

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

FÖLDES DÁVID

Kubánvázas építőelemeket tartalmazó fémorganikus vázszerkezetek

Témavezető: Kováts Éva
MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont,
Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet
Belső konzulens: Szepes László
ELTE TTK Szervetlen Kémiai Tanszék



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———
——— Természettudományi Kar ———
—— Budapest, 2014 —

Tartalomjegyzék

I)	Felhasznált rövidítések.....	3
II)	Bevezetés.....	4
III)	Irodalmi áttekintés.....	5
1)	Fémorganikus vázszerkezetek.....	5
2)	Szintézis módszerek	12
3)	MOF-1 előállítása.....	13
4)	MOF-2 előállítása.....	14
5)	MOF-5 előállítása.....	14
6)	MOF-ok vízérzékenysége.....	15
IV)	Kísérleti rész.....	17
1)	Célkitűzés	17
2)	Alkalmazott szintézismódszerek	17
3)	Szintézisek során alkalmazott eszközök és vegyszerek	18
4)	Mérési módszerek	20
5)	Irodalmi szintézisek reprodukciója	23
a)	MOF-1 szintézis (FD89).....	23
b)	MOF-2 előállítása szobahőmérsékletű diffúziós módszerrel (FD61).....	25
c)	Szolvotermális MOF-5 szintézis N-metil-2-pirrolidonban (FD76)	27
d)	MOF-5 előállítása N,N-dimetilformamidban, szolvotermális módszerrel (FD102)..	29
6)	Kísérletek kubánvázas építőelemeket tartalmazó új anyagok szintézisére	30
a)	Szolvotermális szintézis NMP-ben (FD80).....	30
b)	Szolvotermális szintézis DMF-ben (FD98).....	32
c)	Szolvotermális szintézis N,N-diethylformamidban (FD85).....	34
d)	Szolvotermális szintézis DMF-ben, DABCO jelenlétében (FD90)	36
V)	Összefoglalás.....	38
VI)	Köszönetnyilvánítás	39
VII)	Irodalomjegyzék.....	40

I) Felhasznált rövidítések

MOF = Metal Organic Framework, fémorganikus vázszerkezet.

SBU = Secondary Building Unit, másodlagos építőelemek.

DMF = N,N-dimetilformamid.

DEF = N,N-dietilformamid.

NMP = N-metil-2-pirrolidon.

DABCO = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktán.

BDC²⁻ = tereftalát

TPDC²⁻ = terfenil-4,4''-dikarboxilát

ADC²⁻ = acetilén-dikarboxilát

HTEA⁺ = [HN(CH₂CH₃)₃]⁺

TF, PTFE = poli(tetrafluoretilén)

BPY = 4,4'-bipiridil

HT = high-throughput

II) Bevezetés

A fémorganikus vázszerkezetek a zeolitokhoz hasonló, pórusos szerkezetű anyagok, amelyeket a 20. század végén fedeztek fel. A zeolitoktól eltérően a fémorganikus vázszerkezetek szerves molekulákat, illetve fém-tartalmú klasztereket tartalmazó kristályos, koordinációs polimerek. A csomópontokon található fém-tartalmú klasztereket másodlagos építőelemeknek nevezik, amelyeket az éleken található szerves összekötőelemek kapcsolnak össze. A pórusos szerkezetüknek köszönhetően a jelenleg ismert legnagyobb fajlagos felületű anyagok, amelyek felhasználhatóak például gázok biztonságos tárolására, heterogén katalizátorok készítésére, molekulák szeparációjára és számos egyéb területen [1].

A MOF-ok egyik ismert családját a cink-alapú fémorganikus vázszerkezetek alkotják. Ide tartozik az egyik legismertebb fémorganikus vázszerkezet, a köbös kristályszerkezetű MOF-5. A MOF-5 csomópontjain $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ klaszterek találhatóak, melyeket tereftalát egységek kötnek össze egymással [1,2]. A tereftalátot más dikarboxiláttal helyettesítve számos ismert analógja is előállítható [2]. A MOF-5 pórusmérete és egyéb tulajdonságai is finomhangolhatóak a szerves molekulák változtatásával.

Kutatómunkánk során mi is főként cink-alapú fémorganikus vázszerkezetekkel foglalkoztunk. Különböző ismert, cink-alapú MOF-ot állítottunk elő, amelyekben a felhasznált szerves építőelem tereftálsav volt. Számos különböző módszert kipróbáltunk a vegyületek előállítására, célunk jó minőségű egykristály minták előállítása volt. Miután sikerült reprodukálnunk több az irodalmakban leírt szerkezetet, megkíséreltük a MOF-5-el analóg szerkezetű, kubán-1,4-dikarbonsav építőelemeket tartalmazó fémorganikus vázszerkezet előállítását. Azt tapasztaltuk, hogy a tereftálsavat kubán-1,4-dikarbonsavra cserélve számos új, igen érdekes MOF szerkezet hozható létre, különböző kísérleti körülmények mellett. TDK munkámban beszámolok az ismert MOF szerkezetek reprodukációjáról, valamint az új, kubánvázas építőelemeket tartalmazó fémorganikus vázszerkezetek előállításáról.

A kutatócsoportban a feladatom a szintézisek elvégzése, valamint a kísérleti körülmények optimalizálása volt a célvegyületek előállításához. Az előállított anyagok szerkezetét röntgendiffrakció segítségével vizsgáltuk.

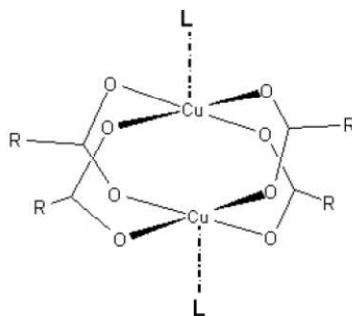
III) Irodalmi áttekintés

1) Fémorganikus vázszerkezetek

A MOF-ok, azaz a fémorganikus vázszerkezetek a jelenleg ismert legnagyobb fajlagos felülettel rendelkező anyagok. Számszerűsítve tipikusan 1000 és $10000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ között van a fajlagos felületük [2]. Ez szemléletesen azt jelenti, hogy egy grammnyi MOF fajlagos felülete szétterítve akár egy focipálya nagyságú területet lefed. A MOF-ok a jelenleg ismert legkisebb sűrűségű kristályos anyagok. Napjainkig több, mint 20000 fémorganikus vázszerkezetet állítottak elő.

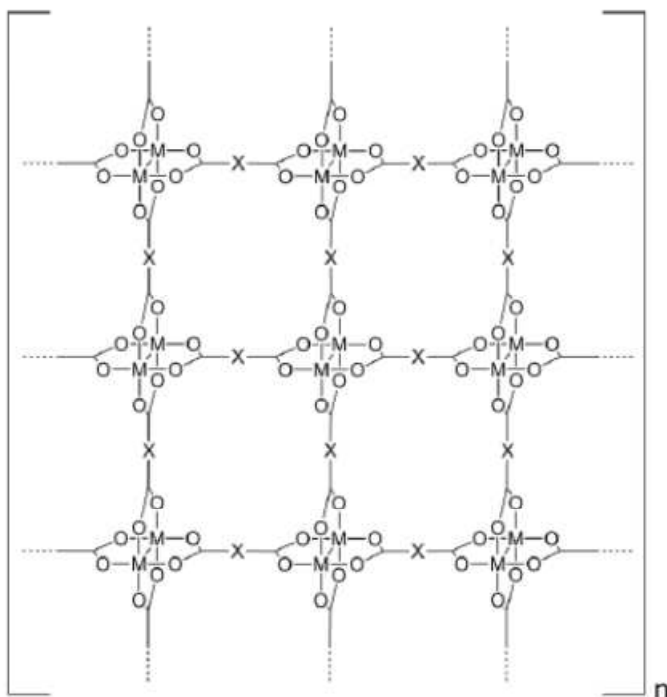
A fémorganikus vázszerkezetek elsődleges építőelemei a megfelelő fémcentrumok és az azokat összekötő, több végükön fémkoordinációra alkalmas funkciós csoportokat tartalmazó szerves építőelemek [3]. A legkorábban előállított fémorganikus vázszerkezetek nitrogéntartalmú szerves összekötőelemeket tartalmazó kationos makromolekulák voltak (például fém-bipiridil komplexek)[4]. A kationos fém-bipiridil komplexek csomópontjain a megfelelő fémionok helyezkednek el. Később elismerték, hogy a többfogú karboxilát-csoportot tartalmazó szerves ligandumok különböző fémionokkal jóval merevebb, töltés-semleges vázszerkezeteket képeznek, melyek csomópontjain merev szerkezetű fém-oxigén-szén klaszterek találhatók. Ezeket a merev, fémtartalmú klasztereket másodlagos építőelemeknek (SBU = secondary building unit) nevezik. Az irodalomban a szerves építőelemek fémekkel kötést kialakító karboxilát csoportjait a szerkezetek leírásánál beleszámítják mind a szerves építőelemekbe, mind a másodlagos építőelemekbe, ezért dolgozatomban én is így járok el. Az újabb, karboxilát alapú fémorganikus vázszerkezetekben a szervetlen és szerves egységeket erős kötések tartják össze [2]. A szerves összekötőelemek megfelelő változtatásával azonos topológiájú, de eltérő méretű fémorganikus vázszerkezetek is létrehozhatóak.

Az egyik legegyszerűbb és legfontosabb másodlagos építőelem a „lapátkerék szerkezetű” réz(II)-acetátból, illetve a vele analóg szerkezetű, pirotechnikában is használatos réz(II)-benzoátból vezethető le. A réz(II)-karboxilátok két rézatomot tartalmaznak, melyeket négy darab, egy síkban elhelyezkedő karboxilát molekula köt össze lapátkerékszerűen (1. ábra). A két darab rézhez egy-egy egyéb ligandum is koordinál axiális pozícióban. A koordináló ligandum legáltalánosabb esetben víz, vagy egyéb nemkötő elektronpárral rendelkező szerves oldószer (például etanol, piridin) is lehet. A réz(II)-karboxilátok érdekes mágneses és elektrokémiai tulajdonságokkal rendelkeznek [5]. A réz(II)-acetáttal analóg szerkezetet alkotnak számos egyéb fém-karboxilátok (Mo-, Zn-...) is [6].



1. ábra: A lapátkerékszerű réz(II)-karboxilátok szerkezete [5].

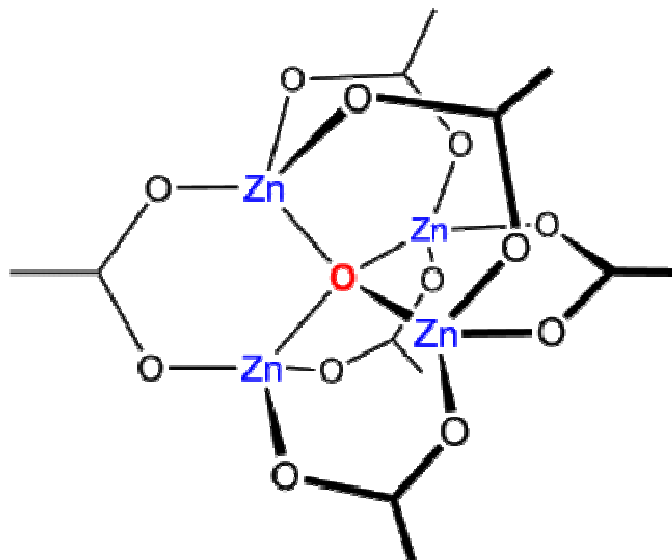
Ha az acetátot, illetve benzoátot dikarboxilátokra (például tereftalát, fumarát, naftalin-dikarboxilát) cseréljük, sík alkatú, kétdimenziós polimer szerkezeteket kapunk, melyeknek másodlagos építőeleme a lapátkerék alakú $[M_2(COO)_4]$ (2. ábra). A csomópontokon elhelyezkedő, lapátkerékszerű másodlagos építőelemek között benzolgyűrűk vannak az éleken. Ilyen az egyik legismertebb fémorganikus vázszerkezet, a MOF-2 névvel ellátott cink-tereftalát szerkezete. A síkalkatú MOF-2 másodlagos építőelemeihez axiális pozícióban vízmolekulák koordinálnak. Az axiálisan koordináló ligandumokat „kicserélve” nem csak síkalkatú vázszerkezeteket, hanem egydimenziós láncokat, illetve térbeli 3D-s struktúrákat is felépíthetünk lineáris kétfogú híd-ligandumok (például 1,4-diaza-biciklo-otán, vagy 4,4'-bipiridil) segítségével [6, 7].



2. ábra: Kétdimenziós fém-dikarboxilátok szerkezete [6]. (Az axiálisan koordináló ligandumok nincsenek feltüntetve. A síktól felénk illetve a sík mögé mutatnak.)

Egy másik jellegzetes építőelem a „bázikus fém-oxid” szerkezet, melynek tipikus példája a bázikus cink-acetát.

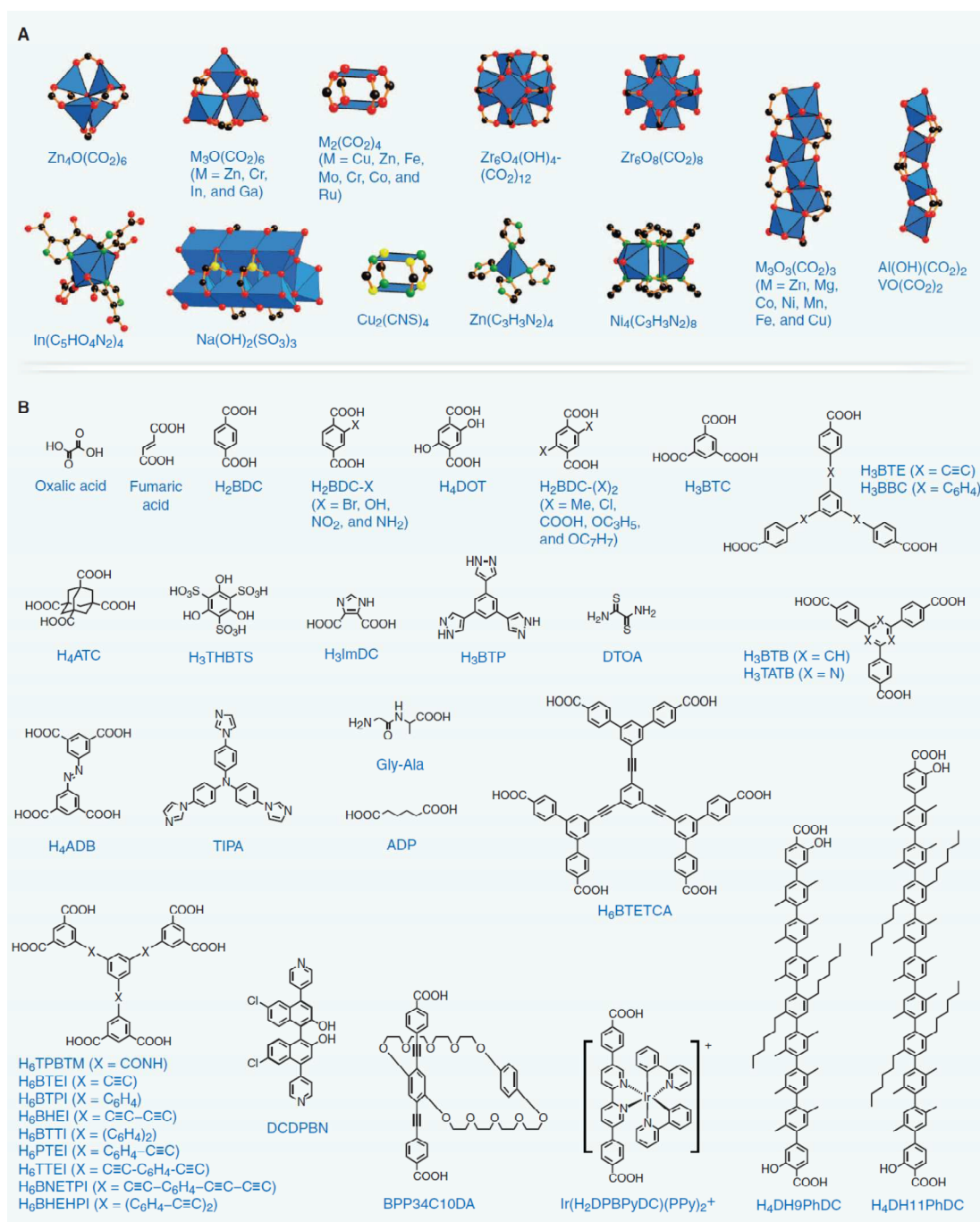
A bázikus cink-acetát egy olyan oxigénatomot tartalmaz, amelyet tetraéderesen cink atomok vesznek körül, illetve a tetraéder mindegyik élénél egy-egy acetáthíd alakul ki (3. ábra). Más bázikus fém-acetátokkal ellentétben a bázikus cink-acetát könnyen hidrolizál, mert a Zn(II) igyekszik négynél nagyobb koordinációs számot kialakítani [8,9].



3. ábra: A bázikus cink-acetát szerkezete [9].

A szerves építőelemek közül a legáltalánosabbak a di- illetve polikarbonsavak, továbbá lehetnek olyan molekulák, amelyek kettő, vagy több végén elektrópár-donor (Lewis bázis) funkciós csoportok, illetve atomok találhatóak [2]. A karbonsavak deprotonált formában, karboxilátokként vannak jelen a vázszerkezetekben, kompenzálva a csomópontokon található fémionok pozitív töltését [10]. Érdekes azonban észben tartani, hogy a tri-, illetve polikarboxilátok (például a benzol 1,3,5-trikarboxilát és az adamantán-tetrakarboxilát) szintén csomópontokat képeznek a fémorganikus vázszerkezetekben. Tehát nem csak szervetlen klaszterek, hanem szerves vegyületek is képezhetnek másodlagos építőelemeket [11]. Szintén megjegyzendő, hogy a szervetlen másodlagos építőelemeknek részei a szerves összekötőelemek karboxilát csoportjai is. A fémorganikus vázszerkezetek felbontása másodlagos építőelemekre és szerves összekötőelemekre hipotetikus, azonban mégis nagyon fontos a bonyolultabb szerkezetek megértése szempontjából, valamint az új MOF-ok tervezésénél (4. ábra). A karboxilátok mellett amin, foszfin, hidroxil és egyéb funkciós csoportokkal ellátott ligandumokat is használnak. Megfelelő szintetikus

modifikációkkal finomhangolható a pórusok reaktivitása, így például heterogén katalizátorok hozhatóak létre [2].



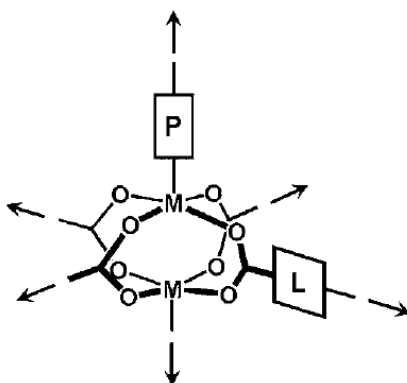
4. ábra: Példák a MOF-okban felhasználható szervesen másodlagos építőelemekre (A), illetve szerves építőelemekre (B) [2].

A legkorábbi fémorganikus vázszerkezetek olyan fémekből és szerves egységekből létrehozott polimerek, ahol a felhasznált összekötőelemek töltéssel nem bíró, nemkötő

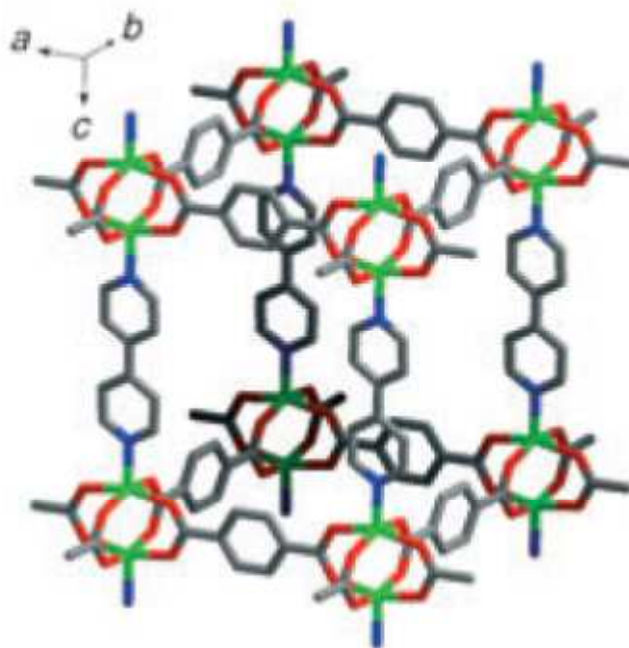
elektronpárral rendelkező heteroatomokat (nitrogén, foszfor...) tartalmazó szerves molekulák. Mivel a fémionok pozitív töltésűek, az így létrehozott makromolekulák ennek folytán pozitív töltéssel rendelkeznek, melyek üregeiben a megfelelő ellenionok helyezkednek el. Ezekben a vegyületekben a fém-nitrogén, fém-foszfor kötések gyengébb, nulladrendű kötések. Ezzel szemben az újabb, karboxilát alapú fémorganikus vázszerkezetekben erősebb kötések vannak. Például a MOF-5-ben a Zn-O kötésrend 1/2 [10]. Mivel a karboxilát alapú fémorganikus vázszerkezetekben a karboxilátionok negatív töltése kompenzálja a fémionok pozitív töltését, ezek a makromolekulák töltéssemlegesek. A töltéssemleges, karboxilát alapú fémorganikus vázszerkezetek üregei a szintézis után a megfelelő oldószer molekulákat tartalmazzák, amik megfelelő módszerekkel eltávolíthatók az eredeti vázszerkezet megőrzése mellett [1,4,10]. Ezzel szemben a korábbi kationos vázszerkezetek üregei kevés kivételtől eltekintve nem evakuálhatóak az eredeti vázszerkezet összeomlása nélkül [4].

A pórusokban gázok tárolására csak akkor van lehetőség, ha onnan az oldószer molekulákat megfelelő módszerekkel eltávolítják. Az üregek evakuálására több módszer ismert, például nagyvákuumban való hőkezeléssel lehetséges.

Az újabb fémorganikus vázszerkezetekben is használnak töltéssel nem bíró híd-ligandumokat is a karboxilát ligandumokkal kombinálva [6,7] (5. ábra). Például a sík alkatú, lapátkerék szerkezetű $\text{Zn}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]$ kétdimenziós vázak összeköthetőek DABCO-val (DABCO = 1,4-diazabicyklo-oktán), vagy 4,4'-bipiridillel 3D-s struktúrává (6. ábra).



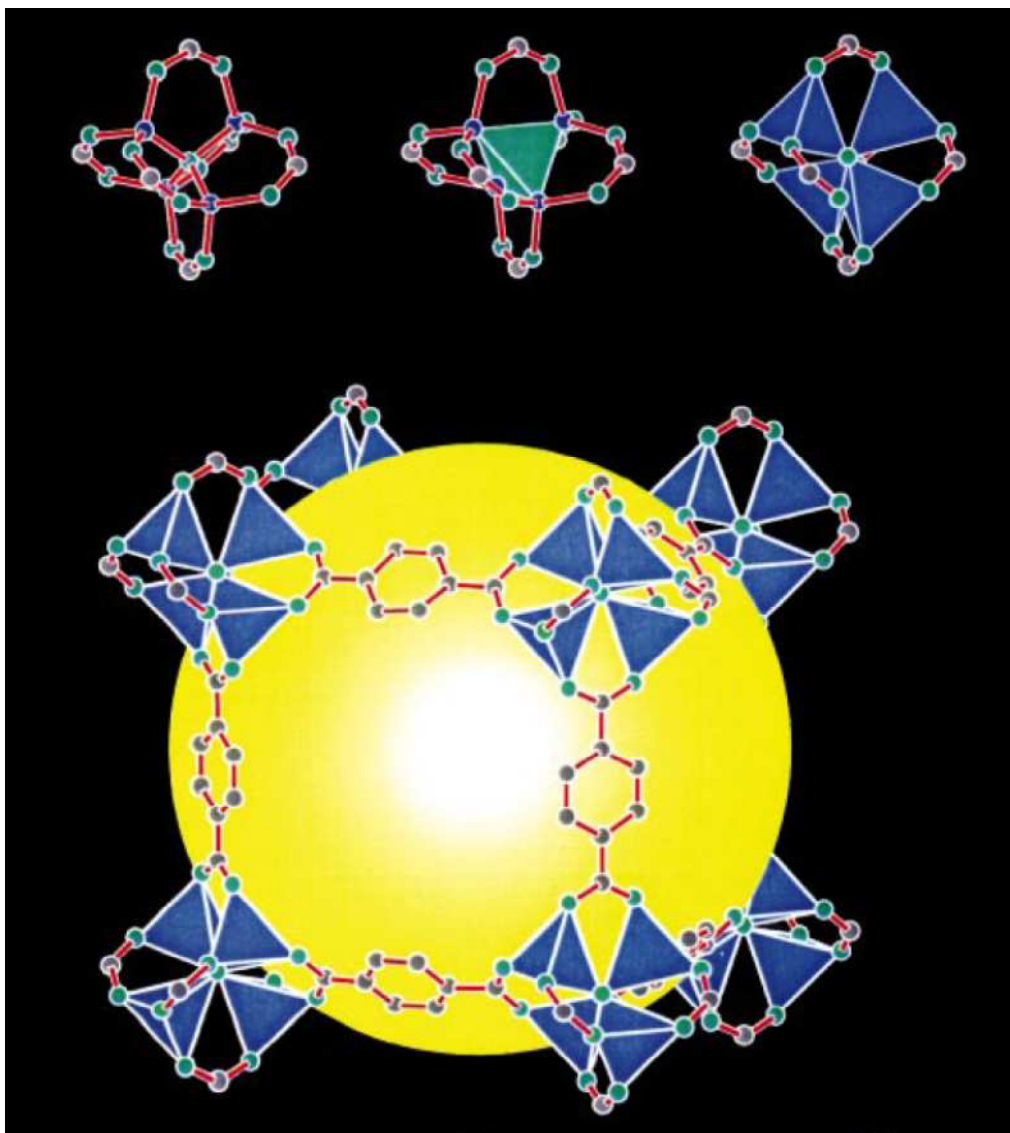
5. ábra: Síkalkatú, lapátkerék szerkezetű fémorganikus vázszerkezetek összekötése híd-ligandumokkal. L: linker (dikarbonsav), P: híd-ligandum (diamin) [7].



6. ábra: 4,4'-bipiridillel összekötött,
 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})]$ összetételű MOF szerkezete
 [7].

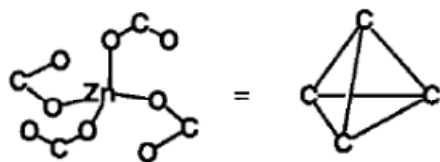
Jelentősebb előrelépés a fémorganikus vázszerkezetek kémiájában 1999-ben történt, amikor Yaghi és társai felfedezték a MOF-5-öt [2]. A 7. ábrán látható a MOF-5 szemléletes ábrázolása. A MOF-5-ben található, tetraéderes szimmetriájú $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_6\text{O}_4)_6$ másodlagos építőelemek a köbös, kocka alakú elemi cella sarkainál helyezkednek el. A másodlagos építőelemek a szintén tetraéderes szimmetriájú, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ összetételű bázikus cink-acetátból vezethetők le. A MOF-5 szerves építőeleme a tereftálsav.

A MOF-5, más néven az IRMOF-1 egy 16 főből álló, azonos topológiájú, köbös kristályszerkezetű vegyületcsalád (IRMOF-16-ig) alapja [2]. A család legkisebb tagja a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{fumarát})_3$, melynek szerves építőeleme a fumársav, azaz a transz-etilén-1,2-dikarbonsav. A család egyik legnagyobb tagja a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{TPDC})_3$ összetételű IRMOF-16.

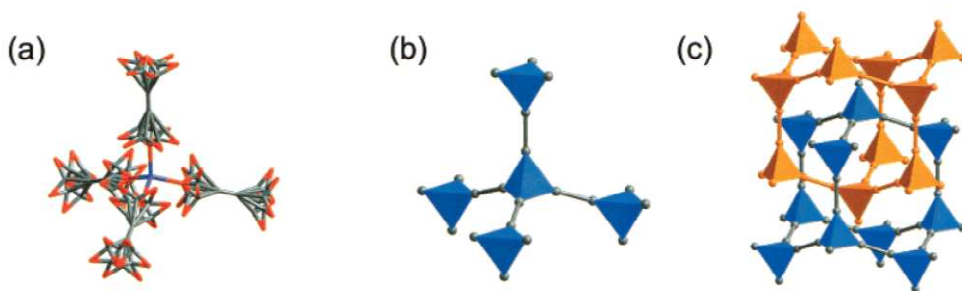


7. ábra: A MOF-5 szerkezete. Felül a $\text{Zn}_4\text{OC}_6\text{O}_{12}$ klaszter különböző ábrázolásai: balra golyó-pálcika modell (cink kék, oxigén zöld, szén szürke golyókkal jelölve), középen a Zn_4O tetraéderek zölddel jelölve, jobb szélén pedig a ZnO_4 tetraéderek kékkel jelölve. Alul a MOF-5 egy üregének ábrázolása [1].

Szintén igen érdekes a MOF-31 szerkezete. A MOF-31 összetétele $\text{Zn}(\text{ADC})_2\text{HTEA}_2$. Ez a fémorganikus vázszerkezet tetraéderes szimmetriájú, $\text{Zn}(\text{COO})_4$ szervetlen másodlagos építőelemeket tartalmaz (8. ábra). Minden karboxilcsoportnak csak az egyik oxigénje köt a cink centrumhoz, a másik oxigénatom pedig orientációsan rendezetlenül helyezkedik el, hatféle pozícióban (9. ábra). Cinkatomonként két protonált trietilamin is található a vázszerkezetben, így jön létre töltésneutralitás [11].



8. ábra: A MOF-31 tetraédres szimmetriájú másodlagos építőelemei [11].



9. ábra: MOF-31 szerkezete. A tetraédres cink-centrumok (késsel), körülötte az orientációsan rendezetlen karboxilát-csoportokkal (a). Tetraédres másodlagos építőelemek (kék:cink, szürke gömb: karboxilát szénatom) acetilén molekulákkal (szürke rúd) összekötve (b). Két egymásba hatoló gyémántszerű vázszerkezet (c) [11].

Eddig egy ismert, kubánvázaz építőelemeket tartalmazó fémorganikus vázszerkezetet publikáltak: a MOF-104-et [12]. A MOF-2-vel analóg szerkezetű, sík, kétdimenziós vázszerkezet, ami két cinkatomot tartalmazó lapátkerékszerű másodlagos építőelemekből és kubán-1,4-dikarbonsav szerves építőelemekből áll.

2) Szintézis módszerek

Számos különböző eljárást dolgoztak ki a fémorganikus vázszerkezetek előállítására. A MOF-ok képződését igen sok minden befolyásolja. Az összetétel (felhasznált anyagok, azok moláris aránya, az alkalmazott oldószer, pH...) és az eljárás paraméterei (hőmérséklet, reakció idő, nyomás) együttesen befolyásolják a fémorganikus vázszerkezetek képződését [13].

Konvencionális eljárásnak azt nevezzük, amikor egyszerre egy reakciót futtatnak, konvencionális elektromos fűtést alkalmazva. Ezen belül is megkülönböztetünk szolvotermális, illetve nem szolvotermális módszereket. A szolvotermális módszer definíciója nem igazán jól meghatározott, azonban Rabenau nyomán azokat az eljárásokat nevezzük szolvotermális módszernek, ahol a reakciókat zárt edényben, autogén nyomás alatt, az oldószer forráspontjánál magasabb hőmérsékleten futtatjuk. Ezzel szemben a nem szolvotermális reakciókat az oldószer forráspontját nem meghaladó hőmérsékleten, atmoszferikus nyomáson végzik [13].

Némely MOF-ok szintézise szobahőmérsékleten is lehetséges. Ez történhet egyszerűen az anyagok feloldásával és az oldószer elpárologtatásával, különböző oldatok egymásra rétegzésével, illetve lassú, diffúziós eljárásokkal [13]. Irodalmi adatok szerint lehetséges a MOF-2, MOF-5, a MOF-31 és számos egyéb vázszerkezet előállítása is szobahőmérsékleten. Szolvotermális módszereknél gyakran alkalmaznak úgynevezett HT (high-throughput), azaz nagyteljesítményű eljárásokat [13]. A HT eljárásoknak több, párhuzamos reakciót futtatnak, ezzel meggyorsítva az új vegyületek előállítását, illetve a szintézisek optimalizálását. A HT eljárások szoros összefüggésben vannak az automatizálással és miniaturizálással. Teljesen automatizált HT eljárások is lehetségesek.

Különböző alternatív módszerek is léteznek fémorganikus vázszerkezetek előállítására [13]. Elektrokémiai eljárásoknál különböző fémek (Zn, Cu, Mg, Co) anódos oxidációjával, szerves linkerek jelenlétében állítanak elő MOF-okat, különböző kísérleti elrendezésekben. Elektrokémiai eljárásokkal igen vékony, néhány mikron vastagságú filmrétegek is előállíthatók a fémorganikus vázszerkezetekből.

Egy környezetbarát alternatívát jelenthet a mechanokémiai szintézise a MOF-oknak [13], mivel ezek a szintézisek oldószermentes körülmények között is lehetségesek. A mechanokémiai szintézisek gyorsan, jó kitermeléssel mennek végbe, kevés melléktermék keletkezése mellett. Az aktiválási energiát mechanikai rázatással biztosítják.

További alternatívát jelenthetnek a szonokémiai szintézisek, amelynek során nagyenergiájú ultrahangot alkalmaznak [13].

3) MOF-1 előállítása

Ha a MOF-2 sík rétegeit DABCO híd-ligandumokkal összekötjük, megkapjuk a MOF-1-et. A MOF-1 előállítása lehetséges MOF-2 és DABCO reakciójával kétlépéses szintézisben, valamint egylépéses „direkt” szintézise is létezik a primer alkotóelemekből, megfelelő körülmények között (szolvotermális eljárással).

A direkt módszeres, egylépéses eljárás során [7] cink-nitrát-hexahidrátot, tereftálsavat és DABCO-t oldanak fel DMF-ben. Három órán keresztül kevertetik, majd a kivált csapadéktól szűrik az oldatot. A szűrletet ezt követően 120 °C-on, két napon keresztül melegítik egy lezárt reaktoredényben. A mintát DMF-fel mossák. Eredményül jó minőségű egykristályos minta kapható.

A kétlépéses eljárás során az előzőleg legyártott MOF-2-t szuszpendálják DABCO DMF-es oldatában. Lezárt edényben, 110 °C-on 24 órán keresztül hőkezelik [14].

4) MOF-2 előállítása

A lapátkerékszerű másodlagos építőelemeket tartalmazó MOF-2 előállítható szobahőmérsékleten, és szolvotermális módszerrel is.

Szobahőmérsékleten egykristályos minta állítható elő, lassú gőzdiffúziós módszerrel. Cink-nitrát-hexahidrátot és tereftálsavat N,N-dimetilformamid / toluol 4 : 1 térfogatarányú elegyében oldanak. Ezt követően az oldatba lassan trietil-amin toluolos oldatának a gőzét diffundáltatják [15].

A szolvotermális szintézis során cink-nitrát-tetrahidrátot és tereftálsavat oldanak DMF-ben, majd autoklávban 105 °C-ra melegítik az oldatot, 24 órán keresztül. Ezt követően a DMF-es anyalúgot leszívják a mintáról és 45 °C-os desztillált vízzel reagáltatják 4 órán keresztül. A mintát DMF-fel és vízzel mossák. Eredményül egykristályos minta kapható [16].

5) MOF-5 előállítása

A MOF-5 előállítására igen sok recept található. Főként szobahőmérsékleten történő és szolvotermális szintézisekről találhatunk beszámolókat. A MOF-5 előállítására különböző oldószerek (DMF, DEF, NMP), valamint oldószer elegyek (például DMF – klórbenzol és DMF - mezitilén) és különböző cink-vegyületek (cink-acetát, cink-nitrát-tetrahidrát, cink-nitrát-hexahidrát, cink-oxid...) felhasználásával nyílik lehetőség.

Yaghi és munkatársai állítottak elő elsőként MOF-5-öt, tereftálsav és cink-nitrát DMF-klórbenzolos oldatából szobahőmérsékleten. Az oldathoz kevés hidrogén-peroxidot adtak, ami elősegíti az O^{2-} centrumot tartalmazó másodlagos építőelem kialakulását. Az oldatba lassan trietil-amint diffundáltattak, ami a tereftálsav molekulák deprotonálásával iniciálja a polimerizációt [1]. Eredményül egykristályos mintát kaptak.

Egy másik cikk szerint egy némileg eltérő, de hasonló módszert alkalmaznak. Tereftálsav és trietil-amin DMF-es oldatához cink-acetát-dihidrát DMF-es oldatát adják, majd 2,5 óra szobahőmérsékleten való kevertetetés után mikrokristályos porminta kapható [17].

A MOF-5 előállítható konvencionális eljárással, nem szolvotermális módszerrel, azaz egyszerű refluxoltatással is. Az egyik recept szerint [18] cink-nitrát-tetrahidrátot és tereftálsavat oldanak vízmentes (<100 ppm) dietil-formamidban. A reakcióelegyet 130 °C-on refluxoltatják. Mintegy 45 perc eltelte után kristályképződés tapasztalható, az oldat opálos lesz. Az összesen 4 órás reakció végén a reakcióelegyet hűlni hagyják szobahőmérsékletűre, a képződött kristályokat szűrik. A mintát acetonnal mossák, majd nitrogén áramban szárítják.

A MOF-5 előállítására számos recept található szolvotermális eljárással, azaz zárt reaktoredényben is.

Az egyik módszer szerint cink-nitrát-hexahidrátot és tereftálsavat oldanak N,N-dimetilformamidban. Az oldatot teflon-bevonatú autoklávban 100 °C-ra melegítik 24 órán keresztül. Miután a reakcióelegy szobahőmérsékletűre hűlt, a kristályokat centrifugálás segítségével gyűjtik, majd DMF-fel mossák és szobahőmérsékleten szárítják. A módszerrel jó minőségű egykristályos minták állíthatók elő. A kristályok minőségét nagyban befolyásolja a DMF / tereftálsav arány. A legjobb minőségű kristályok 58,5 oldószer / karbonsav aránnyal állíthatók elő a cikk szerint [19].

Jó minőségű, egykristályos minták állíthatók elő N,N-diethylformamidból is szolvotermális módszerrel, ha cink-nitrát-tetrahidrát és tereftálsav diethylformamidos oldatát zárt reaktoredényben melegítik 85-105 °C közötti hőmérsékleten [20].

N-metil-2-pirrolidonból szintén jó minőségű egykristályos minta állítható elő. Cink-nitrát-hexahidrátot és tereftálsavat kevertetnek nitrogén atmoszféra alatt, míg az anyagok fel nem oldódnak, majd zárt üvegedényben 105 °C-on 24 órán keresztül hőkezelik az oldatot. A mintát friss NMP-vel, majd kloroformmal mossák [21].

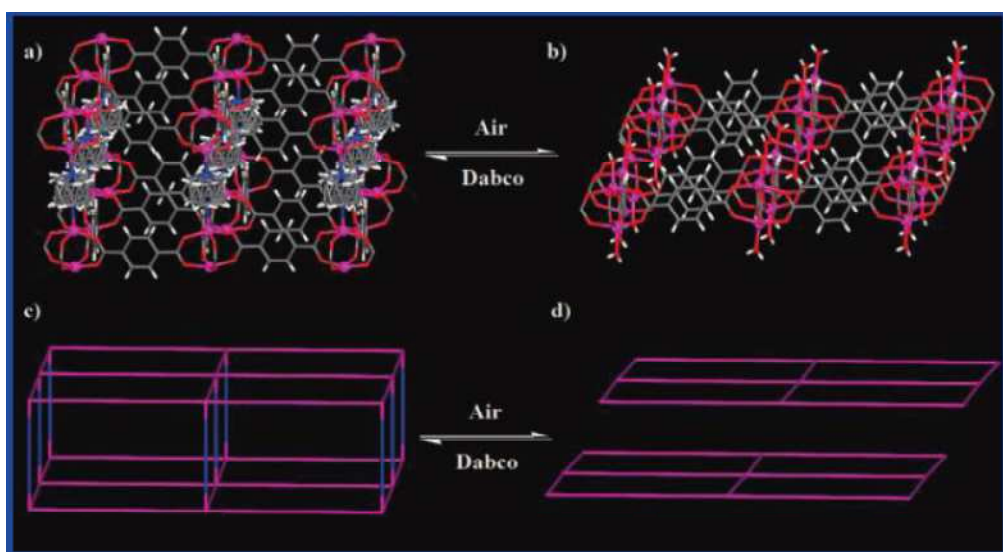
Az említett módszereken kívül lehetséges még a MOF-5 előállítás többlépéses szolvotermális módszerrel, valamint úgynevezett inverz szintézissel is. A többlépéses módszer során első lépésben cink-tereftalátot állítanak elő, majd a cink-tereftalátot cink nitrát DMF-es oldatában szuszpendálják és zár reaktoredényben hőkezelik. Az inverz szintézis során a másodlagos építőelemeket már tartalmazó bázikus cink-acetátból, illetve az analóg szerkezetű bázikus cink-benzoátból állítanak elő MOF-5-öt a karboxilátcsoportokat tereftaláttal szubsztituálva [22].

6) MOF-ok vízérzékenysége

Ugyan erről sok cikk nem tesz említést, mégis fontos megemlítenem némely fémorganikus vázszerkezet vízérzékenységét. Az említett fémorganikus vázszerkezetek közül vízre érzékeny a MOF-1, a MOF-5, illetve a MOF-31. Ez igen fontos a MOF-ok előállítása és tárolása szempontjából, mivel a levegő víztartalma is tönkretelheti a mintákat, illetve félreviheti a reakciókat.

Igen érdekes és egyedülálló a MOF-1–MOF-2 reverzibilis fázisátalakulása. A MOF-1, azaz a $\text{Zn}_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)(\text{DABCO})$ összetételű, lapátkerékszerű másodlagos építőelemeket tartalmazó 3D vázszerkezet 36 óra levegőn állás alatt átalakul a síkalkatú, axiális pozícióban vízmolekulákat tartalmazó MOF-2-vé. A fázisátalakulás reverzibilis, a MOF-2-t DABCO-val

kezelve újra megkapható a 3D-s MOF-1 vázszerkezet (10. ábra). Külön érdekesség, hogy az említett fázisátalakulást por, illetve egykristály mérésekkel egyaránt megerősítették, azaz az egykristályos MOF-1 fázisátalakulása egykristályos MOF-2-t eredményez [14].



10. ábra: A MOF-1 és MOF-2 közötti reverzibilis fázisátalakulás.

A MOF-1 (a), illetve a MOF-2 (b) szerkezete, valamint a vázszerkezetek topológiája (c, d) [14].

Ha a standard dietilformamidban történő szolvotermális MOF-5 szintézis során vizet adunk a reakcióelegyhez, $\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{BDC})_2$ összetételű MOF-69c képződése tapasztalható [23]. Szabad levegőn hagyva az üregeiben DEF molekulákat tartalmazó MOF-5 60 perc alatt átalakul a MOF-69c szerkezetté. További víz hatására a MOF-69c is tovább alakul cink-tereftaláttá [24]. A cink-tereftalát, a MOF-69c és a MOF-5 különböző módszerekkel egymásba alakítható.

Néhány cikk említést tesz róla, hogy a MOF-5 előállítása során a vízérzékenységnek köszönhetően érdemes lehet inert atmoszféra alatt dolgozni, míg a reaktánsokat (cink-nitrát, tereftálsav és oldószer) összekeverik. Ez történhet akár glovebox-ban [24], vagy inert gázáramban történő kevertetéssel [21]. Szintén igen fontos tényező a felhasznált oldószer tisztasága és vízmentessége. Kevesebb, mint 100 ppm víztartalmú oldószert érdemes használni [18]. Az elkészült, víz érzékeny mintát szintén érdemes inert körülmények között tárolni.

IV) Kísérleti rész

1) Célkitűzés

Kísérleti munkánk fő célja egykristályos fémorganikus vázszerkezetek előállítása, illetve vizsgálata volt. Az én munkám a kutatócsoportban a szintézisek elvégzése, illetve a kísérleti körülmények optimalizálása volt.

Az irodalmakban megtalálható szintézisekből kiindulva elsajátítottunk különböző szintézismódszereket és megismertük különböző fémorganikus vázszerkezetek tulajdonságait. Elsőként a MOF-5 előállítására törekedtünk. A MOF-5 sikeres előállítása után a tereftálsavat kubán-1,4-dikarbonsavra cseréltük és megkíséreltük előállítani a MOF-5-el analóg szerkezetű, négymagvú $\text{Zn}_4\text{OC}_6\text{O}_{12}$ másodlagos építőelemeket és kubán-1,4-dikarboxilát szerves összekötőelemeket tartalmazó új vegyület előállítását.

A tereftálsav és a kubán-1,4-dikarbonsav mérete közel azonos, tulajdonságaik, stabilitásuk viszont jelentősen eltérő. Célunk annak vizsgálata volt, hogy ezek a különbségek milyen változásokat okoznak a szintézisben, a kialakuló MOF-ok szerkezetében és stabilitásában.

A MOF-1, azaz a kétmagvú, lapátkerek szerkezetű másodlagos építőelemeket, tereftalát és DABCO szerves építőelemeket tartalmazó fémorganikus vázszerkezet előállítását szintén reprodukáltuk. A MOF-1-el analóg szerkezetű, tereftalát helyett kubán-1,4-dikarboxilát építőelemeket tartalmazó új anyag előállítását is megpróbáltuk.

2) Alkalmazott szintézismódszerek

A fémorganikus vázszerkezetek előállítására három módszert alkalmaztunk. Szobahőmérsékletű módszerrel, konvencionális refluxoltatással (nem szolvotermális) és szolvotermális eljárásokkal próbálkoztunk. A szobahőmérsékletű szintézisek során lassú diffúziós módszereket alkalmaztunk. Mivel az egykristályminták jóval pontosabb szerkezet meghatározást tesznek lehetővé, így egykristályos minták előállítása volt a fő célunk. Tapasztalataink azt mutatták, hogy a nem szolvotermális, konvencionális eljárás során általában mikrokristályos por mintát kaptunk, így főként a szolvotermális eljárásokra és a lassú, szobahőmérsékleten történő diffúziós módszerekre koncentráltunk.

A szobahőmérsékletű szintézisek során trietil-amint juttatunk a cink só, illetve a karbonsav oldatába. A trietil-amin deprotonálja a karbonsavat, ezzel iniciálva a polimerizációt. Azonban ha az iniciátort gyorsan adjuk az oldathoz, az apró méretű porminta gyors kicsapódásához vezet. Mivel egykristály minták előállítására törekedtünk, így az

iniciátort lassan diffundáltattuk a cink só és karbonsav oldatába. Ez történhet oldószer-diffúziós, illetve gőzdiffúziós módszerrel. Az oldószer-diffúziós módszer során óvatosan, Hamilton-fecskendővel lassan az oldat tetejére rétegezzük a trietil-amin oldatát. Ügyelni kell, hogy az üvegedényt a szintézis ideje alatt ne érhék mechanikai hatások, mivel ez az oldatok gyors elegyedéséhez és porkristályok gyors kiválásához vezet. A gőzdiffúziós módszer során a cink só és a karbonsav megfelelő oldatát a trietil-amin gőzeivel hozzuk érintkezésbe. Ez úgy történik, hogy egy nagyobb lombikba öntjük a cink só és karbonsav oldatát, majd a lombikban óvatosan egy kis fiolát helyezünk el, benne a trietil-ammal. A nagy lombikot kupakkal zárjuk.

A szolvotermális szintéziseket teflon bélésű, 23 milliliteres nagynyomású reaktoredényekben hajtottuk végre. Ezek egy teflonbélésű reaktoredényből és egy masszív, nagy nyomásnak ellenálló, összecsavarozható, rozsdamentes acéledényből állnak. Az acéledényen biztonsági szelep is található, ami egy bizonyos nyomásnál kienged, megelőzve a reaktor felrobbanását. A minták hőkezelését elektromos fűtésű, programozható kemencében hajtottuk végre.

Mintáink aktiválását, azaz az oldószer molekulák evakuálását a vázszerkezetek pórusaiból alacsony nyomáson történő hőkezeléssel kíséreltük meg. Minden mintát külön sorszámmal láttunk el, illetve a mintákon végzett röntgendiffrakciós méréseket is külön-külön sorszámmal láttuk el. A dolgozat véges terjedelme miatt itt most csak a legfontosabb szintéziseimet ismertetem.

3) Szintézisek során alkalmazott eszközök és vegyszerek

Felhasznált eszközök: üvegeszközök, Parr 243 AC és Parr 276AC nagynyomású reaktorok, Biohit Proline automata pipetták, 10 ml-es Hamilton Gastight #1010 fecskendő, fűthető mágneses keverők (IKA C-MAG H57 és AREX Velp Scientifica), Memmert UR30 programozható elektromos kemence, Carbolite MTF 12/25/250 programozható elektromos csőkemence, Edwards E2 M-15 turbomolekuláris vákuumszivattyú.

Név	Képlet	Gyártó	Tisztaság
cink-nitrát-hexahidrát	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	purum, $\geq 99,0\%$
tereftálsav	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	Sigma Aldrich	98%
kubán-1,4-dikarbonsav	$\text{C}_8\text{H}_6(\text{COOH})_2$	Chemodex	97%
N,N-dimetilformamid	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	Sigma Aldrich	Chromasolv plus, for HPLC, $\geq 99,9\%$
		VWR	Hypersolv Chromanorm, $\geq 99,9\%$
N,N-diethylformamid	$\text{HCON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	Sigma Aldrich	99%
N-metil-2-pirrolidon	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	Sigma Aldrich	ACS reagent, $\geq 99,0\%$
kloroform	CHCl_3	Scharlau	99,47%
4 Å molekulaszita	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	

1. táblázat: A szintézisek során felhasznált vegyszerek.

A szintézisek során alkalmazott vegyszereket és azok tisztaságát az 1. táblázatban foglalom össze. Mivel a szintézisek során alkalmazott oldószerek minősége és tisztasága meghatározó szerepet játszik, így a szintézisek tárgyalásánál külön-külön jelölöm a kísérlet során alkalmazott oldószereket.

Munkánk során 4 Å molekulaszitával vízmentesített oldószereket is alkalmaztunk. A vízmentesítés során elektromos kemencében 200 °C-ra kifűtöttük a molekulaszitát, majd a kifűtött molekulaszitát az oldószerbe borítottuk. A műveletet minden esetben elszívófülkében, megfelelő védőfelszerelésben végeztük. Amennyiben molekulaszitával vízmentesített oldószert alkalmaztunk, mindig fecskendőszűrő segítségével szűrtük az oldószert a molekulaszitáról.

4) Mérési módszerek

Mivel a fémorganikus vázszerkezetek kristályos anyagok, az előállított mintáink szerkezetét röntgendiffrakciós módszerek segítségével vizsgáltuk.

Kristályoknak az olyan magas rendezettségű szilárd anyagokat nevezik, amelyekben az atomok, ionok, vagy molekulák a tér minden irányába ismétlődő mintázat szerint helyezkednek el. A kristályrácsot összetartó kölcsönhatások lehetnek kovalens kötések, fémes kötések, illetve gyengébb diszperziós kölcsönhatások. A kristályok anizotróp fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek, azaz a sajátságai iránytól is függenek [25].

A kristályok az emberek számára vonzó megjelenése a magas fénytörésüknek és külső szimmetriájuknak köszönhető. Azonban nem csak külső, hanem belső translációs szimmetriával is rendelkeznek. A külső és a belső szimmetriaelemek kombinációjával összesen 230 tércsoportot hozhatunk létre. A kristályok belső, atomi szerkezete, valamint külső szerkezete erősen összefügg egymással [25,26].

Mivel a röntgensugárzás hullámhossza közel esik az atomi távolságokhoz, így röntgendiffrakció segítségével atomi felbontású szerkezeti információkat kaphatunk a vizsgált anyagokról [26]. A röntgendiffrakciós mérések során a röntgenfotonok rugalmas szóródását vizsgáljuk. A rácssíkokról szóródó röntgensugarak egymással erősítő és gyengítő interferenciába lépnek. A Bragg egyenlet szerint:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1.)$$

ahol n a diffrakció rendjét meghatározó egész szám (1,2,3...), λ a sugárzás hullámhossza, θ a beesés és visszaverődés szöge, d pedig a rácssíkok távolsága. Tehát adott hullámhosszon, adott rácssík távolságok mellett csak bizonyos beesési szögeknél észlelünk erősítő interferenciákat.

A röntgendiffrakciós módszerek két nagy csoportra oszthatóak: a pordiffrakciós, valamint az egykristálydiffrakciós módszerekre. Mikrokristályos minta esetén a minta kisméretű, sokszor összenőtt, véletlenszerűen elhelyezkedő krisztallitok összességéből áll. Monokromatikus sugárforrás esetén a pormérések során a minta forgatása szükségtelen, mivel a pormintában jó eséllyel van olyan orientációjú kristály, amelyre erősítő interferenciákat észlelünk az adott hullámhossz mellett. Így csak a forrás és a detektor közötti 2θ szöget változtatják.

Ezzel szemben az egykristály méréseknél, monokromatikus sugárzás alkalmazása mellett a minta forgatására is szükség van. Erre szolgál az úgynevezett négykörös kappagoniométer, amely három szögben, a tér minden irányába képes a mintát forgatni, valamint a negyedik körön a detektor mozgatható (a forrás és a detektor közti 2θ szöget változtatja).

A pordiffraktogramok segítségével főként fázisanalízis, rácsparaméterek pontos meghatározása, illetve mikroszerkezet meghatározás lehetséges. Bizonyos esetekben atomi szerkezet is számítható, azonban ez igen bonyolult a véletlenszerű orientációban elhelyezkedő kristályok miatt. Atomi felbontású szerkezetmeghatározás csak abban az esetben lehetséges, ha van egy általunk feltételezett szerkezet, amely jól illeszkedik a mért adatokra.

A méréshez jó minőségű egykristály minták 50 mikront meghaladó méretű, nem összenőtt, különálló kristályok. Tökéletes egykristályban az elemi cellák eltolási szimmetriája nem sérül.

Egykristály mérésekből pontos, atomi szerkezet is meghatározható, akár az anyagra vonatkozó előismeretek (feltételezett összetétel, szerkezet) nélkül. A csúcsok számából és pozíciójából a rácsparaméterek számíthatóak ki. A csúcsok intenzitásából különböző matematikai eljárásokkal meghatározható az atomi szerkezet. A teljes kristályszerkezet Fourier-transzformáltja a diffrakciós mintázat [26]. A számítás nehézsége abból ered, hogy az inverz Fourier transzformáció elvégzéséhez nem csak a sugárzás amplitúdóját, hanem annak fázisát is ismernünk kellene. Ezt a felmerülő matematikai problémát fázisproblémának nevezik. Napjainkig többféle megoldást is kidolgoztak a fázisprobléma áthidalására. A fázisprobléma megoldása után egy elektronsűrűségi térkép kapható. Ezt követően az elektronsűrűségi maximumokhoz atomokat rendelve kapható meg a kiindulási modell, a modell további finomításával pedig az atomi felbontású szerkezet. A finomítás során a mért és a modellből számított szerkezeti tényező különbségét minimalizálják. A szerkezet jóságának a legelterjedtebb mérőszáma a krisztallográfiai R -faktor:

$$R = \frac{\sum_{h,k,l} |F_o(h,k,l) - kF_c(h,k,l)|}{\sum_{h,k,l} F_o(h,k,l)} \quad (2.),$$

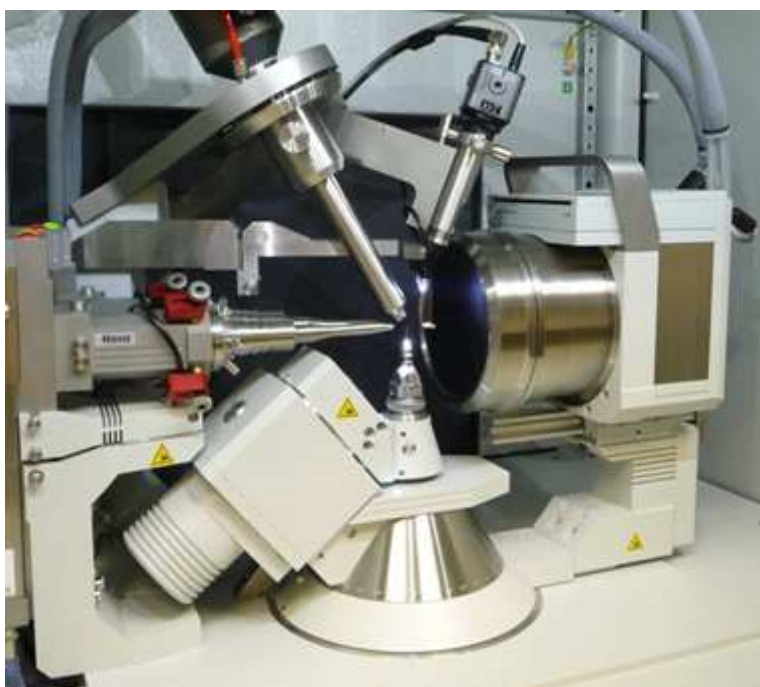
ahol F_o a mért, F_c pedig a modellből számított szerkezeti tényező, k skálafaktor [26]. Minél kisebb az R -faktor értéke, annál közelebb esik a számított szerkezet a valósághoz.

Az egykristálydiffrakciós mérések az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpontban történtek, egy Agilent Supernova egykristály diffraktométerrel (11. ábra). A készülék réz és molibdén mikrofókuszos forrásokkal és CCD detektorral rendelkezik. Már 50 μm -es

egykristályok szerkezetének meghatározására is alkalmas, 80-500 K hőmérséklettartományban.

Az egykristály mintákat optikai mikroszkóp segítségével, Paratone-N olajjal a megfelelő méretű mintatartó hurokra („loop”-ra) rögzítettük. A viszkózus Paratone-N olaj kettős szerepet játszik: hozzátapasztja a kristályt a mintatartó hurokhoz, valamint megvédi azt a levegőtől, illetve annak víztartalmától.

A röntgendiffrakciós méréseket, valamint azok kiértékelését Bortel Gábor, Oszlányi Gábor és Kováts Éva végezte.



11. ábra: Agilent Supernova diffraktométer.

5) Irodalmi szintézisek reprodukciója

Az irodalomban ismertetett szintéziseket a legtöbb esetben nem tudtuk reprodukálni, így azokból kiindulva a mi laborunkban található berendezésekhez optimalizáltuk a leírt eljárásokat. Optimalizáltuk a kiindulási anyagok koncentrációit, a reaktoredényben az oldat és a felette található gáz arányát, illetve a hőkezelés paramétereit (hőmérséklet, hőkezelés időtartama). A szintézisekre jelentős befolyást gyakorolt a felhasznált oldószerek tisztasága, és vízmentessége. Az alábbiakban csak a legfontosabb, sikeres szintéziseket ismertetem. Átlagosan 5-10 próbálkozásból sikerült előállítanunk a megfelelő minőségű, egykristályos mintákat. Sok esetben nem a célvegyületet kaptuk, a minta nem volt homogén vagy mikrokristályos por keletkezett.

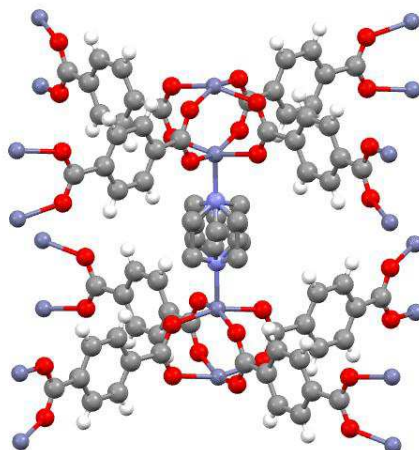
a) MOF-1 szintézis (FD89)

Név	Képlet	$m /$ mg	$V /$ ml	$\rho /$ g cm^{-3}	$n /$ mmol	$M /$ g mol^{-1}	$c /$ mol dm^{-3}
cink-nitrát-hexahidrát	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	302,4			1,017	297,49	0,068
tereftálsav	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	157,5			0,95	166,13	0,063
N,N-dimetilformamid*	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	14220	15	0,948	194,55	73,09	
1,4-diazabicyklo-[2.2.2]oktán	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$	60			0,53	112,17	0,036

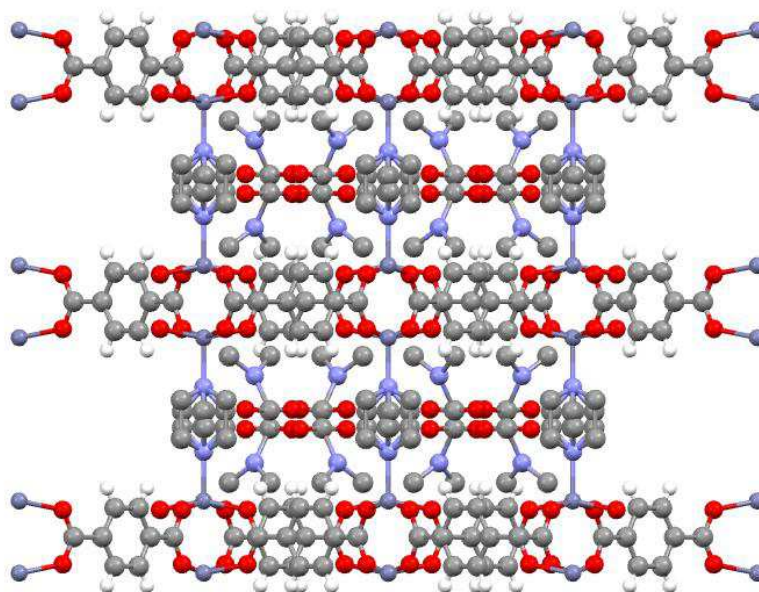
2. táblázat: Bemérések, FD89 minta. Tereftálsav/cink-nitrát moláris aránya: 1/1,07. Tereftálsav/DMF moláris aránya: 1/204,79. * 4 Å molekulaszitával vízmentesített VWR oldószert alkalmaztunk.

Bemértünk 302,4 mg cink-nitrát-hexahidrátot, 157,5 g tereftálsavat, 60,0 mg DABCO-t és 15 ml DMF-et. Argon áramban kevertettük szobahőmérsékleten 3 órán keresztül. A zavarossá vált oldatot 0,2 μm TF fecskendőszűrővel nagynyomású reaktoredénybe szűrtük. A szűrletet elektromos kemencében 120 °C-on, 2 napon keresztül hőkezeltük. A mintát üveggónusban ülepítettük, 2*10 ml DMF-fel. A minta egy részét tárgylemezre Paratone-N olaj alá tettük, így levegő kizárásával azonnal mértük. A maradék anyagot 10 ml kloroformmal mostuk és levegőn szárítottuk.

A fénymikroszkópos vizsgálat alapján szép, több száz mikrométeres egykristályok nőttek. Egykristálydiffrakciós mérést (EXP332) végeztünk a mintán, amely igazolta a kívánt MOF-1 szerkezetet. A csomópontokon lapátkerék szerkezetű, $\text{Zn}_2(\text{CO}_2)_4$ másodlagos építőelemek helyezkednek el, axiális pozícióban DABCO-val összekötve (12-13. ábra). A DABCO molekulák orientációsan rendezetlenül helyezkednek el.



12. ábra: Az FD89 minta szerkezete (EXP332 mérés), MOF-1. Az ábrázolás oldószer molekulák nélkül történt. Szobahőmérsékletű mérés.
 Cellaparaméterek: I 4/mcm tércsoport, $a = b = 15,1260 \text{ \AA}$, $c = 19,3077 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 4417,52 \text{ \AA}^3$.
 $R = 8,28 \text{ \%}$.



13. ábra: Az FD89 minta szerkezete (EXP332 mérés), MOF-1. Itt ábrázoltam az oldószer molekulákat az üregekben. Jól láthatóak az egymással párhuzamos molekulasíkok is.

b) MOF-2 előállítása szobahőmérsékletű diffúziós módszerrel (FD61)

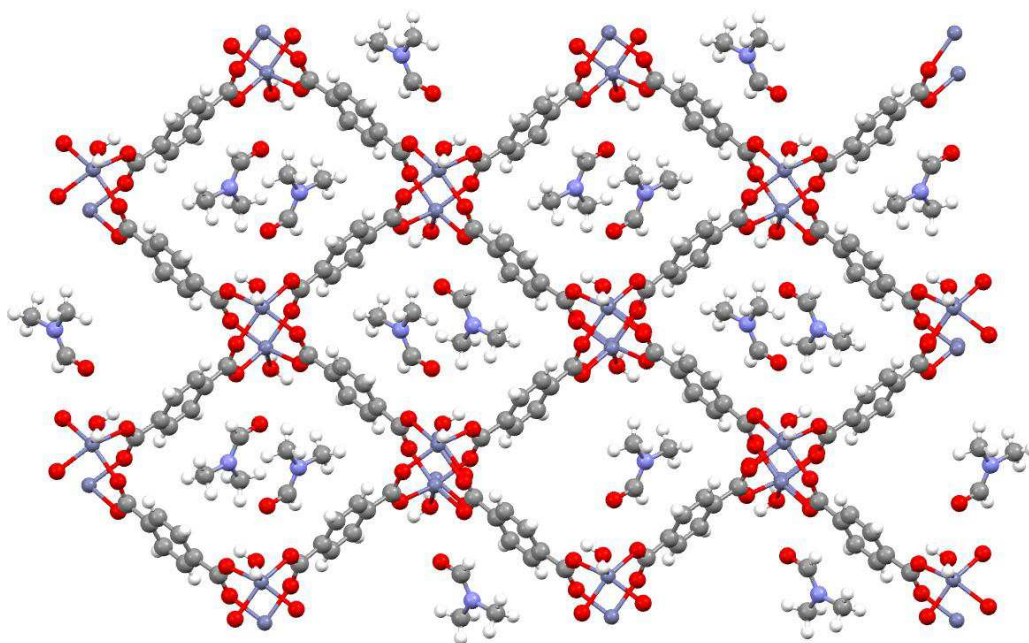
Név	Képlet	m / g	V / ml	$\rho / g\ cm^{-3}$	$n / mmol$	$M / g\ mol^{-1}$	$c / mol\ dm^{-3}$
cink-nitrát-hexahidrát	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,767			2,58	297,49	0,129
tereftálsav	$C_6H_4(COOH)_2$	0,132			0,80	166,13	0,040
N,N-dimetilformamid*	$HCON(CH_3)_2$	18,960	20	0,948	259,41	73,09	
triethyl-amin DMF-es oldata	$N(CH_2CH_3)_3$		30		1,14	101,19	0,038

3. táblázat: FD 61 kísérlet során alkalmazott bemérések. Tereftálsav/cink-nitrát anyagmennyiségének aránya: 1/3,23. Tereftálsav/DMF anyagmennyiségének aránya: 1/324,25. *VWR oldószer további tisztítás nélkül.

A 3. táblázat szerint Erlemeyer-lombikba bemértünk cink-nitrát-hexahidrátot, tereftálsavat és N,N-dimetilformamidot. Ezt 2*15 percen keresztül ultrahangos fürdőben diszpergáltattuk, majd 0,2 μm nylon fecskendőszűrő segítségével 100 ml-es Erlenmeyer-lombikba szűrtünk az oldatot. A 0,038 $mol\ dm^{-3}$ koncentrációjú triethyl-amin DMF-es oldatból óvatosan 30 ml-t a törzsoldat tetejére rétegeztünk. Fehér kicsapódás volt tapasztalható az oldat felső felében. A lombikot kupakkal zártuk és 8 napig állni hagytuk. A mikroszkópos vizsgálat alapján szép, homogén méreteloszlású egykristályok keletkeztek.

A kristályokat üveggónusban ülepítettük., ezt követően 2*5 ml DMF-fel, majd 2*5 ml kloroformmal mostuk és levegőn szárítottuk

A mintát egykristálydiffrakciós mérésnek vetettük alá (EXP209). Ennek alapján elmondható, hogy a minta jó minőségű egykristály volt, jól szórt. A minta síkalkatú MOF-2, amely a csomópontokon lapátkerék szerkezetű $Zn_2(CO_2)_4$ másodlagos építőelemeket tartalmaz (14. ábra). A másodlagos építőelemekhez axiális pozícióban vízmolekulák koordinálnak. Az üregekben DMF molekulák helyezkednek el.



14. ábra: Az FD61, diffúziós módszerrel készített minta egykristálydiffrakciós mérés (EXP209) alapján meghatározott szerkezete. Síkalkatú MOF-2 szerkezet. Cu forrás, szobahőmérsékletű mérés.
Cellaparaméterek: $P\ 2_1/n$ tércsoport, $a = 6,7238\ \text{\AA}$, $b = 15,4931\ \text{\AA}$, $c = 12,4354\ \text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$,
 $\beta = 102,774^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1263,36\ \text{\AA}^3$. $R = 4,71\ \%$.

c) Szolvotermális MOF-5 szintézis N-metil-2-pirrolidonban (FD76)

Név	Képlet	m / g	V / ml	$\rho / g\ cm^{-3}$	$n / mmol$	$M / g\ mol^{-1}$	$c / mol\ dm^{-3}$
cink-nitrát-hexahidrát	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,337			1,13	297,49	0,113
tereftálsav	$C_6H_4(COOH)_2$	0,061			0,37	166,13	0,037
N-metil-2-pirrolidon *	C_5H_9NO	10,280	10	1,028	103,70	99,13	

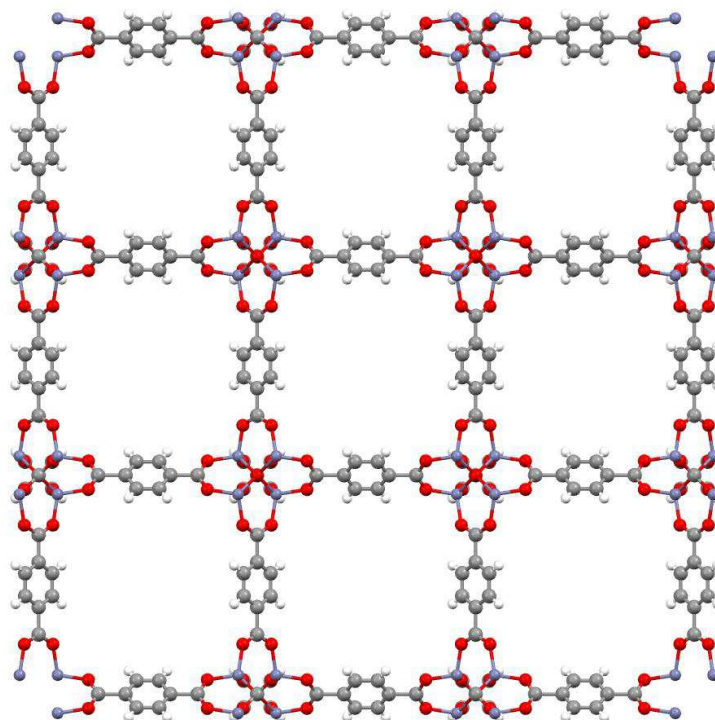
4. táblázat: FD76 minta elkészítése során alkalmazott bemérések. Tereftálsav/cink-nitrát anyagmennyiség arány: 1,00/3,05. Tereftálsav/NMP anyagmennyiségének aránya: 1/280. *A szintézishez frissen bontott oldószert használtunk, további tisztítás nélkül.

Bemértünk 0,337 g cink-nitrát-hexahidrátot, 0,061 g tereftálsavat és 10 ml N-metil-2 pirrolidont egy 100 ml-es gömblombikba. A gömblombikhoz gázbevezetőt és paraffinolajos gázmosót illesztettünk. A lombik alá mágneses keverőt helyeztünk. Folyamatos argon áramoltatás mellett szobahőmérsékleten 1 órán keresztül kevertettük az oldatot. Az argon áramot fenntartva Hamilton-fecskendő segítségével kiszívtuk az oldatot, majd 0,2 μm TF fecskendőszűrővel gyorsan nagynyomású reaktoredénybe szűrtük. Gyorsan zártuk a kapszulát, hogy minél kevesebb levegő érje az oldatot. Kemencében 105 °C-on 3 nap hőkezelésnek vetettük alá.

A mintát üvegkónuszban ülepítettük. Az oldat besárgult, az oldószer egy része a hőkezelés során feltételezhetőleg elbomlott. A fénymikroszkópos vizsgálat alapján szép nagy, 100-1000 μm közötti élhosszúságú kocka alakú egykristályok képződtek. A leülepitett kristályokat mostuk 2*10 ml NMP-vel, majd azt leszívtuk és 10 ml kloroformba áztattuk a mintát három napra. Ennek célja, hogy az üregekben lévő, magas forráspontú oldószert kicseréljük az illékonyabb kloroformra. Három nap múlva további 10 ml kloroformmal mostuk a mintát. A mintából egy keveset kloroform alatt kis üvegcsében eltettünk. A maradékról leszívtuk a kloroform nagy részét és mintatartó üvegbe helyeztük. A mintatartó üveg szájához üveggyapotot tettünk és kvarc csőben, dinamikus vákuumban hőkezeltük. Az alkalmazott hőmérsékletprogram: 1 °C/perc sebességgel 120 °C-ra fűtés, hőmérséklet tartása 48 órán keresztül, majd szintén 1 °C/perc sebességgel való visszahűtés szobahőmérsékletre. A nyomás a hőkezelés elején 6 *10⁻⁶ mbar volt. A dinamikus vákuumban hőkezelt mintát FD76/2 sorszámmal láttuk el.

A hőkezelés előtti és a hőkezelt mintáról egyaránt egykristálydiffrakciós mérések készültek. A hőkezelés előtti mérés sorszáma: EXP231, a minta szerkezete a 15. ábrán látható. Az üregekből eltávolítottuk a rendezetlen oldószer molekulákat. A hőkezelt mintáról készült

mérés: EXP262. A röntgendiffrakciós mérések alapján a MOF-5 szintézise sikeresnek bizonyult.



15. ábra: Az FD76 EXP231 méréssel meghatározott szerkezete, MOF-5. Cu forrás, szobahőmérsékletű mérés. Cellaparaméterek: Fm-3m tércsoport, $a = b = c = 25,792 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 17157,5 \text{ \AA}^3$. $R = 10,99 \%$.

d) MOF-5 előállítása N,N-dimetilformamidban, szolvotermális módszerrel (FD102)

Név	Képlet	$m /$ mg	$V /$ ml	$\rho /$ g cm ⁻³	$n /$ mmol	$M /$ g mol ⁻¹	$c /$ mol dm ⁻³
cink-nitrát-hexahidrát	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	338,0			1,14	297,49	0,142
tereftálsav	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	60,2			0,36	166,13	0,045
N,N-dimetilformamid*	HCON(CH ₃) ₂	7584,0	8	0,948	103,76	73,09	

5. táblázat: Bemérések, FD102. Tereftálsav/cink-nitrát anyagmennyiségének aránya: 1,00/3,16.
Tereftálsav/DMF anyagmennyiségének aránya: 1/288. *Frissen bontott, Sigma Aldrich oldószert alkalmaztunk, további tisztítás nélkül.

Bemértünk 338,0 mg cink-nitrát-hexahidrátot, 60,2 mg tereftálsavat és 8 ml N,N-dimetilformamidot egy gömblombikba. Argon áramoltatása mellett szobahőmérsékleten 45 percen át kevertettük, majd az inert gázáram fenntartása mellett Hamilton fecskendővel kiszívtuk és 0,45 µm TF fecskendőszűrővel nagynyomású reaktoredénybe szűrtük. A mintát elektromos kemencében 105 °C-on, 3 napon keresztül hőkezelésnek vetettük alá.

A kapszulát kinyitottuk, tárgylemezre Paratone-N olaj alá mintát vettünk, majd a kapszulát visszacsuktuk. Az oldószer áttetsző maradt a hőkezelés után. A mikroszkópos vizsgálat alapján szép, párszáz mikrométeres élhosszúságú, kocka alakú egykristályok képződtek. A vett mintából egykristálydiffrakciós méréseket végeztünk. A mérések alapján sikeresnek bizonyult a MOF-5 előállítása.

További négy nap elteltével újból mintát vettünk a kapszulából és újra mikroszkópos vizsgálatnak vetettük alá. A kocka alakú kristályok mellett hópehelyszerű tűkristályok is megjelentek, a kocka alakú kristályok száma mintha kevesebb lett volna. A tűkristályok minősége nem volt alkalmas a szerkezet meghatározására. Elképzelhető, hogy a minta egy része átalakult a levegő víztartalma miatt.

6) Kísérletek kubánvázas építőelemeket tartalmazó új anyagok szintézisére

Az irodalomban ismertetett MOF-ok általunk optimalizált szintéziseiből indultunk ki. Így is több esetben nem kaptunk kristályos mintát eredményül, vagy mikrokristályos por keletkezett, így tovább kellett változtatnunk a kísérleti körülményeken, míg megfelelő minőségű egykristályos mintákat nem kaptunk. Optimalizáltuk a kiindulási koncentrációkat, illetve a hőkezelés paramétereit is.

a) Szolvotermális szintézis NMP-ben (FD80)

Név	Képlet	$m /$ mg	$V /$ ml	$\rho /$ g cm ⁻³	$n /$ mmol	$M /$ g mol ⁻¹	$c /$ mol dm ⁻³
cink-nitrát-hexahidrát	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	231,6			0,78	297,49	0,113
kubán-1,4-dikarbonsav	C ₈ H ₆ (COOH) ₂	49,9			0,26	192,168	0,038
N-metil-2-pirrolidon*	C ₅ H ₉ NO	7093,2	6,9	1,028	71,55	99,13	

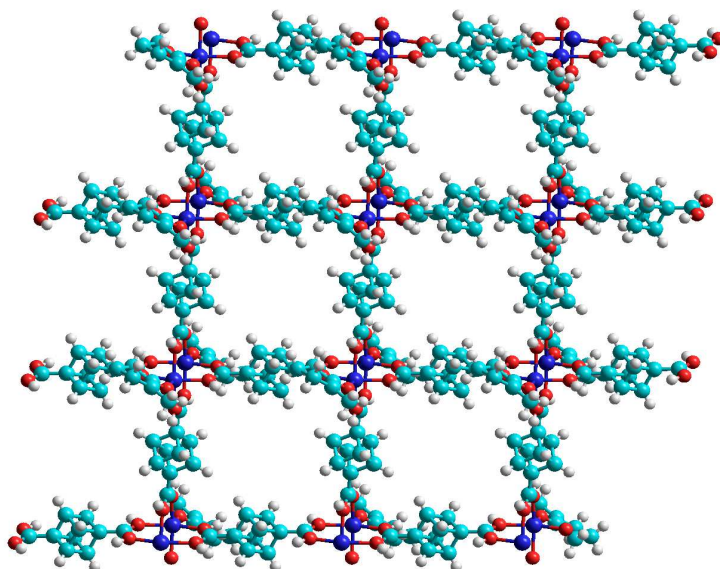
6. táblázat: FD80 kísérlet során alkalmazott bemérések. Kubán-1,4-dikarbonsav/cink-nitrát moláris arány: 1/3,03. Kubán-1,4-dikarbonsav/NMP moláris arány: 1/280. * A szintézishez 4Å molekulaszitán vízmentesített oldószert használtunk.

Kísérletünk kiindulási alapja az FD76 kísérlet volt, melynek során sikeresen előállítottunk MOF-5-öt, nagyméretű egykristályok formájában. A bemért anyagok anyagmennyiségét csökkentettük a kubán-1,4-dikarbonsav magas ára miatt. Azonos cink-nitrát, illetve karbonsav koncentrációkat alkalmaztunk.

Gömblobbikba bemértünk 231,6 g cink-nitrát-hexahidrátot, 49,9 mg kubán-1,4-dikarbonsavat és 6,9 ml NMP-t. A gömblobbikhoz argon palackhoz kötött gázbevezetőt és parafinolajjal töltött gázmosót csatlakoztattunk és keverőbabát helyeztünk el benne. Mágneses keverő segítségével folyamatos argonáramban szobahőmérsékleten kevertettük 1 órán keresztül az elegyet. A gázáram fenntartása mellett Hamilton fecskendővel kiszívtuk és 0,2 µm TF fecskendőszűrővel nagynyomású reaktoredénybe szűrtük az oldatot. A reaktoredényt szintén átöblítettük argonos tű segítségével, majd zártuk a kapszulát.

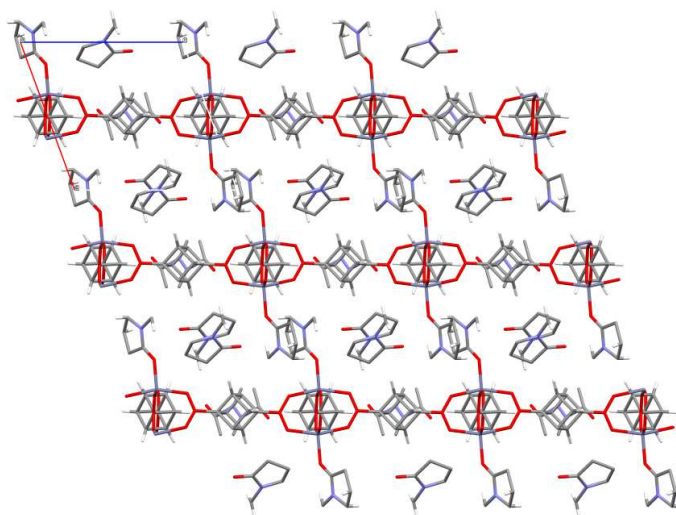
A mintát elektromos kemencében 105 °C-on, 25 órán keresztül hőkezelésnek vetettük alá. Hőkezelés után az oldószer színe sárgára változott. Tárgylemezre mintát vettünk. A fénymikroszkópos vizsgálat alapján szép nagy, több száz mikronos méretű, szabálytalanabb alakú egykristályok képződtek. A mintát egykristálydiffrakciós mérésnek vetettük alá (EXP263). A már ismert, MOF-104-hez hasonló szerkezetű, két cinkatomot tartalmazó,

lapátkerekes szerkezetű, $\text{Zn}_2(\text{CO}_2)_4$ másodlagos építőelemeket tartalmazó MOF szerkezet képződött (16-17. ábra). Az irodalomban leírt anyagtól eltérően a mi mintánk esetében axiális pozícióban NMP molekulák vannak, amelyek a síkok között kialakuló üregeket is megtöltik (17. ábra).



16. ábra: FD80 minta szerkezete, EXP263 mérés. Az ábrán egy polimersík látható. Cu forrás, mérés szobahőmérsékleten.

Cellaparaméterek: P-1 tércsoport, $a = 6,6900 \text{ \AA}$, $b = 10,7946 \text{ \AA}$, $c = 10,8065 \text{ \AA}$,
 $\alpha = 81,096^\circ$, $\beta = 68,431^\circ$, $\gamma = 76,243^\circ$, $V = 1118,03 \text{ \AA}^3$. $R = 4.66 \text{ \%}$.



17. ábra: FD80 minta szerkezete, EXP263 mérés. Az oldószer molekulákat (NMP) is ábrázoltam az üregekben és a síkok összekötőjeként. Cu forrás, mérés szobahőmérsékleten.

b) Szolvotermális szintézis DMF-ben (FD98)

Név	Képlet	$m /$ mg	$V /$ ml	$\rho /$ g cm^{-3}	$n /$ mmol	$M /$ g mol^{-1}	$c /$ mol dm^{-3}
cink-nitrát-hexahidrát	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1000,7			3,36	297,49	0,673
kubán-1,4-dikarbonsav	$\text{C}_8\text{H}_6(\text{COOH})_2$	212,6			1,11	192,168	0,221
N,N-dimetilformamid*	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	4740	5	0,948	64,85	73,09	

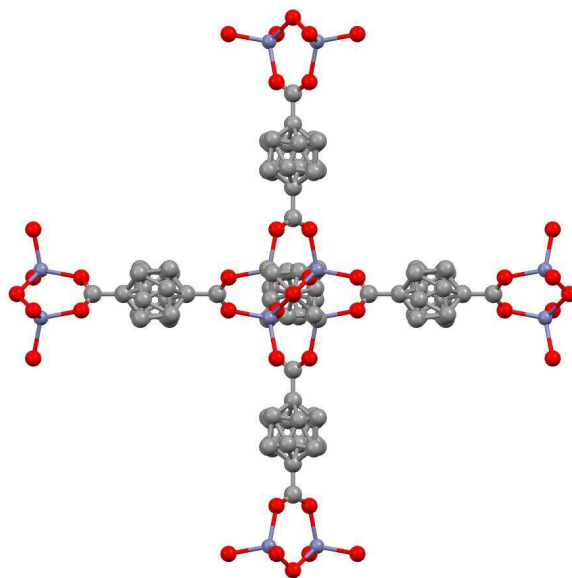
7. táblázat: FD98 kísérlet során alkalmazott bemérések. Kubán-1,4-dikarbonsav/cink-nitrát moláris arány: 1/3,03. Kubán-1,4-dikarbonsav/DMF moláris arány: 1/58,42. *4 Å molekulaszitán vízmentesített VWR oldószer.

Bemértünk 1000,7 mg cink-nitrát-hexahidrátot, 212,6 mg kubán-1,4-dikarbonsavat és 5 ml DMF-et gömblombikba, majd az anyagokat folyamatos argon áramban 3 órán keresztül kevertettük szobahőmérsékleten. Az argon áramlás fenntartása mellett Hamilton fecskendővel kiszívtuk, majd 0,2 μm TF fecskendőszűrővel nagynyomású reaktoredénybe szűrtük az oldatot. A reaktoredényt is argonnal öblítettük.

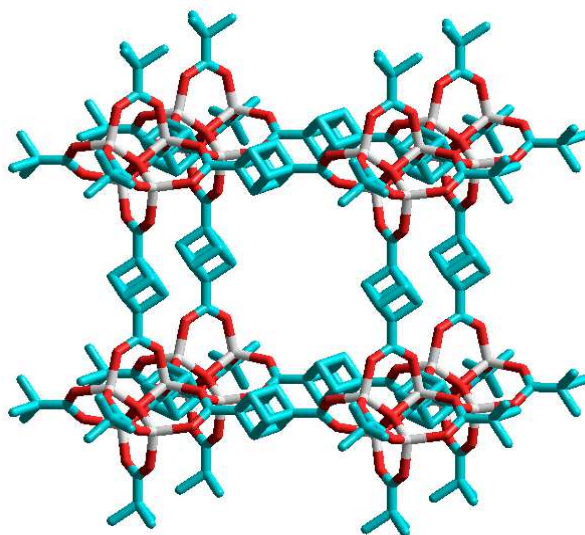
A mintát 100 °C-on, 24 órán keresztül hőkezeltük. A kapszulát felnyitottuk, tárgylemezre Paratone-N olaj alá mintát vettünk, majd azokat azonnal mértük. Az oldat erőteljesen megbarnult az oldószer magas hőmérsékleten lejátszódó bomlása miatt. A mikroszkópos vizsgálat alapján nagyméretű tűkristályok és mintegy 200-400 μm élhosszúságú kocka alakú kristályok képződtek. A mintát egykristálydiffrakciós mérésnek (EXP365) vetettük alá. A tűkristályok szerkezetét nem sikerült meghatározni, feltételezhetően melléktermékek. A kocka alakú kristályok szerkezete a MOF-5-el analóg szerkezetű. Négy cinkatomot tartalmazó, hatos csatlakozású $\text{Zn}_4\text{OC}_6\text{O}_{12}$ másodlagos építőelemeket tartalmazó új fémorganikus vázszerkezet keletkezett. A kubán molekulák szobahőmérsékleten orientációsan rendezetlenül helyezkednek el (18. ábra), karboxilcsoportjaik egymásra merőlegesen épültek be a szerkezetbe. A maradék mintát üvegkónuszban ülepítettük. Ezt 3*5 ml DMF-fel, majd 10 ml kloroformmal mostuk. Az oldószert leszívtuk, majd szárítás nélkül kis mintatartó üvegbe töltöttük. Az üveg szájához üveggyapotot helyeztünk és kvarccsőben 1 napig dinamikus vákuumban szárítottuk. A célunk a pórusokban lévő oldószer eltávolítása volt. A vákuumban kezelt mintát FD98/2 sorszámmal láttuk el. A mintát egykristálydiffrakciós mérésnek vetettük alá, azonban a kristályok rosszul szórtak.

A mintát ezután kvarccsőben, csőkemencében hőkezeltük dinamikus vákuumban. Az alkalmazott hőmérsékletprogram: 0,1 °C/perc sebességgel fűtés 150 °C-ra, a hőmérséklet

tartása 12 órán keresztül, majd 0,1 °C/perc sebességgel hűtés vissza szobahőmérsékletre. A hőkezelés kezdetén a nyomás $5 \cdot 10^{-5}$ mbar volt. A hőkezelt mintát FD98/3 sorszámmal láttuk el. Bár az irodalmakban szereplő hőkezelések után a MOF szerkezetek meghatározása jobb eredményhez vezetett, a mi esetünkben azt tapasztaltuk, hogy az oldószercsere és a hőkezelés során romlott a kristályok minősége.



18. ábra: Az FD98 minta, EXP365 mérés. Kubán-MOF-5 analóg. Cu forrás, szobahőmérsékletű mérés. Cellaparaméterek: P -4 3m tércsoport, $a = b = c = 12,9591 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 2176,33 \text{ \AA}^3$. $R = 5,24 \%$.



19. ábra: FD98 minta, kubán-MOF-5 analóg ábrázolása orientációsan rendezett kubán molekulákkal.

c) Szolvotermális szintézis N,N-dietilformamidban (FD85)

Név	Képlet	$m /$ mg	$V /$ ml	$\rho /$ g cm^{-3}	$n /$ mmol	$M /$ g mol^{-1}	$c /$ mol dm^{-3}
cink-nitrát-hexahidrát	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	231,6			0,78	297,49	0,120
kubán-1,4-dikarbonsav	$\text{C}_8\text{H}_6(\text{COOH})_2$	50,5			0,26	192,168	0,040
N,N-dietilformamid	$\text{HCON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	5902,0	6,5	0,908	58,35	101,15	

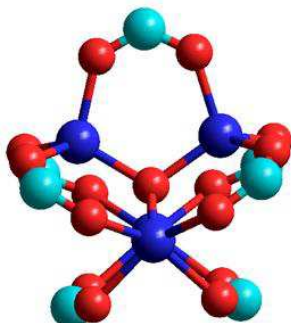
8. táblázat: FD85 kísérlet során alkalmazott bemérések. Kubán-1,4-dikarbonsav/cink-nitrát moláris arány: 1/3. Kubán-1,4-dikarbonsav/DEF moláris arány: 1/224. *4Å molekulaszitán vízmentesített Sigma Aldrich oldószer.

Gömbloblikba bemértünk 231,6 mg cink-nitrát-hexahidrátot, 50,5 mg kubán-1,4-dikarbonsavat és 6,5 ml dietilformamidot, majd az anyagokat argon áramban 1 órán át kevertettük. Az inert gázáram fenntartása mellett Hamilton-fecskendővel kiszívtuk az oldatot és nagynyomású reaktoredénybe szűrtük. A reaktoredényt szintén átöblítettük argonnal, majd zártuk a kapszulát.

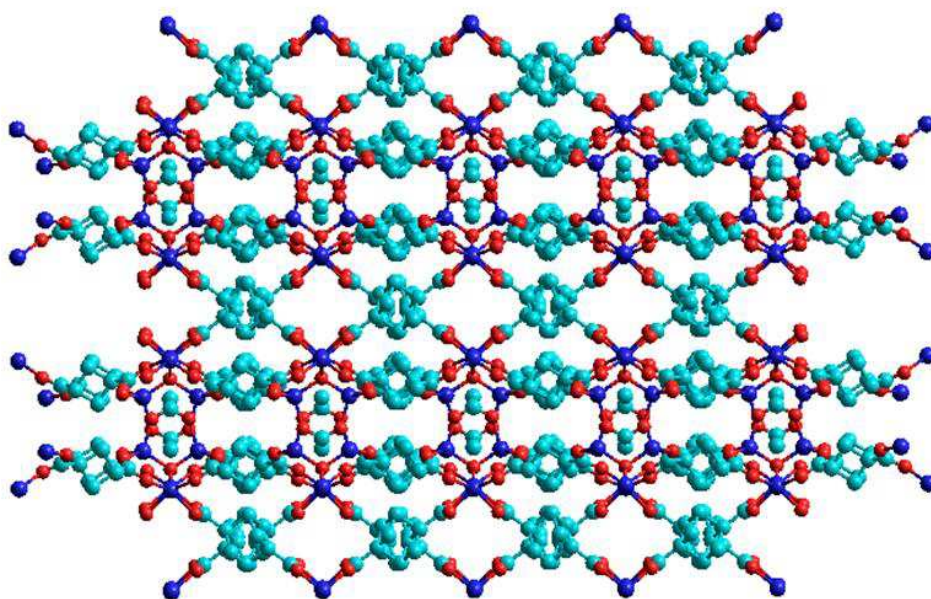
Az oldat hőkezelését 105 °C-on, 6 napon keresztül végeztük. Tárgylemezre kicsit kivettünk a mintából Paratone-N olaj alá. A mikroszkópos vizsgálat alapján egykristályos terméket kaptunk. A mintát egyből egykristálydiffrakciós mérésnek vetettük alá (EXP304). A diffrakciós mérés alapján új, igen érdekes „rétegszerkezetű” anyag keletkezett. A rétegszerkezetbe hangyasav is beépült, ami a dietilformamid magas hőmérsékletű bomlásának egyik terméke. Az új, érdekes szerkezet hetes csatlakozású $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_7$ másodlagos építőelemeket tartalmaz (20. ábra). A MOF-5 másodlagos építőeleméhez hasonlóan a középen lévő oxigén körül tetraéderesen helyezkedik el négy darab cinkatom. Azonban attól eltérő módon két darab négyes koordinációjú, és két darab ötös koordinációjú cink található benne, így összesen hét darab karboxilát csoporthoz kapcsolódnak. A hét karboxilát csatlakozás közül egy formiát és hat darab kubán-1,4-dikarboxilát csatlakozás található. A hat kubán-1,4-dikarboxilát közül négy egy síkban helyezkedik el és kettő pedig „átlósan” csatlakozik a szembe lévő sík másodlagos építőelemeihez. Így végeredményben egy három réteg kubán-1,4-dikarboxilátból felépülő szerkezetet kapunk, mindkét végén formiát elemekkel lezárva. Az így kialakult polimer réteghez gyengébb, másodlagos kötőerőkkel kapcsolódik két oldalról két következő réteg (21. ábra).

A hetes csatlakozású $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_7$ egy igen ritka másodlagos építőelem, eddig összesen egy cikkben talákoztunk ilyen jellegzetes szerkezeti elemmel [27]. A miénkhez hasonló, több

síkból álló, váltakozó tulajdonságú rétegeket tartalmazó fémorganikus vázszerkezetekkel eddig még nem találkoztunk az irodalomban. Így később tervezzük az ebből a szerkezeti sajátosságból fakadó tulajdonságok vizsgálatát.



20. ábra: Hetes csatlakozású, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_7$ másodlagos építőelemek.



21. ábra: FD85 minta, EXP331 mérés. Újfajta „rétegszerkezet” $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_7$ másodlagos építőelemekkel.
Cellaparaméterek: C 2/m tércsoport, $a = 18,5862 \text{ \AA}$, $b = 17,7271 \text{ \AA}$, $c = 14,0699 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 106,182^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, $V = 4452,08 \text{ \AA}^3$. $R = 12,85 \%$.

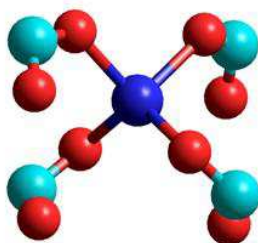
d) Szolvotermális szintézis DMF-ben, DABCO jelenlétében (FD90)

Név	Képlet	$m /$ mg	$V /$ ml	$\rho /$ g cm ⁻³	$n /$ mmol	$M /$ g mol ⁻¹	$c /$ mol dm ⁻³
cink-nitrát-hexahidrát	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	29,2			0,10	297,49	0,065
kubán-1,4-dikarbonsav	C ₈ H ₆ (COOH) ₂	19,3			0,10	192,168	0,067
1,4-diazabicyclo-[2.2.2]oktán	C ₆ H ₁₂ N ₂	6,35			0,06	112,17	0,0377403
N,N-dimetilformamid*	HCON(CH ₃) ₂	1422	1,5	0,948	19,46	73,09	

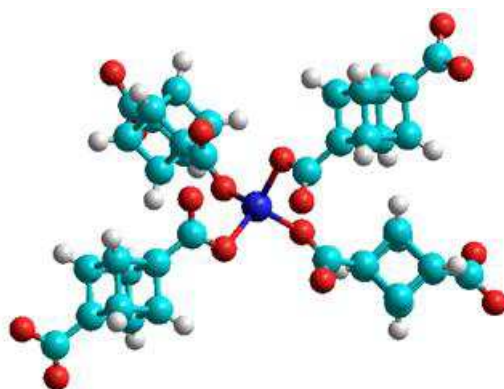
9. táblázat: FD90 kísérlet bemérései. Kubán-1,4-dikarbonsav/cink-nitrát moláris arány: 1/1. Kubán-1,4-dikarbonsav/DMF moláris arány: 1/194,60. * 4 Å molekulaszitán vízmentesített VWR oldószer.

Kísérletünk célja ezúttal a kubán-1,4-dikarboxilát építőelemeket tartalmazó MOF-1 analóg előállítása volt.

Bemértünk 29,2 mg cink-nitrát-hexahidrátot, 19,3 g kubán-1,4-dikarbonsavat, 6,35 mg 1,4-diazabicyclooktánt és 1,5 ml DMF-et egy gömblombikba. Argon áramban, szobahőmérsékleten 3 órán keresztül kevertettük az elegyet. A csapadékos oldatot 0,2 µm TF fecskendőszűrővel PARR edénybe szűrtük. A szűrletet 120 °C-on, 2 napon keresztül hőkezeltük. A kristályokat üvegkónuszban ülepítettük, mostuk 2*5 ml DMF-fel, majd 5 ml kloroformmal. A fénymikroszkópos vizsgálat alapján egykristályok képződtek, így a mintát egykristálydiffrakciós mérésnek vetettük alá (EXP333). A diffrakciós mérés új anyag keletkezését igazolta, azonban nem a kívánt MOF-1 szerkezet keletkezett. Tetraédres, egy cinkatomot tartalmazó Zn(COO)₄ (a MOF-31 SBU-val analóg) másodlagos építőelemeket (22. ábra) tartalmazó új anyag keletkezett, a DABCO pedig nem épült be a szerkezetbe. Három egymásba ágyazódó, szerkezetileg azonos, de egymástól független polimerből épül fel a kristály (24. ábra).

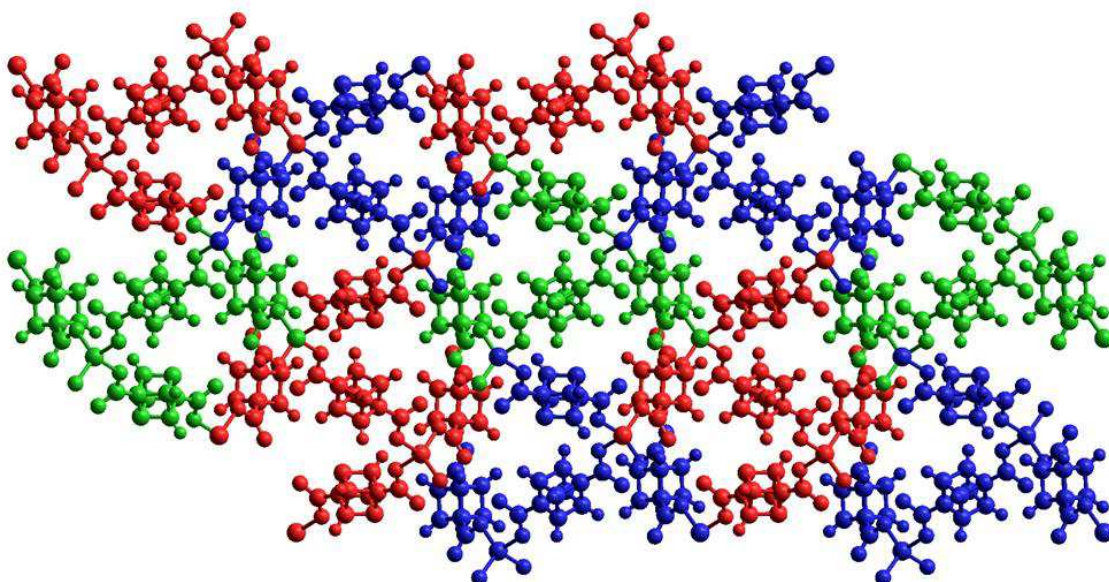


22. ábra: Zn(CO₂)₄ másodlagos építőelemek.



23. ábra: Az FD90 minta szerkezete, EXP333.

Cellaparaméterek: $P 2_1/n$ tércsoport, $a = 10,4942 \text{ \AA}$, $b = 20,8896 \text{ \AA}$, $c = 10,7904 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 111,831^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, $V = 2195,83 \text{ \AA}^3$. $R = 9,54\%$.



24. ábra: Három egymásba ágyazódó vázszerkezet. Minden szín egy folytonos molekulát jelöl, az átfedéseknél csak a hozzánk legközelebb eső molekula színe látható.

V) Összefoglalás

A fémorganikus vázszerkezetek magas szimmetriájú, jelentős méretű belső üregekkel rendelkező kristályos anyagok. Porózus szerkezetüknek köszönhetően a jelenleg ismert legnagyobb fajlagos felülettel rendelkező anyagok. Számos területen felhasználhatóak, például gázok biztonságos tárolására, heterogén katalizátorok készítésére, illetve molekulák szeparációjára.

Kutatómunkám során a cél először az irodalomból már ismert néhány szerkezet, majd ezek alapján új összetételű és szerkezetű fémorganikus vázszerkezetek előállítása volt.

Elsőként az irodalmi szintézisek alapján sikeresen reprodukáltam több már ismert, cink- és tereftálsav alapú MOF szintézisét. Optimalizáltam a szintézisek körülményeit, az oldószerek, koncentrációk, hőkezelési paraméterek megfelelő megválasztásával. Ez alapján megkíséréltem kubán-1,4-dikabonsav beépítésével új, eddig nem ismert MOF-okat előállítani. Összesen négy új kristályszerkezetet sikerült meghatároznunk.

Dimetilformamidot használva oldószerként, DABCO jelenlétében egy cinket tartalmazó másodlagos szerkezeti elemek beépülésével olyan több szerkezetileg azonos, de független molekulából álló egymásba ágyazódó szerkezetet kaptunk, melyben a cinkek lokális szimmetriája tetraéderes.

Két cinket tartalmazó, lapátkerék jellegű másodlagos építőelemeket kaptunk N-metil-pirrolidont használva oldószerként. Itt a kialakuló rétegek közötti távolságot a cinkekhez koordináló oldószermolekulák határozzák meg.

A legnagyobb szimmetriájú szerkezetet négy cinket tartalmazó, hatfelé ágazó $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ másodlagos építőelemek kialakulásával kaptuk. A kapott köbös szerkezet a MOF-5 kubántartalmú analógja, melyet DMF-ben állítottunk elő.

Diethylformamidot alkalmazva oldószerként, hosszú ideig tartó szintézis esetén az oldószermomlásaaként keletkező formiát beépült a szerkezetbe, csökkentve a kialakuló szerkezet szimmetriáját. Ennek eredményeként a csomópontokban a MOF-5 szerkezethez hasonló bázikus cink-oxid részletek vannak, amiben az egyes cinkek koordinációs száma négy és öt is lehet, ami hét irányú elágazást tesz lehetővé. A kialakuló szerkezetben egy kettősréteg jelleg figyelhető meg, melyben az egyes rétegek elhelyezkedését váltakozó erős kovalens kötések és gyengébb másodlagos kötőerők határozzák meg.

További céljaim között szerepel az előállított anyagok oldószertartalmának és stabilitásának vizsgálata termogravimetria-tömegspektrometriával, valamint az előállított új üregszerkezetek gázadszorpciós vizsgálata.

VI) Köszönetnyilvánítás

Köszönöm szépen Kovács Évának a témavezetést, illetve a laborban megtanított praktikákat.

Köszönettel tartozom Pekker Sándornak, amiért lehetőséget biztosított laboratóriumában a kutatómunka elvégzéséhez.

Köszönet illeti Bortel Gábort, illetve Oszlányi Gábort a röntgendiffrakciós mérések elvégzéséért, illetve kiértékeléséért.

Hálával tartozom belső konzulensemnek, Szepes Lászlónak.

VII) Irodalomjegyzék

- [1] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi: „Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework”, *Nature*, 402, 276-279 (1999)
- [2] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe and O.M. Yaghi: „The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks”, *Science*, 341, 974-986 (2013)
- [3] Filipe A. Almeida Paz, Jacek Klinowski, Sérgio M. F. Vilela, João P. C. Tomé, José A. S. Cavaleiro and João Rocha: „Ligand design for functional metal-organic frameworks”, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 1088-1110 (2012)
- [4] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. L. Li, B. L. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 34, 319–330 (2001)
- [5] Mohammad I. Mohamadin*, Norbani Abdullah: „ Thermal stability and electrochemical behaviour of Tetrakis- μ -benzoatodicopper(II)”, *Central European Journal of Chemistry*, 8(5), 1090-1096 (2010)
- [6] Mathias Köberl, Mirza Cokoja, Wolfgang A. Herrmann and Fritz E. Kühn: „From molecules to materials: Molecular paddle-wheel synthons of macromolecules, cage compounds and metal–organic frameworks”, *Dalton Trans.*, 40, 6834-6859 (2011)
- [7] Hyungphil Chun, Danil N. Dybtsev, Hyunuk Kim, and Kimoon Kim: „Synthesis, X-ray Crystal Structures, and Gas Sorption Properties of Pillared Square Grid Nets Based on Paddle-Wheel Motifs: Implications for Hydrogen Storage in Porous Materials”, *Chem. Eur. J.*, 11, 3521-3529 (2005)
- [8] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: „Az elemek kémiája”, *Nemzeti Tankönyvkiadó*, III. kötet, 1667. oldal (2004)
- [9] http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_acetate
- [10] David J. Tranchemontagne, José L. Mendoza-Cortés, Michael O’Keeffe and Omar M. Yaghi: „Secondary building units, nets, and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks”, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1257-1283 (2009)

- [11] Jaheon Kim, Banglin Chen, Theresa M. Reineke, Hailian Li, Mohamed Eddaoudi, David B. Moler, Michael O’Keeffe, and Omar M. Yaghi: „Assembly of Metal-Organic Frameworks from Large Organic and Inorganic Secondary Building Units: New Examples and Simplifying Principles for Complex Structures”, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 8239-8247 (2001)
- [12] Mohamed Eddaoudi, Jaheon Kim, David Vodak, Andrea Sudik, Joseph Wachter, Michael O’Keeffe and Omar M. Yaghi: „Geometric requirements and examples of important structures in the assembly of square building blocks”, *PNAS*, 99 (8), 4900-4904 (2002)
- [13] Norbert Stock and Shyam Biswas: „Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites”, *Chem. Rev.*, 112, 933-969 (2012)
- [14] Zhenxia Chen, Shengchang Xiang, Dongyuan Zhao, and Banglin Chen: „Reversible Two-Dimensional-Three Dimensional Framework Transformation within a Prototype Metal-Organic Framework”, *Cryst. Growth Des.*, 9 (12), 5293-5296 (2009)
- [15] Hailian Li, Mohamed Eddaoudi, Thomas L. Groy, and O. M. Yaghi: „Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate)”, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 8571-8572 (1998)
- [16] Pei-Zhou Li, Yasushi Maeda and Qiang Xu: „Top-down fabrication of crystalline metal-organic framework nanosheets” (Supporting Information), *Chem. Commun.*, 47, 8436-8438 (2011)
- [17] David J. Tranchemontagne, Joseph R. Hunt, Omar M. Yaghi: „Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0”, *Tetrahedron*, 64, 8553-8557 (2008)
- [18] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastré: „Metal-organic frameworks—prospective industrial applications”, *J. Mater. Chem.*, 16, 626-636 (2006)
- [19] Jinping Li, Shaojuan Cheng, Qiang Zhao, Peipei Long, Jinxiang Dong: „Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal-organic framework MOF-5”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1377-1382 (2009)
- [20] Mohamed Eddaoudi, Jaheon Kim, Nathaniel Rosi, David Vodak,¹ Joseph Wachter,¹ Michael O’Keeffe, Omar M. Yaghi: „Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage”, *Science*, 295, 469-472 (2002)

- [21] Won-Jin Son, Jun Kim, Jaheon Kim and Wha-Seung Ahn: „Sonochemical synthesis of MOF-5”, *Chem. Commun.*, 6336-6338 (2008)
- [22] <http://de.wikipedia.org/wiki/MOF-5>
- [23] Colin McKinstry, Edmund J. Cussen, Ashleigh J. Fletcher, Siddharth V. Patwardhan, and Jan Sefcik: „Effect of Synthesis Conditions on Formation Pathways of Metal Organic Framework (MOF-5) Crystals”, *Cryst. Growth Des.*, 13 (12), 5481-5486 (2013)
- [24] Steffen Hausdorf, Jörg Wagler, Regina Mossig, and Florian O. R. L. Mertens: „Proton and Water Activity-Controlled Structure Formation in Zinc Carboxylate-Based Metal Organic Frameworks”, *J. Phys. Chem. A*, 112, 7567-7576 (2008)
- [25] Náray-Szabó István: „Kristálykémia”, *Akadémiai Kiadó* (1965)
- [26] Bényei Attila, Harmat Veronika: „Röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat”, elektronikus jegyzet, TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0025
- [27] Wen-Wen He, Shun-Li Li, Guang-Sheng Yang, Ya-Qian Lan, Zhong-Min Su and Qiang Fu: „Controllable synthesis of a non-interpenetrating microporous metal–organic framework based on octahedral cage-like building units for highly efficient reversible adsorption of iodine”, *Chem. Commun.*, 48, 10001-10003 (2012)