Raznolikost primjene metalo-organskih kristalnih sustava (MOF-ova)

Tomić, Marko

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:893772

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb







Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Marko Tomić

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Raznolikost primjene metalo-organskih kristalnih sustava (MOF-ova)

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za anorgansku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Marijana Đaković

Zagreb, godina 2017

Datum predaje prve verzije Završnog rada: 5. srpnja 2017.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita: 14. rujna 2017.

Mentor rada: doc. dr. sc. Marijana Đaković Potpis

Sadržaj

§ SAŽETAK VII
§ 1. UVOD 1
1.1. Metalo-organska mreža (MOF) 1
1.1.1. Definicija 1
1.1.2. Strategije sinteze MOF-ova 2
1.1.3. Strukturne jedinice 3
1.2. Poroznost i adsorpcija 4
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME 7
2.1. Skladištenje vodika 7
2.1.1. cab-MOF-ovi 8
2.1.2. Katenirani MOF-ovi 10
2.1.3. MOF-ovi s metalima kao veznim mjestima 11
2.2. Uloga MOF-ova za jednostavne ugljikove spojeve 13
2.2.1. Metan 13
2.2.2. Ugljikov dioksid 15
2.2.3. Katalitički MOF-ovi za jednostavne ugljikove spojeve 18
2.3. Sorpcija vode iz zraka 21
2.3.1. Karboksilati cirkonatnih SBU-ova 21
2.3.2. M_2Cl_2BTDD 24
2.4. Katalitički MOF-ovi u organskoj kemiji 26
2.4.1. Friedel-Craftsova alkilacija 26
2.4.2. Cianosililacija aldehida 26
2.4.3. Oksidacijske reakcije 27
2.4.4. Reakcija transacetilacije 28
2.4.5. Friedländerova reakcija 29
2.4.6. Diels-Alderova reakcija 29
2.5. MOF-ovi u službi detekcije tvari 31
2.5.1. Solvatokromizam i vapokromizam MOF-ova 31
2.5.2. MOF-ovi za detekciju vode 32
2.5.3. Luminiscentni MOF-ovi 33
2.5.4. MOF-ovi za detekciju iona 35
§ 3. LITERATURNI IZVORI XXXVIII

§ Sažetak

Metalo-organska mreža (engl. *metal-organic framework,* skraćeno MOF) je koordinacijska mreža s organskim ligandima koja posjeduje potencijalne šupljine.1 Temelji primjene takvih struktura nalaze se u mogućnosti da se te strukture ponašaju kao domaćini za male molekule – goste. Funkcija MOF-a ovisi o interakcijama domaćina i gosta (koje ponekad nije jednostavno ili jednoznačno opisati) pa MOF može poslužiti kao spremnik plinova ili tekućina, katalizator, sredstvo odvajanja sastojka iz smjese ili kao kemijski senzor.

Spremnici plinova ili tekućina u obliku adsorptivnih materijala od velike su važnosti i potraga za novim materijalima dovodi do revolucionarnih otkrića u industriji i znanosti. Takvi materijali daju podlogu razvoju ekološki prihvatljivijih načina dobivanja energije iz goriva kao što su vodik ili metan. Također, MOF-ovi su potencijalni kandidati za izdvajanje ugljikova dioksida iz smjese ispušnih plinova što može smanjiti porast njegove koncentracije u atmosferi i usporiti njezino zagrijavanje.

MOF-ovi se mogu koristiti u anorganskoj ili organskoj katalizi dajući produkte u visokim iskorištenjima i s povećanom brzinom reakcije u odnosu na druge katalizatore. U pojedinim slučajevima moguće je izbjeći dobivanje nusprodukata i dobiti produkte visoke čistoće.

Neki kemijski senzori temeljeni na MOF-ovima nadilaze granice osjetljivosti i selektivnosti konvencionalnih materijala. Tome je tako jer se radi (tehnološki)iskorak od već poznatih metoda sinteze materijala što rezultira novim strukturnim jedinicama i novim mrežama. Metali rijetkih zemalja kao što je europij, sklad kompozitnih materijala MOF-ova s nanostrukturama ugljika ili nekih drugih nosača MOF-ova, ili pak neobični metalni klasteri samo su dokaz potencijalne raznolikosti MOF-ova. Zbog toga se zalazi u novo područje kemije materijala za specifičnu detekciju tvar na način da MOF bude „skrojen po mjeri" analita.

§ 1. UVOD

1.1. Metalo-organska mreža (MOF)

U današnje vrijeme poznato je puno vrsta materijala koji se primjenjuju u znanosti i industriji. Neizostavni za spomenuti su zeoliti, aktivni ugljen, molekulski klatrati, silika-gelovi i polimeri, koji se primjenjuju kao materijali za adsorpciju tvari u svrhu katalize, ionske izmjene i pročišćavanja tvari. Adsorpcija je moguća jer navedeni materijali posjeduju veliku specifičnu površinu na koju se mogu vezati tvari ili šupljine unutar kojih zarobljuju molekule.

Metalo-organski materijali unutar zadnjih dvadesetak godina ulaze u priču kao nova skupina poroznih materijala s velikom sintetskom fleksibilnosti. Izdvajaju se od ostalih materijala jer nisu u potpunosti ni organski niti anorganski. Sintetski postupci priprave materijala su jednostavni i produkt je uglavnom kristaliničan. Zbog svoje uređene strukture, pore su dobro definirane pa se funkcionalnost materijala s takvim porama lako odredi. Prema tome, poznavanje strukturnih elemenata metalo-organskih mreža preduvjet je određivanju vrste poroznosti, interakcija domaćina i gosta, i u konačnici, potencijalnoj primjeni. Dekoriranje i ekspanzija mreže dovodi kristalni inžinjering do nove epohe razvoja materijala – MOF-ovi se kroje s namjerom optimiziranja funkcije i povećanja efikasnosti ili pak da postignu specifična svojstva.[2]

1.1.1. Definicija

Samo ime navodi da je MOF građen od metalnih centara međusobno povezanih organskim ligandima. Ponekad se umjesto riječi MOF može reći koordinacijski polimer, i to s dobrim razlogom – MOF je koordinacijski polimer čiji je sustav dinamičan i strukturno promjenjiv. Prema tome, šupljine su podložne modifikacijama putem promjene temperature, tlaka ili nekog drugog vanjskog podražaja s namjerom promjene poroznosti i afiniteta prema gostu.[1] Zbog postojanja pora i rigidnosti strukture, često se MOF-ovi uspoređuju sa zeolitima pa ih se može naći i pod pojmom „organski zeoliti".[3]

Vođene su rasprave što se sve treba smatrati MOF-om, a što ne. Makar su među prvim sintetiziranim MOF-ovima bili karboksilati metala i ne poriče se važnost njihovog iskoraka u znanosti o materijalima, nekolicina smatra da bi se samo oni trebali nazivati MOF-ovima. Također, postoji manjina koja smatra da bi se materijal koji sadrži metalne centre povezane

organskim ligandima mogao zvati MOF-om, jedino ako se pokaže poroznim mjerenjem adsorpcijskih izotermi plinova. Ovakve striktne definicije križaju puno materijala s popisa MOF-ova već citiranim u litaraturi pod tim nazivom. Stoga je takve definicije trenutačno teško primjenjivati.

Upitno je što je organsko u metalo-organskim mrežama, koji su ligandi organski, a koji ne. Na pitanje jesu li ligandi, kao što su oksalat, trifluoroacetat ili cijanid, organski, kemičar odgovora osobno, i dopuštena mu je slobodna procjena jer granice u tom području nisu jasno postavljene.

Postoji i neobavezan način opisivanja MOF-ova pa se, primjerice, na temelju vrste liganada MOF može opisati kao karboksilatni, azolatni ili pak prema bilo kojem vezanom ligandu. Moguće je i dati kratki opis temeljen na svojstvima (npr. porozni, s promjenom spinskog stanja, kiselo-katalitički) ili na temelju topologije kojom je MOF opisan (npr. dia-MOF, srs-MOF, pcu-MOF).[4]

1.1.2. Strategije sinteze MOF-ova

MOF-ovi se sintetiziraju uglavnom solvotermalno pri umjerenim reakcijskim uvjetima. Prednost mnogih sintetskih postupaka je što se izvode u jednom koraku tzv. „*one-pot*" – svi reaktanti i otapalo dodaju se u reakcijsku smjesu i reakcija se nadalje odvija bez dodavanja nekih od reaktanata. Osim toga, dobivaju se produkti visoke čistoće i rijetko kad se pojavljuje više strukturnih formi. Sve ovo upućuje da sinteze MOF-ova mogu biti pouzdane i ekonomski isplative na većim skalama.

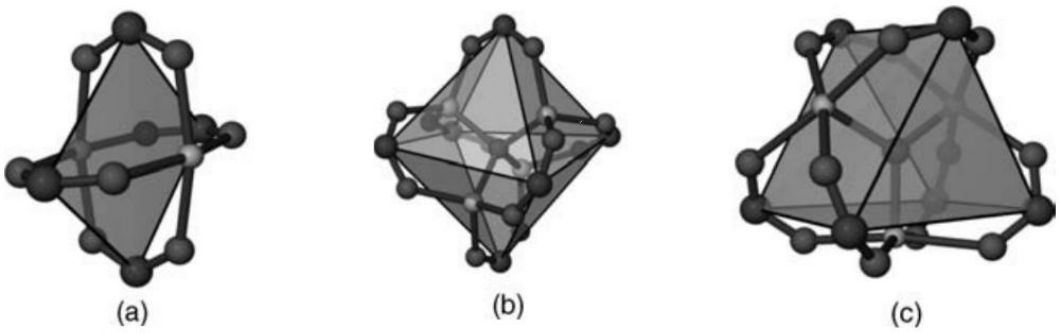
Mehanokemijska sinteza prisutna je kao način sinteze ukoliko nije potrebno dobiti kristaliničan produkt odgovarajuće veličineza određivanje kristalne strukture difrakcijom rentgenskog zračenja. Također su takvi sintetski postupci „*one-pot*" i ponekad uopće ne zahtjevaju dodatak otapala. Primjer takve sinteze je reakcija $Cu(OAc)_2$ i H_3BTC (benzen-1,3,5-trikarboksilna kiselina) u kojoj je produkt $Cu_3(BTC)_2$.

Često je nakon sinteze potrebno aktivirati MOF, tj. odstraniti molekule otapala iz šupljina. Ovisno o MOF-u i načinu njegove sinteze, ponekad se prije sušenja ispire suhim otapalom. Produkt se nakon pročišćavanja suši pod sniženim tlakom i povišenom temperaturom.

Prije sinteze potrebno je poznavati ponašanje metala i liganada, i na temelju njihovih svojstava predvidjeti strukturne motive koje mogu stvarati. To nije uvijek jednostavan zadatak jer struktura MOF-a je luckava međuigra interâkcija metala i liganada.[5]

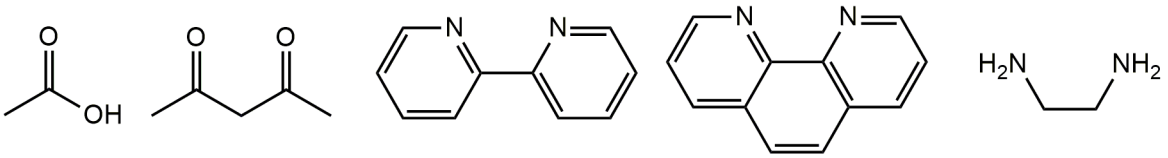
1.1.3. Strukturne jedinice

Dimenzionalnost MOF-a uvelike je određena prirodom liganada metala i liganada što rezultira određenom koodrinacijom metala. Metalni kationi d-bloka najčešće ostvaruju oktaedarsku ili tetraedarsku koordinaciju prilikom stvaranja kompleksnih spojeva. Stoga je usmjerenje liganda u velikoj mjeri određeno koordinacijom metala. U kontekstu sinteze koordinacijskih mreža definira se pojam SBU (*secondary building unit*, „sekundarna građevna jedinica") kao jedinica metalnog centra ili metalnog koordinacijskog klastera koja je određena kao točka grananja.[6] Zapravo metalni centar (ili centri) s konvergentnim, nepremošćujućim ligandima i atomima premošćujućih liganada vezani za metalni centar čine SBU.



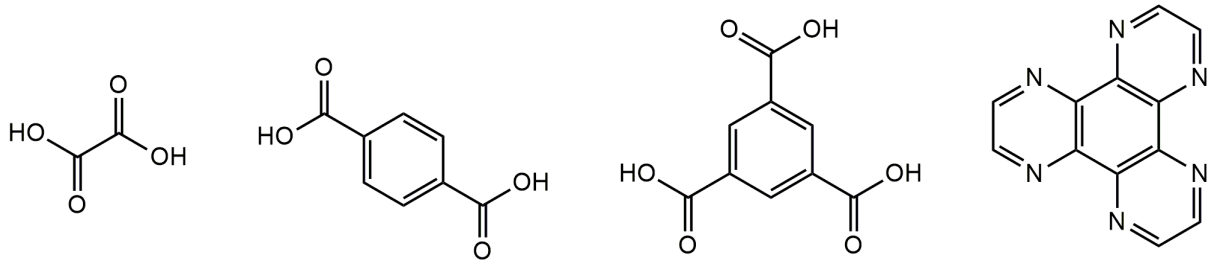
Slika 1. Neki primjeri sekundarnih građevnih jedinki, SBU (*secondary building unit*): (a) $Cu_2(\text{-}CO_2)_4$, još poznata kao i *paddlewheel* struktura, (b) $Zn_4O(\text{-}CO_2)_6$ u obliku oktaedra, (c) $Mn_3O(\text{-}CO_2)_6$ u obliku trigonske prizme; sve strukture potječu od pripadnih acetata.(ref. 7).

Ligande možemo gledati ovisno o načinu vezanja na SBU. Ako se veže na SBU tako da je funkcionalna skupina liganda usmjerena prema istom SBU-u te ako ne postoje dodatne funkcionalnosti pomoću kojih se može vezati na drugi SBU, onda se kaže da je ligand konvergentan. Korištenjem ovakvih liganada u sintezi MOF-ova umanjuje se broj premošćenja jer se koordinacijska mjesta mogu zasititi nepremošćujućim ligandima.



Slika 2. Primjeri konvergentnih liganada, slijeva na desno: octena kiselina, acetilaceton, 2,2-bipiridin, 1,10-fenantrolin, etilendiamin.

Ako ligand ima funkcionalnost koja je usmjerena prema drugom SBU-u, onda se kaže da je ligand divergentan. Ovakvi polidentantni ligandi učestaliji su u sintezi poroznih MOF-ova jer omogućuju formiranje 3D mreža.



Slika 3. Primjeri divergentnih liganada, slijeva nadesno: oksalna kiselina, 1,4-benzendikarboksilna kiselina (H_2BDC), 1,3,5-benzentrikarboksilna kiselina (H_3BTC), 1,4,5,8,9,12-heksaazatrifenilen.

1.2. Poroznost i adsorpcija

Porozne krutine od velikog su interesa zbog mogućnosti primanja molekula (gostiju) unutar svojih pora.

Prema Len Barbouru[8] potrebno je ispuniti dva kriterija da bi se materijal mogao smatrati poroznim: propusnost za gosta (što se može odrediti iz spektroskopskih ili kristalografskih podataka) i slab utjecaj sorpcije gosta na strukturu materijala – u principu struktura bez gosta mora biti jako slična onoj s gostom. Gledajući ova dva zahtjeva, materijali se mogu podijeliti na tri skupine obzirom na vrstu poroznosti:

- porozni materijali „bez pora”
- materijali s konvencionalnom poroznosti
- materijali s virtualnom poroznosti

Poroznost bez pora je naziv za poroznost tvari čije „pore” postoje ukoliko postoji gost. Primjer za to su molekulski klatrati tj. meke krutine koje se lako deformiraju i za koje ne postoji očiti način uvoza ili izvoza gosta unutar ili izvan pore. Za takve slučajeve pora nije dobro definirana bez gosta. O poroznosti „bez pora” ne može se govoriti u okviru MOF-ova jer MOF-ovi su uobičajeno rigidne strukture s dobro definiranim porama.

Materijali s virtualnom poroznosti striktno gledajući ne bi trebali spadati među porozne materijale. Naime, to je samo prividna vrsta poroznosti koja se javlja ukoliko se atomi kristalne strukture gledaju u obliku kuglica i štapića, dok pore iščezavaju ukoliko se atomi gledaju kao van der Waalsove sfere. Također, virtualna poroznost pojavljuje se ako se

namjerno ne prikazuje komponenta koja se krivo protumači kao gost. Stoga je netočno smatrati, primjerice, protuione gostima, unatoč tome što nisu sastavni dio mreže.

Od svih vrsta poroznosti, najveću pozornost treba posvetiti konvencionalnoj poroznosti. Da bi se moglo reći da je materijal konvencionalno porozan, potrebno je postojanje trajnih, povezanih šupljina unutar čvrste tvari s minimalnim promjerom od d = 0,3 nm. Pod trajnosti šupljina podrazumjeva se da je struktura MOF-a čvrsta i da se prilikom procesa vezanja gosta ona nezamjetno mijenja pa da volumen šupljine (omeđen samo mrežom) ostane jednako nepromijenjen.[9]

Obzirom na veličinu pora,[10] materijali, među kojima su i MOF-ovi, mogu se podijeliti na one koji su:

- mikroporozni, $d_{\text{pora}} < 2$ nm
- mezoporozni, 2 nm $< d_{\text{pora}} <$ 50 nm
- makroporozni, $d_{\text{pora}} > 50$ nm

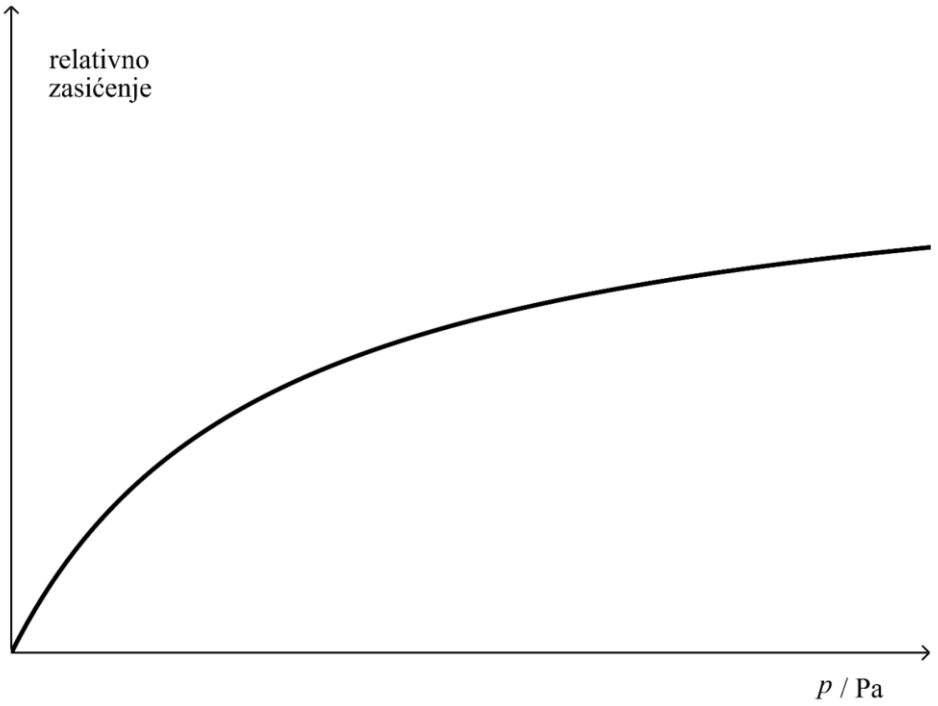
Adsorpcija[11] je proces vezanja molekula na površinu tvari. Postoje dvije vrste adsorpcije: fizisorpcija i kemisorpcija. Fizisorpcija je reverzibilna vrsta adsorpcije za koju su najvećim dijelom zaslužne van der Waalsove sile, ali moguća je prisutnost i drugačijih interakcija (dipol-dipol, vodikove veze) ovisno o geometrijskim i elektronskim svojstvima adsorbenta i adsorbensa. S porastom temperature smanjuje se količina adsorbirane tvari. Također, fizisorpcijom može nastajati više molekulskih slojeva ako to dopušta volumen šupljine.

Kemisorpcija je ireverzibilna vrsta adsorpcije koja je karakterizirana većim energijama vezanja molekula za površinu nego fizisorpcija. Zbog nastajanja novih kemijskih veza, visoko je specifična. Rijetko kad nastaje više od jednog sloja molekula na površini adsorbensa.

Desorpcija je proces odvajanja adsorbenta s površine adsorbensa. Prilikom desorpcije postoji mogućnost pojave histereze – pri jednakim uvjetima više tvari je zadržano prilikom desorpcije nego kao što je u slučaju adsorpcije pa se krivulje adsorpcije i desorpcije ne poklapaju. To ukazuje da su procesi sorpcije uvjetovani stanjem sustava. Histereza se može dogoditi ukoliko su ostvarene dodatne interakcije u prisutnosti molekula adsorbenta, kao što je u slučaju adsorpcije vode i nastajanje vodikovih veza između njih samih uz vezanje za adsorbens.

Vrsta poroznosti kristalne tvari može se odrediti mjerenjem adsorpcijske izoterme pomoću dušika pri njegovoj temperaturi vrenja (T = 77 K). Većina MOF-ova je mikroporozna i okarakterizirani su tipom I adsorpcijske izoterme (slika 4.). Ona pokazuje zasićenje pri

visokim parcijalnim tlakovima i iz mjerenih podataka moguće je izračunati specifičnu površinu i volumen pore.



Slika 4. Tip I adsorpcijske izoterme, često opisan Langmuirovim modelom koji pretpostavlja da se veže samo jedan sloj adsorbenta (npr. N_2) na površinu mikroporoznog adsorbensa.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Skladištenje vodika

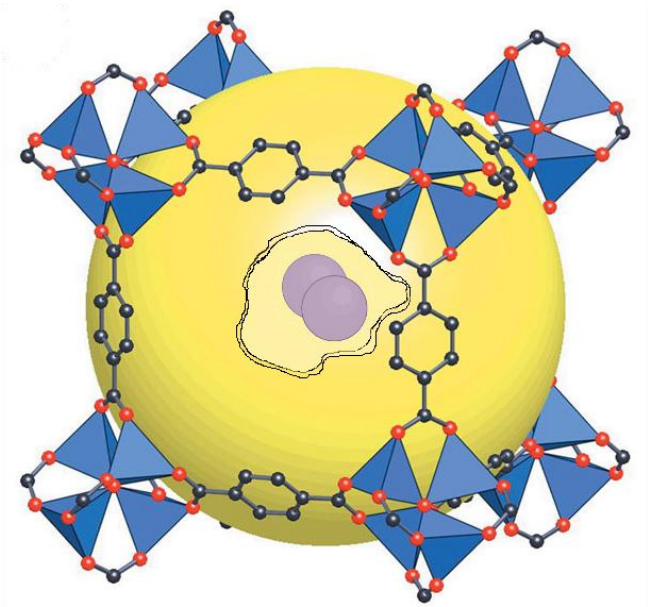
Potraga za obnovljivim izvorima energije ili gorivima potiče razvoj novih materijala koji efikasnije proizvode i skladište tvari ili oblike energije. Velika pozornost posvećena je vodiku kao „zelenom" gorivu jer jedini produkt njegovog izgaranja je voda. Sintezom novih MOF-ova i modifikacijama već postojećih nastoji se postaviti MOF-ove kao vodeće materijale u području energetike.

Najbrži način da vodik ispuni ili isprazni materijal za skladištenje i da je postupak ponovljiv je da vodik zadrži svoj molekulski identitet. Stoga atomizacija nije poželjna kao što je u slučaju metala ili legura koji apsorbiraju vodik i stvaraju čvrstu otopinu. Za otpuštanje vodika iz metala ili legura potrebna je visoka temperatura (Mg intermetalni hidridi otpuštaju vodik pri ≈ 300 °C).[12] Iako su kompleksni hidridi, kao što su $NaAlH_4$ ili $NaBH_4$, mogući izvori molekularnog vodika te imaju veliki kapacitet (mogu skladištiti masu vodika u vrijednosti i više od 7% svoje mase), ali potrebna je povišena temperatura i za regeneraciju takve vrste spojeva potreban je katalizator. Nadalje, ukapljivanjem vodika on ostaje u molekulskoj formi, no energija koju je potrebno uložiti za ovakvu fizikalnu promjenu je u vrijednosti 40–50% topline koju vodik kao gorivo može proizvesti. MOF-ovi izbjegavaju ovakve probleme, ali nailaze na svoje koji nisu izraženi u ostalim načinima skladištenja.[13]

Problem na koji se nailazi pri skladištenju vodika u MOF-ove (i porozne materijale općenito) je slaba adsorpcija koja je uzrokovana malom veličinom molekule vodika i slabe interakcije koje može ostvarivati s poroznim materijalom. Variranjem specifične površine materijala i funkcionalnih skupina, koje ostvaruju interakciju s molekulama vodika, moguće je optimizirati adsorpciju materijala tako da ispunjavaju minimalne standarde koje propisuju institucije koje se bave energetskom učinkovitošću (primjerice, američki Odjel za energetiku od 2015. godine zahtjeva minimalnu adsorpciju vodika u vrijednosti 9,0% masenog udjela materijala da bi se mogao razmatrati kao isplativi materijal za praktičnu primjenu). Te standarde nije teško ispuniti pri visokim tlakovima vodika i niskim temperaturama, no približavanjem uvjetima standardnog tlaka i ambijentne temperature malo materijala uspije ispuniti zahtjeve.

2.1.1. cab-MOF-ovi

Među prvim ispitivanim MOF-ovima za skladištenje vodika bio je MOF-5 (slika 5.). Na temelju njegove topologije nalik primitivnoj kubičnoj slagalini (cab) sintetiziran je niz IRMOF-ova (*isoreticular MOFs* – izoretikularni MOF-ovi, MOF-ovi iste topologije) s različitim linearnim dikarboksilatnim ligandima, pa je prema tome MOF-5 je kategoriziran i kao IRMOF-1.

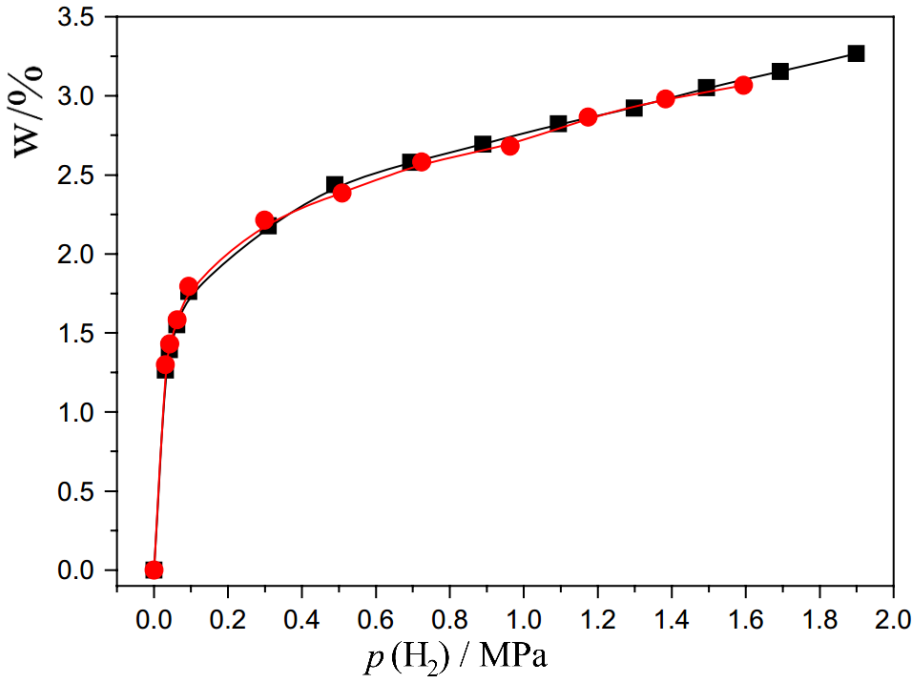


Slika 5. MOF-5 s molekulom vodika u svojoj šupljini, empirijske formule $Zn_4O(BDC)_3$, umjesto tereftalata (BDC^{2-}) korištenjem drugih linearnih dikarboksilata dobiven je niz izoretikularnih MOF-ova, IRMOF-*n* (*n* označava redni broj sintetiziranog MOF-a, n = 1–7, 8, 10, 12, 14, 16; interpenetrirana struktura nastala je u slučajevima n = 9, 11, 13, 15); žuta sfera prikazuje prostor omeđen ligandima i SBU-ovima (ako bi se svi atomi gledali kao van der Waalsove sfere, volumen i sfera bili bi manji, stoga ovakav prikaz virtualno daje dojam veće šupljine) (ref. 14).

Udjeli praznog prostora u odsutnosti gosta u IRMOF-ovima iznose između 55,8% i 91,1% i izračunate gustoće u rasponu su od ρ(IRMOF-5) = 1,00 g/cm^3 do ρ(IRMOF-16)= 0,21 g/cm^3. Iako ovi MOF-ovi imajuveliki udio praznog prostora i potencijalno velik kapacitet prema gostima, ne pokazuju veliki afinitet prema vodiku. MOF-5 ima promjer šupljine 15,2 Å, dok kinetički promjer vodika iznosi 2,89 Å, prema tome, linkeri (ligandi koji premošćuju SBU) čine šupljinu prevelikom za zadržavanje molekule vodika pa se ona ne može se efektivno adsorbirati i veliki dio šupljine ostaje neispunjen.

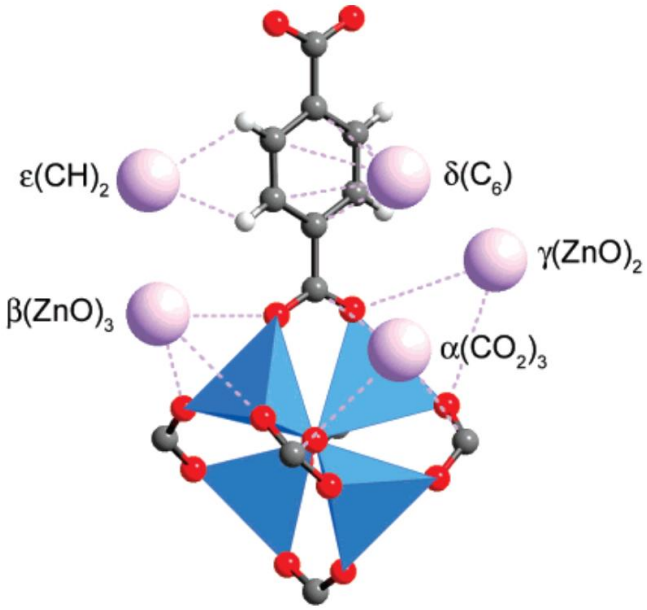
Iz adsorpcijskih izotermi za MOF-5 (slika 6.) vidi se da je pri tlaku od 1 bar adsorbirana masa vodika u vrijednosti 1,5% mase materijala. Iz drugog mjerenja određeno je da pri sobnoj temperaturi i tlaku od 20 bara vrijednost iznosi 1,0%. To ne zadovoljava potrebe za

skladištenjem i upućuje da su pore prevelike te da se ne ostvaruje dovoljno jakih interakcija potrebnih za vezanje vodika.[15]



Slika 6. Adsorpcijske izoterme za MOF-5, adsorpcija vodika pri 77 K, krivulja crne boje je za MOF-5 koji je aktiviran sušenjem pri niskom tlaku i povišenoj temperature, a crvene boje za onaj u kojem je korišten kloroform za ekstrakciju gosta prilikom aktivacije (ref. 15).

Provedbom eksperimenta neelastičnog neutronskog raspršenja[16] određena su mjesta vezanja za molekulu gosta u slučaju MOF-5 (slika 7.). Vezna mjesta argona poredana su na temelju energija vezanja: $\alpha(CO_2)_3 \gg \beta(ZnO)_3 > \gamma(ZnO)_2 > \delta(C_6) \approx \varepsilon(CH)_2$.Ustanovljeno je da su vezna mjesta $\alpha(CO_2)_3$ i $\gamma(ZnO)_2$ primarna mjesta vezanja. Vezno mjesto $\gamma(ZnO)_2$ ima prioritet pri nižim temperaturama u odnosu na $\beta(ZnO)_3$ zbog mogućnosti vezanja više molekula vodika. Okupiranost mjesta na organskim linkerima ($\delta(C_6)$ i $\varepsilon(CH)_2$) je mala i bez dodatnih funkcionalnosti ne očekuju se značajne interakcije s molekulama koje bi pridonijele adsorpciji. U današnje vrijeme radi se na funkcionalizaciji liganada tako da se poveća sorpcija vodika, ali to nije jednostavan zadatak bez da se naruši strukturni integritet ili poroznost materijala. Primjerice, korištenje liganada u kojima je električni naboj razdvojen s namjerom polarizacije molekule vodika[17], dopiranje aromatičnih liganada lakim metalima, negativno nabijanje linkera i vezanje metalnih kationa[18], modificiranje liganda dodavanjem „ruke" koja kelira metalni kation i ostaje koordinacijski nezasićen[19], sve su to načini kojima se nastoji povećati afinitet MOF-a prema maloj i nenabijenoj molekuli vodika.



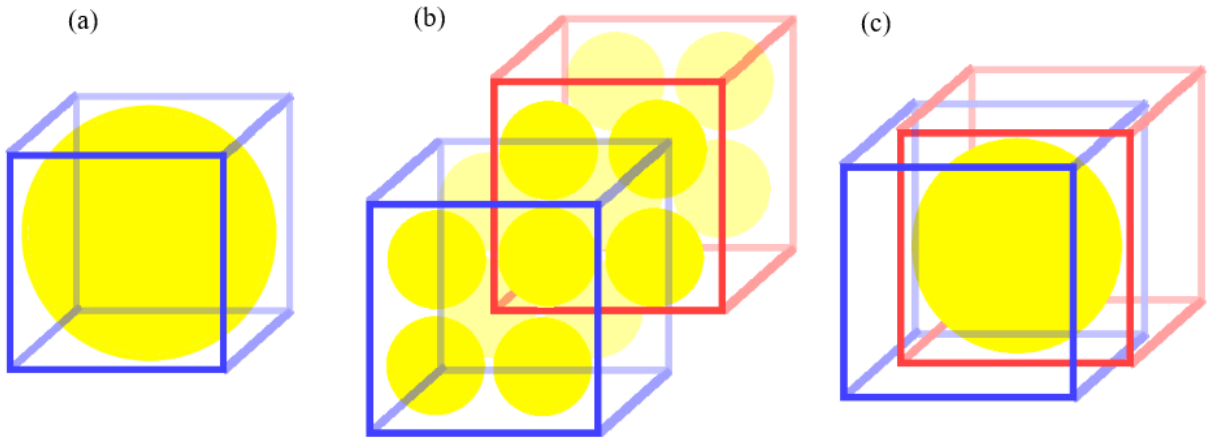
Slika 7. Vezna mjesta molekula plinova za MOF-5. Tri prikazana mjesta odnose se na SBU ($\alpha(CO_2)_3$, $\beta(ZnO)_3$, $\gamma(ZnO)_2$), a dva na ligand ($\delta(C_6)$, $\varepsilon(CH)_2$) (ref. 16).

2.1.2. Katenirani MOF-ovi

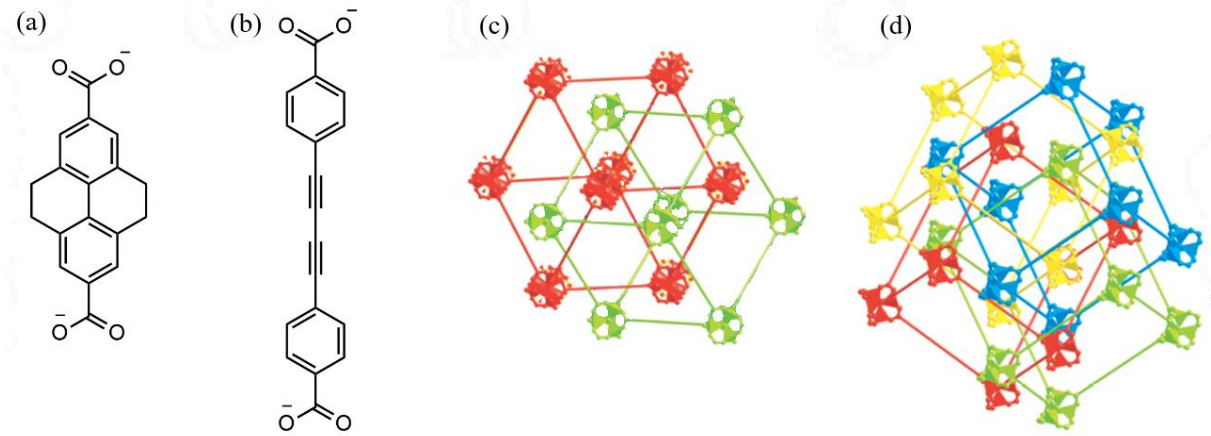
Površina za adsorpciju unutar MOF-a može se povećati na način da se mreže isprepliću (kao niti utkane u tkaninu) ili da međusobno interpenetriraju (slika 8.). Takve strukture dobivaju se ako šupljine postanu toliko velike da se unutar njih može smjestiti SBU i ligandi. Veličina šupljine direktno ovisi o duljini liganda, a korištenjem duljih liganada dobivaju se veće šupljine. S povećanjem volumena šupljina povećava se mogućnost ispreplitanja ili interpenetracije. Za razliku od neisprepletene mreže, prodiranjem jedne mreže kroz drugu smanjuju se veličine šupljina i povećava se površina materijala što je jedan od ciljeva koji se nastoji postići u procesu zadržavanja vodika unutar mreže.[13]

Jedan od MOF-ova iz prije navedene IRMOF-*n* serije, isprepleteni IRMOF-11 (jedina razlika njega i IRMOF-12 je to što IRMOF-12 nije kateniran, a oba su empirijske formule $Zn_4O(HPDC)_3$, slika 9. (a) i (c)), pokazuje najveći unos vodika u svoju strukturu u usporedbi s ostalima iz serije do n = 16. Dok MOF-5 po jediničnoj ćeliji u prosjeku sadrži 5,0 molekula vodika pri 77 K, IRMOF-11 sadrži 9,2 molekule.[20] Nadalje, IRMOF-62 ($Zn_4O(BDB)_3$) (slika 9. (b) i (d)) za razliku od IRMOF-11 pokazuje 4 mreže međusobno isprepletene. Također, topološki se može opisati da je struktura tog MOF-a nalik na dva skupa interpenetriranih mreža IRMOF-11, samo što je jedan od njih zarotiran (slika 9. (d)). Tako kateniran MOF

adsorbira više od 15 mg vodika po gramu MOF-a vodika pri 77 K i atmosferskom tlaku, dok IRMOF-11 adsorbira manje od 15 mg/g pri istim uvjetima.[21]



Slika 8. (a) Prikaz kubične mreže bez katenacije, iako je interpenetracija (b) poželjnija od ispreplitanja (c), teže je postići takvu vrstu umreženja. Naime, uzrok ovakvih vrsta umreženja jesu međumrežne interakcije (preko SBU-ova ili linkera). Isprepletene mreže stabilnije su u evakuiranom stanju, dok interpenetrirane strukture mogu postati stabilne ako su linkeri dodatno funkcionalizirani skupinama koje se međusobno privlače i ne dopuštaju da interpenetrirana struktura prijeđe u isprepletenu strukturu.



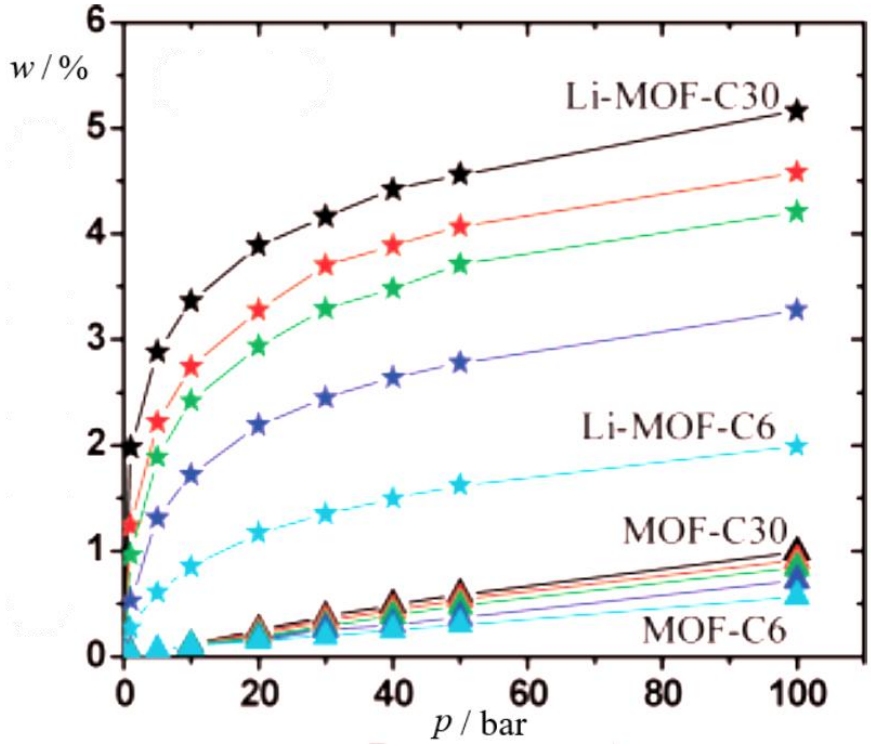
Slika 9. (a) $HPDC^{2-}$, (b) BDB^{2-} , (c) isprepleteni IRMOF-11 (ref. 21), (d) višestruko isprepleteni IRMOF-62 (ref. 21).

2.1.3. MOF-ovi s metalima kao veznim mjestima

Vjerojatno najzanimljiviji strukturni element je SBU s metalom koji je koordinacijski nezasićen. Ponekad molekule otapala ostanu vezane za metalni centar nakon sinteze MOF-a, ali takve molekule moguće je odstraniti prilikom aktivacije MOF-a bez narušavanja integriteta mreže. Time vezno mjesto postaje slobodno te izloženo šupljini i potencijalnom gostu.[13]

Primjerice, bakrov *paddlewheel* SBU ($Cu_2(-CO_2)_4$) postoji u mreži MOF-a empirijske formule $Cu_2(ATC)$ nakon što se evakuira MOF-11 ($Cu_2(ATC)(H_2O)_2 \cdot 4\ H_2O$, H_4ATC = 1,3,5,7-adamantantetrakarboksilna kiselina). Obzirom da je Cu^{2+} kation koji pokazuje Jahn-Tellerov efekt, dvije molekule vode slabo su vezane u aksijalnim položajima SBU-a i lako se odvajaju prilikom aktivacije MOF-a. Ostale četiri molekule vode također se odstrane tijekom evakuacije jer su gosti unutar mreže i ispunjavaju šupljine. Oslobođena vezna mjesta na metalnom kationu odgovorna su za vezanje molekulskog vodika. Ovakav smjer sinteze materijala da se vodik veže za metalni centar otvara put mekoj kemisorpciji, koja je zaslužna za dovoljno snažno vezanje vodika i povećanje kapacitet materijala, ali je dovoljno slaba da nije potrebna visoka temperatura otpuštanja.[22]

Predviđa se da će revoluciju u skladištenju vodika pomoću MOF-ova postići oni MOF-ovi čiji su aromatski ligandi dopirani litijem. Rađene su računalne simulacije vezanja vodika u takvim sustavima i pokazano je da je energija vezanja za litij 3 do 4 puta veća nego energija vezanja za cinkov klaster (slika 10.). Prema tome, sposobnost vezanja vodika pri sobnoj temperaturi je veća i potencijalna primjena MOF-ova dopiranih metalima niske elektronegativnosti je obećavajuća u širem području energetike.[23]



Slika 10. Adsorpcijske izoterme za MOF-ove s aromatskim ligandima i predviđene adsorpcijske izoterme za Li-dopirane MOF-ove s istim ligandima, pri T = 300 K (ref. 23).

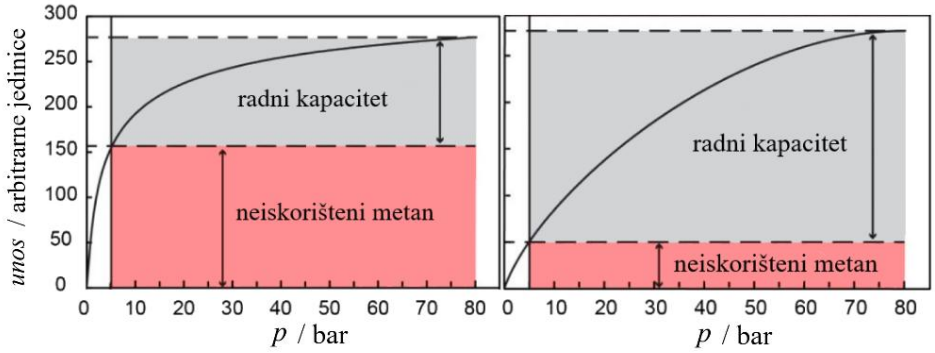
2.2. Uloga MOF-ova za jednostavne ugljikove spojeve

Ekonomija bazirana na vodiku tek je u svojem začetku. Očekuje se razvoj u narednih nekoliko desetaka godina (ako ne i više) na područjima proizvodnje i skladištenja vodika da takva ekonomija dobije ulogu glavnog igrača na području energetike. Do tog trenutka vodeći izvori energije i goriva bit će fosilna goriva.

Među alarmantnijim problemima u korištenju fosilnih goriva je emisija plinova nakon izgaranja. Ugljikov dioksid zamjetno utječe na promjene u atmosferi i oceanima, u prvom redu povećavajući kiselost te kroz dugi niz godina povećavajući temperaturu. Dosad ljudskom rukom učinjeni efekti mogu se umanjiti i može se preventirati buduća emisija CO_2 u atmosferu zamjenom dosadašnjih goriva metanomi konverzijom CO_2 u druge spojeve.[24]

2.2.1. Metan

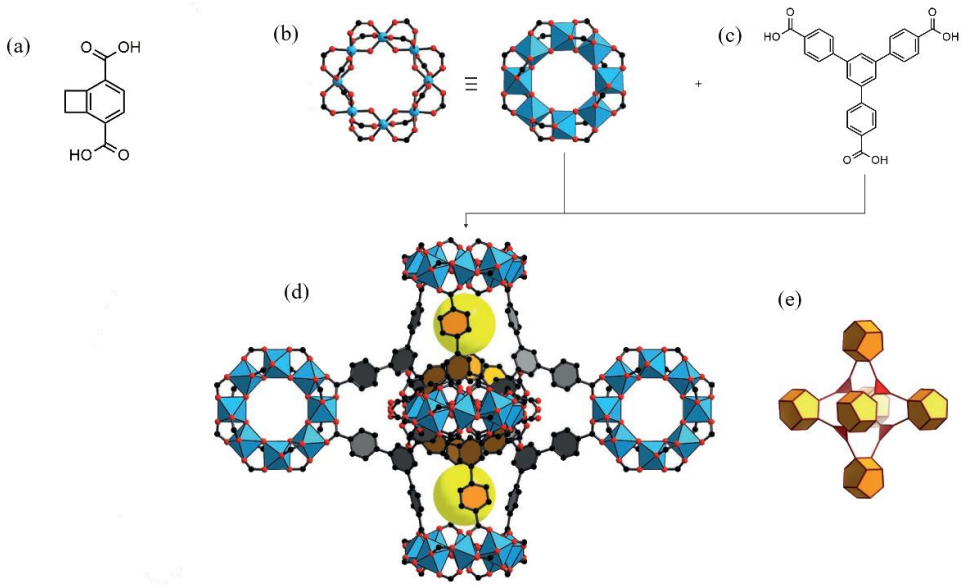
Metan se javlja kao potencijalno alternativno gorivo, u obliku prirodnog plina, koje emitira manje ugljikova dioksida (270 g CO_2 po proputovanoj milji) nego benzin (450 g CO_2 po proputovanoj milji). Ono, doduše, ne sprječava emisiju stakleničkih plinova, ali bez obzira poželjno smanjuje emisiju. Da bi se metan mogao koristiti kao gorivo, potreban je adekvatan način skladištenja i transporta. Zasad donja granica kapaciteta koju materijal mora imati je 0,5 $g_{CH_4}/g_{adsorbent}$, 700 $cm^3_{CH_4}/g_{adsorbent}$ ili 330 $cm^3_{CH_4}/cm^3_{adsorbent}$ pri 298 K i tlaku od 65 bara. Takav tlak nije komplicirano postići pomoću modernih kompresora pa je ciljni kapacitet praktično izvediv. Osim što se mora uzeti u obzir ukupni kapacitet, ne smije se izostaviti radni kapacitet materijala (slika 11.). Radni kapacitet metana definira se kao iskoristiva količina metana koja se oslobodi od maksimalnog tlaka do operacijskog tlaka desorpcije (koji je inače p = 5 bar). Prema tome, mora se naći materijal s takvim svojstvima adsorpcije da pri visokim tlakovima veže puno metana, ali da ga smanjenjem tlaka otpušta gotovo kontinuirano.[25]



Slika 11. Teoretski radni kapaciteti materijala i krivulja adsorpcije. Očito je da radni kapacitet ovisi o maksimalnom kapacitetu materijala (asimptotska vrijednost), ali jako ovisi i nagibu krivulje pri nižim tlakovima (ref. 25).

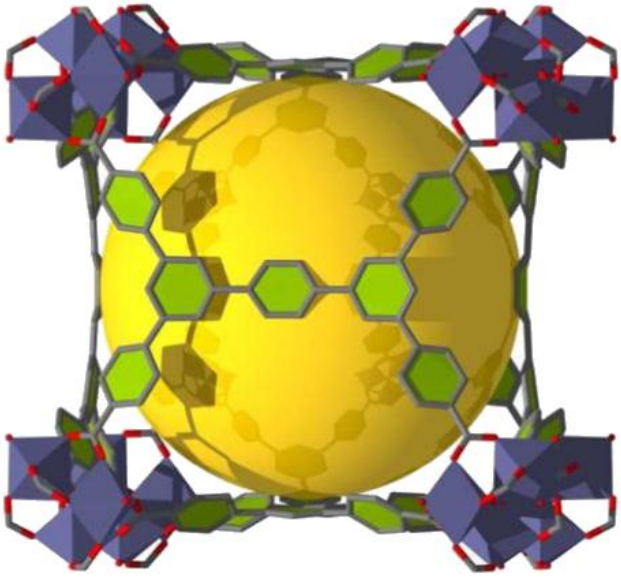
Pri sobnoj temperaturi metan je plin i, kao i vodik, nailazi na slične probleme skladištenja u MOF-ove. Ali za razliku od molekule vodika, molekula metana je veća i ima mogućnost ostvarivanja više van der Waalsovih interakcija s materijalom. Među prvima ispitanim MOF-ovima za skladištenje metana bili su oni isti kao i za vodik – IRMOF-*n* (*n* = 1–16) serija. Od svih njih najbolji se pokazao IRMOF-6 ($Zn_4O(R_6\text{-}BDC)_3$, ligand prikazan na slici 12.(b)). Taj MOF može adsorbirati 155 $cm^3_{CH_4}/cm^3_{IRMOF\text{-}6}$ (dani volumen metana je za standardni tlak i sobnu temperaturu) pri sobnoj temperaturi i tlaku od 36 atm. Takva količina u vrijednosti je 70% količine metana koja se može skladištiti u komprimiranim cilindrima pri 200 atm.[26]

Istražuju se novi MOF-ovi u kojima su SBU-ovi aluminijski klasteri ($Al_8(OH)_8(\text{-}CO_2)_{16}$ na slici 12. (b), $Al_3O(\text{-}CO_2)_6$) i njihovi kapaciteti veći su od kapaciteta IRMOF-*n*. MOF-519 (empirijske formule $Al_8(OH)_8(BTB)_4(H_2BTB)_4$, slika 12. (d), (e)) i MOF-520 ($Al_8(OH)_8(BTB)_4(HCOO)_4$) primjeri su takvih MOF-ova. MOF-519 ima H_2BTB^- ligande čija dva karboksilata ne koordiniraju metalni centar te zauzimaju prostor šupljine, dok je treći karboksilat koordiniran na metalni klaster. Ulogu (tog) koordinirajućeg karboksilata u MOF-520 ima $HCOO^-$, koji zauzima puno manje prostora šupljine i shodno tome ima veći volumen šupljineZa očekivati je da porozni materijal s manjim volumenom pora ima veću specifičnu površinu, ali MOF-519 ima manju površinu u usporedbi s MOF-520 (prema Langmuirovim izotermama, $s_{MOF\text{-}519}$ = 2660 m^2/g, $s_{MOF\text{-}520}$ = 3930 m^2/g). Unatoč tome, MOF-519 pokazuje veću adsorpciju i veći radni kapacitet od 230 $cm^3_{CH_4}/cm^3_{MOF\text{-}519}$ s gornjom granicom tlaka od p = 80 bar.[25]



Slika 12. (a) $R_6\text{-}H_2BDC$, (b) $Al_8(OH)_8(\text{-}CO_2)_{16}$ kao SBU (ref. 25), (c) H_3BTB, (d) MOF-519 (ref. 25), (e) topološki model za MOF-519 (ref. 25).

Zasad najveći kapacitet metana ima Al-soc-MOF-1 ($Al_3O(-CO_2)_6$ SBU u kombinaciji s H_4TCPT ligandom, slika 13.) u iznosu od 0,42 $g_{CH_4}/g_{Al\text{-}soc\text{-}MOF\text{-}1}$ pri p = 65 bar i T = 298 K. Pri višem tlaku i nižoj temperaturi (80 bar i 288 K) čak dostiže kapacitet od 0,5 $g_{CH_4}/g_{Al\text{-}soc\text{-}MOF\text{-}1}$. Ovim primjerom pokazalo se da su MOF-ovi superiorni konvencionalnim materijalima gledajući pohranu metana i da sintetska fleksibilnost omogućuje razvoj u smjeru prethodno postavljenog cilja.[27]



Slika 13. Al-soc-MOF-1 (ref. 27).

2.2.2. Ugljikov dioksid

Koncentracija atmosferskog ugljikova dioksida od predindustrijskog razdoblja, kada je iznosila oko 280 ppm, do današnjeg dana porasla je na preko 400 ppm[28]. Kao jedan od stakleničkih plinova, CO_2 pridonosi godišnjem povećanju prosječne temperature Zemljine atmosfere što ima negativne posljedice na globalnu biosferu. Iako izvori emisije ugljikova dioksida koji potječu od ljudskog faktora (industrijska postrojenja, transportna vozila, promjene u okolišu kao što je deforestacija...) nisu veliki kao izvori prirodne emisije (raspad bioloških tvari, dinamični sustav otapanja u morima, stanično disanje), ipak su dovoljni da naruše ravnotežu koja je postojala tisućljećima prije ljudskog utjecaja.

Zbog eksponencijalnog porasta koncentracije, cilj smanjenja emisije je hitan. Moguće ga je postići promjenom stila života (primjerice, manje ovisiti o automobilima kao prijevoznom sredstvu i koristiti javni prijevoz), primjenom dostupne tehnologije za sakupljanje ugljikova dioksida i korištenjem alternativnih goriva (metan – izgaranjem emitira se manje CO_2 nego

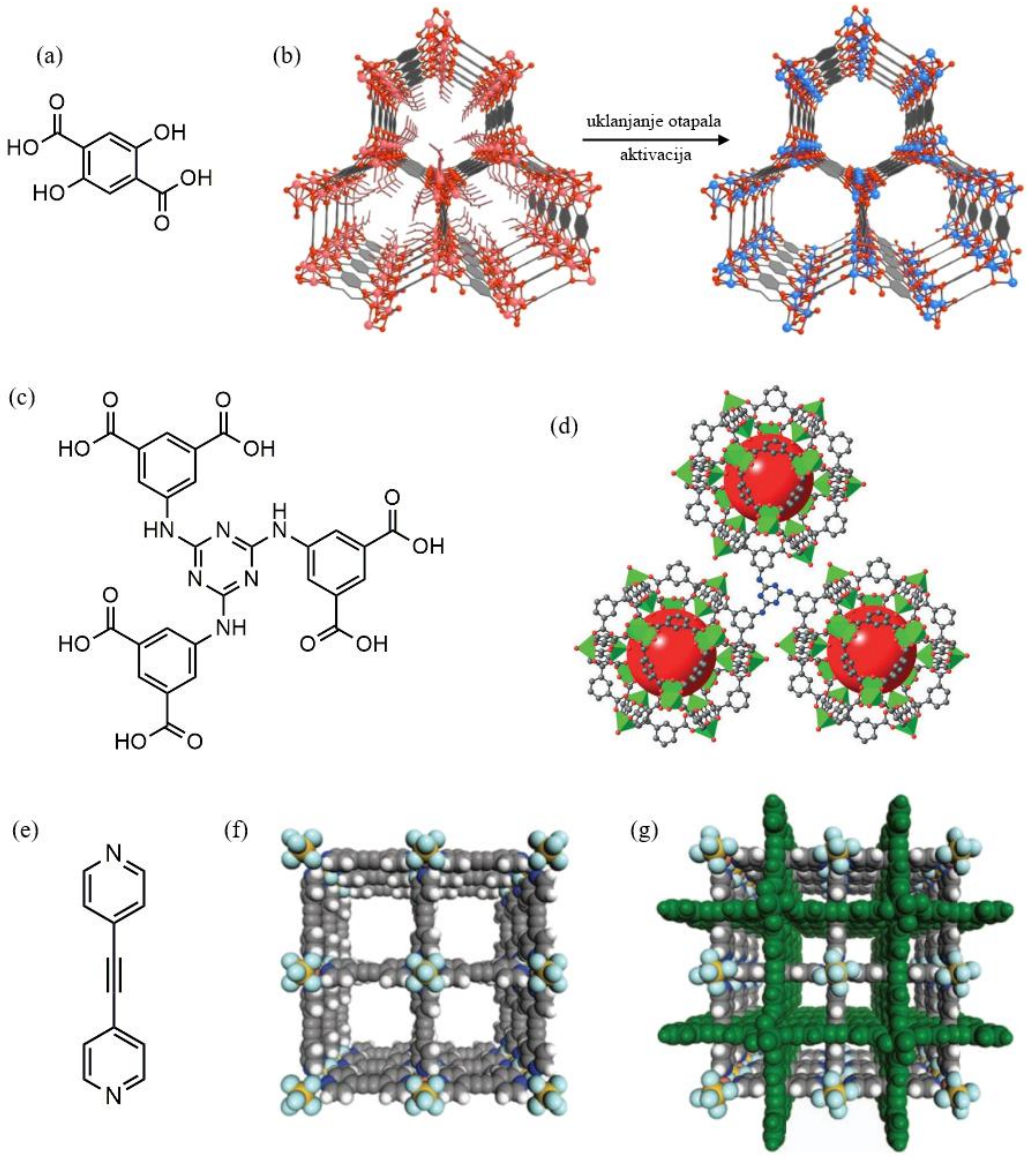
izgaranjem benzina, vodik – nema emisije CO_2 izgaranjem). Namjera smanjenja emisije je stabilizacija koncentracije CO_2 u atmosferi, da se u konačnici globalni sustav dovede u stanje ravnoteže.

Sakupljanje ugljikova dioksida i deponiranje pod površinu ($\approx$ 1 km) pod visokim tlakom jedan je od načina smanjenja emisije u atmosferu. MOF-ovi stupaju u ovu priču kao sakupljači, s velikim izazovom brzog i selektivnog sakupljanja CO_2 bez velikog utroška energije. Molekula CO_2 je nepolarna, ali puno polarizabilnija od molekule vodika ili metana. Prema tome, dekoriranje površine MOF-a funkcionalnim skupinama i nekoordiniranim metalnim mjestima puno pridonosi adsorpciji CO_2, uz prikladnu veličinu pora MOF-a za zadržavanje molekula CO_2 i specifične površine između 1000 i 2000 m^2/g.[24]

Sintetizirana je serija MOF-ova M-MOF-74 (M_2(DOT), M = Ni, Co, Zn, Mg, H_4DOT = 2,5-dihidroksitereftalna kiselina, slika 14. (a) i (b)). Od svih dosad sintetizirani MOF-ova za adsorpciju CO_2 pri sobnoj temperaturi i tlaku od 1 bar najveći kapacitet pokazuje Mg-MOF-74 (w = 37,9%).[29] Aktivira se evakuacijom otapala vezanog za metalni centar koji tako postaje slobodan za vezanje CO_2. Nadalje, kapacitet od w = 26,0 % ima Cu-TDPAT (slika 14. (c) i (d)) sa slobodnim metalnim mjestima bakrovog *paddlewheel* SBU-a i aminima kao Lewisovim bazama na TDPAT linkeru.[30]

Zanimljiv primjer kako interpenetracija može poboljšati adsorpciju je SIFSIX-Cu-2 (slika 14. (f)). Bakrovi kationi povezani DPA (slika 14. (e)) linkerom čine 2D mrežu, a SiF_6^{2-} anioni premošćuju mrežu. Interpenetrirani SIFSIX-Cu-2-i (i = oznaka za interpenetriranost; slika 14. (g)) ima 4 puta manju specifičnu površinu zbog interpenetracije, ali pore su veličine za optimalnu fizisorpciju. Kapacitet mu iznosi 23,8 %, što je skoro 3 puta više od neinterpenetrirane mreže.[31]

Iako su navedeni MOF-ovi odlični spremnici kad se izlože čistom ugljikovom dioksidu, praktična primjena ne leži u skladištenju iz jednokomponentih sustava. Naime, najveća potreba je u pročišćavanju smjese plinova nakon izgaranja, pa mjerenja provedena u čistom CO_2 ne daju realnu sliku. U smjesi plinova nakon izgaranja koncentracija CO_2 je najveća pa je najlakše adsorbirati CO_2. Najveće probleme u dizajniranju adekvatnog MOF-a za adsorpciju CO_2 u ovakvim sustavima stvaraju voda i dušik. Dušika u takvoj smjesi ima i do 5 puta više, a voda se lako veže na nepotpuno koordinirani metalni centar pa je kompetitor za vezno mjesto. Također, voda može protonirati amine odgovorne za kemisorpciju i time ih deaktivira.[24]



Slika 14. (a) H_4DOT, (b) Mg-MOF-74, plavom bojom naznačen je nepotpuno koordiniran Mg (ref. 29), (c) H_6TDPAT, (d) dio Cu-TDPAT strukture (ref. 30), (e) DPA = 4,4'-dipiridilacetilen, (f) SIFSIX-Cu-2 i (g) interpenetrirani SIFSIX-Cu-2-i (ref. 31).

Nekoliko MOF-ova ulazi u obzir za pročišćavanje ispušnih plinova od CO_2, a oslanjaju se na kemisorpciju pomoću amino skupine ili na nepolarne interakcije mreže i CO_2.

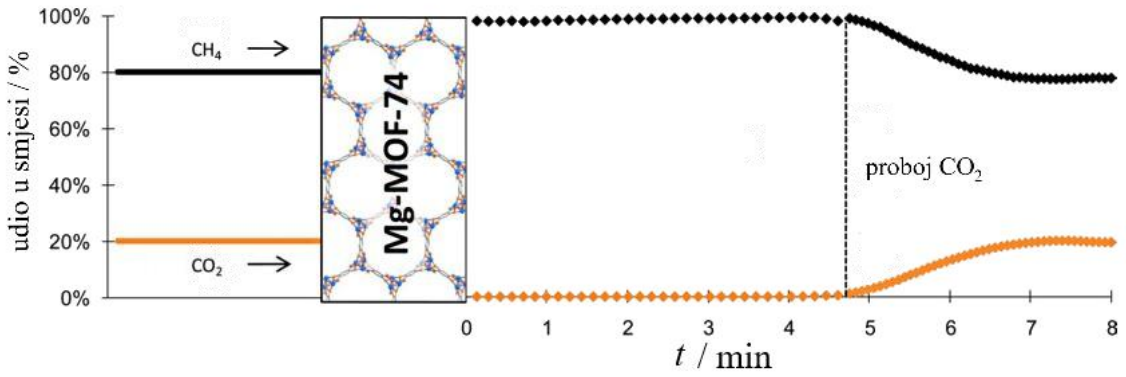
Tablica 1. Prigodni MOF-ovi za sorpciju CO_2 pri visokim udjelom N_2 i relativne vlažnosti (ref. 24)

Materijal	**Metoda recikliranja**	**Kapacitet, *w*/%**	**Vrsta sorpcije**
IRMOF-74-III-CH_2NH_2	povećana temperatura	3,5	kemisorpcija
mmen-Mg_2(DOBPDC)	povećana temperatura ili tlak	15,6	kemisorpcija
SIFSIX-3-Zn	povećana temperatura ili tlak	9,5	fizisorpcija

IRMOF-74-III-CH_2NH_2 i mmen-Mg_2(DOBPDC) iste su topologije kao i Mg-MOF-74, posjeduju kanale unutar kojih se nalaze aminske „ruke" za hvatanje molekula CO_2 i stvaranje amidne veze. Također, SIFSIX-3-Zn je izoretikularan s SIFSIX-Cu-2, ali ligand je puno kraći zbog čega su šupljine manjeg dijametra, d = 3,84 Å. Kinetički promjeri molekula CO_2 i N_2 su manji od veličine šupljine (d_{CO_2} = 3,3 Å, d_{N_2} = 3,6 Å) i obje molekule mogu stati unutar šupljine, no dušik ne može ući kroz njezin otvor (promjer otvora je manji od promjera šupljine).

Preferentna metoda recikliranja MOF-ova je pomoću povišenja temperature. U industrijskim postrojenjima postoji rasipna toplina koja se može iskoristiti za zagrijavanje i otpuštanje adsorbiranog CO_2, dok povećani tlak postiže se pomoću komprimiranog dimnog plina za čije je dobivanje potreban utrošak energije.

Već spomenuti Mg-MOF-74 pokazuje odličan kapacitet za CO_2, ali nije primjenjiv u pročišćavanju dimnog plina zbog vezanja vode na koordinacijsko mjesto metalnog kationa i smanjivanja kapaciteta. Usprkos tome, našao je svoju primjenu u pročišćavanju suhog metana.[29]



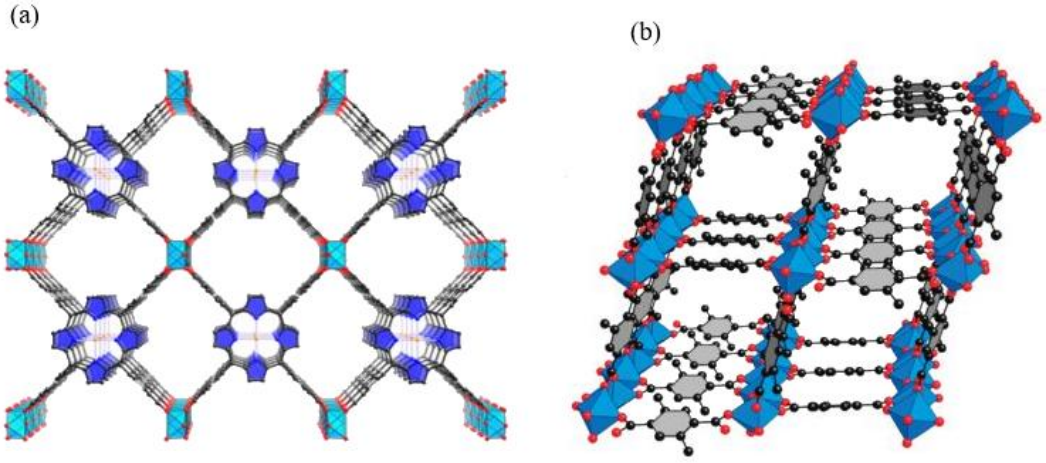
Slika 15. Eksperiment separacije metana i ugljikova dioksida, smjesa CO_2/CH_4 = 1/4 propuštana je kroz MOF protokom 10 mL/min. Na temelju krivulja vidi se da do zasićenja Mg-MOF-74 u potpunosti adsorbira CO_2 i da nezamjetno adsorbira CH_4. Nakon što se MOF zasiti s CO_2 dolazi do proboja iz MOF-a i detektira se CO_2 u toku plinova nakon propuštanja (ref. 29).

2.2.3. Katalitički MOF-ovi za jednostavne ugljikove spojeve

Iako ugljik u molekuli ugljikova monoksida nije u najvišem oksidacijskom stanju, potencijal ugljikova monoksida nije velik da se koristi kao gorivo. Stoga primjena ovog ugljikovog spoja leži u sposobnosti redukcije drugih spojeva i oksidacije do ugljikovog dioksida, koji se kasnije može skladištiti na načine opisane u prethodnom podnaslovu ili se može regenerirati u ugljikov monoksid za ponovnu redukciju.

Elektrokatalitičkom redukcijom CO_2 otopljenog u vodi moguće je dobiti CO pomoću Co-porfirinskog MOF-a ($Al_2(OH)_2$(TCPP-Co), TCPP-H_2^{4-} = 4,4′,4″,4‴-(porfirin-5,10,15,20-tetrail)tetrabenzoat, slika 16. (a)). Film MOF-a nanoveličine vezan na vodljivu plohu i povezan u strujni krug kao katoda aktivno reducira CO_2 u CO sa selektivnosti od 76% (obzirom da se kataliza odvija u vodenoj otopini, drugi produkt redukcije je H_2). Krajevi porfirinskih prstenova funkcionalizirani su karboksilatima koji se vežu za linearne aluminijske SBU-ove koji čine anorgansku okosnicu. Naime, elektron se dovodi Co(II) centru u porfirinu koji se reducira u Co(I). U konačnici Co(I) reducira CO_2 u CO.[33]

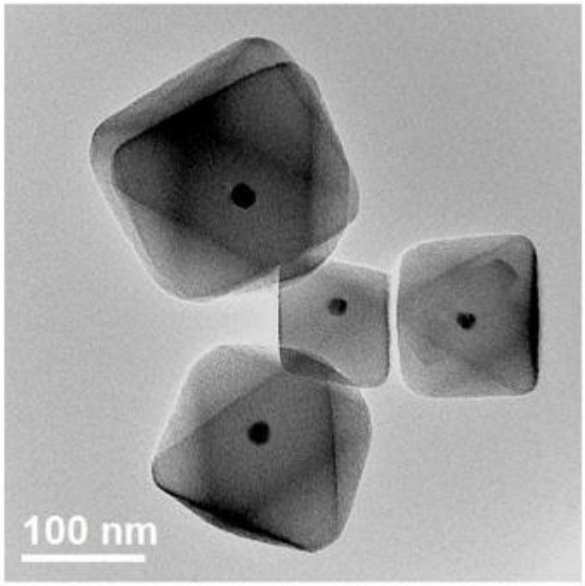
Ugljikov monoksid može se iskoristiti kao jedna od ishodnih tvari (uz metan i kalijev peroksodisulfat) za sintezu octene kiseline i uz mikroporozni MOF (MIL-47, VO(BDC) · $(H_2BDC)_{0,75}$ ili MOF-48, VO(DMBDC) · $(H_2DMBDC)_{0,4}$, slika 16. (b) bez gostiju) kao katalizator. Jedina razlika ova dva MOF-a je u ligandima (H_2DMBDC je dvostruko metilirani H_2BDC) i očekivano je da su oni izoretikularni. Nakon aktivacije MOF-a uklanjanjem dikarboksilatnih gostiju zaostalih nakon sinteze, MOF-ovi su katalitički aktivni nekoliko ciklusa bez pada razine aktivnosti. Reakcija se može provoditi bez ugljikova monoksida (donor drugog ugljikovog atoma octene kiseline je metan), ali je reakcija manje selektivna (metilira se trifluoroctena kiselina koja služi kao otapalo) i potrebno je koristiti više oksidansa.[34]



Slika 16. (a) $Al_2(OH)_2$TCPP-Co (ref. 33), (b) VO(DMBDC) (ref. 34).

Poznato je da se metanol može dobiti hidrogeniranjem ugljikova dioksida i iskorištavati u sintetske svrhe ili kao gorivo visoke energetske vrijednosti (malo manje vrijednosti od metana). Trenutačno se na industrijskoj skali proizvodi od smjese plinova (H_2, CO_2, CO) uz korištenje Cu/ZnO/Al_2O_3 katalizatora. Problem ovog katalizatora (i još nekolicine) jest što ne

provodi selektivno reakciju i uz metanol nastaju ugljikovodici i ugljikov monoksid. U novom katalizatoru temeljenom na cirkonatnom MOF-u Cu⊂UiO-66 (UiO-66 = $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$, o cirkonatnim klasterima bit će više riječi kasnije; simbol ⊂ označuje da se bakar nalazi unutar MOF-a), bakrov nanokristal oklopljen je MOF-om ($r_{\text{nanokristal}} \approx 18$ nm). U odnosu na standardni katalizator pokazuje 8 puta veću početnu brzinu reakcije i reakcija je u potpunosti selektivna u korist nastajanja metanola.[32]



Slika 17. TEM slika nanokristalnog Cu⊂UiO-66 (ref. 32).

2.3. Sorpcija vode iz zraka

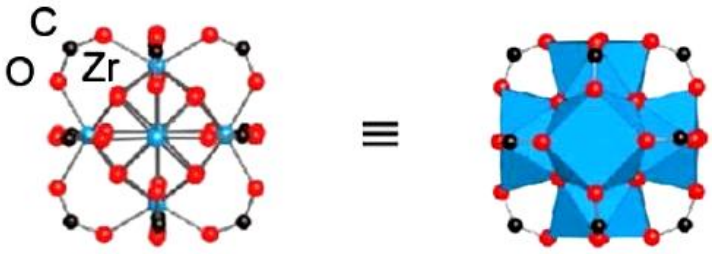
Dvije trećine svjetske populacije bori se s problemima pomanjkanja čiste tekuće vode za piće. Pretpostavlja se da se u atmosferi nalazi oko $1{,}3\times10^{16}$ L vode u obliku kapljica ili vodene pare pa je atmosferska voda od velikog interesa u rješavanju navedenog problema. Postoje načini ukapljivanja vode ili sakupljanja magle, no takvi postupci uglavnom zahtjevaju relativnu vlažnost od 100%. Dok s druge strane, konvencionalni materijali koji sakupljaju vodu, kao što su zeoliti ili silika-gelovi, prejako vežu vodu pri niskoj vlažnosti pa je pak potreban veliki utrošak energije da se voda desorbira. MOF-ovi izbjegavaju ove poteškoće te se danas dizajniraju materijali s velikom fleksibilnosti modifikacija kojima se može fino podesiti afinitet vezanja vode.[35]

Prilikom odabira optimalnog MOF-a za sorpciju vode potrebno je uzeti nekoliko stvari u obzir: stabilnost u prisutnosti vode, hidrofilnost i dijametar šupljina unutar kojih se veže voda. Karboksilati i azolati prijelaznih metala su među prvim logičnim izborima jer je poznato da su stabilni u vodenim otopinama. Hidrofilnost i dijametar (ili pak vrsta poroznosti) ovise od MOF-a do MOF-a i njihov utjecaj može se promatrati unutar serije MOF-ova iste topologije.

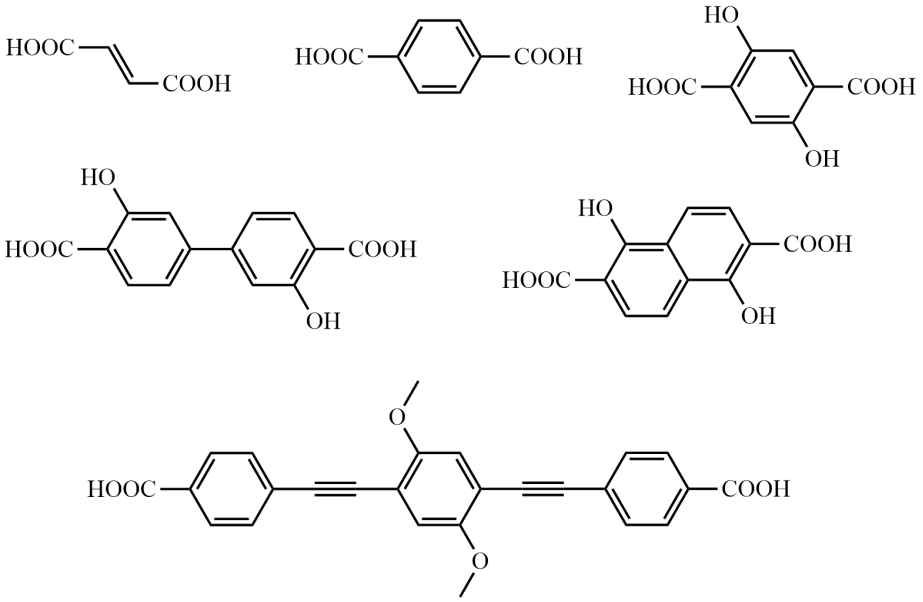
Poželjno je da se voda iz MOF-a desorbira pomoću malog utroška energije. Također, nastoji se iskoristiti energija iz lako raspoloživih izvora, kao što je npr. Sunce. Voda se desorbira u obliku vodene pare pa ju je potrebno ukapljiti hladilom.

2.3.1. Karboksilati cirkonatnih SBU-ova

Pripravljena je serija karboksilatnih MOF-ova u kojima su SBU-ovi cirkonatni klasteri, $Zr_6O_4(OH)_4(-CO_2)_{12}$ (slika 18.). Svi linearni dikarboksilati (slika 19.) u kombinaciji s ovim klasterom iste su topologije – klasteri čine gustu kubičnu slagalinu u čijim se šupljinama veže voda.[36]

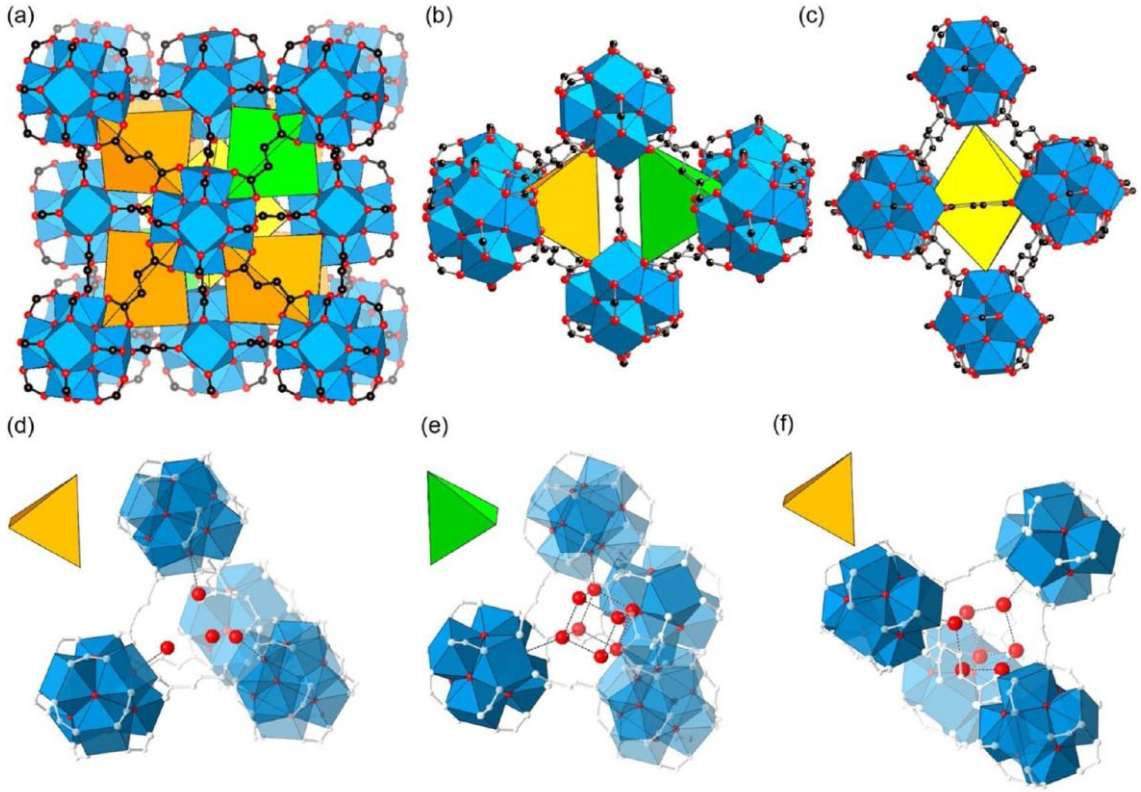


Slika 18. Cirkonatni klaster $Zr_6O_4(OH)_4(-CO_2)_{12}$ (ref. 36).



Slika 19. Linearne karboksilne kiseline kao linkeri u MOF-ovima za adsorpciju vode.

Dobro je istražen MOF-801 ($Zr_6O_4(OH)_4$(fumarat)$_6$). U njemu postoji 3 vrste simetrijski neovisnih šupljina od kojih su dvije tetraedarskog oblika, a jedna oktaedarskog.

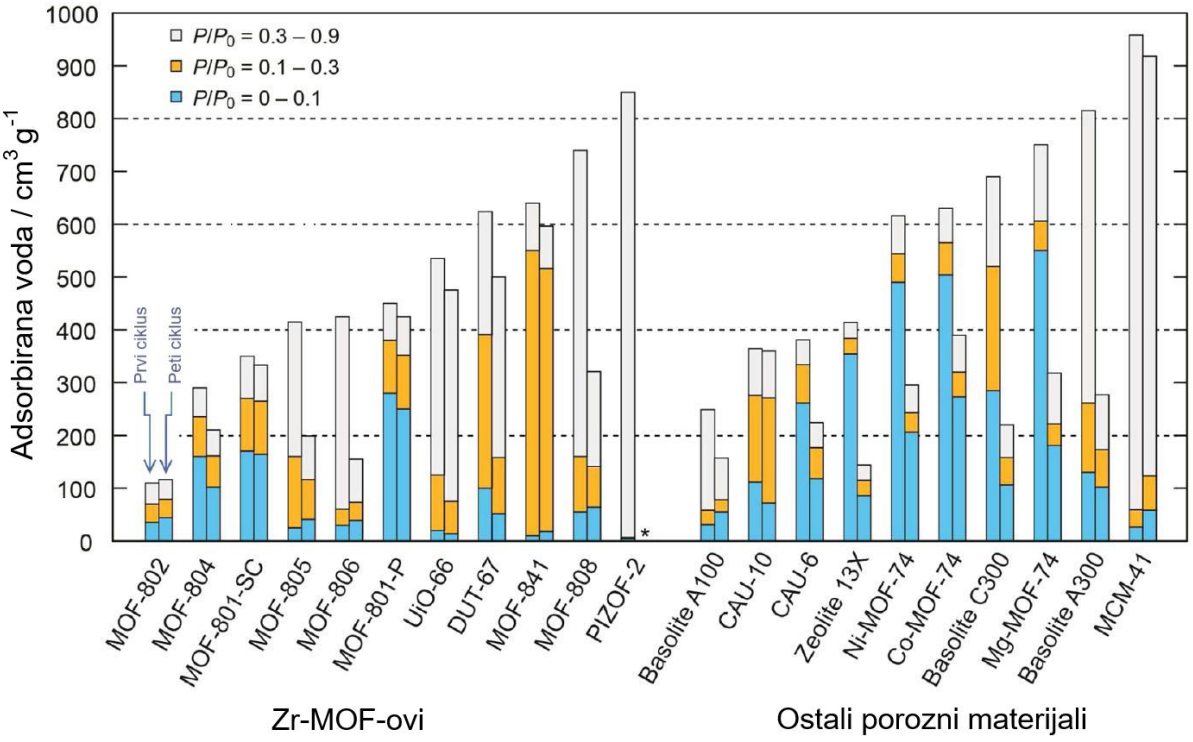


Slika 20. MOF-801 (a) prikaz strukture, (b) tetraedarske šupljine, (c) oktaedarska šupljina, (d) molekule vode vezane na primarno vezno mjesto, (e) kubični klaster primarno i sekundarno vezanih molekula vode, (f) nepotpuni kubični klaster vezanih molekula vode (ref. 36).

Voda se prvo veže unutar tetraedarskih šupljina, a tek pri većem parcijalnom tlaku vode i u oktaedarskim šupljinama. Objašnjenje je da tetraedarske šupljine posjeduju μ^3-OH grupe cirkonatnog klastera koje imaju ulogu veznog mjesta na kojeg se molekule vode vežu vodikovim vezama. Obzirom da unutar oktaedarskih šupljina ne postoji takvo/primarno vezno mjesto, pretpostavlja se da je popunjavanje oktaedarskih šupljina uzrokovano stvaranjem vodikovih veza s postojećim adsorbiranim molekulama vode koje su vezane unutar tetraedarskih šupljina.

Praškasti MOF-801 pokazuje veću adsorpciju vode pri istim uvjetima u odnosu na monokristal (MOF-801-P u odnosu na MOF-801-SC, slika 20.). Također, M-MOF-74 (M = Ni, Co, Mg) pokazuju veću adsorpciju vode od MOF-801. No, prolaskom kroz više ciklusa adsorpcije i desorpcije mogućnost adsorpcije im naglo opada. Toliki pad adsorpcije nije intenzivno izražen u MOF-801-P/SC.

Dakle, pri uvjetima niske relativne vlažnosti, cirkonatni MOF-801 je dobar izbor za adsorpciju vode. Ukoliko je relativna vlažnost malo veća (≈ 30%), MOF-841 je bolji izbor za adsorpciju vode. Razlika u profilima adsorpcije ta dva MOF-a potječe od razlike u strukturama. MOF-841 ima veće šupljine i manje primarnih veznih mjesta po jediničnoj ćeliji u odnosu na MOF-801. Nakon što se molekule vode vežu na ta mjesta, izbor vezanja sljedećih



Slika 21. Adsorpcija vode Zr-MOF-ova i ostalih reprezentativnih poroznih materijala pri različitim uvjetima vlage (ref. 36).

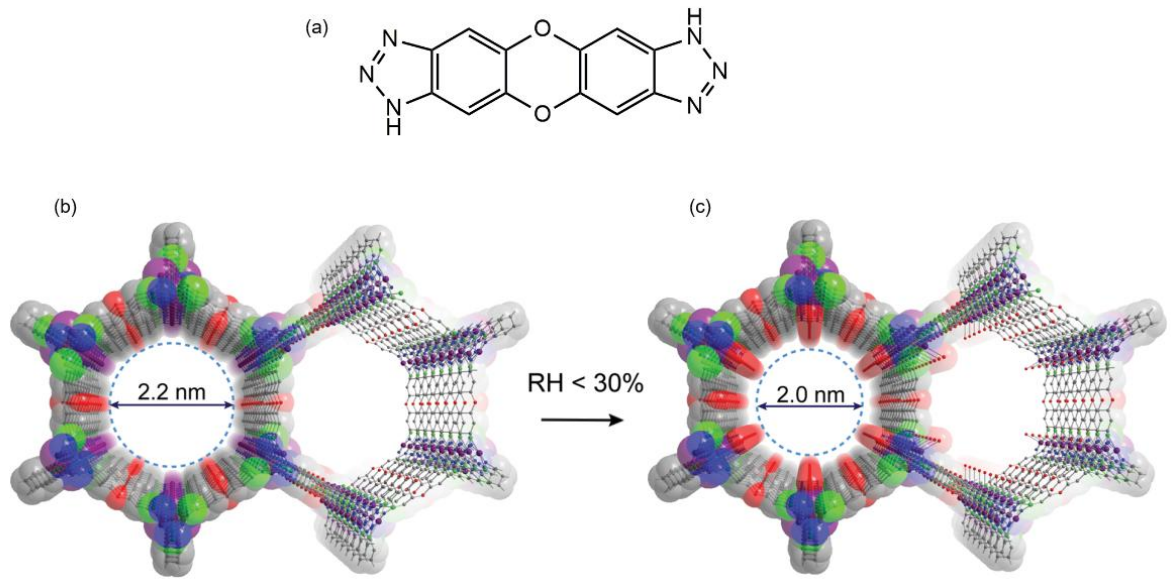
molekula je veći – μ^3-OH skupina može ostvariti jednu vodikovu vezu, dok primarna adsorbirana voda više njih. Zbog relativno velikog promjera šupljina (d = 11,6 Å) u odnosu na MOF-801, voda se može gusto pakirati unutar nje pa se može skladištiti više molekula.

2.3.2. M_2Cl_2BTDD

Za razliku od Zr-MOF-ova u kojima se voda veže za hidroksilnu skupinu klastera, u mezoporoznom MOF-u empirijske formule M_2Cl_2BTDD (M = Co, Ni, Mn; slika 22. (a) i (b)) voda se primarno veže unutar kanalnih pora za izložen metalni centar i postupno ispunjava prostor pora. Od navedenih, MOF baziran na kobaltu pokazuje najveću adsorpciju vode.

Da bi se izbjegla nepoželjna histereza prilikom desorpcije vode, promjer pore mora biti ispod kritičnog dijametra D_c tekućine. Kritični dijametar definiran je kao veličina pora pri kojoj se mehanizam adsorpcije mijenja iz kontinuirajućeg ispunjavanja pora u histereznu kapilarnu kondenzaciju koja je uglavnom ireverzibilna. Za vodu pri 25 °C kritični dijametar iznosi D_c = 2,076 nm, što znači da bi adsorbens trebao imati poru dijametra oko 2,0 nm da bi se što bolje iskoristio prostor za adsorpciju vode bez pojave kapilarne kondenzacije.

Navedeni MOF je odličan kandidat za adsorpciju vode jer s adsorbiranom vodom ima promjer pora 2,0 nm (slika 22. (c)), metalni centar je vezno mjesto koje je dobro definirano i ligand je azolatni derivat pa je MOF postojan u prisutnosti vode.



Slika 22. (a) H_2BTDD, (b) struktura bezvodnog aktiviranog Co-MOF-a, (c) struktura Co-MOF-a s vezanom vodom (ref. 37).

Potencijal ovog MOF-a za sakupljanje vode pri uvjetima niske relativne vlažnosti istražio se simuliranjem sustava u kojem je MOF prvo izložen relativnoj vlazi od 35 % i temperaturi od 25 °C (slično noćnim uvjetima u Atacami, Sonoranu, arapskim pustinjama), pa izložen vlazi od 5% i temperaturi od 45 °C (slično dnevnim uvjetima istih prostora). Pokazalo se da u jednom takvom ciklusu ovaj MOF adsorbira i desorbira 0,82 g vode po 1 g MOF-a, što je skoro dvostruko više u odnosu na MOF-841 pri istim uvjetima.[37]

2.4. Katalitički MOF-ovi u organskoj kemiji

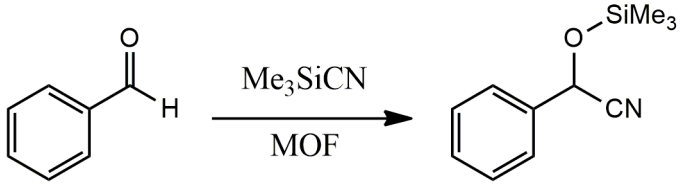
U ovom radu već je opisano nekoliko MOF-ova koji posjeduju katalitičku aktivnost. U ovoj cijelini glavni fokus bit će na reakcijama koje se provode na većim skalama u prisutnosti MOF-ova i na neke specifične reakcije potrebne u organskoj sintezi. Istraženi su MOF-ovi čija se katalitička domena nalazi u obliku metalnih čvorova ili klastera, ili u obliku organskih ili anorganskih liganada. Također, postoje i oni koji u svojoj šupljini sadrže molekulske goste koji su odgovorni za katalitičku aktivnost.

2.4.1. Friedel-Craftsova alkilacija

Nakon skoro 20 godina otkako je MOF-5 prvi put sintetiziran i okarakteriziran, uvidjela se katalitička sposobnost ovog MOF-a s $Zn(OH)_2$ nanoklasterima u Friedel-Craftsovom alkiliranju. Sustav pokazuje izrazitu regioselektivnost *tert*-butiliranja toluena i bifenila na *para* položaju (82 % za toluen, 96 % za bifenil). U odnosu na tipični katalizator $AlCl_3$ za ovakve vrste alkiliranja, u MOF-u postoje dobro definirane šupljine koje su odgovorne za selektivnost reakcije. Katalitička aktivnost pripisuje se nanoklasterima cinkova hidroksida koji djeluju kao Lewisove kiseline.[38]

2.4.2. Cianosililacija aldehida

Nekoliko katalizatora koristi se u reakciji cianosililacije karbonilnih spojeva (slika 23.). Svaki od njih radi na istom principu – metalni kation ponaša se kao Lewisova kiselina u reakciji. $Cd(4,4'\text{-bpy})_2(NO_3)_2$ (4,4'-bpy = 4,4'-bipiridil) može se koristiti kao heterogeni katalizator s iskorištenjem reakcije od 77 %,[39] a HKUST-1 ($Cu_3(BTC)_2$) s iskorištenjem od 57 %.[40] Problem koji se pojavljuje kod MOF-a HKUST-1 je redukcija Cu(II) benzaldehidom. Time se smanjuje aktivnost MOF-a i s tim razlogom je iskorištenje reakcije manje.

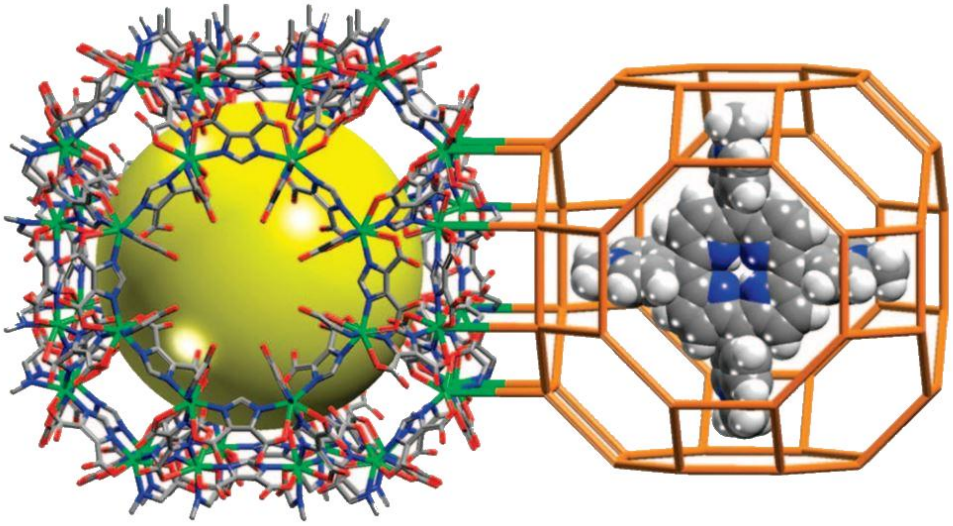


Slika 23. Cianosililacija benzaldehida.

U suvišku trimetilsilil cianida (2 ekvivalenta za reakciju) i prisutnosti katalizatora MIL-101 ($Cr_3F(H_2O)_2O(BDC)_3$) reakcija je provedena unutar 3 h s iskorištenjem od 98,5 %. Prednost ovog katalizatora u odnosu na HKUST-1 je veća stabilnost u reducirajućoj okolini i pri povišenoj temperaturi.[41]

2.4.3. Oksidacijske reakcije

Poznati su primjeri oksidativne katalize pomoću metaliranih porfirina koji su zarobljeni unutar šupljina zeolita. Usporedno zeolitima sintetizirani su MOF-ovi koji sadrže porfirinske prstenove unutar svojih šupljina.Ako je poželjno da porfirinski prsten nije kovalentno vezan za mrežu, potrebno ga je dodati u reakcijsku smjesu za sintezu takvog MOF-a, ali ne smije sadržavati karboksilatne ili bilo kakve druge kelirajuće skupine. Tako je sintetiziran rho-ZMOF (u kojem je $[In_{48}(HImDC)_{96}]$ je dio mreže koji okružuje šupljinu, H_3ImDC = 4,5-imidazoldikarboksilna kiselina, slika 24.) u čijim je šupljinama smješten pozitivno nabijen porfirinski prsten koji stabilizira negativno nabijenu mrežu. Postsintetsko metalirani prsten manganom(II) pokazuje katalitičku aktivnost oksidacije cikloheksana u cikloheksanol i cikloheksanon pomoću *tert*-butil hidroperoksida.[40]

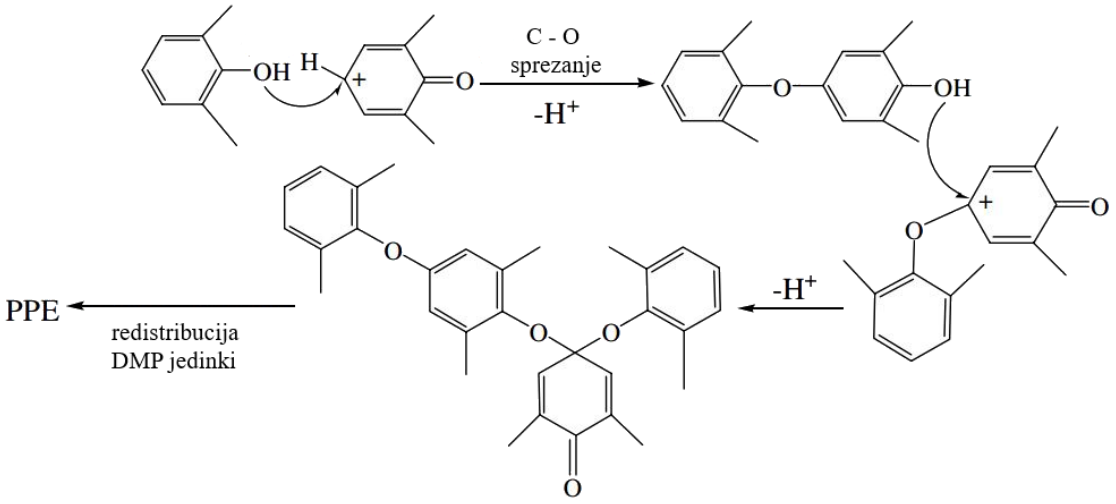


Slika 24. rho-ZMOF s 5,10,15,20-tetrakis(1-metil-4-piridinil)porfirinom unutar šupljine (ref. 40).

Hidroksilacija linearnih ili cikličkih alkana može se postići uz pomoć katalizatora PIZA-3 $(Mn(TCPP)Mn_{1.5})(DMF)\cdot 5$ DMF) i jodosilbenzena kao oksidansa. Iskorištenja za hidroksilaciju cikloheksana i cikloheptana su do 50 %, a nusprodukti su odgovarajući ketoni (< 6 %) i hidroksilna i keto skupina na istoj molekuli (< 9 %). Puno bolje iskorištenje i selektivnost reakcije dobivena je epoksidacijom ciklooktena čije iskorištenje iznosi 74 %.[42]

Linearni polimerni MOF-ovi $Cu(SO_4)$(pbbm) i $Cu(CH_3COO)_2$(pbbm) · CH_3OH (pbbm = 1,1'-(1,5-pentandiil)bis-1H-benzimidazol) pri sobnoj temperaturi kataliziraju polimerizaciju 2,6-dimetilfenola (DMP) u industrijski važan polimer poli(1,4-fenilen-eter) (PPE) i u difenokinon (DPQ). Vodikov peroksid je oksidans i natrijev metoksid može poslužiti kao

kokatalizator. U optimalnim slučajevima selektivnost za PPE je skoro 90 % i iskorištenje obzirom na DMP oko 85 %.[45]

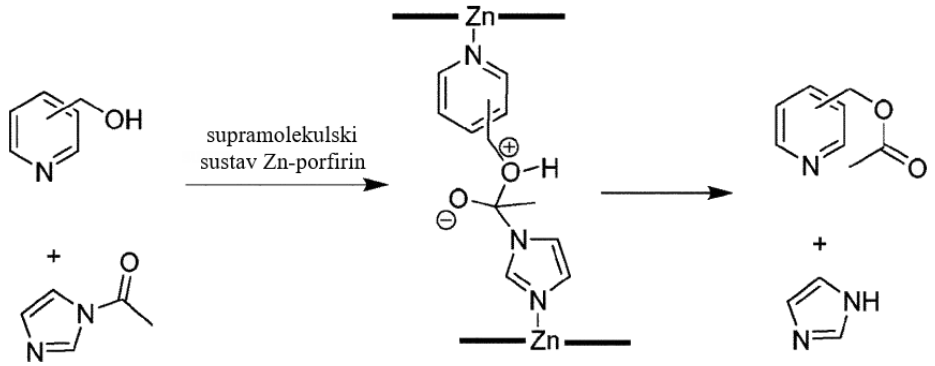


Slika 25. Predložen mehanizam oksidativne sprege kojeg kataliziraju $Cu(SO_4)(pbbm)$ i $Cu(CH_3COO)_2(pbbm) \cdot CH_3OH$ (ref. 45).

Već je spomenuto da se MIL-101 može koristiti u katalitičke svrhe cianosililacije, ali ako se njegova šupljina ispuni Kegginovim tipom soli, komopozitni klaster unutar MOF-a postaje katalitički aktivan. Primjerice, $[PW_{11}TiO_{40}]^{5-}$ unutar MIL-101 uz vodikov peroksid oksidira *α*-pinen u odgovarajući alkohol i keton. No, ako se umjesto njega koristi $[PW_{11}CoO_{40}]^{5-}$, oksidacija se može provoditi pomoću O_2 koji, za razliku od H_2O_2, ne degradira MIL-101.[40]

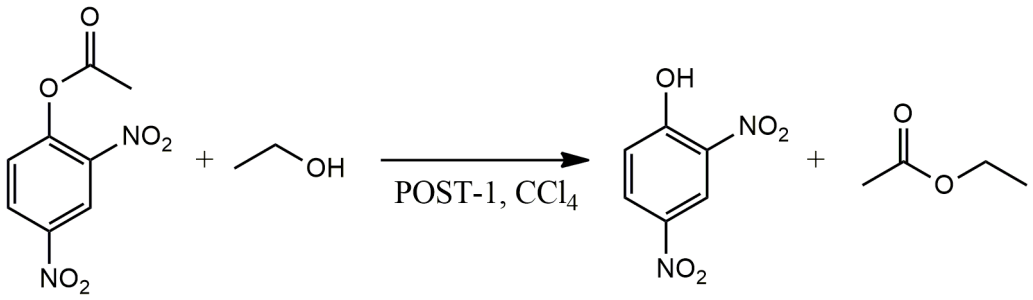
2.4.4. Reakcija transacetilacije

Nekoliko MOF-ova uspješno provode reakciju transesterifikacije na male molekulske supstrate. Cinkov centar u porfirinu koji je dio ZnPO-MOF-a služi kao vezno mjesto piridilkarbinola i *N*-acetilimidazola. Neovisno na kojem se mjestu nalazi karbonilna skupina na piridinu reakcije idu s neznatim razlikama u brzinama.



Slika 26. Transacetilacija piridinkarbinola posredovana ZnPO-MOF-om (ref. 40).

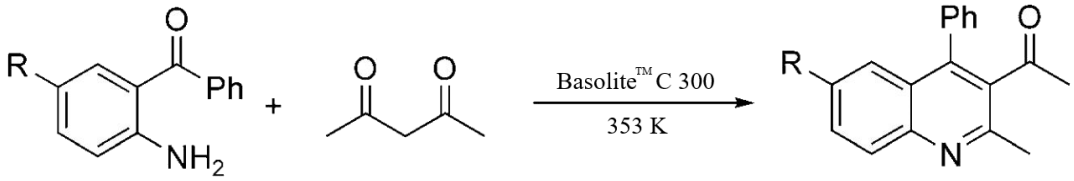
Aromatski esteri mogu biti acetilni donori u reakciji kataliziranoj pomoću POST-1 (Zn_3-O(L_4-H)$_6$]· 2 H_3O·12 H_2O). Reakcija s velikim akceptorima kao što su isobutanol, neopentalnol ili 3,3,3-trifenilpropan-1-ol pokazuje puno manju brzinu nego ona s etanolom, što upućuje da se reakcija odvija unutar šupljina u koju ne mogu ući veliki supstrati.[40]



Slika 27. Transacetilacija etanola posredovana MOF-om POST-1.

2.4.5. Friedländerova reakcija

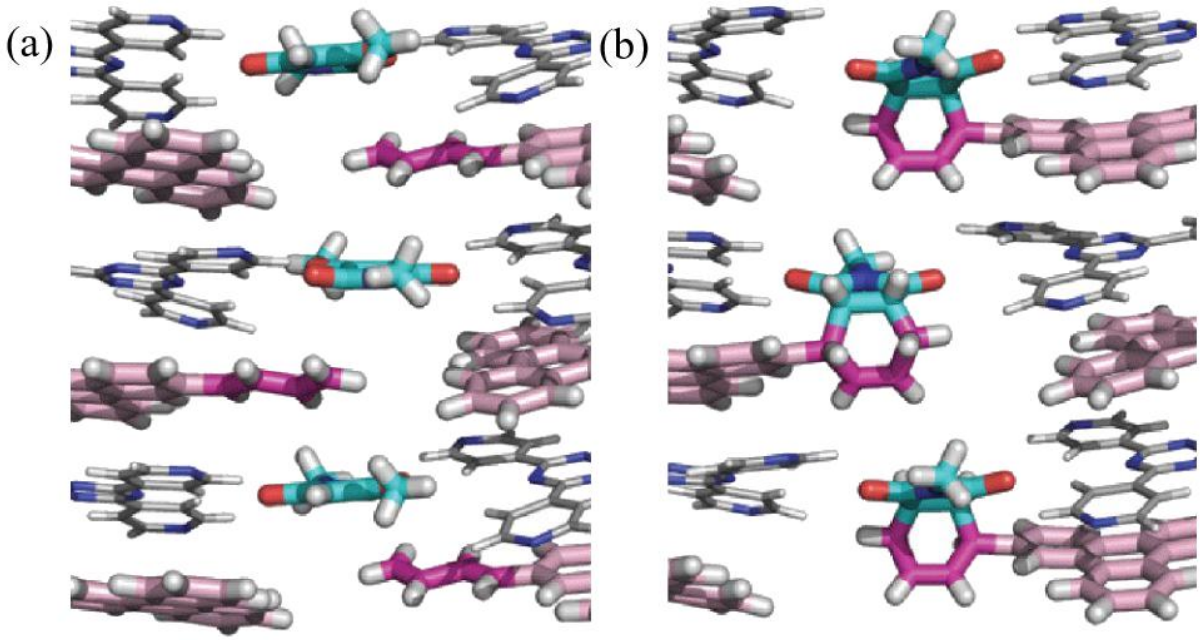
Pokazalo se da komercijalno dostupan Basolite™ C 300 ($Cu_3(BTC)_2$) nije jako stabilan i katalitički aktivan u cianosililacijskoj reakciji. Ali kao Lewisova kiselina pun pogodak je za Friedländerovu reakciju između 2-aminobenzofenona i acetilacetona. Nakon sat vremena provođenja reakcije pri 353 K, iskorištenje reakcije je 80%, a nakon dva sata produkt visoke čistoće dobije se skoro kvantitativo.[44]



Slika 28. Friedländerova reakcija uz pomoć $Cu_3(BTC)_2$ kao katalizatora

2.4.6. Diels-Alderova reakcija

Jedan od zanimljivijih primjera provođenja reakcije unutar MOF-ova je Diels-Alderova reakcija temeljena na molekularnom prepoznavanju unutar kristalnog predloška. U ovom slučaju predložak čini 3D mreža $(ZnI_2)_3(TPT)_2$ (TPT = 1,3,5-tris(4-piridil)triazin) koja prepoznaje aromatske supstrate čija se dienska funkcionalnost pojavljuje kao „ruka" povezana za aromat. S takvim supstratima ostvaruje nepolarne interakcije i smještava ih između TPT liganada. Također, TPT ligand unutar pore prepoznaje dienofil i smještava ga u povoljni položaj za [4+2] ciklizaciju.[45]



Slika 29. (a) MOF sa supstratima prije reakcije i (b) nakon reakcije. Ljubičasto obojani su ugljici diena, a svijetloplavo obojano su ugljici dienofila.

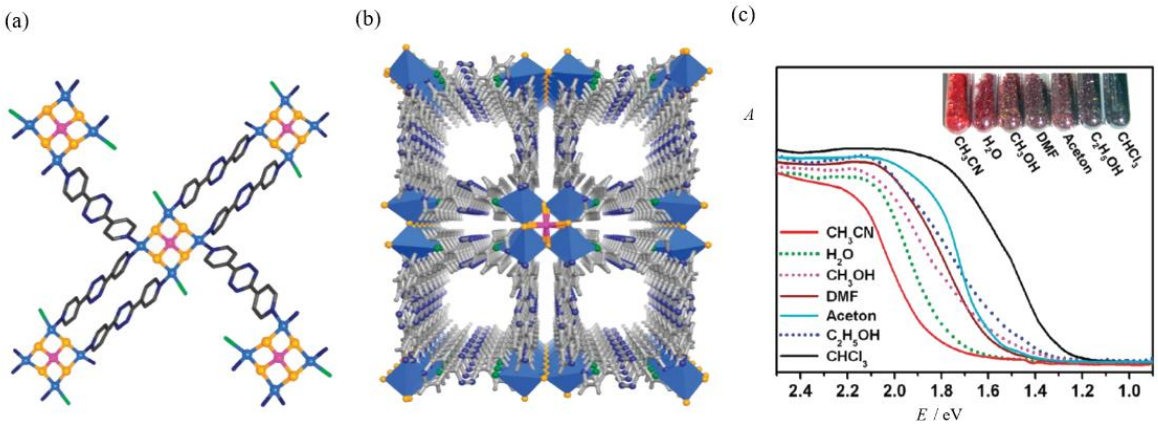
2.5. MOF-ovi u službi detekcije tvari

Princip senzornih uređaja koji koriste materijale u čvrstom stanju temelji se na utjecaju molekule analita na intrinzično svojstvo materijala. Kemijske, fizikalne ili strukturne promjene MOF-a prilikom adsorpcije gosta iskorištavaju se u detekciji različitih kemijskih vrsta. Promjena MOF-a može se očitovati u obliku promjene električne vodljivosti, boje, fluorescencije, piezootpornosti i dr. Sve ove promjene mogu se opisati kao *transdukcija* signala – ovisnost svojstva materijala o prisutnosti analita koja ukazuje na njegovo postojanje unutar materijala.[46]

2.5.1. Solvatokromizam i vapokromizam MOF-ova

Jedan od najjednostavnijih, a i s razlogom najpotentnijih, načina transdukcije signala je u vidljivoj promjeni boje materijala. Solvatokromizam se odnosi na velik pomak apsorbancije u vidljivom dijelu spektra kao odgovor na izmjenu molekula otapala koje se ponašaju kao gosti unutar šupljina.

Mikroporozni MOF $\{[(WS_4Cu_4)I_2(dptz)_3] \cdot DMF\}_n$ (dptz = 3,6-bis-(piridin-4-il)-1,2,4,5-tetrazin) pokazuje ovisnost obojenosti o različitim malim i polarnim molekulama otapala. Ako se DMF zamijeni polarnijim otapalom, događa se hipsokromni pomak krivulje apsorpcije (pomak prema većim energijama). U skladu s tim, ako se zamijeni manje polarnim otapalom, događa se batokromni pomak krivulje (pomak prema nižim energijama). Uzrok obojanosti MOF-a leži u π-akceptorskom svojstvu dptz liganda i ovisnost njegove elektronske strukture o polarnosti otapala.[47]



Slika 30. (a) $WS_4Cu_4I_2$ klasteri povezani premošćujućim dptz ligandima, (b) evakuirani MOF, (c) apsorpcijski spektri MOF-a ovisni o gostima unutar šupljina (ref. 47).

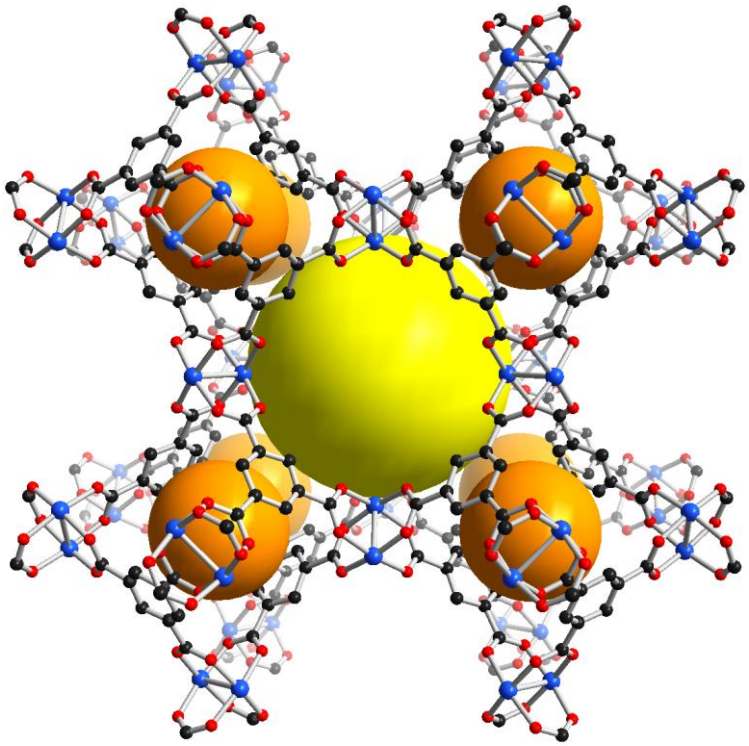
Jedina razlika između solvatokromizma i vapokromizma je što je vapokromizam pojava promjene boje uslijed interakcije s molekulama plina, dok se solvatokromizam može pojaviti

uslijed interakcije s molekulama otapala bilo u tekućem ili parovitom stanju. Među prvim sintetiziranim gelovima koji su kemosenzori za toksične klorirajuće plinove (klorovodik, tionil klorid, fosgen, oksalil klorid) sintetiziran je koordinacijski polimer $[CoBr_2(TTB)_2(MeOH)(DMF)]_n$ (TTB = 1,2,4,5-tetrakis(2H-tetrazol-5-il)-benzen). Uslijed kontakta polimera s nekim od plinova mijenja boju iz crvene u plavu. Razlog tome je promjena koordinacije metalnog centra iz oktaedarske u tetraedarsku koja nastaje u prisutnosti klorida. Obzirom da su navedeni plinovi reaktivni, gel se djelomično uništi (ovisno o količini plina) i nije ga moguće u potpunosti regenerirati pomoću otopine HBr.[48]

2.5.2. MOF-ovi za detekciju vode

Ponekad je uvjetovano da se sintetski postupci provode u suhoj atmosferi. Stoga je nužno imati detektore koji su osjetljivi na vlagu u niskim koncentracijama (reda veličine ppm) da se suhi uvjeti mogu održavati.

Film MOF-a HKUST-1 ($Cu_3(BTC)_2$) postavljen na površinu silicijeva dioksida ponaša se kao površinski senzora akustičnih valova (*surface acoustic wave senzor, SAW senzor*). Voda se koordinira na metalni centar MOF-a pa popunjava šupljine do zasićenja.[49]



Slika 31. HKUST-1, žute i narančaste sfere predstavljaju šupljine unutar mreže (ref. 50)

Pokazano je da se događa fazni pomak vala koji putuje kroz HKUST-1 koji je izložen vlazi. Također, debljina sloja MOF-a kojom je SiO_2 obložen utječe na osjetljivost senzora –

što je sloj deblji, veća je osjetljivost. Međutim, postoji granica debljine sloja od oko 200 nm nakon koje senzor gubi na učinkovitosti. Faza uravnoteženja adsorpcije vode traje dulje i veća masa materijala guši val tj. smanjuje mu intenzitet. Optimizirani senzor ima osjetljivost na vodu u rasponu od 0,28 do 14 800 ppmv. Regenerira se na sličan način kako se provodi i aktivacija MOF-a, zagrijavanjem do 100 °C.

Pri povišenim temperaturama, Fe-BTC MOF prilikom izlaganja vodenoj pari pokazuje pad impendancije strujnog kruga u koji je uključen. Mjerenja su rađena na pastama (koje sadrže MOF) premazane preko interdigitalnih elektroda i rađena su na MOF-u priređenom u obliku diskova pritisnutim između metalnih elektroda. Impendancija u oba slučaja ovisi linearno o postoku vode u zraku pri 120 °C. Pri temperaturama višim od 160 °C ovisnost postaje eksponencijalna. Razlog tome još nije u potpunosti određen, ali pretpostavlja se da se MOF ili brže zasiti vodom ili je razina desorpcije značajno veća.[46]

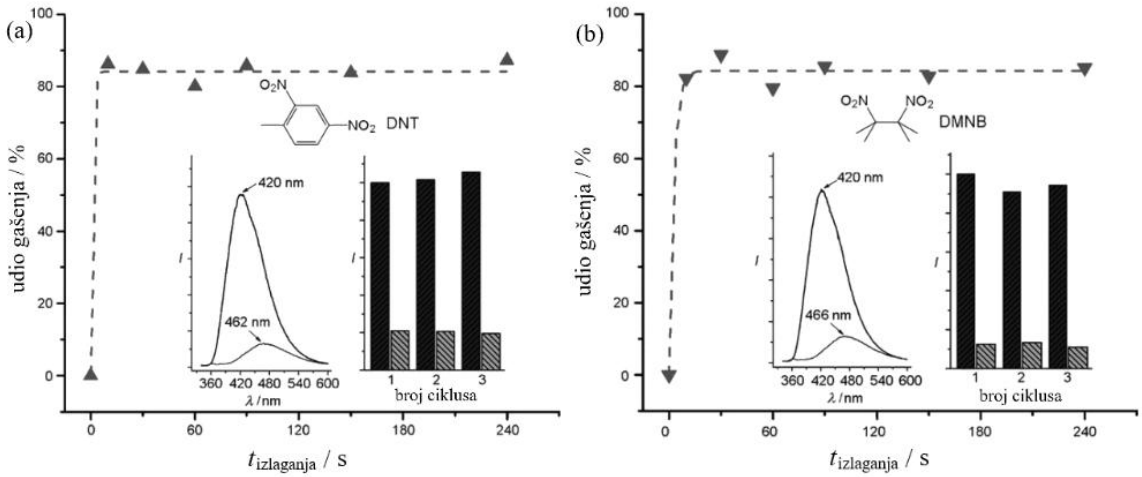
2.5.3. Luminiscentni MOF-ovi

Kao i u slučaju vapokromizma/solvatokromizma, luminiscencija je popularna vrsta transdukcije signala jer se može direktno očitati golim okom. Puno MOF-ova je fluorescentno jer organski linkeri su često strukturno rigidni što proizlazi iz aromatičnosti liganada i konjugiranih veza koje ih definiraju. Također, luminiscencija može potjecati od metalnog centra i česta je fosforescencija za metalne katione *f*-bloka. Relevantne interakcije gosta i domaćina su one interakcije koje dopuštaju značajno preklapanje orbitala donora i akceptora elektrona. Budući da bilo MOF bilo analit mogu biti akceptor ili donor, najveći utjecaj će imati oni analiti koji su jako dobri akceptori ili jako dobri donori.[46]

Nekoliko cinkovih MOF-ova pokazuje ovisnost intenziteta fluorescencije o izloženosti analitu. Smanjenje fluorescencije izraženo je u $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12\ H_2O$ u prisutnosti amina. Veličina molekula utječe na smanjenje emisije zračenja, pa male molekule kao što su etilamin, dimetilamin i propilamin koje mogu ući u šupljine MOF-a značajno smanjuju intenzitet flurescencije i pri višim koncentracijama ju mogu u potpunosti „utišati". Anilin i *n*-butilamin su prevelike molekule za ući u pore pa nemaju utjecaja na intenzitet emisije.[51]

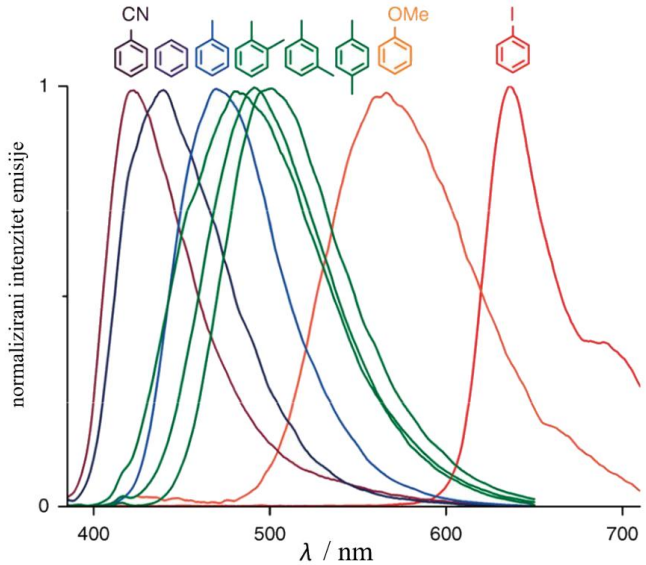
Interesantna primjena MOF-a $[Zn_2(BPDC)_2BPEE]_n$ ($BPDC^{2-}$ = 4,4'-bifenildikarboksilat; BPEE = 1,2-bipiridileten) leži u detekciji 2,4-dinitrotoluena (DNT) i 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutana (DMNB). DNT je jedan od nusprodukata u proizvodnji TNT-a, a DMNB je dodatak plastičnim eksplozivima. U vrlo kratkom vremenu (10 sekundi) izlaganja parama

DNT-a ili DMNB-a intenzitet emisije MOF-a opada za 85 % i maksimum emisijske vrpce pomiče se k većim valnim duljinama.[52]



Slika 32. Gašenje fluorescencije u prisutnosti (a) DNT-a ili (b) DMNB-a (ref. 52).

S druge strane, povećanje intenziteta emisije zračenja i promjena valne duljine emisije postignuto je izlaganjem $[Zn_2(BDC)_2(DPNDI)]_n$ (dpndi = *N*,*N*'-bis-(4-piridil)-1,4,5,8-naftalendiimid) parama odabranih tvari kao što su benzen, benzonitril, toluen, ksileni, anizol i jodobenzen.[53] Uslijed adsorpcije događa se strukturna promjena interpenetrirane mreže u onu koja je najpovoljnija za akomodaciju aromatskog gosta. Nekatenirani analozi ovakve mreže ne pokazuju povećanje fluorescencije prilikom adsorpcije aromata. Prema tome, šupljine određene interpenetracijom potrebne su za fleksibilnu adsorpciju gosta i ostvarivanje interakcija domaćin–gost koje su odgovorne za prijenos naboja analita i mreže prilikom ekscitacije.

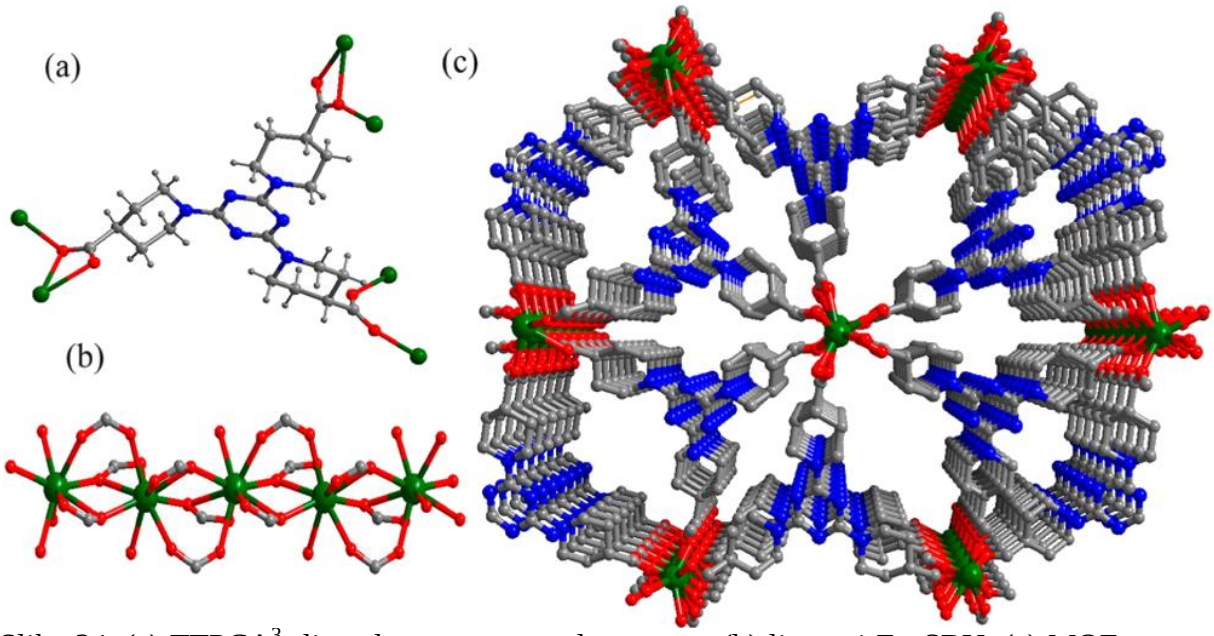


Slika 33. Emisijski spektri MOF-a s različitim aromatskim gostima (ref. 53).

2.5.4. MOF-ovi za detekciju iona

Potreba za detekcijom iona u vodenim otopinama je velika i bitna u slučaju kontrole kvalitete i održavanju koncentracijama iona u vodi unutar propisanih granica. Zbog toga se sintetiziraju MOF-ovi koji specifično vežu određeni ion ili nekoliko vrsta iona te se nastoji pomaknuti donja granica detekcije kako bi se nanomolarne koncentracije iona mogle očitati.

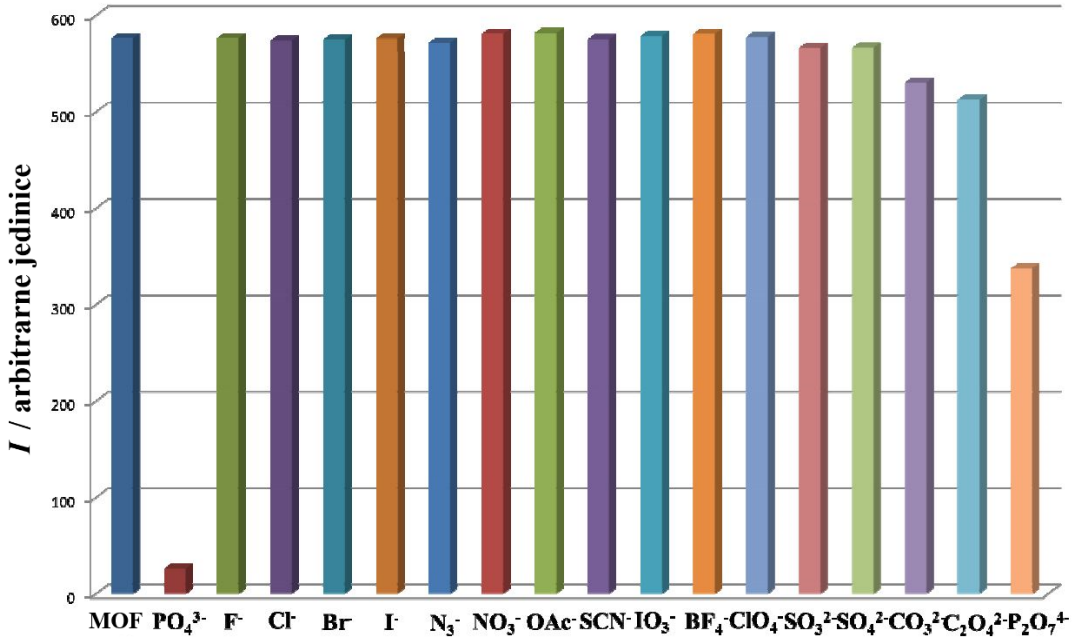
MOF s neobično koordiniranim europijem (K.B. = 9), $\{[Eu(TTPCA)(H_2O)]\cdot 2DMF \cdot 3H_2O\}_n$ (H_3TTPCA = 1,1',1''-(1,3,5-triazin-2,4,6-il)tris(piperidin-4-karboksilna kiselina)), pokazuje sposobnost vezanja Fe^{3+} i Zn^{2+} na triazinski prsten. Oni utječu na efikasnost prijenosa energije s liganda na lantanoid i time mijenjaju intenzitet luminescencije. Pokazalo se da koncentracija Fe^{3+} reda veličine od 10^{-5} mol/dm^3 umanjuje fluorescenciju MOF-a za otprilike pola, a da Zn^{2+} maksimalno može povećati intenzitet emisije za 3,5 puta. Utjecaj ostalih kationa (Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, K^+) je neznačajan i za njih golim okom se ne može odrediti dolazi li do pojačanja ili smanjenja luminescencije.[54]



Slika 34. (a) $TTPCA^{3-}$ ligand vezan za metalne centre, (b) linearni Eu-SBU, (c) MOF unutar čijih se šupljina mogu vezati Fe^{3+} i Zn^{2+} na triazinski prsten. (ref. 54)

Nanokompozitni materijal višeslojnih ugljikovih nanocijevčica s $Cu_3(BTC)_2$ (MWCNTs@$Cu_3(BTC)_2$) prevučen preko ugljikove elektrode sposoban je detektirati Pb^{2+} (aq) u tragovima. Na takvu elektrodu akumulira se elementarno olovo i provodi se anodno voltametrijsko mjerenje. Osjetljivost detekcije Pb^{2+} kationa je reda veličine 10^{-9} mol/dm^3 i utjecaj interferencija je zanemariv. Zbog toga je ovakva elektroda odlična za ispitivanje realnih uzoraka kao što su voda iz slavine, bunara ili jezera.[55]

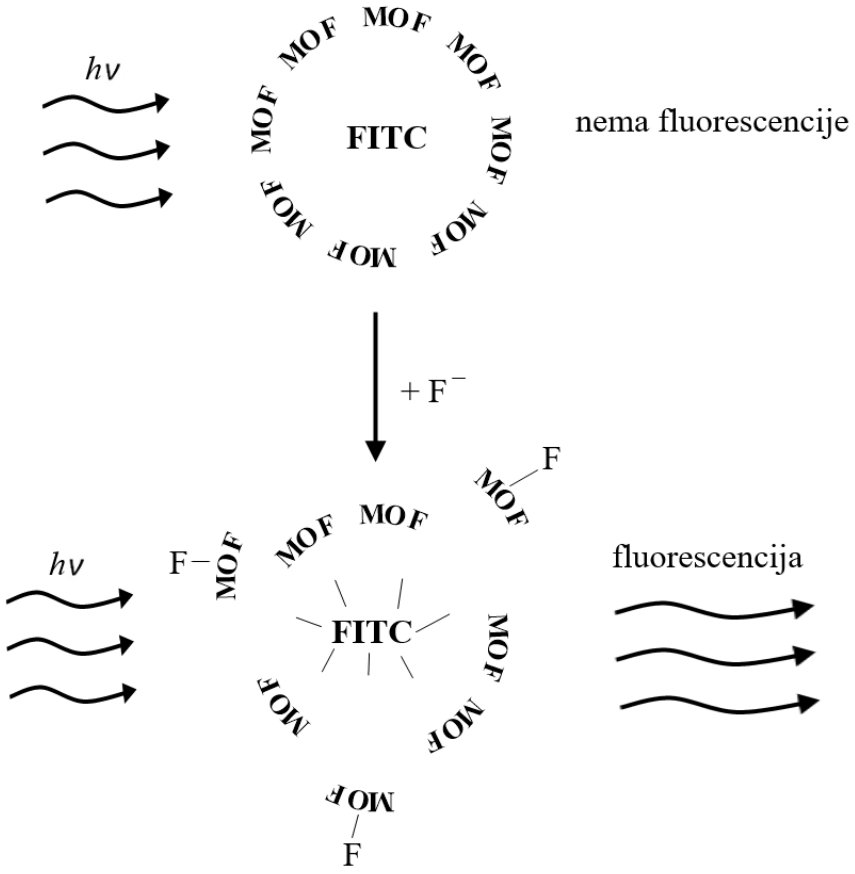
Osim u detekciji kationa, istraženi su MOF-ovi u svrhu detekcije onečišćavajućih aniona. Među najvećim onečišćivaćima je fosfatni anion koji je uzrok eutrofikacije. Time potiče razmnožavanje zelenih algi i nastajanje crvene plime koje u konačnici narušavaju ravnotežu ekosustava. Do sad su poznata 2 MOF-a za detekciju fosfata. Jednom od njih $\{[Eu_{1.5}(BTB)_{1.5}(H_2O)]\cdot 3DMF\}_n$ detekcija se bazira na fluorescenciji, pokazuje veliku selektivnost prema fosfatu i gašenje fluorescentne emisije događa se pri 616 nm. MOF je stabilan pri širokom rasponu pH vrijednosti ($2 < pH < 12$) i donja granica detekcije PO_4^{3-} iona je 10^{-5} mol/dm^3. Prednost ovog MOF-a je u reverzibilnom vezanju fosfata i moguća regeneracija materijala bez bitnog smanjenja učinkovitosti.[56]



Slika 35. Gašenje emisije fluorescencije MOF-a u prisutnosti različitih aniona (ref. 56)

Nitritni ion može nastati otapanjem dušikova(IV) oksida u vodi pa je onečišćenje voda ovim ionom primarno uzrokovano ispušnim plinovima. U vodenim otopinama nitritni ion često se ponaša kao reducens ili ligand i potencijalno može poremetiti stanje lokalne biosfere. Mikroporozni $[CdCl(5MT)]_n$ (5MT = 5-metil-1H-tetrazol) na temelju smanjenja svoje fluorescencije selektivno detektira prisutnost NO_2^- iona. Prisutnost drugih iona neznatno mijenja pad emisije zračenja. Što se tiče sinteze ovog MOF-a, ona je „*one-pot*". Ligand se sintetizira *in situ* pomoću natrijevog azida, acetonitrila i piridin-4-sulfonske kiseline, te se odmah u smjesi kompleksira na metalni centar što čini ovu sintezu isplativom jer se ligand ne mora izolirati i pročišćavati.[57]

Metalo-organska mreža ne mora uvijek biti izvor emisije zračenja. Drugačije dekorirana verzija MOF-a koji se inače koristi u katalitičke svrhe, NH_2-MIL-101 (Al), kovalentno veže fluorescein 5(6)-izotiocianat (FITC). Takva mreža s gostom ne fluorescira tj. emisija je u potpunosti ugašena. Međutim, aluminij u prisutnosti fluoridnih iona tvori drugačiji kompleks s fluoridnim ionima i mreža se degradira što dovodi do oslobađanja fluoresceina i povećanja fluorescencije. Važno je napomenuti da je ovo prvi metalo-organski senzor fluorida stabilan u vodenim otopinama. Najveći interferencijski problem su hidrogenkarbonatni ioni koji bi se prije analize trebali izdvojiti iz otopine jer ometaju detekciju fluorida na način da povećaju fluorescenciju.[58]



Slika 36.Shematski prikaz detekcije fluorida na principu *turn on* fluorescencije pomoću NH_2-MIL-101 (Al)

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1715–1724.
2. S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **23** (2011) 249–267.
3. J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Willey & Sons, Chichester, 2007, str. 172.
4. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk,, *Cryst. Eng. Comm*, **14** (2012) 3001–3004.
5. J. L.C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **73** (2004) 3–14.
6. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Willey & Sons, Chichester, 2009 561–562.
7. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Willey & Sons, Chichester, 2009 579.
8. L. J. Barbour, *Chem. Commun.* (2006), 1163–1168.
9. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Willey & Sons, Chichester, 2009 542–543.
10. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Willey & Sons, Chichester, 2009 429–431.
11. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.* **57** (1985) 603–619.
12. B. Sakintunaa, F. Lamari-Darkrimb, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 1121–1140.
13. J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 4670–4679.
14. Recent progress in the synthesis of metal–organic frameworks, https://www.researchgate.net/publication/282908577_Recent_progress_in_the_synthesis_of_metal-organic_frameworks (datum pristupa 1. rujna 2017.),
15. J. Li, S. Cheng, Q. Zhao, P. Long, J. Dong, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 1377–1382.
16. J. L. C. Rowsell, J. Eckert, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc*. **127** (2005) 14904–14910.
17. S. Barman, A. Khutia, R. Koitz, O. Blacque, H. Furukawa, M. Iannuzzi, O. M. Yaghi, C. Janiak, J. Hutter, H. Berke, *Chem. Commun.*, **46** (2010) 7981–7983.
18. E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, G. E. Froudakis, *Nano Lett*, **8** (2008) 1572–1576.

19. Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **48** (2009), 296–306.
20. J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 5666–5667.
21. D. J. Tranchemontagne, K. S. Park, H. Furukawa, J. Eckert, C. B. Knobler, O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 13143–13151.
22. B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 11559–11560.
23. S. S. Han, W. A. Goddard III, J. *Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 8422–8423.
24. A. Schoedel, Z. Ji, O. M. Yaghi, *Nat. Energy* **1** (2016) 16034.
25. F. Gandara, H. Furukawa, S. Lee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc*. **136** (2014) 5271–5274.
26. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **295** (2002) 469–472.
27. D. Alezi, Y. Belmabkhout, M. Suyetin, P. M. Bhatt, Ł. J. Weselinski, V. Solovyeva, K Adil, I. Spanopoulos, P. N. Trikalitis, A.-H. Emwas, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 13308–13318.
28. http://scrippsco2.ucsd.edu/data/atmospheric_co2/primary_mlo_co2_record (datum pristupa 2. rujna 2017.)
29. D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **106** (2009) 20637–20640.
30. B. Li, Z. Zhang, Y. Li, K. Yao, Y. Zhu, Z. Deng, F. Yang, X. Zhou, G. Li, H. Wu, N. Nijem, Y. J. Chabal, Z. Lai, Y. Han, Z. Shi, S. Feng, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed*. **51** (2012) 1412–1415.
31. P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi, M. J. Zaworotko, *Nature* **495** (2013) 80–84.
32. B. Rungtaweevoranit, J. Baek, J. R. Araujo, B. S. Archanjo, K. M. Choi, O. M. Yaghi, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **16** (2016) 7645–7649.
33. N. Kornienko, Y. Zhao, C. S. Kley, C. Zhu, D. Kim, S. Lin, C. J. Chang, O. M. Yaghi, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 14129–14135.
34. A. Phan, A. U. Czaja, F. Gandara, C. B. Knobler, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 7388–7390.
35. H. Kim, S. Yang, S. R. Rao, S. Narayanan, E. A. Kapustin, H. Furukawa, A. S. Umans, O. M. Yaghi, E. N. Wang, *Science* **356** (2017) 430–434.
36. H. Furukawa, F. Gandara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 4369–4381.
37. A. J. Rieth, S. Yang, E. N. Wang, M. Dinca, *ACS Cent. Sci.* **3** (2017) 668–672.

38. U. Ravon, M. E. Domine, C. Gaudillère, A. Desmartin-Chomel, D. Farrusseng, *New J. Chem.* **32** (2008) 937–940.
39. M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc*. **116** (1994) 1151–1152.
40. J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, Chem. *Soc. Rev*. **38** (2009) 1450–1459.
41. A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnertb, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **35** (2008) 4192–4194.
42. K. S. Suslick, P. Bhyrappa, J.-H. Chou, M. E. Kosal, S.Nakagaki, D. W. Smithenry, S. R. Wilson, *Acc. Chem. Res*. **38** (2005), 283–291.
43. B. Xiao, H. Hou, Y. Fan, *J. Organomet. Chem.* **692** (2007) 2014–2020.
44. E. Pérez-Mayoral, J. Čejka, *ChemCatChem* **3** (2011) 157–159.
45. K. Ikemoto, Y. Inokuma, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 16806–16808.
46. L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **112** (2012) 1105–1125.
47. Z.-Z. Lu, R. Zhang, Y.-Z. Li, Z.-J. Guo, H.-G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc*. **133** (2011) 4172–4174.
48. H Lee, S. H. Jung, W. S. Han, J. H. Moon, S. Kang, J. Y. Lee, J. H. Jung, S. Shinkai, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 2823–2827.
49. A. L. Robinson, V. Stavila, T. R. Zeitler, M. I. White, S. M. Thornberg, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Anal. Chem*. **84** (2012) 7043–7051.
50. slika preuzeta s https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4a/HKUST-1_activated.png (datum pristupa 1. rujna 2017.)
51. L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, X. Jiang, *Chem. Commun.* (2008) 3642–3644.
52. A. Lan, K. Li, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed*. **48** (2009) 2334–2338.
53. Y. Takashima, V. M. Martínez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, ;M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **2** (2011) 168
54. Q. Tang, S. Liu, Y. Liu, J. Miao, S. Li, L. Zhang, Z. Shi, Z. Zheng, *Inorg. Chem*. **52** (2013) 2799–2801.
55. Y. Wang, Y. Wu, J. Xie, H. Ge, X. Hu, *Analyst* **138** (2013) 5113–5120.
56. H. Xu, C.-S. Cao, B. Zhao, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.).* **51** (2015) 10280–10283.
57. Y. Qiu, H. Deng, J. Mou, S. Yang, M. Zeller, S. R. Batten, H. Wue, J. Lim, *Chem. Commun.* 2009, 5415–5417.
58. F. M. Hinterholzinger, B. Rühle1*, S. Wuttke, K. Karaghiosoff, T. Bein, *Sci. Rep.* **3** (2013) 2562