OH) ₂	-	-	-
Materiały do syntezy których użyto Co²⁺					
122	Co-BDC(a)	Sól kobaltowa BDC	-	-	-
123	Co-BDC(b)	Sól kobaltowa BDC	-	-	-
124	Co-BDC(c)	Sól kobaltowa BDC	-	-	-
125	Co-BDC(Na)	Sól kobaltowa BDC	-	-	-
126	Co-BTC(a)	amorficzna	<10	-	-
127	Co-BTC(b)	amorficzna	<10	-	-
128	Co-BTC(c)	amorficzna	<10	-	-

Prezentacja wyników

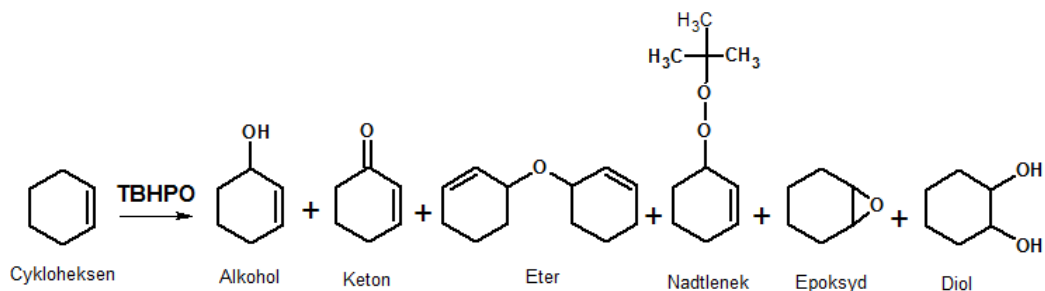
129	Co-BTC(Na)	amorficzna	<10	-	-
130	Co-BDS	amorficzna	<10	-	-
Materiały do syntezy których użyto dwa kationy					
131	1/3Cr+2/3FeBDC	FeO(OH)	-	-	-
132	1/2Cr+1/2FeBDC	FeO(OH)	-	-	-
133	2/3Cr+1/3FeBDC	FeO(OH)	-	-	-
134	Zn+CuBDC	nieznana	18	-	-
135	Fe+CuBDC	Przypomina rentgenogram Fe-BDC-1	<10	-	-
136	Cr+CuBDC	amorficzna	<10	-	-
137	Fe+CuBTC	Przypomina rentgenogram Cu-BTC	264 0,19	200	-
138	Cr+CuBTC	Słabo krystaliczna	620 0,38	250	-
139	Cr+FeBTC	amorficzna	1027 0,63	300	-
140	Zn+CuBTC	Przypomina rentgenogram Cu-BTC	121 0,12	310	Dodatkowe refleksy pochodzące od Zn-BTC(c)
Materiały do syntezy których użyto dwa ligandy					
141	Cu-BDSBTC-1	nieznana	44	320	Niewielka ilość ligandu BDS
142	Cu-BDSBDC-1	Przypomina rentgenogram Cu-BDC(c)	20	310	Śladowy udział ligandu BDS
143	Zn-BDSBDC-1	nieznana	31	350	-
144	Zn-BDSBDC-2	Zn ₅ (CO ₃)(OH) ₆	-	-	-
145	Fe-BDSBDC-1	Fe ₂ O ₃	-	-	-
Syntezy z wykorzystaniem ligandów zawierających „dodatkowe” grupy					
146	MOF-5-NH ₂ (25%)	Zgodna z [86]	748 0,45	Ok.300 (główny efekt egzo. 460)	Obecność grup NH ₂ potwierdzona anal. elementarną
147	MOF-5-NH ₂ (50%)	Zgodna z [86]	330 0,29	-	-
148	MOF-5-NH ₂ (100%)	nieznana	140 0,25	-	-
149	MIL-53(Cr)-NH ₂ (25%)	Przypomina rentgenogram MIL-53(Cr)	260 0,2	400 (główny efekt egzo.)	Mniejsza intensywność rentgenogramu niż dla układu bez -NH ₂ Obecność grup NH ₂ potwierdzona anal. elementarną
150	MIL-101(Cr)-NH ₂ (25%)	amorficzna	900 0,85	330 (główny efekt egzo.)	Obecność grup NH ₂ potwierdzona anal. elementarną
151	MIL-47-NH ₂ (25%)	Przypomina rentgenogram MIL-47 (HF TEA)	460 0,3	380 (pierwszy efekt egzo.)	Obecność -NH ₂ widoczna w IR
152	Cu-BDC-NH ₂ (25%)	Przypomina rentgenogram Cu-BDC(c)	40	280 (główny efekt egzo.)	Obecność -NH ₂ widoczna w IR
153	Cu-BDC-NO ₂ (25%)	Przypomina rentgenogram Cu-BDC(c)	44	300	Obecność grup NO ₂ potwierdzona anal. elementarną

154	MIL-47-NO ₂ (25%)	Przypomina rent	70	410 (główny efekt egzo.)	Niewielki udział ligandu BDC-NO ₂ w materiale
155	MOF-5-NO ₂ (25%)	Zgodna z [86]	440 0,28	460 (główny efekt egzo.)	Obecność grup NO ₂ potwierdzona anal. elementarną
156	MIL-53(Cr)-NO ₂ (25%)	Przypomina rentgenogram MIL-53(Cr)	880 0,53	350 (główny efekt egzo.)	Mniejsza intensywność rentgenogramu niż dla układu bez -NO ₂ Obecność grup NO ₂ potwierdzona anal. elementarną
157	MIL-101(Cr)-NO ₂ (25%)	Przypomina rentgenogram MIL-101(Cr)	2840 0,99	340 (główny efekt egzo.)	Obecność grup NO ₂ potwierdzona anal. elementarną
Preparaty zawierające „dodatkowy” metal - Pd					
158	MOF-5-NH ₂ (25%)Pd	Zgodna z [86]	-	-	Obecność Pd ²⁺ widoczna w UV-Vis
159	MIL-53-NH ₂ (25%)Pd	Nieznana	-	-	Brak obecności Pd ²⁺

5.3 Próby praktycznych zastosowań

5.3.1 Wyniki testów katalitycznych: utlenianie cykloheksenu

Proces katalitycznego utleniania cykloheksenu przy pomocy materiałów MOF w momencie rozpoczynania pracy prezentowany był w kilku pracach^{185, 263, 264}. Opracowana metoda utleniania cykloheksenu w fazie ciekłej prowadziła do otrzymywania szeregu różnych produktów przedstawionych poniżej:

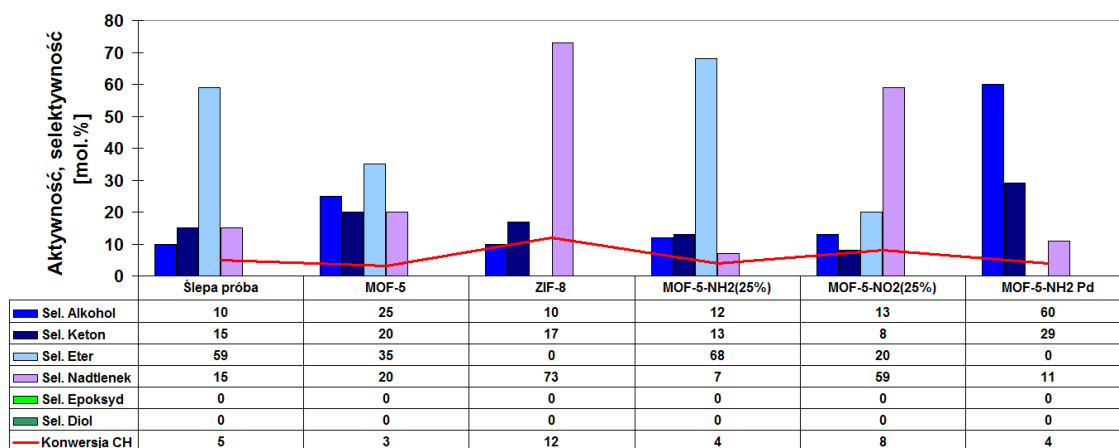


Rys. 207. Produkty reakcji utleniania cykloheksenu

Użyte oznaczenia:

- Alkohol - Cykloheksenol
- Keton - Cykloheksenon
- Eter - Eter dicykloheksenyłowy
- Nadtlenek - Tert-butylo nadtlenek cykloheksenu
- Epoksyd - Epoksyd cykloheksenu
- Diol – Cykloheksanodiol

Preparaty przeznaczone do testów katalitycznych wybierane były spośród otrzymywanych materiałów na podstawie ich struktury krystalicznej i wysokiej powierzchni właściwej, które pozwalały zaliczyć je do sit molekularnych typu MOF. Przeprowadzona ślepa próba (bez katalizatora) w stosowanych warunkach wykazywała konwersję cykloheksenu (CH) rzędu 5%. Głównym produktem reakcji był eter dicykloheksenyłowy (ok. 60%), powstały w wyniku reakcji następczej, eteryfikacji cykloheksanolu²⁶⁵. Kolejnymi produktami były cykloheksenon, cykloheksanol oraz tert-butylo nadtlenek cykloheksenu. Produkty te jednoznacznie wskazują na wolnorodnikowy mechanizm reakcji. Podczas reakcji następuje samorzutny rozkład utleniacza TBHPO do odpowiednich rodników, które dalej tworzą „tlenowe” produkty.



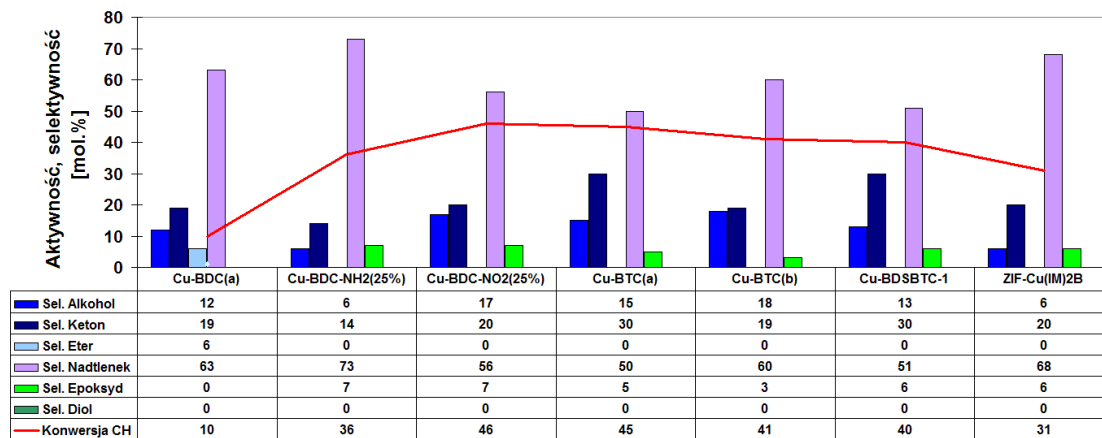
Rys. 208. Konwersja cykloheksenu oraz skład produktów utleniania w obecności materiałów MOF zawierających cynk

W przypadku użycia jako katalizatorów MOF-5 czy MOF-5 zawierającego „dodatkowe” grupy aminowe czy nitrowe uzyskiwano podobne konwersje CH jak dla ślepej próby. Również w przypadku MOF-5 i MOF-5-NH₂(25%) skład produktów reakcji jest podobny (również dominuje eter, szczególnie jest to widoczne dla materiału z grupami -NH₂). Materiał MOF-5-NO₂(25%) nie powodował tak znacznej eteryfikacji powstającego alkoholu, głównym produktem reakcji był tert-butylo nadtlenek cykloheksenu (selektywność ok. 60%).

Modyfikacja układu zawierającego „dodatkowe” grupy aminowe palladem nie przyniosła oczekiwanych rezultatów. Materiał ten prowadził do podobnej konwersji cykloheksenu jak w ślepej próbie. Produktami dominującymi, w odróżnieniu od ślepej próby, były cykloheksanol (60% selektywności) oraz cykloheksenon (29% selektywności).

W przypadku ZIF-8 konwersja CH była nieznacznie wyższa niż dla ślepej próby, czy nieaktywnego MOF-5 i wynosiła 12%. Związane to może być z wolnymi miejscami

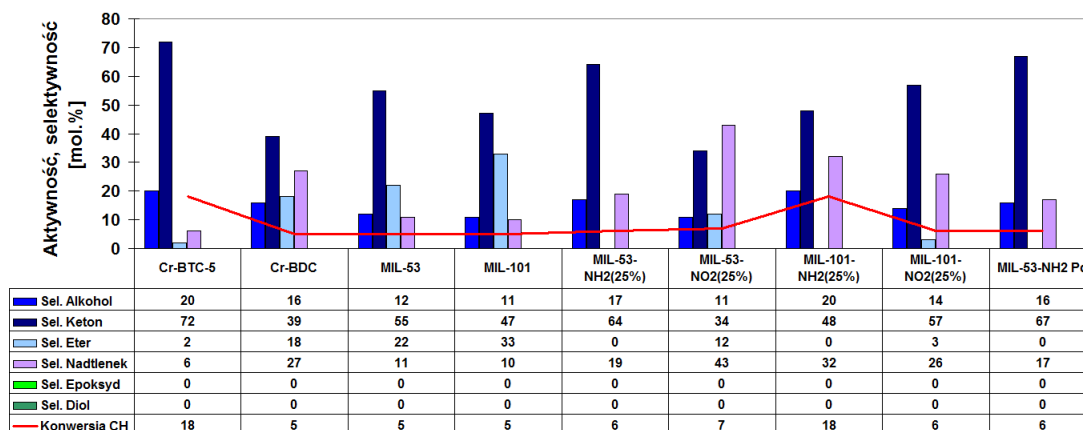
koordynacyjnymi przy atomach cynku występujących w materiale ZIF-8. MOF-5 „wolnych” miejsc nie posiada.



Rys. 209. Konwersja cykloheksenu oraz skład produktów utleniania w obecności materiałów MOF zawierających miedź

Znakomita większość materiałów MOF zawierających w swym szkieletcie miedź wykazuje znaczną aktywność w procesie utleniania cykloheksenu (konwersja CH 46% dla Cu-BDC-NO₂(25%)). Dla wszystkich testowanych materiałów produktem dominującym był tert-butylo nadtlenek cykloheksenu (selektywność powyżej 50%). Kolejnymi produktami były cykloheksenon oraz cykloheksanol w produktach reakcji nie rejestrowano eteru. Kolejną cechą wyróżniającą aktywne materiały zawierające miedź było otrzymywanie na nich epoksydu cykloheksenu (selektywność ok. 6-7%). Obecność epoksydu świadczy o tym, że oprócz mechanizmu wolnorodnikowego, który prowadzi do otrzymywania ketonów, alkoholi (w następstwie eterów) na materiałach MOF zawierających miedź ma miejsce inny mechanizm. Możliwa jest adsorpcja utleniacza na centrum metalicznym i następnie reakcja z cykloheksenem. Interesującym faktem był znaczący wzrost aktywności materiałów Cu-BDC-NH₂(25%) oraz Cu-BDC-NO₂(25%) w stosunku do materiału Cu-BDC(a). Może to wynikać z ich odmiennej struktury krystalicznej. Centra aktywne w materiale Cu-BDC(a) mogą być niedostępne dla reagentów.

Prezentacja wyników

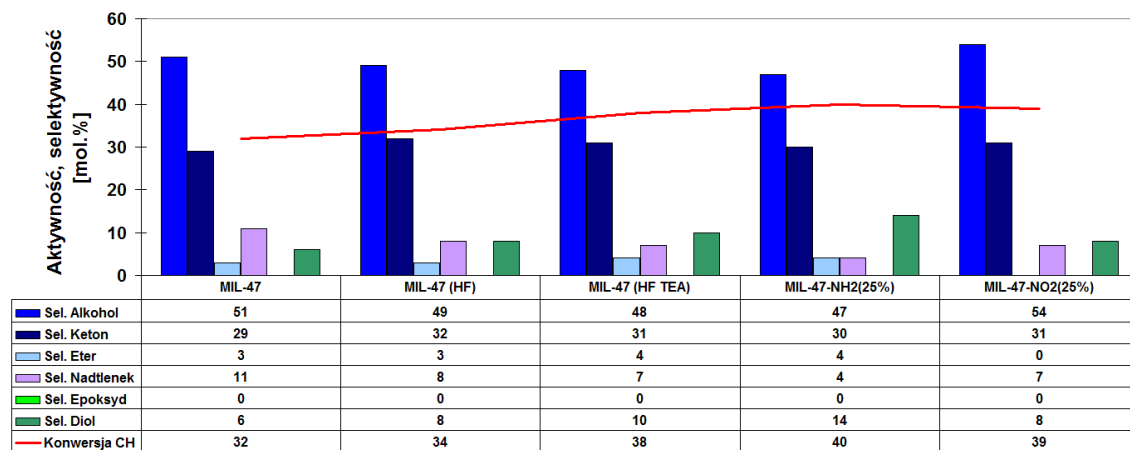


Rys. 210. Konwersja cykloheksenu oraz skład produktów utleniania w obecności materiałów MOF zawierających chrom

Kolejną grupą materiałów testowanych w reakcji utleniania cykloheksenu były materiały zawierające chrom. Poza dwoma przypadkami (Cr-BTC-5 oraz MIL-101-NH₂(25%) – w odróżnieniu od pozostałych są to materiały amorficzne) materiały MOF zawierające w swej strukturze kationy chromu nie wykazywały aktywności w tym procesie katalitycznym konwersja CH podobna jest do tej otrzymywanej w ślepej próbie. Najprawdopodobniej chromowe centra aktywne nie są dostępne dla reagentów. W przypadku MIL-53(Cr) nie było to zaskoczeniem ponieważ chrom w tej strukturze nie posiada wolnych miejsc koordynacyjnych. Natomiast zaskoczeniem był brak aktywności notowany w obecności materiału MIL-101(Cr) ponieważ posiada on przy atomach chromu potencjalnie wolne miejsca do koordynacji reagentów. W przypadku materiałów amorficznych najprawdopodobniej istnieje możliwość koordynacji substratów reakcji katalitycznej do centrów metalicznych. Amorficzne materiały chromowe czyli Cr-BTC-5 oraz MIL-101-NH₂(25%) wykazują znaczącą aktywność w reakcji utleniania cykloheksenu (konwersja CH 18% dla obydwu materiałów). W obu przypadkach cykloheksenon był produktem dominującym (selektywność odpowiednio 72 oraz 48%).

Wprowadzanie dodatkowych grup funkcyjnych (elektronodonorowych, czy elektronoakceptorowych) do materiałów MIL-53(Cr) podczas syntezy nie miało większego wpływu na aktywność katalityczną otrzymanych w ten sposób układów (konwersja CH na podobnym poziomie). Pewne różnice obserwowano w dystrybucji produktów. Materiał z grupami aminowym wykazywał większą selektywnością do cykloheksenonu w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym, natomiast z udziałem materiału posiadającego grupy nitrowe otrzymywano większe ilości tert-butylo nadtlenu cykloheksenu. Wprowadzenie palladu do materiału MIL-53-NH₂(25%) nie powodowało podwyższenia aktywności katalitycznej.

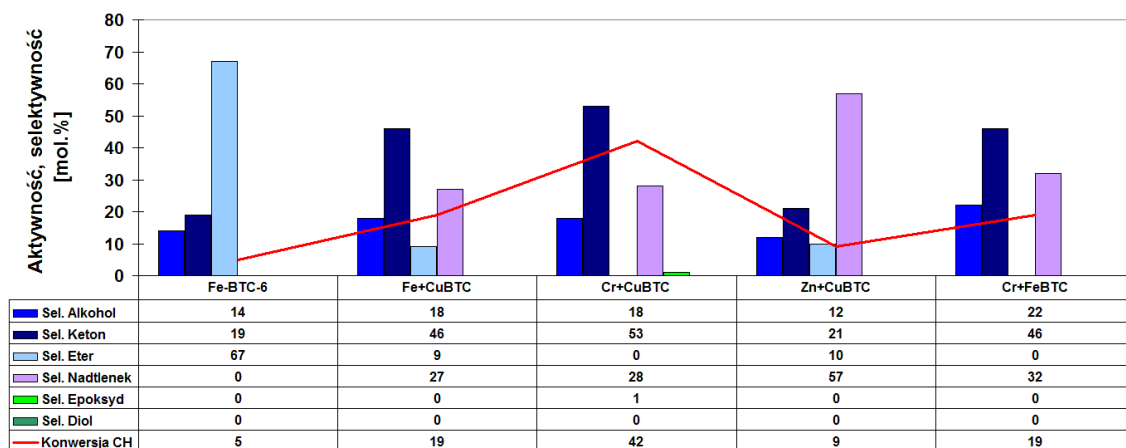
Natomiast w przypadku materiału MIL-101(Cr) wprowadzenie grup nitrowych powodowało amorfizację produktu, przez co aktywność katalityczna przy jego udziale była podobna do uzyskiwanej przy udziale materiałów amorficznych (Cr-BTC-5). Wprowadzenie grup nitrowych do tego materiału nie powodowało wzrostu aktywności.



Rys. 211. Konwersja cykloheksenu oraz skład produktów utleniania w obecności materiałów MOF zawierających wanad

Wszystkie badane materiały MOF zawierające wanad prezentowały znaczącą aktywność, (konwersja CH od 32 do 40%.) Na wszystkich układach dominującym produktem był cykloheksanol. Selektowność do tego produktu wynosiła ok. 50%, kolejnym produktem był cykloheksenon (ok. 30% selektowności), rejestrowano również obecność eteru oraz epoksydu. Wyżej wymienione produkty reakcji świadczą o wolnorodnikowym mechanizmie reakcji. Obecność cykloheksanodiolu, który jest produktem następczym powstającego w pierwszym etapie epoksydu cykloheksenu świadczy o tym, że tak jak to miało miejsce w przypadku materiałów zawierających miedź, oprócz mechanizmu wolnorodnikowego zachodzi adsorpcja utleniacza i reakcja z cykloheksenem. Najlepsze rezultaty utleniania (najwyższa konwersja CH) rejestrowano dla materiału otrzymywanego w obecności HF i TEA. Modyfikacja tego układu grupami aminowymi nieznacznie podnosiła konwersję, ale także modyfikowała nieco skład produktów. Obserwowano większy udział cykloheksanodiolu oraz zmniejszenie się udziału nadtlenku. W przypadku wprowadzenia grup nitrowych wzrosła selektowność do cykloheksenolu oraz nie rejestrowano eteru.

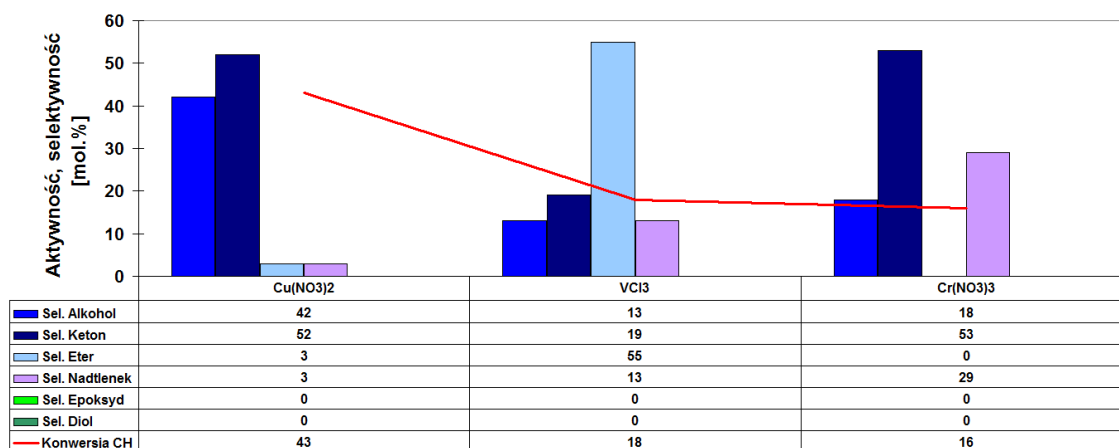
Prezentacja wyników



Rys. 212. Konwersja cykloheksenu oraz skład produktów utleniania w obecności materiałów MOF do syntezy, których użyto dwa metale

Ostatnią grupą testowanych materiałów MOF były układy zawierające dwa rodzaje kationów. W zestawieniu tym umieszczono również materiał Fe-BTC-6 ze względu na to, że układ czysto żelazowy nie był wcześniej prezentowany w odróżnieniu do układów cynkowych, miedziowych czy chromowych.

Materiał Zn+CuBTC wywołuje nieznacznie wyższą konwersję CH niż ślepa próba. Amorficzny materiał Cr+FeBTC powoduje podobną konwersję CH jak wcześniej opisane amorficzne materiały chromowe oraz podobną dystrybucję produktów. Materiał Fe+CuBTC, którego dyfraktogram XRD przypomina uzyskiwany dla układu czysto miedziowego wywołuje konwersję CH ~ 19% czyli znacznie niższą niż próbka Cu-BTC(b). Materiał o najwyższej aktywności (konwersja CH 42%) z tej serii, czyli Cr+CuBTC ma podobną aktywność co układ Cu-BTC(b), jednakże rozkład produktów jest inny. Produktem dominującym jest cykloheksenon (53% selektywności), zawartość nadtlenuku jest znacznie niższa, a udział epoksydu jest znikomy (ok. 1%).



Rys. 213. Konwersja cykloheksenu oraz skład produktów utleniania w obecności soli kationów użytych do syntezy materiałów MOF

Prezentacja wyników

Przy użyciu katalizatorów stałych do reakcji w fazie ciekłej nawet podczas powstawania ciekłych produktów (np. wody) istnieje uzasadnione podejrzenie, że część komponentów katalizatora (w tym również składniki aktywne) mogą być wymywane z katalizatora. Po wejściu do ciekłego medium reakcyjnego, składniki te mogą w dalszym ciągu spełniać funkcję katalityczną, mimo że nie wchodzi już w skład stałego katalizatora. Tego rodzaju obawy mogą również dotyczyć materiałów MOF stosowanych w roli katalizatorów do reakcji w fazie ciekłej. Ponieważ zastosowane katalizatory nie są bardzo szeroko i szczegółowo badane, nie można wykluczyć, że w trakcie reakcji pewne składniki (np. kationy) opuszczają badany materiał MOF i być może dalsze działanie katalityczne nie jest już domeną pierwotnego materiału MOF.

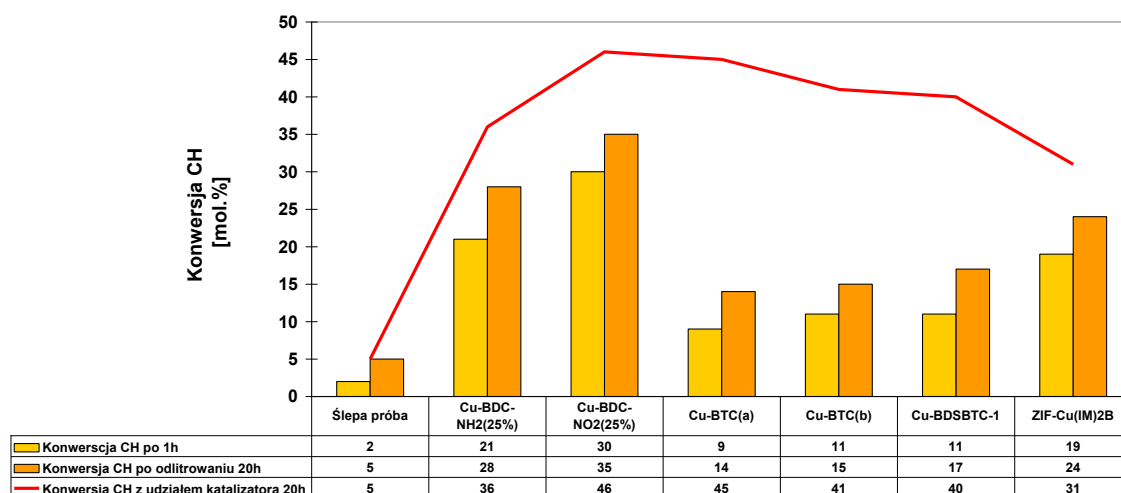
Ze względu na możliwość wymywania kationów metali ze struktury MOF sprawdzono, czy w produktach reakcji obecne są jony pochodzące z katalizatorów i czy mogą one uczestniczyć w prowadzonej reakcji katalitycznej. Przeprowadzono reakcję katalityczną w obecności poszczególnych soli $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, VCl_3 oraz $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Ilość moli poszczególnych kationów odpowiadała ilości użytej podczas reakcji z materiałem MOF (kolejno Cu-BTC, MIL-47 czy MIL-101).

Jak wynika przedstawionego powyżej wykresu jony wymyte z materiałów MOF mogą być znacznym stopniu odpowiedzialne za proces katalityczny, szczególnie jony miedzi, które inicjują konwersję cykloheksenu w sposób porównywalny do najlepszych próbek MOF zawierających miedź.

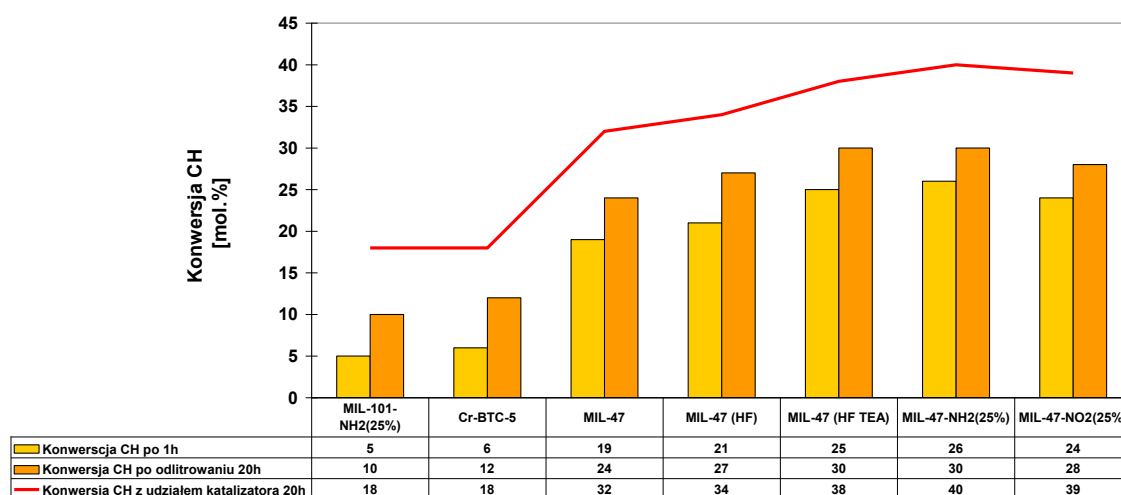
Aby sprawdzić heterogeniczność prowadzonego procesu wykonano następujący eksperyment: proces katalitycznego utleniania cykloheksenu przerwano po 1h, odfiltrowano stałe katalizatory MOF (żaden z przesączy nie posiadał zabarwienia charakterystycznego dla jonów metali mogących pochodzić z struktury MOF) oraz analizowano produkty następnie proces prowadzony był dalej (w sumie 20h). Wyniki te porównywano z uzyskanymi dla reakcji prowadzonej przy stałej obecności katalizatora.

Z zaprezentowanych poniżej wykresów (Rys. 214, 215, 216) wynika, że w wyniku odfiltrowania katalizatora po 1h reakcji dalszy proces katalityczny przebiega w niewielkim stopniu dla wszystkich badanych próbek. Wzrost stopnia przemiany CH o ok. 4-7% w ciągu kolejnych 19h. Dla próby bez udziału katalizatora ten wzrost wyniósł 3%. Nieco wyższy wzrost konwersji CH niż rejestrowany dla ślepej próby może być powodowany niewielkim stopniem wymywania kationów metali z szkieletu MOF i to one mogą być odpowiedzialne za ten niewielki postęp reakcji. Jednakże żadna z prób nie dawała rezultatów osiągniętych, gdy

katalizator był obecny przez cały czas w mieszaninie reakcyjnej, co jest dowodem na to, że postęp procesu utleniania cykloheksenu wymaga heterogenicznego katalizatora. Ten niewielki wzrost konwersji CH w porównaniu z próbą bez udziału katalizatora, można również tłumaczyć powstawaniem większej ilości wolnych rodników w pierwszej godzinie reakcji z udziałem katalizatora, które w następstwie prowadzą do otrzymywania większej ilości produktów zawierających tlen.

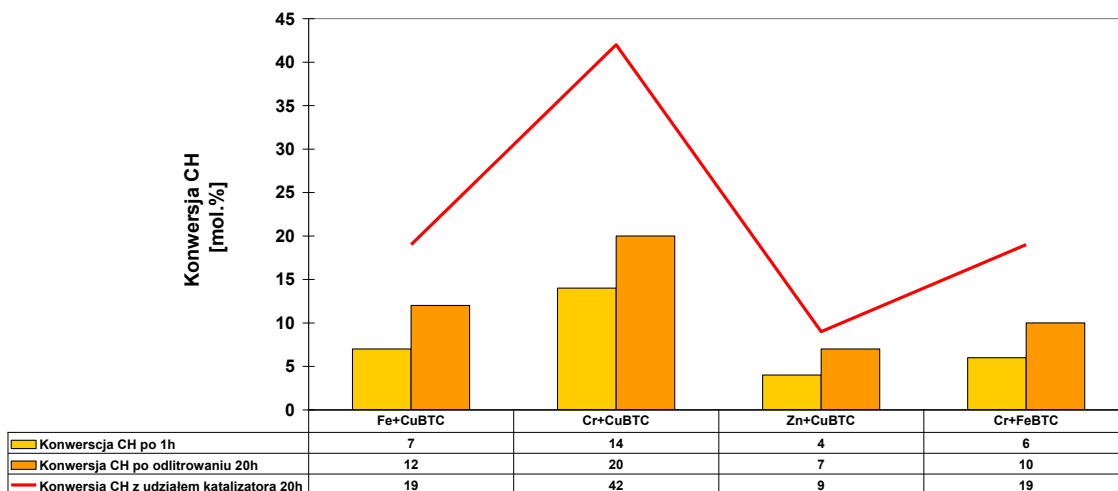


Rys. 214. Porównanie aktywność uzyskiwanej w reakcji prowadzonej w obecności katalizatorów zawierających miedź, czas kontaktu z katalizatorem to 1h, 20h oraz aktywność obserwowana po oddzieleniu katalizatora.



Rys. 215. Porównanie aktywność uzyskiwanej w reakcji prowadzonej w obecności katalizatorów zawierających chrom lub wanad, czas kontaktu z katalizatorem to 1h, 20h oraz aktywność obserwowana po oddzieleniu katalizatora

Prezentacja wyników

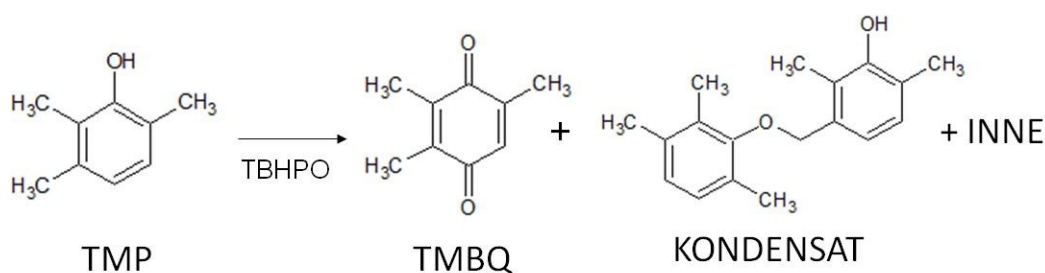


Rys. 216. Porównanie aktywności uzyskiwanej w reakcji prowadzonej w obecności katalizatorów zawierających dwa metale, czas kontaktu z katalizatorem to 1h, 20h oraz aktywność obserwowana po oddzieleniu katalizatora

Do dwóch kolejnych reakcji katalitycznych o potencjalnym zastosowaniu praktycznym wybrano tylko te próbki, które wykazywały aktywność w reakcji utleniania cykloheksenu.

5.3.2 Wyniki testów katalitycznych: utlenianie 2,3,6-trimetylofenolu (TMP) przy pomocy wodoronadtlenku tertbutylu (TBHPO)

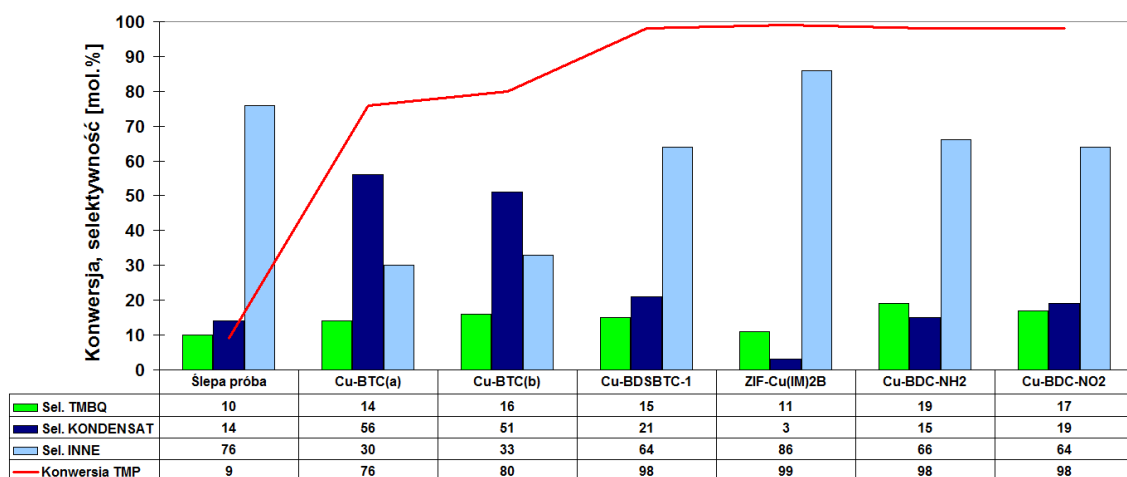
Proces utleniania w fazie ciekłej TMP przy pomocy jako katalizatorów materiałów MOF nie był do tej pory prezentowany w literaturze i stanowi nowość naukową. Opracowany proces prowadził do następujących produktów:



Rys. 217. Produkty reakcji utleniania 2,3,6-trimetylofenolu (TMP)

Użyte oznaczenia:

- TMP- 2,3,6-trimetylofenol
- TMBQ- trimetylobenzochinon
- C₁₈H₂₂O₂- kondensat trimetylofenolu
- INNE- produkty dalszej kondensacji trimetylofenolu



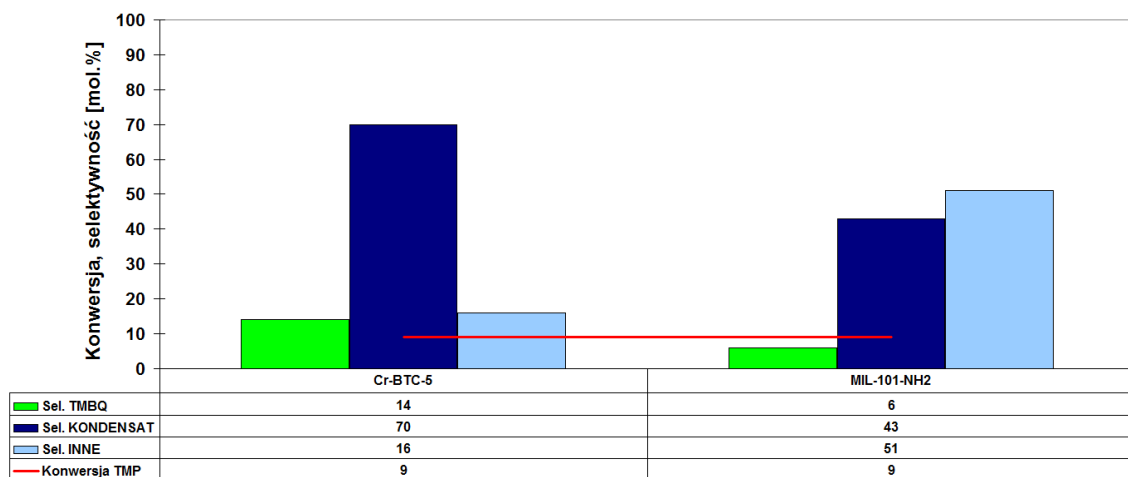
Rys. 218. Konwersja oraz skład produktów utleniania TMP w obecności materiałów MOF zawierających miedź

Ślepa próba wykazywała konwersją TMP ~ 9%, przy selektywności do pożądanego produktu (TMBQ) 10%. Rejestrowano również kondensat TMP oraz produkty określane mianem INNE, które są najprawdopodobniej produktami dalszej kondensacji TMP i nie można ich oznaczyć przy pomocy chromatografii gazowej.

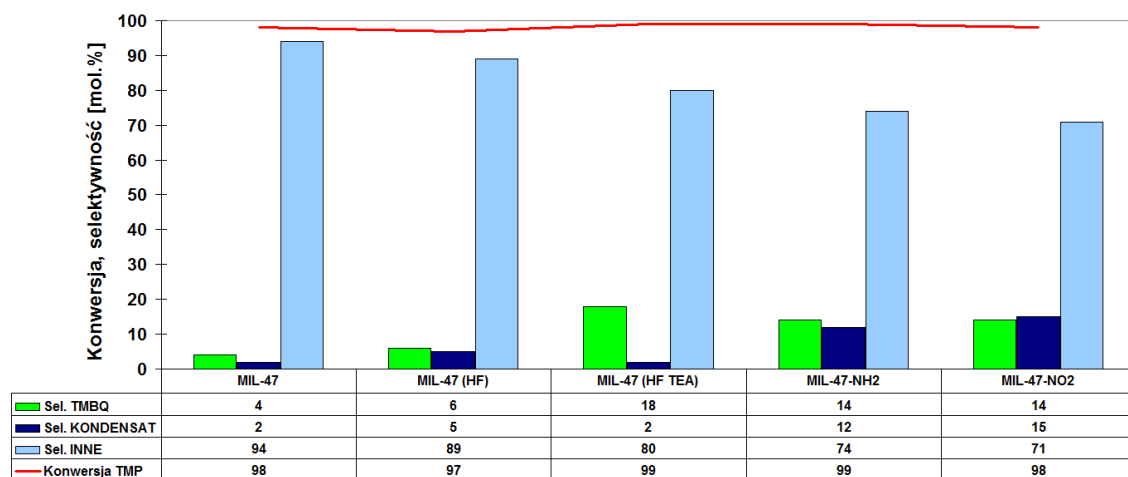
Wszystkie badane katalizatory zawierające w swym szkielecie miedź wykazują znaczącą aktywność (konwersja TMP od 76% dla Cu-BTC(a) do 99% dla ZIF-Cu(IM)₂B). Selektywność do pożądanego produktu (TMBQ) była najwyższa dla materiału Cu-BDC-NH₂ i wyniosła 19%.

Badane materiały MOF zawierające w swej strukturze chrom nie wykazywały aktywności w tym procesie katalitycznym, konwersja TMP była porównywalna do osiągniętej w ślepej próbie (Rys. 219).

Prezentacja wyników

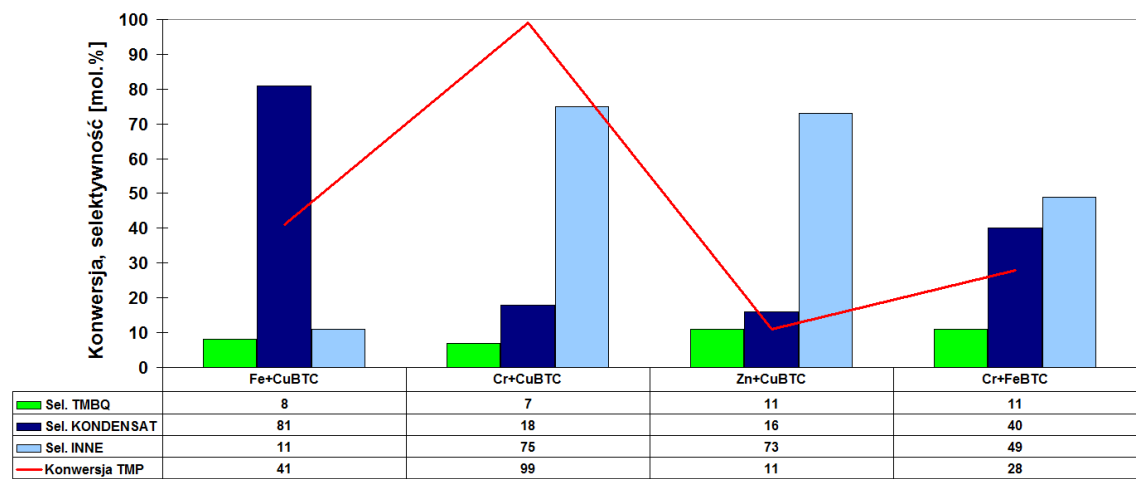


Rys. 219. Konwersja oraz skład produktów utleniania TMP w obecności materiałów MOF zawierających chrom



Rys. 220. Konwersja oraz skład produktów utleniania TMP w obecności materiałów MOF zawierających wanad

Bardzo aktywnymi materiałami okazały się również materiały MOF zawierające w swej strukturze wanad. Konwersja TMP dla wszystkich badanych układów była bliska 100% a selektywność do TMBQ w najlepszym przypadku osiągnęła wartość 18% (Rys. 220). Ostatnią serią materiałów badanych jako potencjalnych katalizatorów utleniania TMP do TMBQ były układy MOF posiadające w swej strukturze dwa kationy. Materiałem o najwyższej konwersji TMP (blisko 100%) był Cr+CuBTC, jednakże selektywność do oczekiwanego produktu była niska ok.7%. Pozostałe materiały inicjowały znacznie niższe przereagowania (od 11 do 41%). Również selektywność do TMBQ była niewielka ok. 11%.

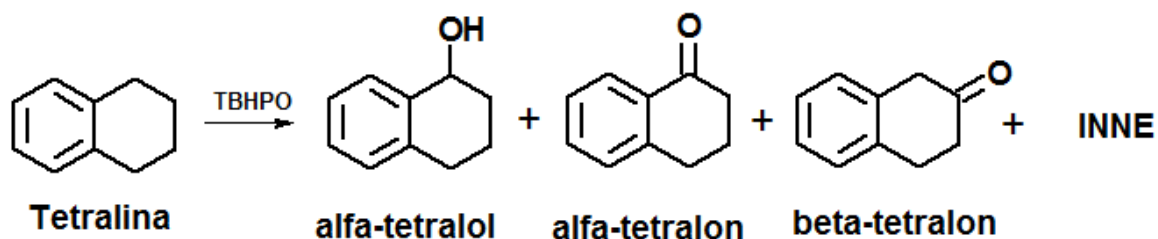


Rys. 221. Konwersja oraz skład produktów utleniania TMP w obecności materiałów MOF zawierających dwa kationy

5.3.3 Wyniki testów katalitycznych: utlenianie 1,2,3,4-tetrahydronaftalenu (tetraliny) przy pomocy wodoronadtlenku tertbutylu (TBHPO)

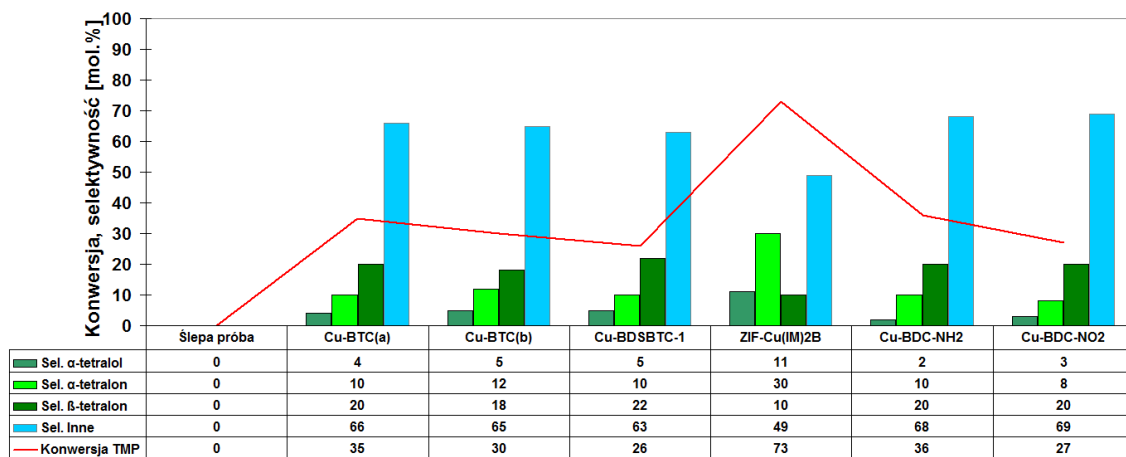
W momencie rozpoczynania pracy tylko kilka prac opisywało katalityczną zdolność materiałów MOF do selektywnego utleniania tetraliny. Jedną z nich jest praca zespołu badawczego profesora Cormy²⁶⁶, w której opisywane są właściwości katalityczne materiałów MOF zawierających w swym szkielecie Cu lub Co. Powyższe metale pełniły rolę centrów aktywnych.

W prowadzonym procesie otrzymywano następujące produkty reakcji:



Rys. 222. Produkty reakcji utleniania 1,2,3,4-tetrahydronaftalenu (tetraliny)

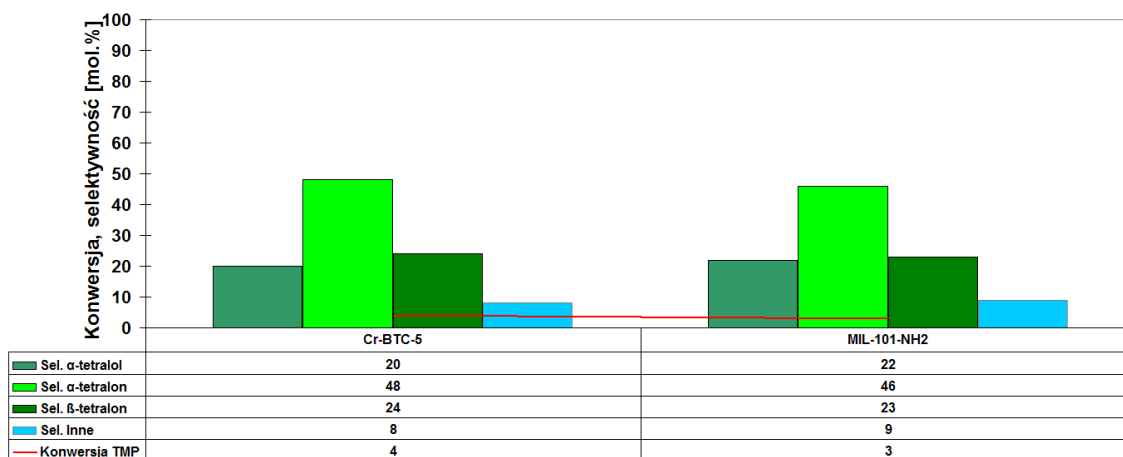
Prezentacja wyników



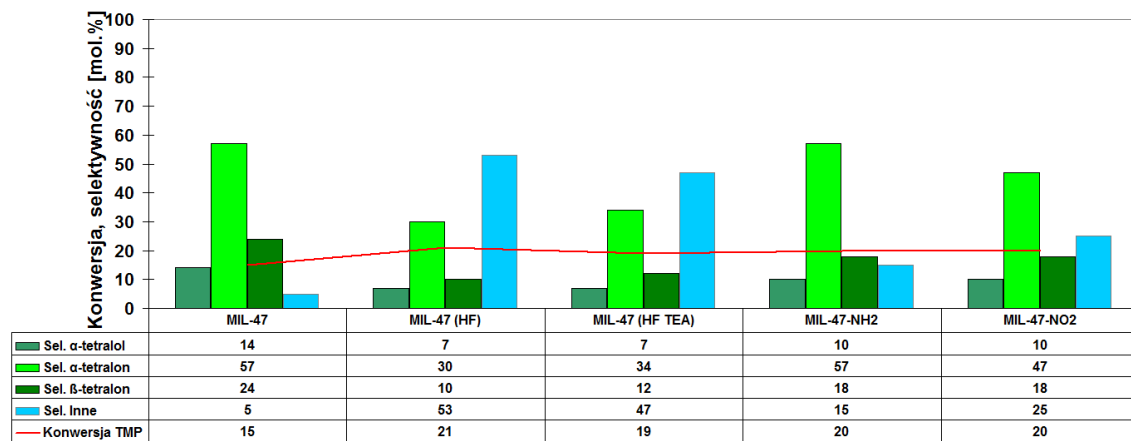
Rys. 223. Konwersja oraz skład produktów utleniania tetraliny w obecności materiałów MOF zawierających miedź

W stosowanych warunkach bez katalizatora (ślepa próba) reakcja nie zachodzi. Najbardziej aktywnym katalizatorem z serii próbek zawierających w swym szkielecie miedź okazał się ZIF-Cu(II)₂B. Konwersja tetraliny przy udziale tego katalizatora wyniosła 73%, natomiast selektywność do produktu najbardziej pożądanego α-tetralonu osiągnęła wartość 30%.

Materiały zawierające chrom wykazywały niewielkie przereagowania (konwersja tetraliny ok. 4%).



Rys. 224. Konwersja oraz skład produktów utleniania tetraliny w obecności materiałów MOF zawierających chrom



Rys. 225. Konwersja oraz skład produktów utleniania tetraliny w obecności materiałów MOF zawierających wanad

Bardzo ciekawe wyniki uzyskano dla materiałów MOF zawierających w swym szkielecie wanad. Tego typu materiały nie były prezentowane do tej pory w literaturze jako katalizatory tego procesu. Materiały tego typu katalizowały utlenienie tetraliny (konwersja ~ 20%) i wykazywały selektywność do pożądanego α-tetralonu w najlepszym przypadku 57% materiał MIL-47-NH₂.

Materiały zawierające w swej strukturze dwa kationy (Fe+CuBTC Cr+CuBTC Zn+CuBTC Cr+FeBTC) nie były aktywne w prowadzonym procesie katalitycznym.

5.3.4 Adsorpcja CO₂ na otrzymanych układach MOF

Wyniki adsorpcji CO₂ na otrzymanych układach MOF w warunkach dynamicznych zostały przedstawione w tabeli poniżej. Do badań wybrano materiały charakteryzujące się najwyższymi powierzchniami właściwymi. Pojemność adsorpcyjną próbek szacowano za pomocą zestawu skonstruowanego w laboratorium na potrzeby prowadzonych badań. Przy pomocy kranu dozującego oraz pętli o znanej objętości było możliwe wykalibrowanie sygnału rejestrowanego przy pomocy detektora TCD (przypisanie do niego określonej ilości CO₂). Ilość zaadsorbowanego CO₂ (wyrażona w gramach) została przeliczona na 1g materiału MOF. Badane materiały zostały ułożone w kolejności od tych, które adsorbują największą ilość CO₂ aż do tych na których adsorpcja jest najmniejsza. Badania tego typu miały na celu porównanie, które z otrzymanych układów mogą być potencjalnymi adsorbentami CO₂ i jesteśmy świadomi ograniczeń naszego „prototypowego” układu (punktowy pomiar, wskazane byłoby badać zdolność adsorpcyjnym w szerokim zakresie temperatur czy ciśnień).

Prezentacja wyników

Motywacją do podjęcia tego typu badań jest duże zainteresowanie przemysłu materiałami efektywnie adsorbującymi CO₂. Przedstawiciel koncernu W. R. Grace & Co. zajmujący się programem adsorpcji CO₂ przy użyciu różnego typu materiałów interesował się również materiałami uzyskiwanymi w naszym laboratorium.

Analizując stabelaryzowane wyniki zauważyć można, że szczególnie użyteczne wydają się być materiały posiadające „giętki” szkielet (tzw. materiały „oddychające”) MIL-53 i MIL-47 ponieważ to one adsorbują najwięcej tlenu węgla (IV). Spodziewano się, że obecność grup aminowych będzie miała znaczący wpływ na ilość zaadsorbowanego CO₂. Co prawda materiałem o najlepszej zdolności pochłaniania CO₂ był materiał MIL-53(Cr)-NH₂(25%), ale wynik uzyskany przez ten materiał jest nieznacznie lepszy od układu bez tych grup. Przypuszczenia te oparto na możliwości oddziaływania zasadowych grup aminowych z CO₂ mającym lekko kwasowy charakter. W materiałach zajmujących ostatnie lokaty w tabeli prezentowanej poniżej, możliwa jest inkluzja CO₂ (np. MOF-5, ZIF-8), ale brak lub słabe oddziaływania gazu z powierzchnią adsorbenta powoduje że CO₂ jest najprawdopodobniej usuwane w trakcie przepłukiwania systemu helem przed właściwą desorpcją.

Wydaje się uzasadnionym, że na ilość adsorbowanego CO₂ w małym stopniu wpływa rozwinięta powierzchnia właściwa (materiał MIL-101(Cr) o najwyższej powierzchni zajmuje pozycję w końcu tabeli) czyli wpływ adsorpcji fizycznej. Najprawdopodobniej kluczową rolę odgrywają silniejsze oddziaływania CO₂ za tezę tą przemawia fakt, że pierwsze pięć lokat w tabeli zajmują materiały o podobnej budowie (materiały „oddychające” posiadające niesztwny szkielet). Najbardziej istotną cechą wspólną tych materiałów, w tym przypadku jest posiadanie mostkowych grup –OH pomiędzy poszczególnymi atomami metalu. Najprawdopodobniej to te grupy silniej oddziałują z CO₂.

Prezentacja wyników

Tabela. 17. Zestawienie tabelaryczne wyników adsorpcji CO₂ na otrzymanych układach

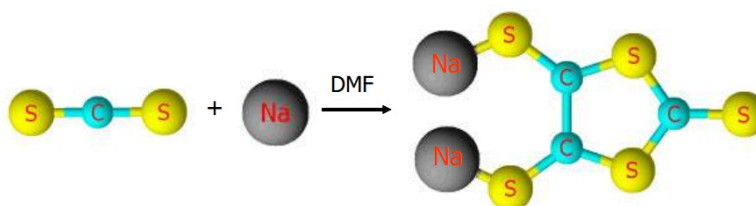
Lp.	Nazwa materiału	Powierzchnia właściwa [m ² /g], objętość porów [cm ³ /g]	Ilość zaadsorbowanego CO ₂ przeliczona na 1g adsorbentu [g]
1	MIL-53(Cr)-NH ₂ (25%)	260 0,20	0,705
2	MIL-53(Cr)	940 0,57	0,698
3	MIL-53(Cr)-NO ₂ (25%)	880 0,53	0,504
4	MIL-47 (HF TEA)	490 0,32	0,412
5	MIL-47-NH ₂ (25%)	460 0,3	0,354
6	MIL-101(Cr)-NO ₂ (25%)	2840 0,99	0,351
7	MIL-101(Cr)-NH ₂ (25%)	900 0,85	0,207
8	MOF-5-NH ₂ (25%)	748 0,45	0,189
9	MOF-5-NO ₂ (25%)	440 0,28	0,149
10	Cu-BTC(a)	780 0,45	0,118
11	Cr+FeBTC	1027 0,63	0,102
12	MIL-101(Cr)	2680 1,49	0,093
13	Cr+CuBTC	620 0,38	0,086
14	Cr-BTC-5	920 0,46	0,063
15	MOF-5	520 0,34	0,034
16	ZIF-8	830 0,64	0,024
17	Fe-BTC-6	1490 0,73	0,023

5.3.5 Pigmenty otrzymane poprzez trwałe zakotwiczenie chromoforów w szkielecie materiału MOF

Wykorzystanie materiałów MOF jako matryc do enkapsulacji cząsteczek wybranych związków chemicznych w celu uzyskania pigmentów nie było dotąd opisywane w literaturze. Otrzymywanie pigmentów, szeroko badanych w naszym zespole badawczym było interesującym wyzwaniem, jeśli nawet perspektywa praktycznego ich wykorzystania nie wydaje się bliska, chociażby przez wysokie koszty syntezy materiałów MOF.

5.3.5.1 Pigmenty w oparciu o barwny anion $dmit^{2-}$

Anion ($dmit^{2-}$) (1,3-ditiolo-2-tion-4,5-ditiolan) posiada intensywnie czerwone zabarwienie, lecz jest dość nietrwałym związkiem. Powstaje w wyniku reakcji CS_2 z sodem metalicznym w obecności DMF. W naszym zespole prowadzone są szerokie próby inkapsulacji $dmit$ do zeolitów. Mimo różnorodnych procedur zakotwiczania wyniki są ciągle niezadawalające i podczas przemywania produktów większość chromoforu wymywa się. Obecność kationów metali przejściowych w strukturze materiału MOF pozwala zakładać, że kationy te mogą wiązać aniony $dmit$ w postaci kompleksów. Zamknięcie go w matrycach MOF mogłoby znacznie zwiększyć jego stabilność i prowadzić do otrzymania nowych interesujących pigmentów.

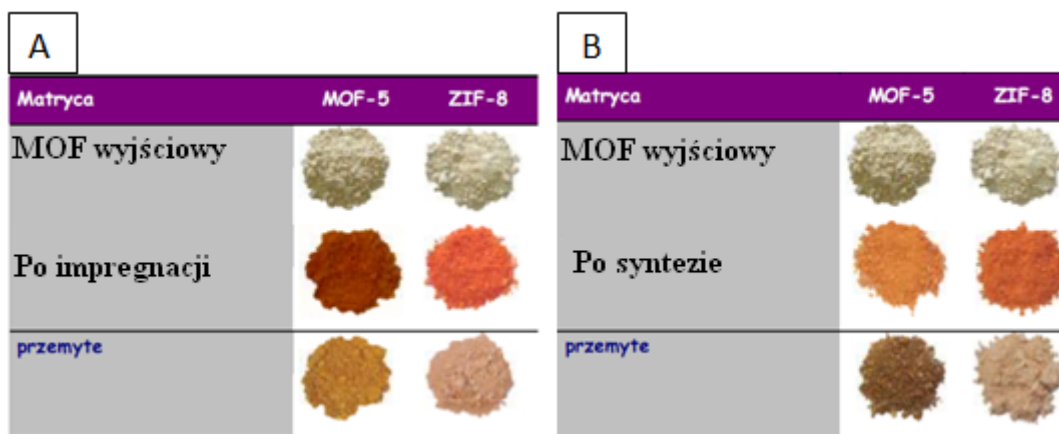


Rys. 226. Schemat syntezy Na_2dmit (0,42 nm x 0,68 nm)

Próby trwałego zakotwiczania chromoforu siarkoorganicznego prowadzone były dwutorowo. W pierwszej metodzie matryce metaloorganiczne (ZIF-8 lub MOF-5) impregnowane były roztworem Na_2dmit w DMF. Anion $dmit$ może tworzyć wiązania koordynacyjne z kationami metali przejściowych i tworzyć znacznie trwalsze i większe cząsteczki kompleksów (przynajmniej dwa aniony $dmit$ pełnią rolę ligandów). W przypadku materiałów MOF kationy szkieletowe (szczególnie z klatratów kationowych) mogą być zaangażowane w tworzenie kompleksów i sprzyjać w ich zakotwiczeniu w matrycy. Druga

metoda wydawała się bardziej ryzykowna i obejmowała syntezę *dmit* we wnętrzu materiałów MOF po uprzednim zaadsorbowaniu CS₂ oraz jego reakcji z metalicznym sodem. Procedura ta mogła doprowadzić do degradacji segmentów organicznych lub redukcji kationów metalicznych. Mimo tych obaw reakcja redukcyjnej cyklizacji CS₂ zachodziła spontanicznie bez naruszenia struktury matrycy, a powstające produkty wykazywały intensywne zabarwienie. Szczególnie ważnym efektem tych badań było uzyskanie pigmentów o dużej odporności na wymywanie chromoforu (Tabela.18. A i B). Jak widać w tabeli poniżej, zarówno produkty otrzymane przez impregnację jak i poprzez syntezę *dmit* we wnętrzu materiałów MOF wykazują intensywne zabarwienie, które nieco blednie po ekstrakcji DMF, ale nie ulega całkowitemu odbarwieniu. .

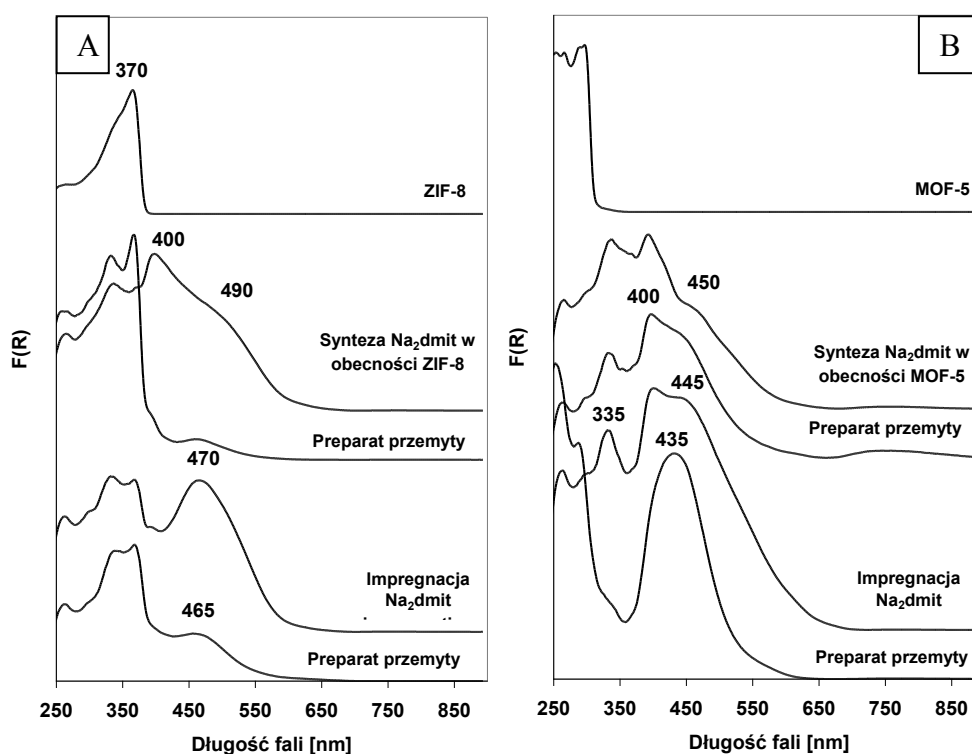
Tabela. 18. Barwa produktów uzyskanych w wyniku impregnacji materiałów MOF (A) oraz w wyniku syntezy Na₂dmit w obecności materiału MOF



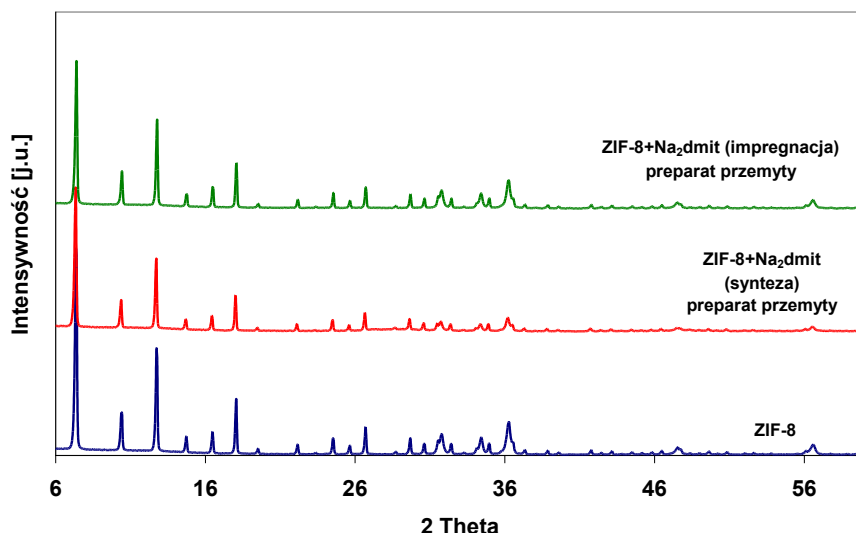
Nieoczekiwana trwałość pigmentów bazujących na matrycach MOF wynika z kompleksowania szkieletowych kationów metalicznych przez ligandy *dmit*²⁻.

Argumentem przemawiającym za tą tezę jest analiza widm UV-Vis a szczególnie jest to widoczne dla matrycy ZIF-8. Pasma przy ok. 400 nm pochodzi od Na₂dmit natomiast pasmo przy 490 nm²⁶⁷ pochodzi od cynkowego kompleksu *dmit* tworzącego się w wyniku oddziaływania cynku szkieletowego z *dmit*. Preparaty podane wymywaniu roztworem DMF zachowują pasma przy ok. 470 nm. Interpretacja widm UV-Vis preparatów otrzymywanych na bazie MOF-5 jest trudna. Obserwowane są zarówno pasma typowe dla Na₂dmit (pasmo przy ok. 400 nm) jak i inne pasma (435nm). Wynikać to może z faktu, że materiał MOF-5 ulega destrukcji (Rys. 229), rekrytalizuje i częściowo amorfizuje w wyniku impregnacji roztworem Na₂dmit oraz całkowicie amorfizuje gdy Na₂dmit jest syntetyzowany w jego

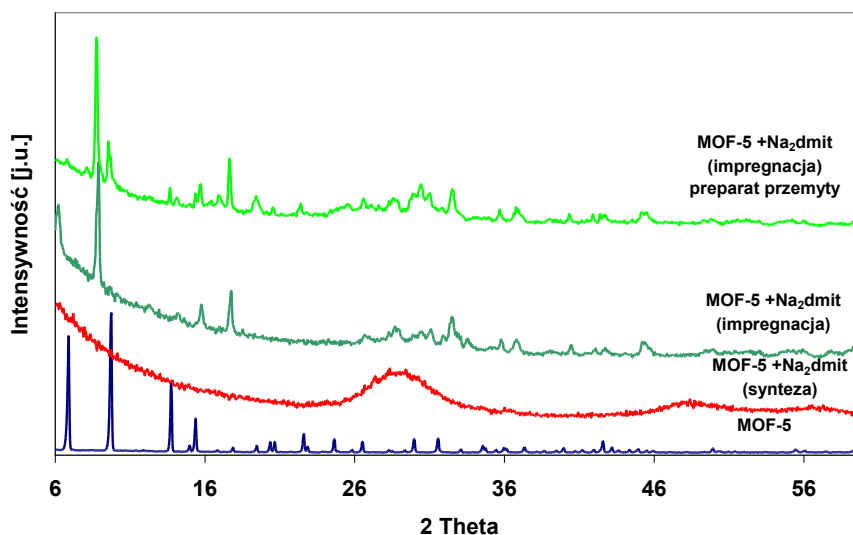
obecności. Zgoła odmienną sytuację obserwowano dla ZIF-8. Materiał ten zachowuje swoją strukturę zarówno po impregnacji jak i nawet po syntezie Na_2dmit w jego obecności (Rys. 228). Jego widmo UV-Vis sugeruje, że znaczna część barwnych substancji (niekoniecznie *dmit*) ulega wymyciu, a pasmo pozostałe po ekstrakcji przypomina pasmo *dmit*. W przypadku próbek bazujących na MOF-5 mimo zmian strukturalnych matrycy, a nawet morfizacji widoczne są wyraźne pasma w zakresie widzialnym rejonie 350-550 nm, które mogą być przypisane do anionu lub kompleksu *dmit*.



Rys. 227. Widma UV-Vis materiałów: ZIF-8 [A], (MOF-5 [B]), ZIF-8 i MOF-5 podanego impregnacji roztworem Na_2dmit , ZIF-8 i MOF-5 w obecności którego syntetyzowano Na_2dmit



Rys. 228. Dyfraktogram materiału ZIF-8 po impregnacji i przemyciu roztworem DMF, ZIF-8 po syntezie Na₂dmit i przemyciu DMF



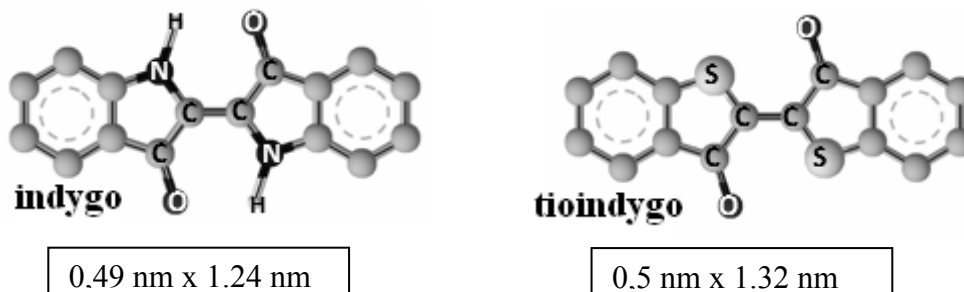
Rys. 229. Dyfraktogram materiału MOF-5 po impregnacji i przemyciu roztworem DMF, MOF-5 po syntezie Na₂dmit i przemyciu DMF

W kolejnej grupie preparatów bazujących na matrycach sit molekularnych typu MOF cząsteczkami gośćmi było indygo oraz tioindygo. Barwniki te mogą być uwięzione w odpowiednich materiałach porowatych i tworzyć bardzo trwałe pigmenty. Najsłynniejszym pigmentem tego rodzaju jest Błękit Majów, w którym rolę matrycy pełni włóknista glina pałgorskit. W zespole naszym szeroko rozwinęliśmy badania nad zeolitowymi odpowiednikami Błękitu Majów (A. Zywert, Praca doktorska 2012), w których matrycami dla chromoforów indygoidowych są zeolity i inne sita molekularne. Interesujące wydawało się sprawdzenie możliwości wykorzystania porowatych materiałów MOF w roli gospodarzy dla

indygoidowych cząsteczek gości. Badania analogów zeolitowych wykazały możliwości modyfikacji powstających pigmentów poprzez użycie odpowiednich matryc zeolitowych i odpowiednich kationów zeolitowych. Materiały MOF również dysponują takimi możliwościami modulowania zabarwienia i innych właściwości potencjalnych pigmentów.

5.3.5.2 Pigmenty wykorzystujące termiczną inkluzję indygo oraz jego analogów






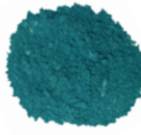








Przebadano szeroką gamę zróżnicowanych strukturalnie materiałów MOF jako potencjalnych matryc, do wnętrza których można trwale wprowadzić cząsteczki barwne. Materiałami tymi były MOF-5, MOF-5-NH₂(25%), Cu-BTC, MIL-101, MIL-53, oraz materiały o strukturze podobnej do zeolitów ZIF-8 oraz ZIF-Cu(IM)₂B (analogi sodalitu). Najciekawsze rezultaty obserwowano, gdy cząsteczki barwne: indygo, tioindygo lokowano do wnętrza materiału MOF-5 oraz MOF-5-NH₂(25%) ponieważ materiały te zachowywały barwę po ekstrakcji w aparacie Soxhleta roztworem DMF. Zauważono, że obecność grup –NH₂ wpływała na barwę otrzymywanych pigmentów co sugerować może powstanie wiązania tych grup z chromoforami. W przypadku matrycy ZIF-8 przemycie DMF powodowało odbarwienie próbki.

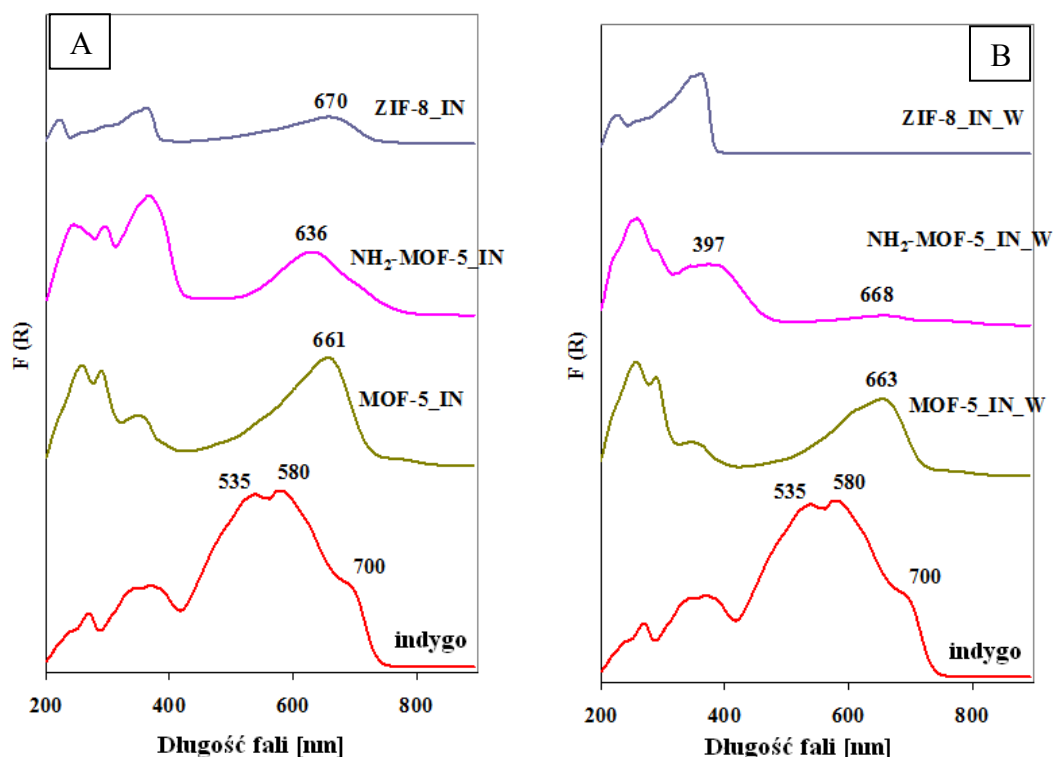


Rys. 230. Modele indygidów: indygo oraz tioindygo z uwzględnieniem ich rozmiarów

Prezentacja wyników

Tabela. 19. Barwa produktów uzyskanych w wyniku termicznej inkluzji barwników (130°C 24h) do wnętrza materiałów MOF oraz po ekstrakcji DMF

Kolor	MOF-5	MOF-5-NH ₂ (25%)	ZIF-8	
wyściowego materiału				
po obróbce termicznej				Indygo
po ekstrakcji DMF				
po obróbce termicznej				Tioindygo
po ekstrakcji DMF				

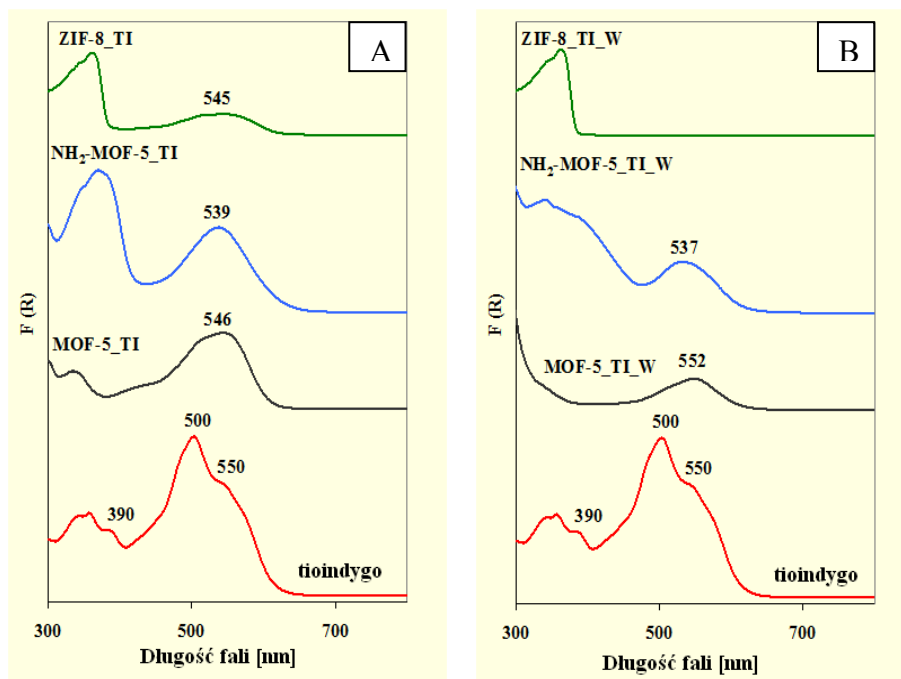


Rys. 231. Widma UV-Vis materiałów MOF podanych termicznej inkluzji barwnika (indygo IN) [A], oraz przemywanych DMF (W) [B]

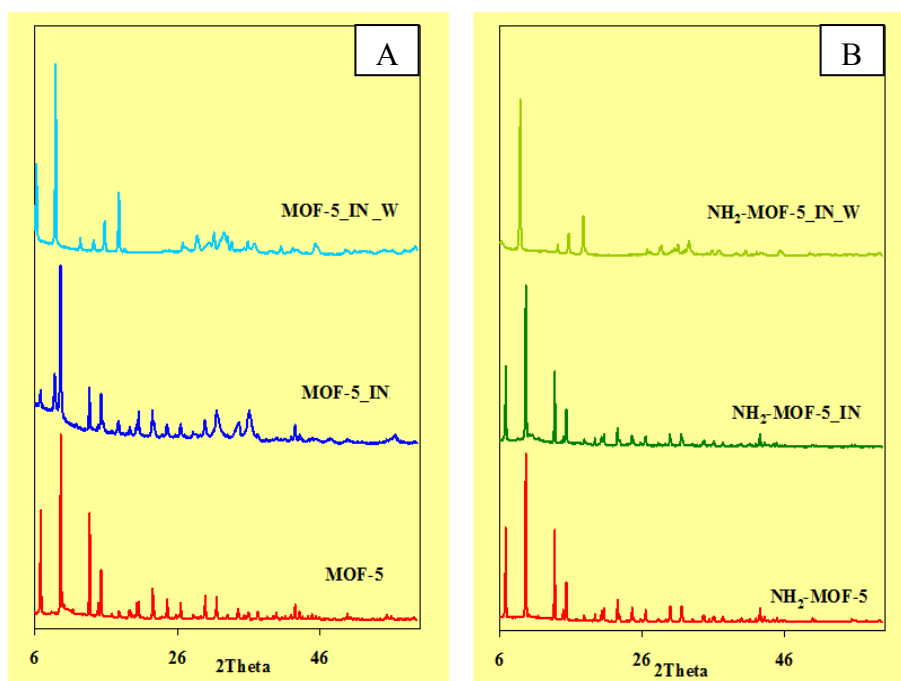
Na widmach UV-Vis preparatów rejestrowano jedno maksimum absorpcji przy długości fali powyżej 600 nm (Rys. 231) dla preparatów z indygo oraz pasmo powyżej 500 nm (Rys.232) dla próbek z tioindygo. Podobny efekt obserwowano w przypadku zakotwiczenia indygo w matrycach zeolitowych (szczegóły w pracy doktorskiej A. Zywert 2012) lub glin naturalnych. Zanik pasm w rejonie widzialnym po przemyciu dla preparatu zawierającego ZIF-8, wynika z lokalizacji barwnika poza systemem porów. Obecność grup –NH₂ w szkielecie MOF-5 wywołuje znaczne przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal krótszych. Ekstrakcja roztworem DMF powodowała spadek intensywności pasm pochodzących od chromoforów a w ZIF-8 powodowała zanik pasm, co było spowodowane całkowitym usunięciem chromoforów (brak trwałego ulokowania).

Badania rentgenograficzne wykonane dla matryc MOF, w których trwale ulokowano cząsteczki barwników wykazały brak zmian po etapie ogrzewania mieszanin materiałów MOF z barwnikami w stosunku do czystych metaloorganicznych matryc (Rys 233). Zmiany strukturalne następowały po ekstrakcji DMF w aparacie Soxhleta. Przyczyną tego faktu najprawdopodobniej jest niska trwałość materiału MOF-5 na działanie wilgoci (hydroliza

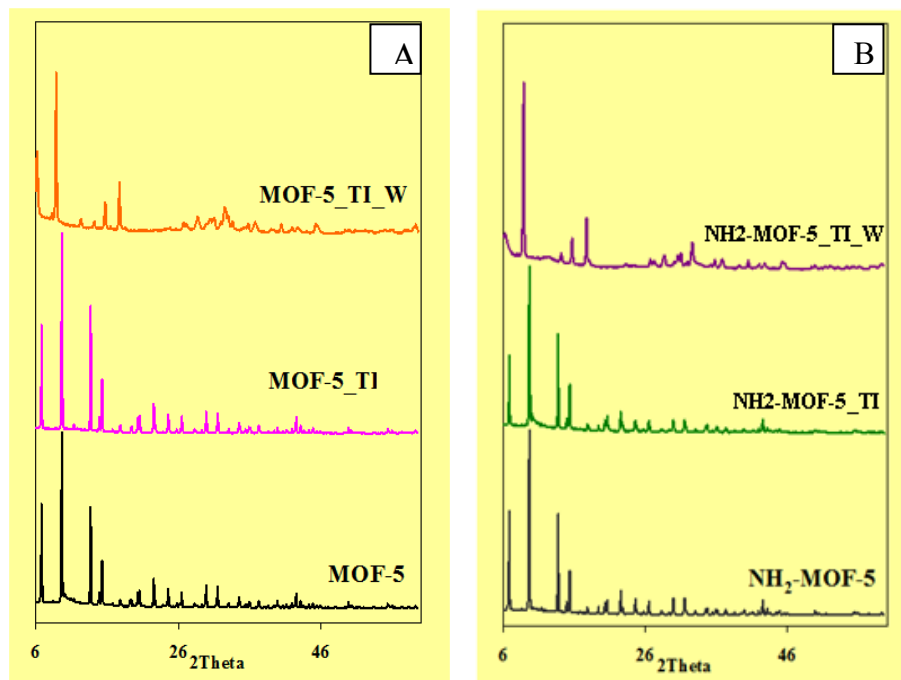
klasteru cynkowego) ekstrakcja prowadzona powinna być w atmosferze gazu obojętnego (np. argonu).



Rys. 232. Widma UV-Vis materiałów MOF podanych termicznej inkluzji barwnika (tioindygo TI)[A], oraz przemywanych DMF (W)[B]



Rys. 233. Dyfraktogram materiałów MOF podanych termicznej inkluzji barwnika indygo (IN) do MOF-5 [A], oraz do jego modyfikowanej formy zawierającej grupy -NH₂ [B]



Rys. 234. Dyfraktogram materiałów MOF podanych termicznej inkluzji barwnika tioindygo (TI) do MOF-5 [A], oraz do jego modyfikowanej formy zawierającej grupy -NH_2 [B]

W przypadku ZIF-8 nie obserwowano żadnych zmian strukturalnych (brak zmian w obrazie dyfraktogramów XRD) zarówno po obróbce termicznej jak i po ekstrakcji.

6 DYSKUSJA WYNIKÓW

W prezentowanej pracy doktorskiej rozwijane były badania dotyczące syntezy i modyfikacji metaloorganicznych sit molekularnych, określanych akronimem MOF. Przeprowadzono także możliwie szeroką charakterystykę fizyko-chemiczną syntezowanych materiałów, a ponadto podjęto badania nad potencjalnymi zastosowaniami tych materiałów w roli katalizatorów, adsorbentów oraz matryc dla chromoforów. MOF to stosunkowo nowa rodzina sit molekularnych, która wzbudza ogromne zainteresowanie badaczy na całym świecie, ze względu na swe unikalne właściwości (hybrydowa budowa organicznie-nieorganiczna, wysoka krystaliczność oraz znacznie rozwinięta powierzchnia właściwa). Lawinowo rosnąca liczba publikacji traktująca o tych materiałach powoduje pewien chaos (np. nomenklaturowy), jednakże podjęto już pierwsze próby systematyzowania nagromadzonej wiedzy. Mimo że od momentu wprowadzenia terminu MOF przez Yaghi'ego⁴⁵, dla szybko rosnącej rodziny tych nowych sit molekularnych minęło już 17 lat, brak jest jak dotąd doniesień o przemysłowych zastosowaniach tych materiałów, jak to ma miejsce w przypadku nieorganicznych sit molekularnych – zeolitów. Badania nad możliwością praktycznego wykorzystania materiałów MOF prowadzone są intensywnie w wielu laboratoriach¹⁶⁰. Wielka liczba opisywanych struktur materiałów MOF jest z jednej strony bardzo zachęcająca jednak w ciągle pionierskim etapie badań tych materiałów brak pewnych uogólnień systemowych utrudnia systematyczne (a nie przypadkowe) badania

W momencie rozpoczęcia badań nad materiałami MOF nasz zespół był pierwszą grupą badawczą w Polsce, która podjęła prace nad syntezą tych układów, ich modyfikacją oraz nad poszukiwaniami praktycznych zastosowań.

Podjęte badania nad syntezą i modyfikacją materiałów MOF realizowane były zgodnie z następującym planem:

W początkowym okresie badań istotną sprawą było opanowanie umiejętności syntezy materiałów MOF w oparciu o bogatą literaturę. Podjęte zostały jednocześnie poszukiwania nowych, bardziej dogodnych dróg syntezy tych układów.

Kolejnym etapem były próby otrzymania nowych struktur poprzez użycie ligandów rzadko opisywanych w literaturze (np. zawierających grupy sulfonowe: BDS) jak również zastosowanie podczas syntez mieszaniny dwóch typów ligandów organicznych. Inne drogi modyfikacji opierały się wykorzystaniu kationów metali, które nie były dotychczas stosowane

jako „węzły” metaliczne (np. Sn) bądź też na stosowaniu mieszaniny dwóch typów kationów z zamiarem uzyskania materiałów o dwóch różnych „węzłach” metalicznych.

Modyfikację otrzymanych układów MOF realizowano również poprzez wprowadzania do organicznych segmentów ich struktury „dodatkowych”, nie związanych z kationami (klasterami) szkieletowymi grup funkcyjnych takich jak: grupy aminowe czy nitrowe. Materiały posiadające grupy aminowe modyfikowano dodatkowo poprzez przyłączenie do nich kationów palladu (modyfikacja „kaskadowa”).

Celem otrzymania tak szerokiej grupy materiałów MOF zawierających takie metale jak: Zn, Cu, Cr, Fe, V, Mn, Sn, Ni, Co, Pd oraz takie ligandy organiczne jak: BDC, BTC, IM, MIM, BDS, BDC-NH₂, BDC-NO₂ było uzyskanie materiałów o zróżnicowanych właściwościach zarówno adsorpcyjnych jak i katalitycznych, co z kolei mogło rozszerzyć możliwość ich praktycznego zastosowania. Poszukiwanie możliwych zastosowań praktycznych, zarówno nowo syntezowanych jak i opisanych wcześniej w literaturze materiałów MOF stanowiło jeden z istotnych celów pracy.

Podejmując badania nad otrzymywaniem materiałów MOF, przeprowadzono szereg syntez, w wyniku których otrzymano całą gamę materiałów o strukturach identycznych jak prezentowane w literaturze. Należą do nich takie materiały jak: MOF-5⁸⁶, Cu₃BTC₂²⁴², MIL-101(Cr)²⁴⁷, MIL-53(Cr)²⁴⁶, MIL-100(Fe)⁷⁷, MIL-47²⁵⁰ oraz materiały o strukturach zeolitowych (o strukturze sodalitu) ZIF-8²⁶⁸, Cu(IM)₂B²⁴³. Rentgenogramy dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dla syntetyzowanych układów są identyczne z tymi prezentowanymi w literaturze.

➤ Materiały posiadające cynkowe „węzły” metaliczne

Badając warunki syntezy materiału MOF-5 wykazano, że klaster cynkowy Zn₄O⁶⁺ jest bardzo wrażliwy na obecność określonej ilości wody w środowisku syntezy. Nadmiar wody powoduje hydrolizę klasteru cynkowego (najlepsze rezultaty dawała synteza, w której rozpuszczalnikiem był osuszony DMF). Otrzymany materiał był stabilny w atmosferze powietrza do ok. 400°C, a jego powierzchnia właściwa wyniosła 520 m²/g (BET). Syntezy przy nadmiarze wody prowadziły do otrzymywania materiałów o znikomych powierzchniach właściwych. Oprócz syntez wzorowanych na opisach literaturowych podjęto także próby syntezy materiału MOF zawierającego klaster cynkowy połączone z innymi niż opisane w literaturze ligandami. W klasycznej syntezie materiałów MOF-5 opisanej w literaturze w roli ligandu stosowany jest kwas tereftalowy²³⁷. W prowadzonych badaniach zastosowano ligand

zawierający trzy grupy karboksylowe (BTC). Jednakże, modyfikacja ta prowadziła do otrzymania materiału krystalicznego, o nieznannej strukturze, wykazującego niewielką powierzchnię właściwą ($16 \text{ m}^2/\text{g}$). Sugeruje to na zwartą budowę, nie posiadającą przestrzeni wewnętrznych, typowych dla materiałów MOF. Kolejną modyfikacją były próby wprowadzenia ligandów organicznych posiadających grupy sulfonowe (BDS). Wykorzystanie tych ligandów do budowy materiałów MOF nie było opisywane w literaturze. Spodziewano się odmiennych właściwości tych materiałów w szczególności większej mocy ewentualnych centrów kwasowych, a także wyższej trwałości termicznej. Podjęto także próby przeprowadzenia syntez stosując jako ligandy nie kwasy karboksylowe lecz ich rozpuszczalne w wodzie sole sodowe. Celem tej modyfikacji było umożliwienie przeprowadzenia syntezy hydrotermalnej i jednoczesne wyeliminowanie rozpuszczalnika jakim jest DMF. Obydwie próby modyfikacji syntezy materiału MOF zakończyły się jednak niepowodzeniem i w rezultacie otrzymano proste związki nieorganiczne (tlenki lub sole cynkowe używanych kwasów organicznych).

Kontynuując badania nad materiałami MOF zawierającymi kationy cynku o odporności na obecność wody wyższej niż MOF-5, podjęto badania nad syntezą materiałów ZIF a dokładnie ZIF-8. Materiał ten otrzymywano dwiema drogami. Syntezę prowadzono w autoklawie lub ogrzewając reagenty w kolbie pod chłodnicą zwrotną (obydwie metody oparte na opisie literaturowym^{73, 268}). Wykazano, że synteza z pod chłodnicą zwrotną prowadzi do znacznie lepszych rezultatów (lepsza wydajność procesu syntezy). Otrzymany materiał ZIF-8 był stabilny w atmosferze powietrza do ok. 280°C , a jego powierzchnia właściwa osiągnęła wartość $830 \text{ m}^2/\text{g}$.

Opierając się na zdobytych doświadczeniach w prowadzeniu syntez materiałów MOF i biorąc pod uwagę potencjalne zastosowania materiałów MOF w katalitycznych procesach utleniania podjęto badania nad układami zbudowanymi z „węzłów” zawierających miedź, żelazo, chrom, mangan, wanad, a także cynę, nikiel i kobalt.

➤ Materiały posiadające miedziowe „węzły” metaliczne

Prowadząc badania nad syntezą opisywanego w literaturze materiału Cu_3BTC_2 ²⁴¹ wykazano, że niezależnie od szeregu stosowanych modyfikacji obejmujących zarówno warunki syntezy (różna temperatura reakcji: temperatura pokojowa z dodatkiem TEA lub technika solwotermalna), jak i stosując różne związki będące prekursorami miedzi otrzymywano zawsze materiały się krystaliczne wykazujące refleksy dyfrakcji

Dyskusja wyników

promieniowania rentgenowskiego charakterystyczne dla oczekiwanej struktury Cu_3BTC_2 . Jednakże, dzięki modyfikacjom syntez opisywanych w literaturze udało się opracować nową, prostszą metodę syntezy tego materiału (do tej pory nie opisywaną), która umożliwia otrzymanie go przez mieszanie składników przez 24h w temperaturze pokojowej, stosując jako rozpuszczalnik mieszaninę wody etanolu i DMF. Ważnym elementem, który zapewnił sukces było wprowadzenie do środowiska syntezy trietyloaminy (TEA) – czynnika ułatwiającego deprotonację użytego kwasu organicznego. Prowadzenie syntezy niskotemperaturowej w nieobecności TEA nie pozwalało na uzyskanie oczekiwanego materiału. Otrzymany tą drogą materiał Cu-BTC(a) posiada powierzchnię ok. $786 \text{ m}^2/\text{g}$ i jest stabilny w powietrzu do ok. 200°C . Analizując szczegółowo etapy syntezy wykazano rolę obróbki posyntezywej dla otrzymania czystego materiału o poprawnej strukturze i dużej powierzchni właściwej. Stwierdzono silne przytrzymywanie wysokowrzącego rozpuszczalnika (DMF) w wewnętrznych przestrzeniach syntezywanego materiału. Nie był usuwany nawet po wygrzaniu w temperaturze powyżej temperatury wrzenia. Opracowano skuteczną metodę usunięcia DMF poprzez wymycie (po zakończonej syntezie) rozpuszczalnikiem o znacznie niższej temperaturze wrzenia (chloroform). Jak wykazano, zalegający w porach materiału MOF rozpuszczalnik znacząco obniżał powierzchnie właściwe uzyskanych materiałów.

Podjęto także syntezę materiałów MOF zawierających węzły miedziowe przy użyciu w roli ligandu kwasu tereftalowego, zamiast kwasu trójkarboksyłowego BTC (materiały nie opisywane w literaturze). Różne warunki syntezy materiału MOF zawierającego kwas tereftalowy prowadziły, odmiennie niż to było w przypadku BTC, do otrzymania szeregu nieznanych struktur MOF (różniących się między sobą). Materiałem, który wzbudził naszą największą uwagę był Cu-BDC(a). Szczegółowa analiza widm FT-IR tego materiału wykazała, że podczas syntezy następuje pełne powiązanie kwasu tereftalowego z kationami miedzi. Materiał ten charakteryzują się stabilnością termiczną do ok. 300°C w atmosferze powietrza. Jego powierzchnia właściwa wynosiła $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Kształt izotermy wskazuje, że materiał ten posiada „elastyczny” szkielet lub też, że jest to materiał warstwowy. Podejmowano również próby otrzymania materiałów MOF zbudowanych z ligandów zawierających grupy sulfonowe związane z węzłem miedziowym, jak to miało miejsce w materiałach zawierających cynk. Otrzymano szereg materiałów krystalicznych o nieznanych strukturach jednakże, podobnie jak w przypadku materiałów zawierających węzły cynkowe,

powierzchnie właściwe tych materiałów były niskie ($<10\text{m}^2/\text{g}$), co wskazywało na zwartą strukturę.

Przeprowadzono także syntezę materiału MOF, którego struktura przypomina strukturę zeolitową (sodalit). Materiał MOF o strukturze sodalitu zawierający w strukturze kation miedzi był opisany w literaturze²⁴³ jednakże jego właściwości adsorpcyjne (powierzchnia właściwa) nie były prezentowane. Uzyskany przez nas materiał ZIF-Cu(IM)₂B był stabilny termicznie do ok. 280°C i posiadał powierzchnię właściwą ok. 110m²/g.

Wśród różnych technik stosowanych w syntezie materiałów MOF, w literaturze opisano także metodę trybochemiczną (ucieranie substratów bez udziału rozpuszczalnika). Próby wykorzystania tej metody w syntezie prezentowanych materiałów MOF nie doprowadziły jednak do oczekiwanych efektów. W otrzymanych preparatach widoczne są pozostałości substratów (XRD), wydajności syntezy (po usunięciu niezwiązanego ligandu) były znikome.

➤ Materiały posiadające żelazowe „węzły” metaliczne

Przeprowadzono szereg eksperymentów, których celem była synteza materiałów MOF z węzłami kationów żelaza. W wyniku syntezy przeprowadzonej z udziałem kwasu tereftalowego, jak również jego soli sodowej nie udało się uzyskać oczekiwanych materiałów, a produktem były zwarte materiały ze znacznym udziałem Fe₂O₃. Podjęte próby otrzymania tego typu układów w warunkach syntezy zaczerpniętych z literatury dla podobnych układów zawierających chrom⁷⁵ również nie przyniosły pożądanych rezultatów (otrzymywano materiał M-101(Fe) o niewielkiej powierzchni właściwej. Dopiero zastosowanie kwasu benzenotrikarboksylowego (BTC) jako „spinki” organicznej pozwoliło otrzymać materiały o krystalicznej strukturze, które posiadały dobrze rozwinięte powierzchnie właściwe (130 oraz 1490 m²/g) (oznaczono je symbolami jako Fe-BTC-3 i Fe-BTC-6). Najlepsze rezultaty uzyskano, gdy synteza prowadzona była z wykorzystaniem etanolu jako rozpuszczalnika. Do syntezy dodawano HF oraz TEA. Kwas fluorowodorowy wprowadzono do syntezy opierając się na pracy⁷⁵, w której wykazano, że wprowadzenie HF do środowiska syntezy zwiększało krystaliczność oraz promowało wzrost kryształów. Anion fluorkowy jest przyłączany do trimeru metalicznego, co zwiększa stabilność klasterów. TEA stosowana była jako dodatek do reagentów stosowanych w syntezie materiału MOF-5²³⁷, w celu ułatwienia deprotonizacji kwasowego ligandu⁸¹. Wydawało się zatem uzasadnione wprowadzenie tego reagenta do środowiska syntezy. Porównanie dyfraktogramów tych materiałów z dyfraktogramem

Dyskusja wyników

literaturowym dla MIL-100(Fe) pozwoliło stwierdzić, że są to te same materiały i posiadają identyczne struktury. Zaletą nowo opracowanej metody syntezy jest krótszy czas krystalizacji (o 72h) oraz niższa temperatura krystalizacji (o 50°C) w porównaniu z metodą opisaną w literaturze⁷⁷. Ponadto synteza prowadzona w obecności TEA (czynnika zwiększającego deprotonizację stosowanego ligandu - kwasu organicznego) umożliwiające rozpuszczenie BTC w wodzie w temperaturze pokojowej przebiega w warunkach homogenicznych. Otrzymany materiał Fe-BTC-6 jest stabilny w atmosferze powietrza do ok. 300°C, a jego powierzchnia właściwa wynosi 1490 m²/g. Jest to materiał mikroporowaty, na co wskazuje zarówno kształt izotermy adsorpcji azotu jak i analiza t-plot. Kolejne modyfikacje tej metody syntezy poprzez zastosowanie soli trójsodowej kwasu BTC zarówno podczas syntezy hydrotermalnej jak też przy użyciu grupy sulfonowej (BDS) jako ligandu, nie prowadziły jednak do oczekiwanych produktów. Obserwowano amorfizacyjne produkty końcowe, bądź tworzenie się głównie Fe₂O₃. Dalsze syntezy opierały się na procedurze opisywanej w literaturze dla materiału MIL-100(Fe)⁷⁷. Otrzymany materiał wykazywały podobną strukturę od opisanej w literaturze (XRD), lecz jego krystaliczność była niewielka (mała intensywność sygnałów XRD). Również powierzchnia właściwa tego materiału była niewielka.

➤ Materiały posiadające chromowe „węzły” metaliczne

Pierwsze materiały, w których „węzłami” metalicznymi była kationy chromu syntezowano w oparciu o dane literaturowe i otrzymano materiały, których struktury odpowiadają opisanym w literaturze MIL-101(Cr)⁷⁵ i MIL-53(Cr)²⁴⁶ (dyfraktogramy tych materiałów są identyczne z literaturowymi). Materiały te są odporne termicznie do temperatury ok. 350°C lub 380°C, odpowiednio dla materiałów (MIL-53(Cr) i (MIL-101(Cr)). Wykazują znaczne powierzchnie właściwe (940 m²/g dla MIL-53(Cr) oraz 2680 m²/g dla MIL-101(Cr)). Biorąc pod uwagę, że literaturowe procedury syntezy tych materiałów zakładają syntezę hydrotermalną w autoklawie w temperaturze 220°C a użyty podczas syntezy kwas tereftalowy w początkowym stadium syntezy pozostaje nierozpuszczony, podjęto próby modyfikacji tej metody w celu znalezienia łagodniejszych warunków otrzymywania tych materiałów. Syntezę prowadzono w niższej temperaturze, a anion kwasu tereftalowego wprowadzano w postaci soli dwusodowej, dzięki której otrzymano homogeniczny roztwór składników stosowanych w syntezie. Te łagodniejsze warunki (synteza w temperaturze 100°C) oraz zastosowanie soli sodowe kwasu BDC jako ligandu w różnych stosunkach molowych względem kationów chromowych nie pozwoliły jednak otrzymać oczekiwanego

materiału. Syntezowane materiały były, co prawda, krystaliczne o bliźniaczo podobnych do siebie dyfraktogramach, niskiej intensywności jednakże położenie obserwowanych refleksów wskazywało, że jest to struktury odmienne od oczekiwanych (MIL-101, MIL-53). Struktura otrzymanych krystalicznych materiałów jest nieznana. Na podstawie widm FT-IR otrzymanych materiałów można wnioskować o obecności anionów organicznych użytej soli sodowej w syntezowanej strukturze (rejstrowano pasma charakterystyczne dla użytego ligandu). Potwierdzeniem udziału części organicznej w tych materiałach jest znaczny ubytek masy rejestrowany podczas analizy termicznej wykonanej w atmosferze powietrza (75% masy początkowej). Materiały uzyskane w ten sposób wykazywały jednak mało rozwinięte powierzchnie właściwe, rzędu zaledwie 40 m²/g.

W dalszych badaniach nad syntezą materiałów zawierających węzły chromowe zastosowano strategię syntez podobną jak w przypadku materiałów zawierających żelazo prowadząc syntezę w temperaturze niższej niż opisana w literaturze. Przykładowo podczas syntezy materiału Cr-BDC zastosowano temperaturę krystalizacji 140°C. Uzyskano materiał o niskim stopniu krystaliczności, co może wskazywać że zastosowane warunki, w szczególności temperatura krystalizacji nie są właściwe. Otrzymany materiał jest stabilny w atmosferze powietrza do ok. 300°C, a jego powierzchnia właściwa wynosi 290 m²/g. Kolejną serią materiałów MOF zawierających w swej strukturze chrom były materiały, w których w roli ligandu stosowano kwas BTC. W stosowanej procedurze warunki były odmienne od opisanych w literaturze. Podobnie jak dla materiałów MIL-101(Cr) i MIL-53(Cr) do syntezy z wykorzystano kwas benzenotrikarboksyłowy, a krystalizację prowadzono w rozpuszczalniku DMF (w temperaturze 100°C), co zapewniało rozpuszczalność użytego kwasu. W innej wersji stosowanej procedury wykorzystano sól trójsodową kwasu BTC. Jednakże, efektem większości prowadzonych syntez były materiały amorficzne o niewielkiej powierzchni. Ciekawy wynik uzyskano dla materiału Cr-BTC-5, który mimo amorficznej budowy posiada rozwiniętą powierzchnię właściwą wynoszącą 920 m²/g. Materiał ten krystalizowany był w wyższej temperaturze - 140°C. Mimo przeprowadzenia licznych prób syntezy materiałów chromowych, nie udało się opracować skutecznej metody syntezy prowadzonej w warunkach łagodniejszych niż opisane w literaturze dla MIL-100(Cr) - 4dni 220°C²⁶⁹.

➤ Materiały posiadające manganowe „węzły” metaliczne

Materiały MOF posiadające „węzłowe” kationy manganu są stosunkowo mało poznane, a prace opisujące te materiały nie wspominają o uzyskiwanych przez te materiały

Dyskusja wyników

powierzchniach właściwych czy chociażby stabilności ich struktur oraz wrażliwości na usunięcie czy wymianę cząsteczki „gościa” (rozpuszczalnik)^{248, 249}. Prowadzono syntezy wykorzystując jako substraty sole Mn^{2+} i kwas tereftalowy (synteza solwotermalna – rozpuszczalnik DMF) bądź jego sól sodową (synteza hydrotermalna – rozpuszczalnik H_2O). Syntezy te prowadziły do otrzymania prostych soli manganowych użytego kwasu tereftalowego. Użycie ligandu organicznego BTC w formie soli sodowej kwasu lub zastosowanie pH mieszaniny reakcyjnej bliskie obojętnego, najprawdopodobniej również prowadziło do otrzymania prostej soli kwasu BTC (rentgenogramy tych materiałów nie pozwalały na ich identyfikację). Jeśli syntezę prowadzono w niskim pH otrzymywano materiały krystaliczne o nieznanach strukturach (materiały oznaczono jako Mn-BTC-2 i Mn-BTC-4). Materiały te cechują się odpornością termiczną do ok. $200^{\circ}C$ (główne efekty egzotermiczne związane z destrukcją części organicznej ok. $430^{\circ}C$). Obserwowano również znaczny ubytek masy podczas analizy termicznej tych materiałów (odpowiednio 58% i 74% masy początkowej), co wskazuje na znaczącą obecność użytego ligandu organicznego w otrzymanym materiale. Pomiar sorpcyjny azotu wykazały jednak, że posiadają one niewielkie powierzchnie właściwe ($<10m^2/g$), co pozwala wnioskować, że materiały te nie posiadają przestrzeni wewnętrznych, typowych dla materiałów MOF.

➤ Materiały posiadające wanadowe „węzły” metaliczne

Materiały zawierające kompleksy wanadu, zarówno organiczne jak i nieorganiczne znane są ze swoich właściwości katalitycznych. W prezentowanej pracy podjęto zatem badania nad opracowaniem nowych procedur syntezy materiałów MOF z węzłami wanadowymi jak również nad modyfikacją procedur opisanych w literaturze. Stosując literaturowe procedury syntezy materiału MIL-47 (materiały zawierające wanad) zastosowano dwa warianty syntezy, jeden bez udziału HF oraz drugi synteza w jego obecności. Jak podaje literatura²⁵⁰ materiały otrzymywane według obydwu procedur mają te same struktury a różnicą w budowie jest występowanie mostków tlenowych pomiędzy kationami wanadu (materiał syntezowany bez HF) lub mostków hydroksylowych (synteza z HF). Otrzymano struktury, których rentgenogramy zgodne są z danymi literaturowymi. Niezależnie od użycia HF w mieszaninie reakcyjnej rejestrowano takie same rentgenogramy, które były identyczne z tymi opisanymi w literaturze²⁵⁰ dla struktur MIL-47 bez dodatku HF podczas syntezy. Modyfikacja syntezy literaturowej, czyli wprowadzenie oprócz kwasu fluorowodorowego również TEA podczas syntezy powodowało powstawanie materiału, którego rentgenogram

był odmienny od tych rejestrowanych dla dwóch wcześniejszych próbek, który jednakże jest zgodny z dyfraktogramem literaturowym materiału MIL-47 syntetyzowanego w obecności HF. Modyfikacja (wprowadzenie HF i TEA) syntezy materiału MIL-47 pozwoliła uzyskać materiał MIL-47, o powierzchni właściwej 490 m²/g, czyli znacznie wyższej niż preparatów opisanych w literaturze. Powierzchnia dla materiałów MIL-47 wynosiła 160 m²/g a dla MIL-47(HF) była niższa niż 10 m²/g.

Podjęte próby syntezy materiałów MOF zawierających ligandy (inne niż opisane w literaturze) takie jak kwas BTC, a także zastosowanie innych niż wskazywane w literaturze prekursorów wanadu (chlorek wanadu (III)) nie prowadziły do uzyskania oczekiwanych produktów, Uzyskane materiały nie zawierały części organicznej (V-BTC-2 i V-BTC-5) lub zawierały niewielką jej ilość (V-BTC-3).

➤ Materiały posiadające cynowe „węzły” metaliczne

Opierając się na wcześniejszych doświadczeniach podjęto próby otrzymania materiałów MOF zawierających w swym szkielecie kationy cyny. Początkowo, stosowano cynę (IV) opierając się na pracy przeglądowej Yaghi’ego²⁷⁰, w której prezentuje cynowe klasterki metaliczne (sześć atomów Sn składa się na klaster), mogące tworzyć wiązania z ligandami organicznymi (niekoniecznie tworząc strukturę MOF)^{271, 272}. Możliwość tworzenia klasterów metalicznych była czynnikiem zachęcającym, aczkolwiek w przeglądzie nie są prezentowane uzyskane cynowe materiały MOF. Źródłem cyny (IV) były w prowadzonych przeze mnie badaniach: bezwodny lub uwodniony chlorek cyny oraz wodorotlenek cyny, natomiast używanymi ligandami organicznymi były kwasy BDC i BTC. Stosowane procedury syntezy każdorazowo prowadziły jednak do otrzymywania SnO₂ o strukturze kasyterytu. Prawdopodobną przyczyną niepowodzeń może tkwić w doborze źródeł cyny, stosowano wyłącznie związki nieorganiczne natomiast wspomniane wcześniej klasterki cynowe powstawały z związków cynoorganicznych (np. butanolan). Alkoholany różnią się znacząco polarnością od chlorków, przez co proces hydrolizy prekursora Sn może przebiegać inaczej i może przekładać się na podatność tworzenia wiązań cyny z stosowanymi ligandami organicznymi.

Kolejną serią syntezy materiałów MOF zawierających w swym szkielecie cynę były próby otrzymania tych układów przy użyciu cyny (II). W trakcie prowadzonych badań ukazała się publikacja opisująca możliwość powstania struktury MOF przy udziale Sn (II)²⁷³. Jednak praca ta nie opisuje właściwości porowatych otrzymanych materiałów oraz nie

Dyskusja wyników

wskazuje ich trwałości termicznej. W wspomnianej pracy źródłem Sn (II) był chlorek. W przypadku moich badań w roli prekursorów stosowano chlorek bądź siarczan cyny (II). Ciekawe rezultaty uzyskano szczególnie w przypadku stosowania siarczanu jako źródła cyny (II). Otrzymano szereg krystalicznych materiałów o nieznanach strukturach (opisane symbolami np. Sn(II)BDC-16, Sn(II)BDC(Na) czy Sn(II)BTC(Na)-2). Interesującym materiałem był materiał Sn(II)BTC(Na)-2. Wykazywał on dużą odporność termiczną (360°C) oraz charakteryzował się znaczną zawartością części organicznej (znaczący ubytek masy w analizie termicznej tego materiału). Materiał ten jednak, jak i pozostałe wymienione posiadał niewielką powierzchnię właściwą rzędu 10 m²/g. Zastosowanie chlorku cyny (II) jako prekursora podczas syntezy prowadziło każdorazowo do otrzymywania tlenku cyny. Przyczyną powstawania tlenku cyny mogła być zbyt gwałtowna hydroliza prekursora cynowego (synteza w 100°C w autoklawie, od 24 do 120 h), która mogła sprzyjać tworzeniu trwałego SnO₂. We wspomnianej pracy²⁷³ temperatura syntezy wynosiła 60°C, a cała synteza trwała trzy tygodnie.

➤ Materiały posiadające niklowe i kobaltowe „węzły” metaliczne

Przeprowadzono także syntezę materiałów MOF zawierających kationy niklu bądź kobaltu (II), jednakże nie uzyskano oczekiwanych rezultatów. W przypadku niklu niezależnie od sposobu prowadzenia reakcji otrzymywano proste sole niklowe użytych kwasów BDC czy BTC. Gdy ligandem był BDS wówczas otrzymano wodorotlenek niklu. Podobną sytuację obserwowano, gdy podczas syntezy stosowano kationy kobaltu. Oprócz prostych soli kwasu BDC otrzymywano materiały amorficzne (gdy ligandem był BTC lub BDS). W literaturze można odnaleźć przykłady materiałów MOF zabudowanych z klasterów niklu, bądź kobaltu²⁷⁴⁻²⁷⁶. Sugerując się pracą Yaghi’ego²⁷⁰, w której przedstawia klasterzy niklu bądź kobaltu o identycznej budowie jak dla miedzi w materiale HKUST-1 („koło łopatkowe”) zastosowano procedury syntezy (materiałów MOF zawierających Ni lub Co) identyczne jak dla materiałów miedziowych. Szczególnie zachęcającym faktem były udane syntezy tych materiałów. Ze względu na duże podobieństwo chemiczne Ni i Co do Cu liczone na podobne rezultaty. Jednakże w rzeczywistości, otrzymywano proste sole użytych ligandów bądź materiały amorficzne. Prawdopodobną przyczyną mogło być nieodpowiedni dobór stosunków stechiometrycznych metalu do ligandu w początkowym stadium reakcji, który sprzyjał tworzeniu się soli a następnie zbyt niska temperatura reakcji uniemożliwiała dalszą reakcję substratów. Nikiel w odróżnieniu od miedzi łatwiej tworzy wiązania w związkach

kompleksowych z azotem niż z tlenem dlatego drogą wartą kontynuacji były próby syntez z ligandami zawierającymi azot (np. bipyrydyna).

Prawdopodobnym rozwiązaniem tego problemu mogłoby być użycie pompy perystaltycznej dozującej roztwór soli metalu do roztworu ligandu organicznego oraz prowadzenie syntezy tych materiałów w temperaturze wyższej niż 100°C.

➤ Materiały posiadające dwa rodzaje „węzłów” metalicznych

W momencie rozpoczynania niniejszej pracy układy zawierające dwa rodzaje „węzłów” metalicznych były mało poznane. Badania obejmujące takie układy koncentrowały się głównie na materiałach zawierających metale z bloku d i f²⁵⁴. Natomiast próby wprowadzania dwóch różnych metali z bloku d do materiałów MOF były rzadkością. Wśród takich układów znane są materiały, do których wprowadzano jednocześnie Ni i Co²⁵⁵ lub Zn i Cu²⁵⁶.

Biorąc pod uwagę ograniczoną ilość informacji dotyczących syntezy materiałów MOF zawierających dwa różne węzły metaliczne podjęte badania otwierały nowe perspektywy przygotowania materiałów o potencjalnie ciekawych właściwościach szczególnie katalitycznych. W prowadzonych syntezach podjęto próby wprowadzenia do materiałów MOF nieopisywanych dotąd kombinacji kationów metali o tej samej wartościowości (Fe³⁺ i Cr³⁺) oraz o różnej wartościowości (Fe³⁺ i Cu²⁺ lub Cr³⁺ i Cu²⁺). Procedury syntez tych materiałów oparte były na doświadczeniach zdobytych podczas syntez układów zawierających jeden rodzaj kationu. W przypadku, gdy w roli ligandu organicznego zastosowano kwas BDC, dla każdej z konfiguracji mieszaniny dwóch kationów nie uzyskano oczekiwanych rezultatów. W przypadku, gdy wprowadzano jednocześnie Fe i Cr, otrzymywano każdorazowo hydroksytlenki żelaza. Jednoczesne użycie cynku i miedzi prowadziło do otrzymania nieznanej struktury, ale powierzchnia właściwa tego materiału była niewielka (18 m²/g dla Zn+CuBDC). Natomiast jednoczesne użycie Cr i Cu skutkowało otrzymaniem amorficznej struktury, również o niewielkiej powierzchni właściwej. Zastosowanie kationów Fe i Cu pozwoliło otrzymać materiał, którego dyfraktogram był podobny do układu dyfraktogramu układu „jednokationowego” Fe-BDC-1.

Bardziej obiecujące wyniki uzyskano, gdy ligandem organicznym był kwas benzenotrikarboksylowy. Synteza materiałów zawierających Fe+Cu oraz Zn+Cu prowadziła do otrzymywania struktur identycznych jak dla układu Cu-BTC (podobne dyfraktogramy z tym, że dla układu Zn+Cu rejestrowano dodatkowe refleksy przy tych samych kątach 2θ co

dla układu Zn-BTC(c)). Może to wskazywać na otrzymanie mieszaniny obu struktur. Najbardziej obiecujące wyniki uzyskano dla układu zawierającego Fe i Cu. Refleksy XRD wskazują na otrzymanie czystej struktury bez dodatkowych refleksów, które wskazywałyby na strukturę mieszaną. Analiza elementarna ICP-OES wskazuje na obecność żelaza i miedzi w otrzymanym materiale (odpowiednio 9,27% i 7,68% wagowego). Materiał ten ma powierzchnie właściwą ok. 260 m²/g. Zatem można wnioskować, że została otrzymana nowa, nieopisana dotąd struktura MOF. W przypadku układu zawierającego Cr i Cu otrzymano materiał o niewielkim stopniu krystaliczności, natomiast analiza elementarna potwierdziła obecność obydwóch kationów w otrzymanym materiale (Cr 8,49% i Cu 22,3 % wagowego). Na podkreślenie zasługuje, że materiał ten charakteryzuje się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą wynoszącą 620 m²/g, co także wskazuje na otrzymanie nowej struktury o mieszanych węzłach metalicznych. Podjęto także próbę syntezy układu zawierającego Cr i Fe wykorzystując ligand BTC. Syntetyzowany materiał posiadał strukturę amorficzną. Obydwa kationy zostały wbudowane do układu, a ich udziały wynosiły: Cr - 9,27% oraz Fe – 7,68% wagowego. Niezwykłą cechą tego materiału była jego bardzo wysoka powierzchnia, która wynosiła 1027 m²/g.

➤ Materiały posiadające dwa rodzaje „mostków” organicznych

W dalszej części pracy prowadzono badania nad możliwością wprowadzenia dwóch ligandów organicznych. Badania takie były opisywane w literaturze²⁵⁷⁻²⁶⁰, a wprowadzanymi ligandami były związki zawierające grupy karboksylowe oraz związki zawierające azot w pierścieniu – N-heterocykle (np. bipyrydyna, imidazole). Prace te wykazały, że możliwe jest otrzymanie nowych struktur MOF zawierających dwa typy ligandów. Badania podjęte w niniejszej pracy miały na celu wprowadzenie oprócz ligandu karboksylowego drugiego ligandu np. kwasu benzenodisulfonowego (BDS) w postaci soli disodowej. Uzyskane wyniki wskazują, że wprowadzenie drugiego ligandu w znaczny sposób zmienia kierunek krystalizacji materiału. Dyfraktogramy materiałów takich jak: Cu-BDSBTC-1 lub Zn-BDSBDC-1 w znaczny sposób odbiegają od tych obserwowanych dla materiałów MOF z jednym tylko ligandem. Stwierdzono ponadto, że ilość wbudowującego się do struktury MOF ligandu BDS jest niewielka. Stosunek ligandów BTC : BDS użytych do syntezy wynosił 1:1, natomiast w otrzymanym materiale (Cu-BDSBTC-1) stosunek ten był równy 1 : 0,01. Mimo nieznacznej obecności drugiego ligandu obserwowano znaczny spadek powierzchni właściwej otrzymanego materiału. Powierzchnia właściwa modyfikowanego materiału Cu-

BDSBTC-1 wynosiła zaledwie 44 m²/g, podczas gdy dla układu nie zawierającego BDS wynosiła ona 720 m²/g. Przykładem materiału, w którego syntezie użyto dwóch typów anionów (BDC i BDS) a rejestrowany dyfraktogram odpowiada układowi z jednym ligandem (BDC) jest materiał Cu-BDSBDC-1. Powodem braku wpływu drugiego ligandu na strukturę otrzymanego materiału MOF może być, jak wykazała analiza elementarna, zaledwie śladowy udział BDS w strukturze „dwuligandowej”.

➤ Materiały „równosieciowe” posiadające grupy –NH₂ oraz –NO₂

Kolejna modyfikacja materiałów MOF miała na celu przygotowanie materiałów „równosieciowych” zawierających „dodatkowe” (nie związane ze szkieletowymi kationami) grupy funkcyjne. Jako dodatkowe grupy funkcyjne wprowadzono grupy aminowe i nitrowe. Obecność podstawników elektronodonorowych (grupy –NH₂) lub elektronoakceptorowych (grupy –NO₂) w ligandzie organicznym może wpływać na wiązanie tego ligandu z kationami (klasterami) metali, a to z kolei może mieć przełożenie na właściwości katalityczne metalicznego centrum aktywnego. Wprowadzenie „dodatkowych” grup funkcyjnych może polepszać właściwości adsorpcyjne otrzymanych materiałów. Obecność niezwiązanych grup aminowych może powodować wzrost adsorpcji CO₂ poprzez oddziaływanie zasadowych grup –NH₂ z posiadającym lekko kwasowy charakter CO₂. Obecność w/w grup może również pozytywnie przypadkiem wpływać na trwałeamykanie chromoforów we wnętrzach tych materiałów (otrzymywanie pigmentów). Oddziaływanie tych grup z cząsteczkami barwnymi może wpływać na sposób wiązania cząsteczki „gościa” z matrycą, co może wpływać na trwałość otrzymanego pigmentu. Wprowadzenie grup aminowych było opisywane dla materiałów: MOF-5¹⁸⁹, MIL-53(Al)²⁷⁷, MIL-101(Al)²⁷⁸ natomiast wprowadzanie grup nitrowych jest mało znane. Opisywane było tylko dla materiału MIL-47²⁷⁹.

Grupy aminowe wprowadzono do materiału MOF-5 stosując w roli ligandu aminową pochodną kwasu tereftalowego, w ilości odpowiadającej 25% i 50% kwasu BDC. Otrzymane materiały posiadały rentgenogramy identyczne z uzyskanymi dla niemodyfikowanej formy MOF-5, co wskazuje, że wprowadzone grupy aminowe nie modyfikują struktury MOF-5. Jednakże, jeśli całość ligandu BDC została zastąpiona kwasem 2-aminotereftalowym, wówczas otrzymywano materiał innej strukturze (XRD) niż dla niemodyfikowanej struktury MOF. Potwierdzeniem wprowadzenia grup aminowych były wyniki analizy elementarnej, na podstawie której wyznaczono stosunek (molowy) użytych ligandów w otrzymanym materiale, wynosi on 1 : 0,35 (BDC : BDC-NH₂), podczas gdy zakładany stosunek ligandów wynosił

1 : 0,33. Wprowadzenie grup aminowych miało również przełożenie na właściwości otrzymanych materiałów. Materiał modyfikowany grupami aminowymi, MOF-5-NH₂(25%), posiadał nieco niższą odporność termiczną, co jest zgodne z mniejszą trwałością ligandu zawierającego grupy aminowe. Obserwowano również zmiany w powierzchniach właściwych uzyskiwanych materiałów zawierających grupy -NH₂. Modyfikacja syntezy poprzez zastąpienie 25% kwasu BDC jego aminową powodowała, zwiększenie powierzchni właściwej produktu. Dalsze zwiększenie udziału ligandu zawierającego grupy -NH₂ powodowały jednak znaczne zmniejszenie powierzchni właściwej.

Opierając się na doświadczeniu z modyfikacją syntezy MOF-5 ligandami zawierającymi podstawnik aminowy, modyfikacje grupami aminowymi kolejnych materiałów MOF prowadzone były zawsze poprzez zastąpienie 25% kwasu tereftalowego jego pochodną aminową. Kolejnym materiałem, który uzyskano poprzez wprowadzenie „dodatkowej” grupy funkcyjnej był MIL-53(Cr)-NH₂(25%). Materiał ten zachował także strukturę krystalograficzną identyczną ze strukturą materiału MIL-53(Cr), choć intensywność odpowiednich refleksów XRD była niższa. Ta różnica może wskazywać na pewien udział fazy amorficznej w badanym materiale. Jak wskazuje analiza elementarna materiału MIL-53(Cr)-NH₂(25%) do struktury wprowadzono połowę zamierzonej ilości ligandu BDC-NH₂. Modyfikując syntezę materiału MIL-101(Cr) poprzez wprowadzenie jako współligandu kwasu 2-aminotereftalowego otrzymano materiał amorficzny. Wynik ten jest w zgodzie z prezentowanym wcześniej dla materiału MIL-53(Cr). Oba te materiały syntetyzowane były w niemal identyczny sposób. Jediną różnicą jest czas krystalizacji (MIL-101(Cr) - 10h natomiast MIL-53(Cr) - 3 dni). Zauważalny wpływ obecności BDC-NH₂ podczas syntezy materiału MIL-53(Cr) na produkt końcowy (częściowa amorfizacja) uwidoczniony został bardziej dla materiału o krótszym czasie krystalizacji (całkowita amorfizacja).

Modyfikację grupami aminowymi przeprowadzono także dla wcześniej opisywanego układu Cu-BDC(c). Wprowadzenie ligandu aminowego nie powodowało zmian strukturalnych modyfikowanego materiału (XRD), mimo że, jak można wnioskować z analizy elementarnej, wprowadzono całą zamierzoną ilość ligandu BDC-NH₂ (stosunek BDC do BDC-NH₂ 1 : 0,33). Obecność grup aminowych potwierdzona była również analizą FT-IR.

Modyfikacja procedury syntezy układu MIL-47 (HF TEA) poprzez zastąpienie części ligandu jego aminową pochodną pozwoliła również uzyskać materiał o strukturze identycznej z materiałem niemodyfikowanym, a obecność grup aminowych została potwierdzona analizą

FT-IR jak również wynikami analizy elementarnej. Ilość wprowadzonych grup aminowych odpowiadała ilości wprowadzonego do syntezy ligandu aminowego.

Opisane wyżej efekty wprowadzania grup aminowych do materiałów MOF na drodze modyfikacji procedury syntezy poprzez częściowe podstawieni ligandu BDC jego aminową pochodną wskazują na dużą podatność układów takich jak MOF-5, Cu-BDC czy MIL-47 na tego typu działania (jak wskazuje analiza elementarna wprowadzono zakładaną ilość modyfikatora, przy zachowaniu struktury materiału pierwotnego). Grupą materiałów, w której modyfikacja przynosiła gorsze rezultaty są materiały zawierające chrom MIL-53(Cr) (wprowadzono połowę zakładanej ilości modyfikatora) oraz MIL-101(Cr) (obecność modyfikatora powodowała amorfizację produktu syntezy).

Przeprowadzono także modyfikację materiałów MOF poprzez zastąpienie klasycznego ligandu jego pochodną nitrową. Serię modyfikowanych materiałów „równosieciowych” otrzymywano poprzez częściową wymianę stosowanego podczas syntezy kwasu tereftalowego na kwas 2-nitotereftalowy. Podobnie jak podczas wprowadzania grup aminowych, 25% stosowanego do syntezy kwasu BDC było zastępowane jego nitrową pochodną. Struktury otrzymanych materiałów odpowiadają próbkom otrzymywanym bez udziału BDC-NO₂. Przeprowadzono syntezę następujących materiałów: Cu-BDC-NO₂(25%) MOF-5-NO₂(25%) oraz MIL-53(Cr)-NO₂(25%) i MIL-101(Cr)NO₂(25%). Materiały o strukturze MIL-53(Cr) i MIL-101(Cr) charakteryzowały się niższą intensywnością refleksów XRD, co może wskazywać na udział fazy amorficznej, natomiast w przypadku MIL-47-NO₂(25%) otrzymano odmienną strukturę niż dla materiału wyjściowego. Większość otrzymywanych w ten sposób materiałów miała niższą trwałość termiczną, co jest zgodne z niższą trwałością ligandu BDC-NO₂. Ilość wprowadzonego ligandu zawierającego grupy nitrowe była w większości przypadków bliska zakładanej wartości (stosunek BDC do BDC-NO₂ 1 : 0,33). Wyjątek stanowił materiał MIL-47-NO₂(25%), dla którego ta ilość była znacząco mniejsza (stosunek BDC do BDC-NO₂ w otrzymanym materiale wynosił 1 : 0,014).

➤ Materiały uzyskiwane na drodze modyfikacji „kaskadowej”

Dla wybranych układów MOF przeprowadzona także modyfikację „kaskadową” polegającą na wprowadzeniu kationów palladu do układów modyfikowanych wcześniej grupami aminowymi. Ten rodzaj modyfikacji materiałów MOF był opisywany w literaturze²⁸⁰ dla materiału MOF-5. Otrzymane w ten sposób układy były testowane jako katalizatory utleniania CO. Selekcja materiałów, które poddano tej modyfikacji

spowodowana była wyborem materiałów, które spełniały następujące warunki: udana modyfikacja grupami $-NH_2$ (zachowanie struktury oraz obecność $-NH_2$ potwierdzona analizą elementarną) oraz brak aktywności katalitycznej układów modyfikowanych $-NH_2$ (przed wprowadzeniem Pd). Modyfikacji Pd poddano materiały MOF-5- NH_2 (25%) oraz MIL-53(Cr)- NH_2 (25%) impregnując je roztworem octanu palladu (II), a następnie wymywając niezwiązany pallad roztworem DMF. Wykazano, że struktura modyfikowanych układów jest w różnym stopniu wrażliwa na działanie czynnika modyfikującego. Modyfikacja kationami palladu nie zmienia struktury materiału MOF-5- NH_2 (25%), natomiast znaczące zmiany w rentgenogramie (brak najintensywniejszego refleksu oraz pojawienie się nowego) obserwowano w przypadku modyfikacji układu MIL-53(Cr)- NH_2 (25%). Dowodem na wprowadzenie palladu do materiału MOF-5- NH_2 (25%) były dodatkowe pasmo rejestrowane w widmie UV-Vis (przy ok. 425 – 600 nm) niewystępujące w materiale nie zawierającym Pd. Na podstawie literatury²⁶² pasmo to przypisano obecności kationów Pd^{2+} . W przypadku materiału MIL-53(Cr)- NH_2 (25%) najprawdopodobniej nie udało się trwale wprowadzić palladu, a zmiany rejestrowane na widmach UV-Vis wynikać mogą z zmian struktury tego materiału po modyfikacji. Nie obserwowano też charakterystycznego pasma adsorpcji mającego swe maksimum przy 400 nm.

➤ Zastosowania katalityczne otrzymanych układów MOF

Zastosowanie materiałów MOF jako katalizatorów procesów łagodnego utleniania w fazie ciekłej było ważnym kierunkiem prowadzonych badań. Wstępną ocenę przydatności materiałów MOF w reakcjach utleniania prowadzonych w fazie ciekłej uzyskano testując przygotowane materiały w modelowej reakcji utleniania cykloheksenu. Przeprowadzone testy pozwoliły odpowiedzieć na pytania: według jakiego mechanizmu przebiega proces utleniania oraz czy reakcja zachodzi w układzie heterogenicznym na granicy faz ciecz – ciało stałe czy też kompleksy aktywne wymywane są do roztworu i to one katalizują ten proces. Uzyskanie tych informacji pozwoliło opracować warunki dla kolejnych reakcji katalitycznych, ważnych z praktycznego punktu widzenia. Po raz pierwszy zastosowano materiały MOF jako katalizatory w reakcji utleniania trimetylofenolu do trimetlobenzochinonu. Było to podejście nowatorskie, nie opisywane dotąd w literaturze. Innym procesem katalitycznym było utlenianie tetraliny do α -tetralonu przy użyciu materiałów MOF, które wzmiankowane było w kilku pracach^{266, 281, 282}.

Dyskusja wyników

Jednym z motywów podejmowanych modyfikacji materiałów MOF było wygenerowanie właściwości katalitycznych. Otrzymane materiały testowane były w reakcjach łagodnego utleniania prowadzonych w fazie ciekłej. Wstępne testy katalityczne przeprowadzono w modelowej reakcji utleniania cykloheksenu stosując jako utleniacz TBHPO oraz acetonitryl jako rozpuszczalnik. Badaniom poddano materiały MOF, które charakteryzowane wcześniej posiadały cechy pozwalające zaliczyć je do tej grupy materiałów (krystaliczność i/lub rozwinięta powierzchnia właściwa). Testy katalityczne przeprowadzone w reakcji modelowej pozwoliły wstępnie ocenić katalityczną przydatność wybranych materiałów MOF. Analiza udziału związków będących efektem utlenienia pozwalała sugerować mechanizm reakcji, która może zachodzić albo głównie poprzez adsorpcje na centrach powierzchniowych (produktem jest epoksy tlenek cykloheksenu) lub rodnikowo (po uprzednim zainicjowaniu reakcji w kontakcie z katalizatorem)^{185, 283, 284}.

Testy katalityczne w reakcji modelowej pozwoliły ocenić wpływ kationu metalicznego obecnego w węzłach materiału MOF. Zróżnicowana aktywność materiałów z tym samym węzłem metalicznym wskazywała jego różną dostępność centrum katalitycznego dla reagentów.

Materiały MOF zawierające kationy cynku wykazywały zróżnicowaną aktywność w reakcji utleniania cykloheksenu. MOF-5 zawierający cynk w strukturze praktycznie nie wykazywał aktywności (aktywność na poziomie ślepej próby - konwersja około 5 %), co wynikało z faktu, że cynk obecny w strukturze nie posiada wolnych miejsc koordynacyjnych. Modyfikacja materiału MOF-5 grupami aminowymi MOF-5-NH₂(25%) nie powodowała zmian w aktywności, a pewien, niewielki wzrost konwersji cykloheksenu (w stosunku do ślepej próby) obserwowany był dla materiału zawierającego grupy nitrowe - MOF-5-NO₂(25%). Ten niewielki efekt katalityczny może być skutkiem defektów w strukturze. Na ich obecność wskazuje zarówno mniejsza intensywność rentgenogramu jak i mniej rozwinięta powierzchnia właściwa. Dalsza modyfikacja materiału MOF-5-NH₂(25%) palladem (MOF-5-NH₂(25%)Pd) również nie wygenerowała aktywności w utlenianiu cykloheksenu, a obecny w tym materiale pallad okazał się nieaktywny w procesie utleniania cykloheksenu.

Materiał ZIF-8, zawierający podobnie jak MOF-5 kationy cynku w swej strukturze wykazywał wyraźnie wyższą aktywność w reakcji utleniania cykloheksenu (konwersja wynosiła 12%). Struktura tego materiału różniła się jednak wyraźnie od struktury MOF-5. ZIF-8, jak wiadomo, posiada wolne miejsca koordynacyjne przy kationie metalu, dzięki czemu możliwa jest koordynacja substratów do centrum metalicznego. Skład produktów

Dyskusja wyników

reakcji (obecność tert-butylo nadtlenuk cykloheksenu – produktu pośredniego w tworzeniu się cykloheksenu i cykloheksenonu) wskazuje, że cynk katalizuje głównie tworzenie wolnych rodników, które generowane są w wyniku kontaktu utleniacza z centrum metalicznym. Zatem katalizator odpowiedzialny jest za zainicjowanie reakcji rodnikowej.

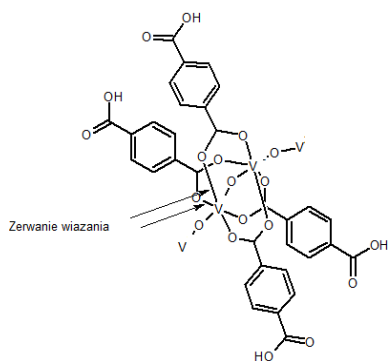
Materiały zawierające miedź w strukturze wykazywały znaczną aktywność w reakcji utleniania cykloheksenu. Odpowiedzialnymi za tę aktywność są najprawdopodobniej centra kwasowe Lewisa, które zlokalizowane są na dimerach miedziowych tworzących strukturę wraz z ligandami organicznymi (ligand BTC; materiały Cu-BTC). W przypadku materiału ZIF-Cu(IM)₂B pojedynczy atom miedzi połączony jest z dwoma ligandami imidazolowymi, dzięki czemu, miejsca koordynacyjne są również dostępne reagentom, co przekłada się na wysoka aktywność układu (rys.209). Jedynym materiałem zawierającym miedź, który wykazuje nieznaczną aktywność w prowadzonym procesie jest materiał Cu-BDC(a). Brak aktywności katalitycznej wskazywać może na niedostępność miedziowych miejsc aktywnych. Modyfikacja materiału Cu-BDC(a) poprzez wprowadzenie „dodatkowych” grup NH₂ i NO₂ (Cu-BDC-NH₂(25%) oraz Cu-BDC-NO₂(25%)) powodowała pojawienie się aktywności katalitycznej w reakcji utleniania cykloheksenu. Trzeba jednak podkreślić, że materiały niemodyfikowane i modyfikowane różnią się wyraźnie strukturą (XRD). Zatem również dostępność węzłów metalicznych jest prawdopodobnie różna. Kontynuując badania nad wpływem różnych modyfikacji materiałów MOF na ich aktywność katalityczną wykazano, że wprowadzenie grup sulfonowych do katalizatora (Cu-BDSBTC-1) nie wpływało na aktywność w prowadzonym procesie łagodnego utleniania (porównując z aktywnością układu bez BDS). Wynik ten był pewnym zaskoczeniem i wydaje się, że powodem może być niewielki udział grup sulfonowych w strukturze tego materiału.

Analiza składu produktów reakcji utleniania cykloheksenu na materiałach MOF zawierających miedź prowadzi do wniosku, że głównymi produktami są związki uzyskiwane na drodze wolnorodnikowej (cykloheksenol i cykloheksenon). Jednakże, w odróżnieniu od wcześniej opisywanych materiałów cynkowych, w produktach reakcji rejestrowano również epoksyd cykloheksenu, który jak wskazują doniesienia literaturowe¹⁸⁵ tworzony jest dzięki wcześniejszej adsorpcji reagentów na katalizatorze. Według sugerowanego w literaturze mechanizmu¹⁸⁵, utleniacz (TBHPO) jest najpierw adsorbowany na centrum metalicznym, a następnie reaguje z cykloheksenem dając epoksyd. Zgodnie z tym mechanizmem proces zachodzi z udziałem powierzchniowych centrów katalitycznych.

Dyskusja wyników

Przeprowadzono także badania aktywności katalitycznej w reakcji łagodnego utleniania cykloheksenu dla szeregu układów MOF zawierających w swej strukturze chrom. Zgodnie z oczekiwaniami materiał MIL-53 praktycznie nie wykazywała aktywności utleniającej (konwersja reagenta na poziomie ślepej próby). Brak aktywności wynika z braku dostępności koordynacyjnie nienasyconych miejsc przy atomach chromu (III). Modyfikacja tego materiału „dodatkowymi podstawnikami” o charakterze elektrono donorowym lub elektrono akceptorowym nie powodowała znaczącej zmiany w aktywności tych układów. Również dalsza modyfikacja układu MIL-53(Cr)-NH₂(25%) kationami palladu (MIL-53(Cr)-NH₂(25%)Pd) nie generowała aktywności katalitycznej. Zaskakującym był natomiast brak aktywności (aktywność na poziomie ślepej próby) materiału MIL-101(Cr), ponieważ miejsca koordynacyjne przy klastarach metalicznych zajmowane przez wodę, mogą być uwolnione, poprzez usunięcie wody a następnie wejść w kontakt z reagentami. Również modyfikacja tego materiału poprzez wprowadzenie dodatkowych grup funkcyjnych elektronoakceptorowych (NO₂) nie wpłynęło na jego aktywność katalityczną. Natomiast wprowadzenie grup elektronodonorowych spowodowało znaczący wzrost aktywności. Jednak, wydaje się, że efekt ten może być raczej związany z amorfizacją struktury po wprowadzeniu tych grup i trwałym odsłonięciem centrów metalicznych, a nie z wpływem grup funkcyjnych. Dowodem potwierdzającym te tezę jest zarówno dyfraktogram tego materiału wskazujący na jego amorfizację, jak i podobna aktywność zamorfizowanego układu Cr-BTC-5. Najprawdopodobniej w układzie amorficznym dostępność miejsc koordynacyjnie nienasyconych przy atomach chromu jest większa.

Duże nadzieje wiązano z materiałami MOF posiadającymi kationy wanadu w postaci węzłów metalicznych, jako, że katalizatory wanadowe są aktywnymi katalizatorami procesów utleniania. Z drugiej jednak strony, w wielu materiałach MOF wanad obecny w węzłach ma



Rys. 235 Fragment budowy MIL-47

zapełnioną koordynację, co utrudnia kontakt z reagentami. Przeprowadzone badania wykazały, że materiały MOF zawierające w swej strukturze wanad są aktywnymi katalizatorami procesu utleniania cykloheksenu. Wszystkie badane materiały cechowały się konwersją cykloheksenu w granicach 30 – 40%. Materiał MIL-47 zawiera centra wanadowe, które są całkowicie podstawione ligandami organicznymi (BDC), Jednakże, materiał ten zgodnie z opisem literaturowym^{263, 285} może uzyskiwać wolną

Dyskusja wyników

koordynacje poprzez rozerwanie jednego wiązania z tlenem (Rys.235). Obserwowana aktywność tego materiału potwierdza, że takie uwolnienie wiązania koordynacyjnego następuje. Testy katalityczne nie wykazały znaczących różnic aktywności pomiędzy materiałami MIL-47 oraz materiałem MIL-47 (HF TEA). Notowano niewielki (6%) wzrost konwersji cykloheksenu przy udziale materiału MIL-47 (HF TEA). Budowa tych materiałów jest nieco inna. Jak podaje literatura²⁵⁰ w materiale MIL-47 atomy wanadu (IV) łączą się ze sobą poprzez mostki tlenowe, natomiast w materiale MIL-47 (HF TEA) atomy wanadu (III) łączą się ze sobą poprzez grupy hydroksylowe. Materiały te różnią się także powierzchnią właściwą, która dla MIL-47 wynosi 160 m²/g natomiast dla MIL-47 (HF TEA) 490 m²/g. Głównymi produktami reakcji utleniania cykloheksenu na wszystkich badanych katalizatorach wanadowych były cykloheksenol i cykloheksenon, które otrzymywane są zgodnie z mechanizmem wolnorodnikowym. Oprócz związków będących efektem procesu wolnorodnikowego rejestrowano także obecność cykloheksenodiolu. Jest to produkt następczej przemiany epoksydu. Jego obecność świadczy o tym, że oprócz drogi wolnorodnikowej zachodzi także proces utleniania, dla którego etap adsorpcji jednego z reagentów na miejscach aktywnych stałego katalizatora jest warunkiem koniecznym.

Materiały MIL-100(Fe) zawierające kationy żelaza posiadają ten sam układ atomów w klasterze metalicznym jak materiał MIL-101(Cr). Istnieje zatem teoretyczna możliwość koordynacji substratów do centrum metalicznego po usunięciu z niego cząsteczek wody. Jednakże, podobnie jak to miało miejsce w przypadku MIL-101(Cr), nie wykazywały one aktywności w procesie utleniania cykloheksenu. Podobnie jak w przypadku układów chromowych, powodem braku aktywności tych dwóch układów była prawdopodobnie dość silna adsorpcja wody na centrach aktywnych. Jak podają źródła literaturowe²⁸⁶ woda adsorbowana na centrach metalicznych jest trudno zastępowana przez rozpuszczalnik czy substraty obecne w mieszaninie reakcyjnej. Źródłem wody mógł być także utleniacz, którym był 70% roztwór wodny TBHPO.

Pewne nadzieje na zwiększenie aktywności katalitycznej wiązano także z zastosowaniem materiałów zawierających dwa różne kationy metaliczne w strukturze. Spośród syntezowanych układów dwumetalicznych do testów katalitycznych wybrano Zn+CuBTC, Cr-FeBTC oraz Fe-CuBTC. Można było oczekiwać, że obecność dwóch różnych typów kationów wprowadzonych podczas syntezy materiałów MOF może dać pozytywny efekt synergizmu w prowadzonej reakcji katalitycznej. W przypadku materiału Zn+CuBTC jego aktywność w prowadzonym procesie jest na tym samym poziomie co ślepa próba, zatem

Dyskusja wyników

należy uznać, że nie obserwujemy aktywności katalitycznej. Z danych rentgenograficznych tego materiału można wnioskować, że składa się on z dwóch faz materiałów MOF (każda zawiera tylko jeden rodzaj kationu). Fazy te mogą się wzajemnie „przeplatać”, co może znacznie utrudniać dostęp reagentów do centrów aktywnych (szczególnie tych przy atomach miedzi, które były aktywne w układzie z jednym metalem). Aktywność katalityczna obserwowana w przypadku materiału amorficznego Cr-FeBTC jest porównywalna z rejestrowaną dla amorficznych struktur „czysto” chromowych. Nie obserwowano zatem znaczących zmian w wyniku obecności żelaza w tym materiale. Kolejny testowany materiał amorficzny Cr-CuBTC, który wykazywał najwyższą konwersję cykloheksenu w serii próbek dwumetalicznych (porównywalną do tej osiąganą dla układu Cu-BTC(b)) cechował się odmienną dystrybucją produktów reakcji katalitycznej. Produktem dominującym był cykloheksenon (mechanizm wolnorodnikowy) podobnie jak to ma miejsce dla próbek zawierających wyłącznie chrom, natomiast ilość powstającego epoksydu była znacznie mniejsza niż dla układu „czysto” miedziowego. Zmiany te wskazują na wpływ obu występujących w tym materiale kationów metalicznych na przebieg procesu katalitycznego. Jeśli jednak obserwowano zmiany w aktywności, to nie można mówić o wzmożeniu efektu katalitycznego poprzez wprowadzenie dodatkowego składnika metalicznego. Krystaliczny materiał Fe-CuBTC, którego dyfraktogram odpowiada rejestrowanemu dla układu Cu-BTC(b), jest znacznie mniej aktywny niż zawierający wyłącznie kation miedziowy Cu-BTC(b) (konwersja cykloheksenu o ok. 20% niższa). Obserwowano również odmienną dystrybucję produktów niż rejestrowaną dla układu zawierającego wyłącznie miedź. Przyczyną takie zmiany może być „zasłanianie” przez nieaktywne kationy żelaza aktywnych centrów miedziowych.

Ważnym parametrem charakteryzującym katalizatory stałe, stosowane w fazie ciekłej jest ocena wymywalności kompleksu aktywnego do roztworu, a zatem ocena, czy proces zachodzi w układzie heterogenicznym czy w układzie homogenicznym. Wstępne testy wykazały, że roztwory soli metali takich jak Cu^{2+} , V^{3+} czy Cr^{3+} (zwłaszcza rozpuszczone związki miedzi), wykazują znaczną aktywność katalityczną w fazie homogenicznej. Zatem ocena stopnia wymywania kompleksów obecnych w materiale stałym była bardzo ważna. Wyniki testów katalitycznych, przeprowadzone po usunięciu katalizatora wykazały dominującą rolę katalizatora stałego w prowadzonym procesie. Wskazuje na to postęp reakcji, który po usunięciu katalizatora (po 1h) był niewielki (wzrost konwersji cykloheksenu o 4-7% w okresie kolejnych 19 godzin) i był porównywalny z postępem reakcji w ślepej próbie

(wzrost o ok. 3% dla tego samego czasu reakcji). Pewien bardzo niewielki wzrost postępu reakcji w stosunku do ślepej próby może być spowodowany obecnością niewielkiej ilości wymytego metalu.

Opisane wyżej wyniki testów katalitycznych przeprowadzonych w modelowej reakcji utleniania cykloheksenu pozwoliły wyselekcjonować najlepsze katalizatory i użyć je w reakcjach o potencjalnie praktycznym znaczeniu, a mianowicie w utlenianiu 2,3,6-trimetylofenolu (TMP) do trimetylobenzochinonu (TMBQ) oraz w utlenianiu 1,2,3,4-tetrahydronaftalenu (tetraliny). W tej ostatniej reakcji, produktem najbardziej pożądanym był α -tetralon.

Utlenianie 2,3,6-trimetylofenolu do trimetylobenzochinonu jest ważnym etapem w produkcji witaminy E. W literaturze dyskutowane są różne katalizatory wykazujące zdolność utleniania TMP do TMBQ. Należą do nich kwasy organiczne i nieorganiczne, związki rutenu typu RuCl_3 , kompleksy kobaltu, żelaza i manganu, czy roztwory halogenków miedzi Cu^{2+} ²⁸⁷. Większość z tych układów katalizuje omawiany proces w warunkach katalizy homogenicznej. Istnieją również doniesienia mówiące o aktywności katalizatorów heterogenicznych takich jak materiał MCM-41 zawierający miedź wprowadzaną podczas syntezy do struktury tego materiału²⁸⁷. Prowadzone badania wpisują się w wysiłki podejmowane nad heterogenizacją tego procesu. Materiały MOF, które dotąd nie były stosowane jako katalizatory tego procesu, wydawały się być obiecująca propozycją. Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły wysoką aktywność części wybranych układów. Jak wynika z przeprowadzonych eksperymentów aktywnymi katalizatorami procesu utleniania TMP do TMBQ był materiał zawierający w swej strukturze miedź bądź wanad. Dla większości tych układów proces przebiegał z blisko 100% konwersją TMP. Jednakże selektywność do pożądanego produktu nie była wysoka i zazwyczaj nie przekraczała 20%. Stąd wydajność TMBQ dla najbardziej aktywnych katalizatorów MOF MIL-47 (HF TEA) czy Cu-BDC-NH₂(25%) wynosiła ok. 20%. Pozostałymi produktami reakcji były kondensaty TMP. Wydaje się możliwe wyeliminowanie lub znaczące ograniczenie reakcje kondensacji TMP poprzez optymalizację warunków reakcji (sterując takimi czynnikami jak: czas, temperatura, rodzaj rozpuszczalnika czy utleniacza).

Drugim procesem katalitycznym wykorzystującym otrzymane materiały jako katalizatory było utlenianie 1,2,3,4-tetrahydronaftalenu (tetraliny), a produktem najbardziej pożądanym był α -tetralon. W trakcie prowadzenia opisywanych badań ukazały się prace traktujące o wykorzystaniu materiałów MOF jak katalizatorów tego procesu. Jedną z

Dyskusja wyników

pierwszych była praca Cormy i współpracowników²⁶⁶ wykorzystująca materiały MOF zbudowane z kationów Cu^{2+} i Co^{2+} oraz heterocyklicznych związków azolowych. Późniejsza praca Kima i współpracowników²⁸¹ mówi o aktywności katalitycznej materiału MIL-101(Cr) w badanej reakcji. Prace te podkreślają, że użyte materiały MOF mogą z powodzeniem być stosowane jako heterogeniczne katalizatory tego procesu. Proces ten w warunkach przemysłowych prowadzony jest w fazie ciekłej, a w roli utleniacza stosowane jest powietrze (lub tlen). Katalizatorami są układy hetero- lub homogeniczne zawierające metale przejściowe lub kompleksy metali. W procesach homogenicznych aktywność wykazują jony następujących metali Cu, Co, Cr, Pd, Ni, Mn czy Fe, szczególnie gdy w roli ligandów stosowane są związki zawierające w swej budowie azot (np. porfiryny). W literaturze wskazywano również na wpływ natury ligandu na katalityczne właściwości centrum metalicznego²⁶⁶.

Z przeprowadzonych w prezentowanej pracy testów katalitycznych wynika, że próbki zawierające w swej strukturze miedź są aktywnymi katalizatorami tego procesu. Analiza uzyskanych wyników wskazuje także na wpływ ligandów na aktywność katalityczną. Układy zawierające jako ligandy kwasy karboksylowe (Cu-BTC(a) i (b) Cu-BDSBTC-1, Cu-BDC-NH₂(25% i Cu-BDC-NO₂(25%)) wykazują aktywność (wyrażoną jako konwersja tetraliny) w granicach 26 - 36%, natomiast materiał MOF zbudowany z ligandów imidazolowych (zawierających azot) ZIF-Cu(IM)₂B cechuje się znacznie wyższą konwersją tetraliny bo około 73%. Wyniki te potwierdzają wpływ ligandów zawierających azot w strukturze MOF na aktywność w prowadzonym procesie katalitycznym. Również selektywność do α -tetralonu uzyskana w obecności ZIF-Cu(IM)₂B była wyższa niż ta obserwowana na pozostałych próbkach zawierających miedź i wynosiła ok. 30%. W dalszych badaniach wykazano, że również materiały MIL-47, zawierające w swej strukturze kationy wanadu są aktywnymi katalizatorami tego procesu. Aktywność materiałów MOF zawierających kationy wanadowe w reakcji utleniania tetraliny do α -tetralonu nie była dotąd opisywana w literaturze. Konwersją tetraliny przy użyciu materiałów MIL-47 osiągała 15-20%, natomiast selektywność do α -tetralonu była wysoka i osiągała blisko 60% jeśli materiałem testowanym był MIL-47-NH₂(25%). Wynik ten wskazuje na pozytywny wpływ grup aminowych na kierunek reakcji utleniania tetraliny. Obecność grup nitrowych nie dawała takiego efektu. Może to wynikać z innej natury chemicznej grupy nitrowej lub może być spowodowany niewielką ilością grup nitrowych wprowadzonych do modyfikowanego materiału.

Badania prowadzone na wykorzystaniu materiałów MOF jako katalizatorów łagodnego utleniania wykazały, że materiały MOF wykazują aktywność w katalizowaniu procesu utleniania 2,3,6-trimetylofenolu do trimetylobenzochinonu, a szczególnie przydatne mogą być te zawierające miedź lub wanad jako węzły metaliczne. Informacje o przydatności materiałów MOF jako katalizatorów tej reakcji nie były dotąd opisywane w literaturze. Wykazano także, że nie tylko MOF z węzłami miedziowymi, jak to opisywał Corma²⁶⁶ ale również te zawierające wanad wykazują znaczącą aktywność w reakcji utleniania tertaliny do α tetralonu. Na podkreślenie zasługuje bardzo wysoka selektywność do α tetralonu obserwowana w obecności katalizatorów wanadowych.

Kolejną drogą praktycznego użycia układów MOF było wykorzystanie ich właściwości adsorpcyjnych do pochłaniania CO₂. Badania prowadzone były na prototypowym układzie zbudowanym w naszej grupie badawczej. Pozwoliły one na określenie, które z otrzymanych materiałów MOF wykazują najlepsze właściwości adsorpcyjne względem tlenu węgla (IV) i mogą być traktowane jako potencjalne materiały do magazynowania CO₂.

➤ MOF-y jako potencjalne adsorbenty CO₂

Jednym z ważnych potencjalnych zastosowań materiałów MOF jest separacja i adsorpcja gazów. Na tę właściwość materiałów MOF wskazuje wiele publikacji²⁸⁸.

W prezentowanej pracy przeprowadzono badania, których celem było wskazanie które, spośród syntezowanych układów MOF, wykazują najlepsze właściwości adsorpcyjne względem CO₂. Oczekiwano, że materiały posiadające grupy aminowe będą posiadały większą zdolność adsorpcyjną ze względu na możliwość oddziaływania zasadowych grup aminowych z posiadającym lekko kwaśny charakter CO₂. Zgodnie z oczekiwaniami zależność taka była obserwowana w przypadku materiału MOF-5 oraz MIL-101(Cr). Dla tych materiałów wykazano, że wprowadzenie grup aminowych znacznie zwiększało adsorpcję CO₂ (Tabela 17).

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć ogólny wniosek że najlepiej adsorbują CO₂ materiały posiadające niesztwną, „oddychającą” strukturę (Tabela 17). Należą do nich MIL-53-NH₂(25%), MIL-53, MIL-53-NO₂(25%) MIL-47(HF TEA) oraz MIL-47-NH₂(25%). Materiały te posiadają jedną cechę wspólną, a mianowicie, mostkowe grupy –OH pomiędzy kolejnymi atomami metalu, które jak podaje literatura²⁸⁹ mogą oddziaływać z CO₂.

W dalszych badaniach, materiały MOF zostały wykorzystane jako matryce dla immobilizacji chromoforów stosowanych następnie do otrzymywania pigmentów. Jest to całkowicie nowe wykorzystanie materiałów MOF. W literaturze brak jest informacji o badaniach wskazujących na możliwość trwałego uwięzienia w przestrzeniach wewnętrznych materiałów MOF barwnych cząsteczek. W prezentowanej pracy do materiałów MOF wprowadzono anionowe układy barwne takie jak 1,3-ditiolo-2-tion-4,5-ditiolan (dmit^{2-}) a także cząsteczki indygo oraz tioindygo.

➤ Otrzymywanie nowych pigmentów

Całkowicie nowym pomysłem na zagospodarowanie materiałów MOF było zastosowanie ich jako matryc dla chromoforów w celu otrzymania nowych trwałych pigmentów. Zdolność immobilizacji w matrycach MOF testowano dla następujących chromoforów: jon 1,3-ditiolo-2-tion-4,5-ditiolan (dmit^{2-}) oraz barwne cząsteczki indygo oraz tioindygo. W przypadku gdy chromoforem był barwny jon dmit^{2-} udało się otrzymać trwałe pigmenty (odporne na wymywanie DMF). Chromofory wprowadzano do wewnętrznych przestrzeni MOF poprzez impregnację jak również na drodze syntezy Na_2dmit wewnątrz materiałów MOF. Obie metody były skuteczne w przypadku gdy matrycą był ZIF-8. Materiał ten zachowywał swoją strukturę nawet po syntezie Na_2dmit w jego obecności (mimo agresywnych warunków syntezy). Użycie materiału MOF-5 było mniej skuteczne ze względu na mniejszą trwałość chemiczną tego materiału (następowała destrukcja struktury MOF-5).

Drugą drogą pozyskiwania nowych pigmentów było wprowadzanie barwnych cząsteczek indygo oraz tioindygo do materiałów ZIF-8, MOF-5 oraz MOF-5- NH_2 (25%) poprzez ucieranie indygooidów z matrycami MOF oraz kolejno ogrzewanie tak przygotowanej mieszaniny (130°C 24h). W przypadku materiału ZIF-8 metoda ta była nieskuteczna. Ekstrakcja przy pomocy DMF usuwała całkowicie barwną substancję i materiał ZIF-8 powracał do białego koloru. Wydaje się, że nieskuteczność tej metody spowodowana jest wąskimi otworami występującymi w materiale ZIF-8 w wyniku czego duże cząsteczki indygooidów nie mogą penetrować do wnętrza matrycy. Natomiast użycie MOF-5 oraz jego aminowej pochodnej prowadziło do otrzymania trwałych pigmentów (odpornych na ekstrakcję DMF). Obserwowano także korzystny wpływ obecności grup aminowych na barwę otrzymywanych pigmentów.

Proces wprowadzania chromoforu poprzez ucieranie chromoforu z matrycą i ogrzanie mieszaniny nie wpływał na strukturę MOF-5, jednakże późniejsza ekstrakcja nadmiaru

Dyskusja wyników

substancji barwnej przy pomocy DMF w aparacie Soxhleta powodowała zmiany w rentgenogramach badanych próbek. Przyczyną tych zmian jest prawdopodobna hydroliza klasterów cynkowych. Wydaje się, że prowadzenie ekstrakcji w atmosferze suchego gazu obojętnego może zapobiegać zmianom matrycy MOF-5. Nie mniej, ze względu na niską trwałość chemiczną materiału MOF-5 przydatność tego materiału jako matrycy chromoforów wydaje się niewielka, natomiast materiały ZIF charakteryzujące się większą odpornością chemiczną oraz posiadających większe otwory sorpcyjne (niż ZIF-8) mogą być atrakcyjną propozycją praktycznych zastosowań w przemyśle barwników.

W przypadku syntez i charakterystyki powstających pigmentów aspekt aplikacyjny w obecnym stadium badań nie odgrywa znaczącej roli. Jednak matryce MOF, o rozpoznanej już strukturze i położeniu segmentów organicznych i nieorganicznych ułatwia zrozumienie interakcji barwników z matrycami i wnosi istotne elementy do zrozumienia natury oddziaływań w znanych od dawna pigmentów (np. Maya Blue), które są ciągle niejasne i wzbudzają kontrowersje.

7 WNIOSKI

- ✚ W pracy potwierdzono skuteczność syntez wybranych materiałów MOF (MOF-5, ZIF-8, Cu_3BTC_2 , $\text{Cu}(\text{IM})_2\text{B}$ MIL-100(Fe), MIL-101(Cr), MIL-53(Cr), MIL-47) oraz wykazano możliwość ich optymalizacji pozwalających skrócić czas syntezy, bądź przeprowadzić ją w łagodniejszych warunkach (przy użyciu trietyloaminy).
- ✚ Seria syntez materiałów MOF zawierających dwa metale szkieletowe prowadziła bądź do materiałów o strukturze charakterystycznej dla materiałów zawierającej jeden metal (Cu-BTC bez widocznego udziału wprowadzonego Fe), bądź do mieszaniny materiałów zawierających pojedyncze metale, a w wielu przypadkach powstawały materiały amorficzne.
- ✚ Wstępne próby wprowadzania rzadko stosowanych metali do syntezy materiałów MOF takich jak cyna. Jak również takich metali jak: kobalt, mangan czy nikiel nie doprowadziły do uzyskania produktów o typowych właściwościach materiałów MOF. W wyniku syntez powstawały materiały krystaliczne o niewielkich powierzchniach właściwych bądź tlenki metali (np. SnO_2). Otrzymywano również nieporowate sole kwasów organicznych.
- ✚ Wprowadzanie do materiałów MOF grup aminowych lub nitrowych do segmentów organicznych pozwalało uzyskać materiały o typowych dla danego rodzaju materiału właściwościach i strukturze, natomiast próby wprowadzenia grup sulfonowych prowadziły do powstania materiałów krystalicznych o niskich powierzchniach właściwych.
- ✚ Uzyskane materiały MOF wykazywały znaczącą aktywność katalityczną w reakcjach łagodnego utleniania węglowodorów. Decydującą rolę odgrywał charakter metali szkieletowych (głównie Cu i V), natomiast struktura i udział wprowadzonych grup funkcyjnych były mniej zauważalne. Nie stwierdzono również wpływu wprowadzonego palladu na zwiększenie aktywności katalitycznej.

Wnioski

- ✚ Wykazano, że badane preparaty wykazują obiecujące właściwości katalityczne w reakcjach o znaczeniu przemysłowym (utlenianie 2,3,6-trimetylofenolu i tetraliny).
- ✚ Stwierdzono przydatność badanych materiałów do adsorpcji CO₂ w warunkach dynamicznych. Wykazano, że o ich efektywności decyduje głównie obecność specyficznych oddziaływań tego gazu z materiałem MOF. Materiały posiadające mostkowe grupy hydroksylowe, które mogą oddziaływać z cząsteczkami tlenu węgla (IV) wykazują najwyższą zdolność pochłaniania CO₂. Również obecność grup funkcyjnych (-NH₂) sprzyjała adsorpcji. Powierzchnia właściwa lub objętość porów w mniejszym stopniu wpływa na skuteczność adsorpcji CO₂.
- ✚ Po raz pierwszy wykazano, że materiały MOF mogą pełnić rolę efektywnych matryc do zakotwiczenia chromoforów (dmit, indygo), a powstające pigmenty wykazują dużą trwałość.

8 LITERATURA

1. J. W. M. Bain, *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, Rutledge and Sons London 1932.
2. E. M. Flanigen, H. van Bekkum, P. A. Jacobs and J. C. Jansen, in *Studies in Surface Science and Catalysis Chapter 2 Zeolites and molecular sieves: An historical perspective*, 2001, vol. Volume 137, pp. 11-35.
3. R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2185.
4. http://www.molecularsieve.org/Zeolite_Molecular_Sieve.htm.
5. *U.S. Patent 3,702,886 Pat.*, 1972.
6. *U.S. Patent 3,308,069 Pat.*, 1967.
7. *U.S. Patent 4,061,724 Pat.*, 1977.
8. *US Patent, 4,310,440 Pat.*, 1982.
9. S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 1146.
10. http://www.themolecularuniverse.com/Building_In_3D/bld7.htm.
11. B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan and E. M. Flanigen, 1984, 106, 6092.
12. V. P. Shiralkar, C. H. Saldarriaga, J. O. Perez, A. Clearfield, M. Chen, R. G. Anthony and J. A. Donohue, *Zeolites*, 1989, 9, 474.
13. X. Jiao, D. Chen, P. W. and Y. Yue, *Mater. Lett.*, 2001, 51, 236.
14. M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces and C. Crowder, *Zeolites*, 1988, 8, 362.
15. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson and E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
16. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1990, 63, 988.
17. http://www.chemistry.wustl.edu/research/lin_group.
18. K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi and T. Tatsumi, *Science*, 2003, 300, 470.
19. K. Yamamoto, Y. Nohara, Y. Domon, Y. Takahashi, Y. Sakata, J. Plevert and T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, 2005, 17, 3913.
20. U. Díaz, J. A. Vidal-Moya and A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2006, 93, 180.
21. S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 9611.
22. S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna and O. Terasaki, *Nature*, 2002, 416, 304.
23. B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. Perovic and G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.*, 2005, 38, 305.
24. Y. Shibata, *J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo*, 1916, 37, 1.
25. S. Horike and S. Kitagawa, in *Metal-Organic Framework Application from Cataysis to Gas Storage*, ed. D. Farrusseng, Wiley-VCH, Singapore, 2011.
26. M. Fujita, in *Metal-Organic Frameworks Design and Application* ed. L. R. MacGillivray, A JOHN WILEY & SONS, INC., Hoboken, New Jersey, 2010.
27. K. A. Hofmann and F. Kuspert, *Anorg. Chem.*, 1897, 15, 204.
28. J. H. Rayner and H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 1952, 319.
29. T. Iwamoto, T. Miyoshi, T. Miyamoto, Y. Sasaki and S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1967, 40, 1174.
30. T. Iwamoto, T. Nakano, M. Morita, T. Miyoshi, T. Miyamoto and Y. Sasaki, *Inorg. Chim. Acta*, 1968, 2, 313.
31. G. F. Walker and D. G. Hawthorne, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, 63, 166.
32. T. Miyoshi, T. Iwamoto and Y. Sasaki, *Inorg. Chim. Acta*, 1972, 6, 59.
33. B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 5962.
34. M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 1151.
35. M. J. Zaworotko and S. Subramanian, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 2127.
36. O. M. Yaghi and H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 10401.
37. M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa and K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36, 1725.
38. S. Kitagawa and M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1998, 71, 1739.
39. S. Horike, S. Shimomura and S. Kitagawa, *Nat. Chem.*, 2009, 1, 695-704.
40. S. Kitagawa, R. Kitaura and S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 2334.

Literatura

41. F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R. G. Bell, C. Mellot-Draznieks and G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 8487.
42. P. K. Thallapally, J. Tian, M. Radha Kishan, C. A. Fernandez, S. J. Dalgarno, P. B. McGrail, J. E. Warren and J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 16842.
43. C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N. A. Ramsahye, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes and G. Férey, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 2246.
44. F. Millange, C. Serre, N. Guillou, G. Férey and R. I. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 4100.
45. O. M. Yaghi, G. M. Li and H. L. Li, *Nature*, 1995, 378, 703.
46. H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 8571.
47. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, 402, 276.
48. S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science*, 1999, 283, 1148.
49. H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 2004, 427, 523.
50. G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble and I. Margiolaki, *Science*, 2005, 309, 2040.
51. K. Koh, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 4184.
52. http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review07/st_10_yaghi.pdf.
53. H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi, *Science*, 2010, 329, 424.
54. C. Janiak and J. K. Vieth, *New Journal of Chemistry*, 2010, 34, 2366.
55. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 2003, 423, 705.
56. G. Férey, Z. G. J. C. Ruren Xu and Y. Wenfu, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007, vol. Volume 170, pp. 66-84.
57. K. O. Kongshaug and H. Fjellvåg, *Solid State Sci.*, 2002, 4, 443.
58. B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jordá, H. García, D. Ananias, L. D. Carlos and J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 1080.
59. M. Eddaoudi, J. Kim, D. Vodak, A. Sudik, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, 99, 4900.
60. A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger and O. M. Yaghi, *Science*, 2005, 310, 1166.
61. F. Gandara, A. d. Andres, B. Gomez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, D. M. Proserpio and N. Snejkó, *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8, 378.
62. A. Manton, L. Massuger, P. Rabu, C. Palivan, L. B. McCusker and A. Taubert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 2517.
63. D. F. Sava, V. C. Kravtsov, F. Nouar, L. Wojtas, J. F. Eubank and M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 3768.
64. A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Accounts Chem. Res.*, 2009, 43, 58.
65. X.-S. Wang, S. Ma, D. Sun, S. Parkin and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 16474.
66. A. Corma, H. Garcia and F. X. Llabres i Xamena, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 4606.
67. A. K. Cheetham, C. N. R. Rao and R. K. Feller, *Chem. Commun.*, 2006, 4780.
68. S.-i. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa and T. Nakamura, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, 34, 240.
69. J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2004, 73, 3.
70. <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=103996366>,
71. C. Serre, in *5th International FEZA Conference Valencia, Hiszpania, 3-7 Lipiec 2011*,
72. N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2003, 300, 1127.
73. K. S. Park, Z. Zheng Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *P. Natl. Acad. Sci.*, 2006, 103, 10186.
74. P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle and G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 5974.
75. D. Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey and J. S. Chang, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 1537.

Literatura

76. P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. D. Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jung and G. Férey, *Langmuir*, 2008, 24, 7245.
77. P. Horcajada, S. Surble, C. Serre, D.-Y. Hong, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, J.-M. Greneche, I. Margiolaki and G. Férey, *Chem. Commun.*, 2007, 2820.
78. C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 13519.
79. S. Basu, A. Cano-Odena and I. F. J. Vankelecom, *J. Membrane Sci.*, 2010, 362, 478.
80. W. Taku and S. S. David, *J. Chem. Phys.*, 133, 094509.
81. S. Qiu and G. Zhu, *Coordin. Chem. Rev.*, 2009, 253, 2891.
82. Y.-Q. Tian, Y.-M. Zhao, Z.-X. Chen, G.-N. Zhang, L.-H. Weng and D.-Y. Zhao, *Chem. Eur. J.*, 2007, 13, 4146.
83. M. Eddaoudi, H. Li and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 1391.
84. A. Pichon, A. Lazuen-Garay and S. L. James, *Cryst. Eng. Comm.*, 2006, 8, 211.
85. M. Schlessinger, S. Schulze, M. Hietschold and M. Mehring, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2010, 132, 121.
86. U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 626.
87. U. Mueller, H. Puetter, M. Hesse and H. Wessel, *WO 2005/049892*, 2005, BASF Aktiengesellschaft.
88. G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 191.
89. U. Mueller, I. Richter and M. Schubert, *WO 2007131955*, 2007, BASF Aktiengesellschaft.
90. Z. Ni and R. I. Masel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 12394.
91. O. K. Farha and J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43, 1166.
92. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2002, 295, 469.
93. A. P. Nelson, O. K. Farha, K. L. Mulfort and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 458.
94. R. Custelcean and M. G. Gorbunova, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 16362.
95. M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson and K. S. Suslick, *Nat. Mater.*, 2002, 1, 118.
96. S. R. Halper, L. Do, J. R. Stork and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 15255.
97. D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 11600.
98. M. L. Cao, H. J. Mo, J. J. Liang and B. H. Ye, *Cryst. Eng. Comm.*, 2009, 11, 784.
99. P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirszer, R. Blom and H. Fjellvag, *Chem. Commun.*, 2006, 956.
100. B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 1546.
101. Y. Liu, G. Li, X. X. Li and Y. Cui, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 6301.
102. M. Oh and a. C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 5492.
103. S. Hermes, F. Schroder, S. Amirjalayer, R. Schmid and R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 2464.
104. S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer and R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 6237.
105. F. Schroder, D. Esken, M. Cokoja, M. W. E. van den Berg, O. I. Lebedev, G. VanTendeloo, B. Walaszek, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Chaudret and R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 6119.
106. A. Vimont, J.-M. Goupil, J.-C. Lavalley, M. Daturi, S. Surble, C. Serre, F. Millange, G. Férey and N. Audebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 3218.
107. G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour and I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 6296.
108. Y. K. Hwang, D. Y. Hong, J. S. Chang, S. H. Jung, Y. K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre and a. G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 4144.
109. C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 8940.
110. S. S. Kaye and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 130, 806.
111. Z. Wang, K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, 2008, 48, 296.
112. K. Koh, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 677.
113. J. S. Costa, P. Gamez, C. A. Black, O. Roubeau, S. J. Teat and J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 1551.
114. S. Bauer, C. Serre, T. Davic, P. Horcajada, J. Marrot, G. Férey and N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 7568.

Literatura

115. W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 12626.
116. Z. Wang and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 12368.
117. Z. Wang and S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 4699.
118. K. K. Tanabe, Z. Wang and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 8508.
119. T. Haneda, M. Kawano, T. Kawamichi and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 1578.
120. M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J. B. Guilbaud, Y. Z. Khimiyak and M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 2008, 2680.
121. E. Dugan, Z. Wang, M. Okamura, A. Medina and S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2008, 3366.
122. J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon and K. Kim, *Nature*, 2000, 404, 982.
123. G. L. T. Gadzikwa, C. L. Stern, S. R. Wilson, J. T. Hupp and S. T. Nguyen, *Chem. Commun.*, 2008, 5493.
124. Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai and K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 14354.
125. M. Savonnet, D. Bazar-Bachi, N. Bats, J. Perez-Pellitero, E. Jeanneau, V. Lecocq, C. Pinel and D. Ferrusseng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 4518.
126. M. Meilikhov, K. Yusenko and R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 9644.
127. Z. Wang and S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1315.
128. A. G. Doyle and E. N. Jacobsen, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 5713.
129. R. Custelcean, B. A. Moyer, V. S. Bryantsev and B. P. Hay, *Cryst. Growth Des.*, 2005, 6, 555.
130. C. J. Doonan, W. Morris, H. Furukawa and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 9492.
131. D. Farrusseng, J. Conivet and A. Quadrelli, in *Metal-Organic Framework Application from Cataysis to Gas Storage*, ed. D. Farrusseng, Wiley-VCH, Singapore, 2011.
132. X. Zhang, F. Llabres and A. Corma, *J. Catal.*, 2009, 265, 155.
133. K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 7424.
134. M. Thommes, in *XVIII Forum Zeolitowe Male Ciche k. Zakopanego*, 2011, vol. Vol. 2 (ISBN: 978-83-929430-6-8).
135. F.-X. Coudert, in *Metal-Organic Framework Application from Cataysis to Gas Storage*, ed. D. Farrusseng, Wiley-VCH, Singapore, 2011.
136. www.ecofuel-asia-tour.com, Challenge4, EcoFuel Asia Tour
137. A. Czaja, E. Leung, N. Trukhan and U. Muller, in *Metal-Organic Framework Application from Cataysis to Gas Storage* ed. D. Farrusseng, Wiley-VCH, Singapore, 2011.
138. L. D. Burns, in *TED (Technology, Entertainment and Design)*, On the future of cars, 2005.
139. A. W. C. van den Berg and C. O. Areán, *Chem. Commun.*, 2008, 668.
140. L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature*, 2001, 414, 353.
141. D. Zhao, D.Q. Yuan and H. C. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, 2008, 222.
142. M. Hirscher and B. Panella, *Scr. Mater.*, 2007, 56, 809.
143. D.J. Collins and H. C. Zhou, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 3154.
144. A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 3494.
145. H. Furukawa, M. A. Miller and O. M. Yaghi, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 3197.
146. S. K. Bhatia and A. L. Myers, *Langmuir*, 2006, 22, 1688.
147. Q. Wang and J. K. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 577.
148. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2005, 44, 4670.
149. S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 1858.
150. M. Dinca, A. Dailly, C. Tsay and J. R. Long, *Inorg. Chem.*, 2007, 47, 11.
151. D. H. Jung, D. Kim, T. B. Lee, S. B. Choi, J. H. Yoon, J. Kim, K. Choi and S.-H. Choi, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 22987.
152. S. Ma, J. Eckert, P. M. Forster, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, C. D. Collier, J. B. Parise and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 15896.
153. M. Dinca and J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, 47, 6766.
154. E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylianakis and G. E. Froudakis, *Nano Lett.*, 2008, 8, 1572.
155. P. Dalach, H. Frost, R. Q. Snurr and D. E. Ellis, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 9278.

Literatura

156. S. S. Han and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 8422.
157. A. Blomqvist, C. M. s. Araujo, P. Srepusharawoot and R. Ahuja, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2007, 104, 20173.
158. <http://www.greencarcongress.com/2011/09/mercedes-benz-f125-fuel-cell-plug-in-hybrid-with-li-sulfur-battery-and-structure-integrated-hydrogen-storage-with-mofs.html>.
159. V. C. Menon and S. Komarneni, *J. Porous Mater.*, 1998, 5, 43.
160. R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang and H.-C. Zhou, *Coordin. Chem. Rev.*, 2009, 253, 3042.
161. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements (2nd Edition)*, Elsevier, Oxford, 1997.
162. A. L. Kohl and R. Nielsen, *Gas Purification, Fifth Edition*, Houston, Texas, 1997.
163. R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2003.
164. R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo and J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons (Asia) Pet Ltd., Singapore 2007.
165. J.-R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1477.
166. S. Ma, D. Sun, X.-S. Wang and H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2007, 46, 2458.
167. M. Dinca and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 9376.
168. S.Q. Ma, X.S. Wang, D.Q. Yuan and H. C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, 47, 4130.
169. M. Dinca, A. F. Yu and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 8904.
170. D. Tanaka, K. Nakagawa, M. Higuchi, S. Horike, Y. Kubota, L.C. Kobayashi, M. Takata and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, 47, 3914.
171. B. Chen, C. Liang, J. Yang, D.S. Contreras, Y.L. Clancy, E.B. Lobkovsky, O.M. Yaghi and S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2006, 45, 1390.
172. B. L. Chen, S. Q. Ma, E. J. Hurtado, E. B. Lobkovsky, C. D. Liang, H. G. Zhu and S. Dai, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 8705.
173. B. Chen, S. Ma, F. Zapata, F. R. Fronczek, E. B. Lobkovsky and H. C. Zhou, *Inorg. Chem.*, 46, 1233.
174. D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoo, D. Kim and K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 32.
175. F. T. Loiseau, L. Lecroq, R. C. Volkringe, J. Marrot, G. Ferey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn and L. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 10223.
176. A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, T. H. Park, K. Koh, J. Liu, M. D. Levan, A. I. Benin, P. Jakubczak, M. Lanuza, D. B. Galloway, J. J. Low and R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 18198.
177. P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis and R. Blom, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 7362.
178. H. Guo, G. Zhu, I. J. Hewitt and S. Qiu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 1646.
179. S. Ma, X.-S. Wang, C. D. Collier, E. S. Manis and H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 8499.
180. L. Ma and W. Lin, *Top. Curr. Chem.*, 2010, 293, 175.
181. K. Schlichte, T. Kratzke and S. Kaskel, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2004, 73, 81.
182. L. Alaerts, E. Seguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. Jacobs and D. De Vos, *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 7353.
183. C. Di Nicola, Y. Y. Karabach, A. M. Kirillov, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari and A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 221.
184. A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro and H. Garcia, *J. Catal.*, 2009, 261, 1.
185. K. Brown, S. Zolezzi, P. Aguirre, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-Garcia, R. Baggio, M. Novak and E. Spodine, *Dalton T.*, 2009, 1422.
186. U. Ravon, M. Savonnet, D. Farrusseng, A. Simon-Masseron, G. Chaplais, D. Bazer-Bachi, N. Bats and V. Lecocq, *FR 0805536*, 2008.
187. U. Ravon, M. Savonnet, S. Aguado, M. E. Domine, E. Janneau and D. Farrusseng, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2010, 129, 319.
188. Y. Zhou, J. Song, S. Liang, S. Hu, H. Liu, T. Jiang and B. Han, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2009, 308, 68.
189. W. Kleist, F. Jutz, M. Maciejewski and A. Baiker, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 3552.
190. U. Ravon, M. E. Domine, C. Gaudillere, A. Desmartin-Chomel and D. Farrusseng, *New J. Chem.*, 2008, 32.
191. L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao and Y. Yan, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2003, 58, 105.

Literatura

192. J. Gascon, M. D. Hernandez-Alonso, A. R. Ameida, G. P. M. van Klink, F. Kapteijn and G. Mul, *J. Catal.*, 2009, 261, 75.
193. M. Savonnet, S. Aguado, U. Ravon, D. Bazer-Bachi, V. Lecocq, N. Bats, C. Pinel and D. Farrusseng, *Green Chem.*, 2009, 11.
194. H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nat. Mater.*, 2007, 6, 501.
195. K. S. Suslick, P. Bhyrappa, J. H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D. W. Smithenry and S.R. Wilson, *Accounts Chem. Res.*, 2005, 38, 283.
196. C. Wu and W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 1075.
197. L. H. Wee, L. Alaerts, J. A. Martens and D. De Vos, in *Metal-Organic Framework Application from Catalysis to Gas Storage*, Wiley-VCH, Singapore, 2011.
198. N. V. Maksimchuk, M. N. Timofeeva, M. S. Melgunov, A. N. Shmakov, Y. A. Chesalov, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin and O. A. Kholdeeva, *J. Catal.*, 2008, 257, 315.
199. N. V. Maksimchuk, K. A. Kovalenko, S. S. Arzumanov, Y. A. Chesalov, M. S. Megunov, A. G. Stepanov, V. P. Fedin and O. A. Kholdeeva, *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 2920.
200. C.-Y. Sun, S.-X. Liu, D.-D. Liang, K.-Z. Shao, Y.-H. Ren and Z.-M. Su, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 1883.
201. S. Proch, J. Herrmannsdörfer, R. Kempe, C. Kern, A. Jess, L. Seyfarth and J. Senker, *Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 8204.
202. M. Muller, S. Hermes, K. Kaehler, M. W. E. van den Berg, M. Muhler and R. A. Fischer, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 4576.
203. M. Muller, X. Zhang, Y. Wang and R. A. Fischer, *Chem. Commun.*, 2009, 119.
204. M. H. Alkordi, Y. Liu, R. W. Larsen, J. F. Jarrod and M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 12639.
205. K. M. L. Taylor-Pashow, J. D. Rocca, Z. Xie, S. Tran and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 14261.
206. S. R. Miller, D. Heurtaux, T. Baati, P. Horcajada, J. M. Greneche and C. Serre, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 4526.
207. P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle and G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 6774.
208. J. An, S. J. Geib and N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 8376.
209. A. C. McKinlay, B. Xiao, D. S. Wragg, P. S. Wheatley, I. L. Megson and R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 10440.
210. B. D. Chandler, D. T. Cramb and G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 10403.
211. D. T. de Lill, A. de Bettencourt-Dias and C. L. Cahill, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 3960.
212. C. A. Bauer, T. V. Timofeeva, T. B. Settersten, B. D. Patterson, V. H. Liu, B. A. Simmons and M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 7136.
213. M. Mueller, A. Devaux, C. H. Yang, L. De Cola and R. A. Fischer, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2010, 9, 846.
214. Y. K. Park, S. B. Choi, H. Kim, K. Kim, B. H. Won, K. Choi, J. S. Choi, W. S. Ahn, N. Won, S. Kim, D. H. Jung, S. H. Choi, G. Kim, H., S. S. Cha, Y. H. Jhon, J. K. Yang and J. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 8230.
215. K. C. Stylianou, R. Heck, S. Y. Chong, J. Bacsá, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimiyak, D. Bradshaw and M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 4119.
216. B. Chen, L. Wang, F. Zapata, G. Qian and E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 6718.
217. K. L. Wong, G. L. Law, Y. Y. Yang and W. T. Wong, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 1051.
218. S. Liu, J. Li and F. Luo, *Inorg. Chem. Commun.*, 2010, 13, 870.
219. Z. G. Xie, L. Q. Ma, K. E. de Krafft, A. Jin and W. B. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 922.
220. Y. Xiao, L. Wang, Y. Cui, B. Chen, F. Zapata and G. Qian, *J. Alloys Compd.*, 2009, 484, 601.
221. B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F. R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui and G. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 500.
222. B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian and E. B. Lobkovsky, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 1693.
223. X. Zou, G. Zhu, I. J. Hewitt, F. Sun and S. Qiu, *Dalton T.*, 2009, 3009.
224. G. Lu and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 7832.

Literatura

225. A. J. Lan, K. H. Li, H. H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. C. Hong and J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 2334.
226. F. P. Doty, C. A. Bauer, A. J. Skulan, P. G. Grant and M. D. Allendorf, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 95.
227. K. A. White, D. A. Chengelis, K. A. Gogick, J. Stehman, N. L. Rosi and S. Petoud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 18069.
228. M. S. Wang, S. P. Guo, Y. Li, L. Z. Cai, J. P. Zou, G. Xu, W. W. Zhou, F. K. Zheng and G. C. Guo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 13572.
229. L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu and X. Jiang, *Chem. Commun.*, 2008, 3642.
230. M. D. Allendorf, R. J. T. Houk, L. Andruszkiewicz, A. A. Talin, J. Pikarsky, A. Choudhury, K. A. Gall and P. J. Hesketh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 14404.
231. Y.-Y. Liu, J. Zhang, F. Xu, L.-X. Sun, T. Zhang, W.-S. You, Y. Zhao, J. Zeng, Z. Cao and D. Yang, *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8, 3127.
232. R. Millini, 2nd Feza School, Universite Pierre and Marie Curie, Paris, 2008.
233. M. Ziółek and I. Nowak, *Kataliza cheterogeniczna, UAM Poznań*, 1999.
234. B. Grzybowska-Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej, PWN Warszawa*, 1993.
235. W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej, PWN Warszawa*, 1997.
236. K. S. W. Sing, D. H. Everett and R. A. W. Haul, et. al, *Pure & Appl. Chem*, 1985, 57, 603.
237. D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt and O. M. Yaghi, *Tetrahedron*, 2008, 64, 8553.
238. B. Chen, X. Wang, Q. Zhang, X. Xi, J. Cai, H. Qi, S. Shi, J. Wang, D. Yuan and M. Fang, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 3758.
239. A. Mietrach, T. W. T. Muesmann, J. Christoffers and M. Wickleder, S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 5328.
240. K. Schlichte, T. Kratzke and S. Kaskel, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2004, 73, 81.
241. P. Chowdhury, C. Bikina, D. Meister, F. Dreisbach and S. Gumma, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2009, 117, 406.
242. Z.-Q. Li, L.-G. Qiu, T. Xu, Y. Wu, W. Wang, Z.-Y. Wu and X. Jiang, *Mater. Lett.*, 2009, 63, 78.
243. N. Masciocchi, S. Bruni, E. Cariati, F. Cariati, S. Galli and A. Sironi, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 5897.
244. T. Loiseau and G. Férey, *J. Fluorine. Chem.*, 2007, 128, 413.
245. <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b7/b704325b/b704325b.pdf>.
246. C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 13519.
247. S. H. Jhung, J.-H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Férey and J.-S. Chang, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 121.
248. M. Xue, G. Zhu, Q. Fang, X. Guo and S. Qiu, *J. Mol. Struct.*, 2006, 796, 165.
249. C.-Y. Sun, S. Gao and L.-P. Jin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 2411.
250. K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou and G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 281.
251. F. Chen and M. Liu, *Chem. Commun.*, 1999, 1829.
252. I. Nowak, A. Feliczak, I. Nekoksova and J. Cejka, *Appl. Cat. A-Gen*, 2007, 321, 40.
253. S. Jiang, Y. Kong, J. Wang, X. Ren and Q. Yan, *J. Porous. Mater.*, 2006, 13, 341.
254. C. L. Cahill, D. T. de Lill and M. Frisch, *Cryst. Eng. Comm.*, 2007, 9, 15.
255. C. Livage, P. M. Forster, N. Guollou, M. M. Tafoya, A. K. Cheetham and G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 5877.
256. G.-L. Wang, X.-L. Yang, Y. Liu, Y.-Z. Li, H.-B. Du and X.-Z. You, *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, 11, 814.
257. J.-D. Lin, C.-C. Jia, Z.-H. Li and S.-H. Du, *Inorg. Chem. Commun.*, 2009, 12, 558.
258. H. J. Park and M. P. Suh, *Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 8812.
259. M. Du, X.-J. Jiang and X.-J. Zhao, *Chem. Commun.*, 2005, 5521.
260. Y.-H. Wang, Y.-W. Li, C. W.-L., Y.-G. Li and E.-B. Wang, *J. Mol. Struct.*, 2008, 877, 56.
261. D. Britt, C. Lee, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa and O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 6387.
262. P. Ahmadian Namini, A. A. Babaluo and B. Bayati, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2007, 3, 37.
263. K. Leus, I. Muylaert, M. Vandichel, G. B. Marin, M. Waroquier, V. Van Speybroeck and P. van Der Voort, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 5085.
264. D. Jiang, T. Mallat, D. M. Meier, A. Urakawa and A. Baiker, *J. Catal.*, 2010, 270, 26.
265. M. Salavati Niassaty, F. Farzaneh, M. Ghandi and L. Turkian, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2000, 157, 183.

Literatura

266. F. X. Llabres i Xamena, O. Casanova, T. R. Galiasso, H. Garcia and A. Corma, *J. Catal.*, 2008, 255, 220.
267. G. B. Ferreira, E. Hollauer, N. M. Comerlato, J. L. Wardell, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, 359, 1239
268. M.J.C. Ordonez, K. Jr. Balkus, J. P. Ferraris and I. H. Musselman., *J. Membrane Sci.*, 2010, 361, 28.
269. T. K. Trung, N. A. Ramsahye, P. Trens, N. Tanchoux, C. Serre, F. Fajula and G. Ferey, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2010, 134, 134.
270. D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1257.
271. H. Yin, C. Wang and Y. Wang, *Indian J. Chem., Sect. B*, 2004, 43, 612.
272. K. C. Kumara Swamy, M. A. Said, S. Nagabrahmanandachari, D. M. Poojary and A. Clearfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1645.
273. J. Soleimannejad, H. Aghabozorg, S. Hooshmand, M. Ghanbari, F. Manteghi and M. Shamsipur, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2010, 7, 405.
274. E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky and C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 9574.
275. Z. Lin, D. S. Wragg and R. E. Morris, *Chem. Commun.*, 2006, 2021.
276. Y.-L. Wang, D.-Q. Yuan, W.-H. Bi, X. Li, X.-J. Li, F. Li and R. Cao, *Cryst. Growth Des.*, 2005, 5, 1849.
277. S. Marx, W. Kleist, J. Huang, M. Maciejewski and A. Baiker, *Dalton. T.*, 2010, 39, 3795.
278. E. V. Ramos-Fernandez, C. Pieters, B. van der Linden, J. Juan-Alcaniz, P. Serra-Crespo, M. W. G. M. Verhoeven, H. Niemantsverdriet, J. Gascon and F. Kapteijn, *J. Catal.*, 2012, 289, 42.
279. K. Leus, M. Vandichel, Y. Liu, G. B. Marin, M. Waroquier, V. Van Speybroeck and P. Van Der Voort, in *5th international FEZA conference*, Valencia Spain, Editon edn., 2011.
280. W. Kleist, M. Maciejewski and A. Baiker, *Thermochim. Acta.*, 2010, 499, 71.
281. J. Kim, S. Bhattacharjee, K.-E. Jeong, S.-Y. Jeong and W.-S. Ahn, *Chem. Commun.*, 2009, 3904.
282. E. Kockrick, T. Lescouet, E. V. Kudrik, A. B. Sorokin and D. Farrusseng, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 1562.
283. B. Kilos, M. Aouine, I. Nowak, M. Ziólek and J. C. Volta, *J. Catal.*, 2004, 224, 314.
284. I. W. C. E. Arends and R. A. Sheldon, *Apply. Catal. A-Gen*, 2001, 212, 175.
285. K. Leus, M. Vandichel, Y.-Y. Liu, I. Muylaert, J. Musschoot, S. Pyl, H. Vrielinck, F. Callens, G. B. Marin, C. Detavernier, P. V. Wiper, Y. Z. Khimiyak, M. Waroquier, V. Van Speybroeck and P. Van Der Voort, *J. Catal.*, 2012, 285, 196.
286. E. V. Ramos-Fernandez, M. Garcia-Domingos, J. Juan-Alcaniz, J. Gascon and F. Kapteijn, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2011, 391, 261.
287. C.-L. Tsai, B. Chou, S. Cheng and J.-F. Lee, *Appl. Cat. A-Gen*, 2001, 208, 279.
288. A. J. Fletcher, K. M. Thomas and M. J. Rosseinsky, *J. Solid Stete Chem.*, 2005, 178, 2491.
289. A. Vimont, A. Travert, P. Bazin, J.-C. Lavalley, M. Daturi, C. Serre, G. Ferey, S. Bourrelly and P. L. Llewellyn, *Chem. Commun.*, 2007, 3291.

9 SPIS PUBLIKACJI I KOMUNIKATÓW

Komunikaty na konferencjach krajowych i międzynarodowych:

- 1.) A. Held, **P. Florczak**, S. Klorek
„Propene epoxidation over transition metal modified Mesoporous materials”
XV Forum Zeolitowego 16-21 czerwca 2008, Kocierz
- 2.) **P. Florczak**, E. Janiszewska, S. Kowalak
„Próby zastosowania materiałów MOF do katalitycznej reakcji utleniania cykloheksenu”,
XLI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne „Kataliza w ochronie środowiska”,
Kraków 30 marca – 1 kwietnia 2009
- 3.) **P. Florczak**, E. Janiszewska, S. Kowalak
„Catalytic activity of MOF materials for mild oxidation”,
XVI Forum Zeolitowego SKORZĘCIN, 29 czerwca – 4 lipca 2009
- 4.) **Patryk Florczak**, Magdalena Pakuła, Stanisław Kowalak
„Synthesis, characterization Cu-BTC and Fe-BTC MOFs”,
XVII Forum Zeolitowe 4-8 Maj 2010 Będlewo
- 5.) **Patryk Florczak**, Kamila Kędzierska and Stanisław Kowalak
“Synthesis, modification and catalytic properties of V, Cr, Cu bearing MOF’s and ZIF’s”
XVII Forum Zeolitowe 13-17 września 2011, Małe Ciche k. Zakopanego
- 6.) A. Zywert, M. Łukarska, **P. Florczak**, E. Janiszewska, S. Kowalak,
„Encapsulation of indigo and its derivatives in the molecular sieves matrices”,
XVIII Forum Zeolitowe, 13-17.09.2011 Małe Ciche, Polska.
- 7.) Zywert Anna, Łukarska Małgorzata, **Florczak Patryk**, Janiszewska, Ewa, Kowalak Stanisław
„Otrzymywanie pigmentów poprzez inkapsulację indygo i jego pochodnych w matrycach sit molekularnych”
Misja chemo-, bio- i nanotechnologii w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii – Materiały i Biomateriały, 28-29 listopada 2011 Poznań
- 8.) **Patryk Florczak**, Stanisław Kowalak
„Nowa rodzina sit molekularnych – MOF, synteza, charakterystyka oraz katalityczne właściwości” **Misja chemo-, bio- i nanotechnologii w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii – Materiały i Biomateriały**, 28-29 listopada 2011 Poznań
- 9.) Jankowska Aldona, **Florczak Patryk**, Kowalak Stanisław
„Synteza i charakterystyka wybranych pigmentów siarkowych w sitach molekularnych”
Misja chemo-, bio- i nanotechnologii w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii – Materiały i Biomateriały, 28-29 listopada 2011 Poznań

10.) **P. Florczak**, E. Janiszewska, S. Kowalak

“Vanadium and copper bearing MOFs as catalysts for mild oxidation of tetralin and trimethylphenol in liquid phase” XLIV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków 14-16 III 2012

11.) **Patryk Florczak**, Ewa Janiszewska, Stanisław Kowalak

„Oxidation of cyclohexene and 2,3,6-trimethylphenol catalyzed by MOF materials”
16th International Zeolite Conference 4-9 July 2010 Sorrento Italy

12.) **P. Florczak**, K. Kędzierska, S. Kowalak

„Copper Bearing ZIF as catalysts for mild oxidation”
23. Deutsche Zeolith- Tagung, 02-04. 03. 2011, Erlangen (Niemcy)

13.) **Patryk Florczak**, Ewa Janiszewska, Stanisław Kowalak

“Synthesis, characterization and catalytic properties of chromium bearing MOFs”
Second International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials
6-10 March 2011, Strasbourg, France

14.) **Patryk Florczak**, Kamila Kędzierska, Stanisław Kowalak

„Metal organic frameworks with zeolitic topologies as catalysts for mild oxidation”
5th International FEZA Conference Valencia Spain 3-7 July 2011

15.) S. Kowalak, A. Jankowska, A. Zywert, **P. Florczak**, E. Janiszewska,

“Pigments with the molecular Sievers matrices”,
4th International Symposium Advanced Micro- and Mesoporous Materials,
6-9.09.2011 Riviera resort, Bułgaria.

Publikacje:

1.) A. Held, **P. Florczak**, S. Kłorek

„Propene epoxidation over transition metal modified Mesoporous materials”
Materiały XV Forum Zeolitowego 16-21 czerwca 2008, Kocierz,
ISBN: 978-83-60514-07-8, str. 195-200

2.) **P. Florczak**, E. Janiszewska, S. Kowalak

„Catalytic activity of MOF materials for mild oxidation”
Studies in Micro- and Mesoporous material science Vol.1 Micro- and Mesoporous Materials:
New developments, edited by I. Nowak (2009), ISBN: 978-83-928151-3-6

3.) **Patryk Florczak**, Magdalena Pakuła, Stanisław Kowalak „Synthesis, characterization Cu-BTC and Fe-BTC MOFs”, Monographic studies in molecular sieves: synthesis, characterization and applications; Vol. 1, Zeolites and other molecular sieves: New trends in synthesis, modification and applications; Polish Zeolite Association Poznań (2010) ISBN: 978-83-929430-2-0

4.) **Patryk Florczak**, Ewa Janiszewska, Kamila Kędzierska, Stanisław Kowalak

„Materiały MOF, nowa rodzina sit molekularnych o niezwykłych właściwościach i możliwościach zastosowań” **Wiadomości Chemiczne 2011, 65, 5-6**

5.) **Patryk Florczak**, Kamila Kędzierska and Stanisław Kowalak, “ Synthesis, modification and catalytic properties of V, Cr, Cu bearing materials MOF and ZIF”, Monographic studies in molecular sieves: synthesis, characterization, Vol. 2 (ISBN: 978-83-929430-6-8)

6.) A. Zywert, M. Łukarska, **P. Florczak**, E. Janiszewska, S. Kowalak, „Encapsulation of indigo and its derivatives in the molecular sieves matrices”, Monographic studies in molecular sieves: synthesis, characterization, Vol. 2 (ISBN: 978-83-929430-6-8)

7.) A. Held, **P. Florczak**

„Vanadium, niobium and tantalum modified mesoporous molecular sieves as catalysts for propene epoxidation”, **Catalysis Today 142 (2009) 329-334**

8.) S. Kowalak, A. Jankowska, A. Zywert, **P. Florczak**, E. Janiszewska, “Pigments with the molecular Sievers matrices”, Proceedings of 4th International Symposium Advanced Micro- and Mesoporous Materials, 6-9.09.2011 Riviera resort, Bułgaria

*“Piękno chemii tkwi w tym, że mimo
wszystko nasze przewidywania się spełniają”*

Adam Bielański