

Új fémorganikus vázszerkezetek előállítása és vizsgálata

Földes Dávid

Óbudai Egyetem, Anyagtudományok és
Technológiák Doktori Iskola

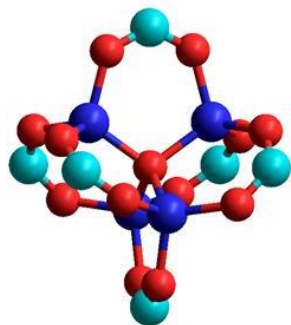
MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont, Szilárdtestfizikai
és Optikai Intézet

Témavezetők: Kováts Éva és Pekker Sándor

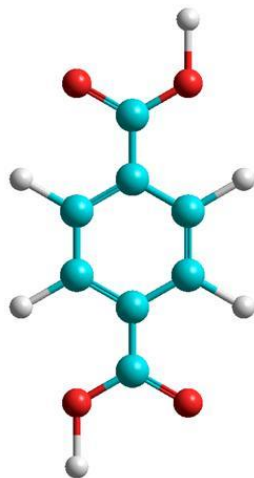


Fémorgaikus vázszerkezetek (MOF szerkezetek)

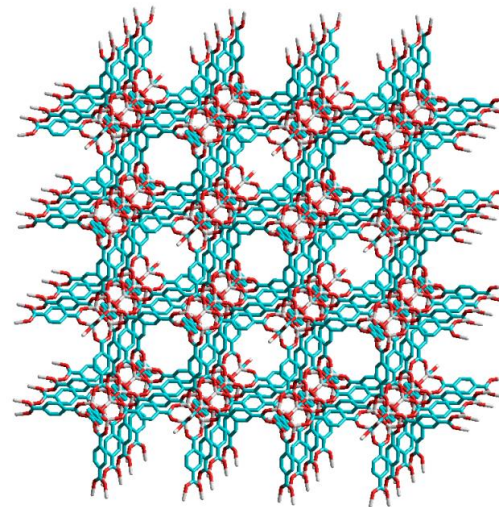
- MOF = metal-organic framework
- Pórusos szerkezetű, keresztkötéseket tartalmazó koordinációs polimerek
- Nagy fajlagos felület → Gáztárolás (H_2 , metán), elválasztástechnika, heterogén katalízis, molekuláris szenzorok, gyógyszerhordozók...
- Kristályos szerkezetek merev fémtartalmú klaszterekkel, ún. másodlagos építőelemekkel (Secondary Building Unit, SBU) a csomópontokon és szerves építőelemekkel az éleken
- Erős ligandum-fém kölcsönhatás → nagy termikus stabilitás → Kiüríthetők az üregekből az oldószermolekulák (aktiválás) az eredeti szerkezet összeomlása nélkül



$Zn_4O(CO_2)_6$

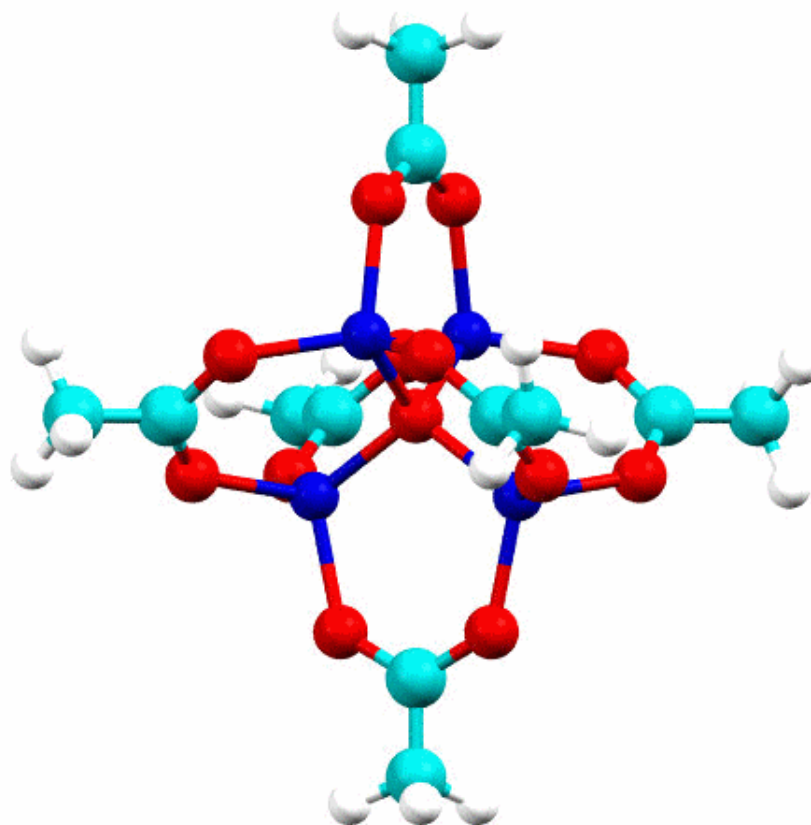


Tereftálsav

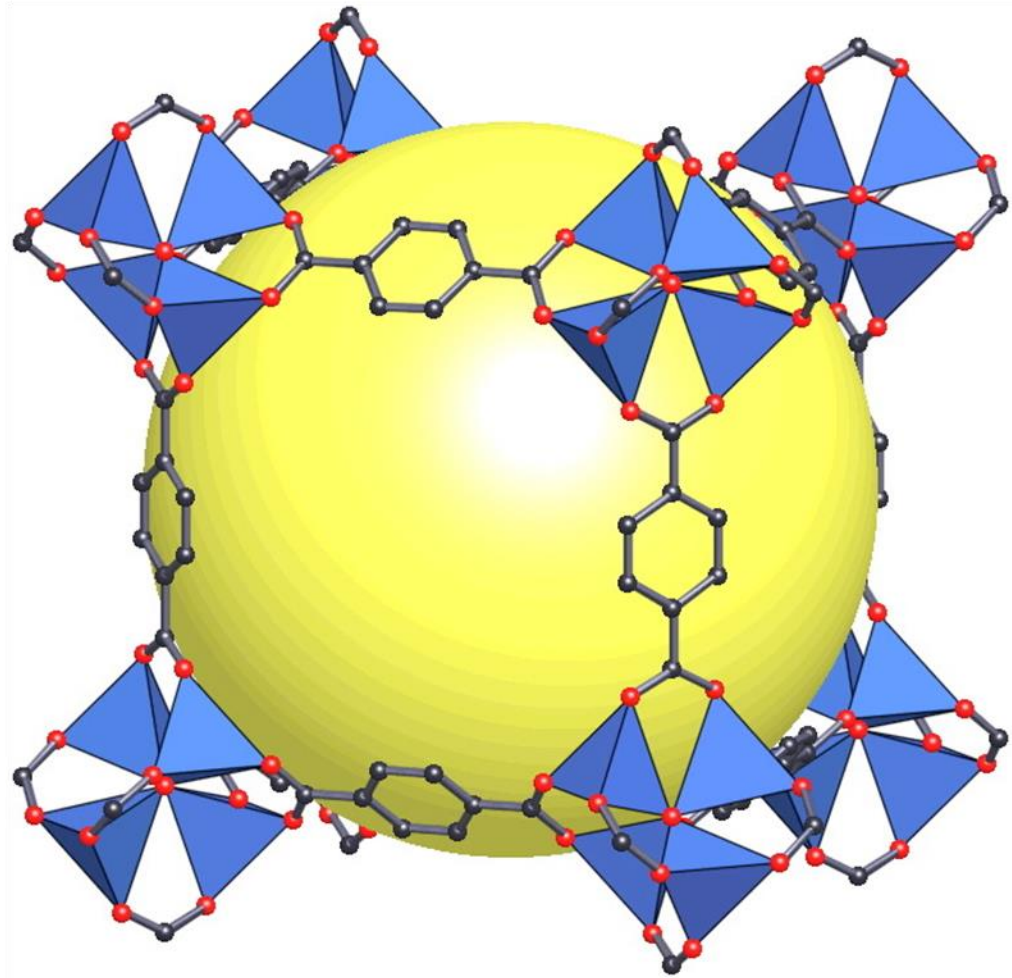


MOF-5

Bázisos cink-acetát



MOF-5

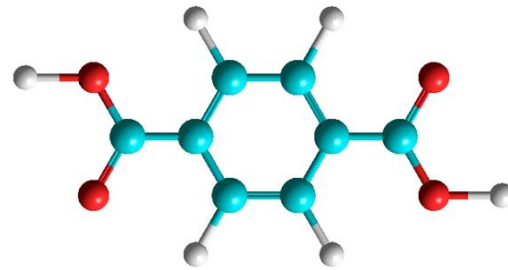


79 % pórustérfogat \rightarrow H₂ tárolás (10 m/m % 100 bar, 77 K)
 $S_{BET} = 3800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

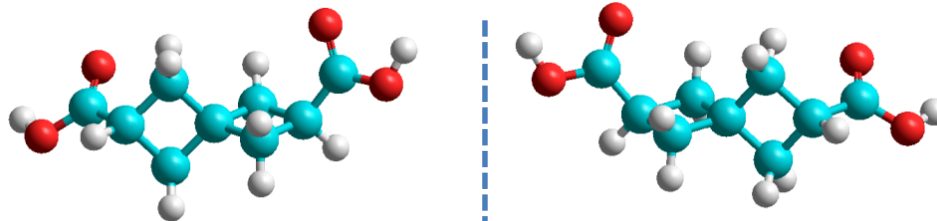
H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, 402, 276-279 (1999)

Célkitűzés

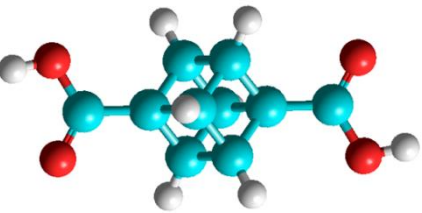
- **Új MOF szerkezetek előállítása** a szerves ligandumok lecserélésével
- Hasonló méret, de eltérő kémiai tulajdonságok → adszorpciós tulajdonságok?



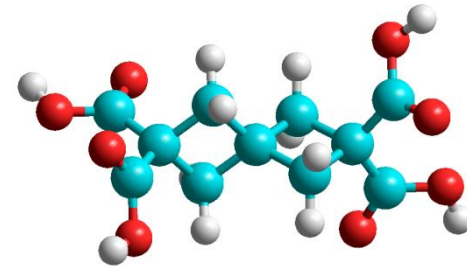
Tereftálsav



Spiro[3.3]heptán-2,6-dikarbonsav
sztereoisomerek



Kubán-1,4-dikarbonsav



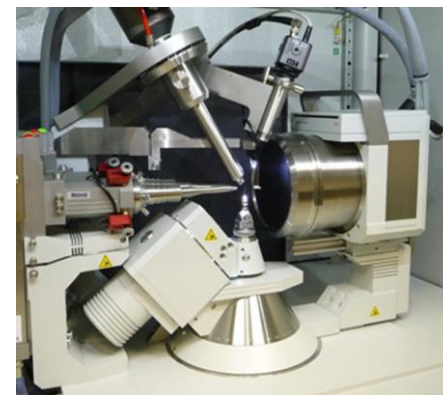
Spiro[3.3]heptán-2,2,6,6-
tetrakarbonsav

Előállítás, alkalmazott mérés technikák

- Oldhatatlan MOF szerkezetek → nem átkristályosíthatóak
- Egykristályos minták előállítása direkt módon:
 - Lassú, szobahőmérsékletű diffúziós szintézisek
 - Szolvotermális módszer: teflonbetétes nagynyomású reaktoredény, autogén nyomás, $T = 105-140\text{ °C}$; $t = 22-144\text{ óra}$
- Kiindulási anyagok: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ + karbonsav + oldószer (DMF, DEF, NMP)
- Szerkezetmeghatározás egykristály röntgendiffrakcióval
- Hőstabilitás, sztöchiometria vizsgálat termogravimetria-tömegspektrometria (TG/MS) segítségével



Nagynyomású reaktoredény

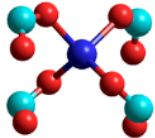
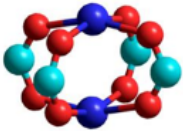
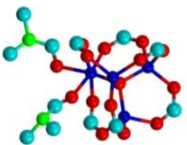
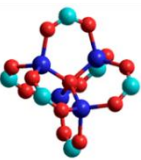
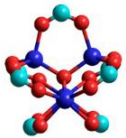
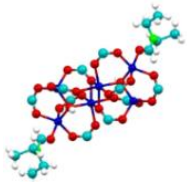


Agilent Supernova diffraktométer

Eredmények

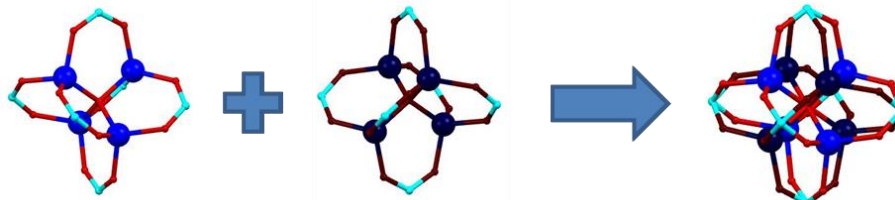
- Előzetes eredmények:
 - 6 új MOF szerkezet Zn-tartalmú csomópontokkal (egymagvú, kétmagvú, négymagvú, hatmagvú) és kubán-1,4-dikarbonsav linkerekkel
 - Racém spiro[3.3]heptán-2,6-dikarbonsav előállítása
 - Új köbös MOF szerkezet (*RS*)-spiro[3.3]heptán-2,6-dikarbonsav linkerekkel
- Aktuális félév:
 - Kubános MOF-5 szerkezet publikálása
(Pekker S., Földes D., Kováts É., Bortel G., Jakab E.: Új szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek, *Fizikai Szemle*, cikk elküldve)
 - Kísérletek racém spiro[3.3]heptán-2,6-dikarbonsavval
 - Kísérletek spiro[3.3]heptán-2,2,6,6-tetrakarbonsavval

Új MOF szerkezetek kubán-1,4-dikarbonsavval

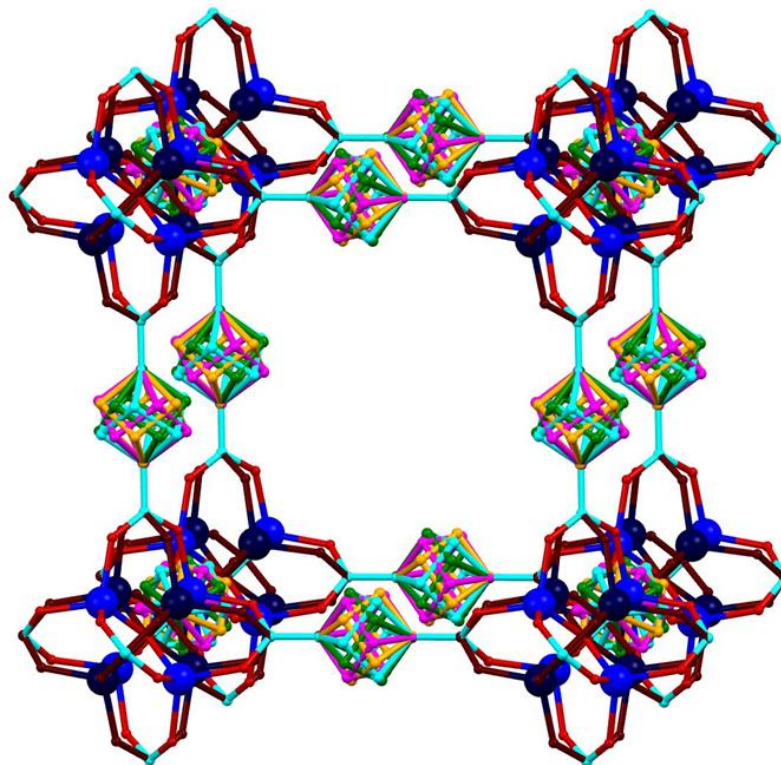
Oldószer	Körülmények	Eredmény	SBU
DMF	DABCO, 120°C, 2 nap	Új egymagvú MOF szerkezet, anionos, háromszorosan „interpenetrált”	
NMP	105°C, 60 óra	Új kristályszerkezet, MOF-104-hez hasonló, kétmagvú „lapátkerék	
DMF	100-140 °C, 24- 60 óra	Új MOF, torzult MOF-5 analóg	
DMF	100 °C, 22 óra	Új MOF szerkezet, magas szimmetriájú köbös MOF-5 analóg	
DEF	105 °C, 6 nap	Új MOF szerkezet, négymagvú kettősréteg szerkezet	
DEF	140 °C, 60 óra	Új MOF szerkezet, új hatmagvú másodlagos építőelemekkel	

MOF-5 analóg kubánnal

- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + kubán-1,4-dikarbonsav + DMF 100 °C, 22 óra



Rendezetlen SBU: két merőleges SBU szuperponálódása

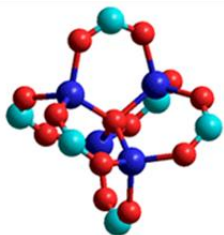


Rendezetlen MOF-5 analóg szerkezet kubán-1,4-dikarbonsavval

Elemi cella paraméterei: $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, $a = b = c = 12,74 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 2068,4 \text{ \AA}^3$.

MOF-5 analóg racém spiro[3.3]heptán-2,6-dikarbonsavval

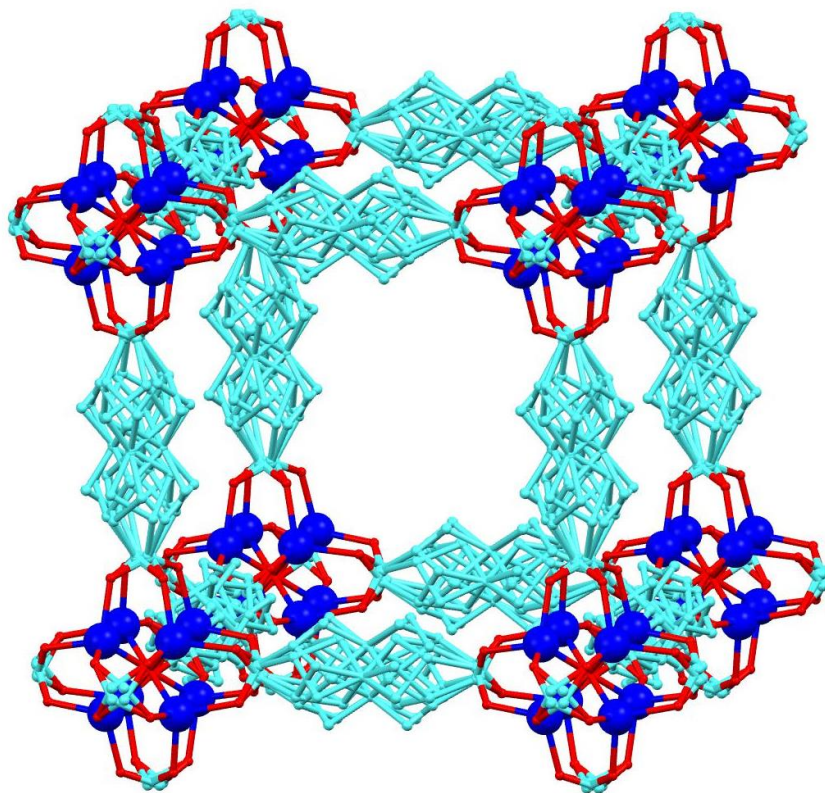
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + (*RS*)-spiro[3.3]heptán-2,6-dikarbonsav + NMP/toluol (1:1) + TEA/toluol (gőzdiffúzió), R.T.



$\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$

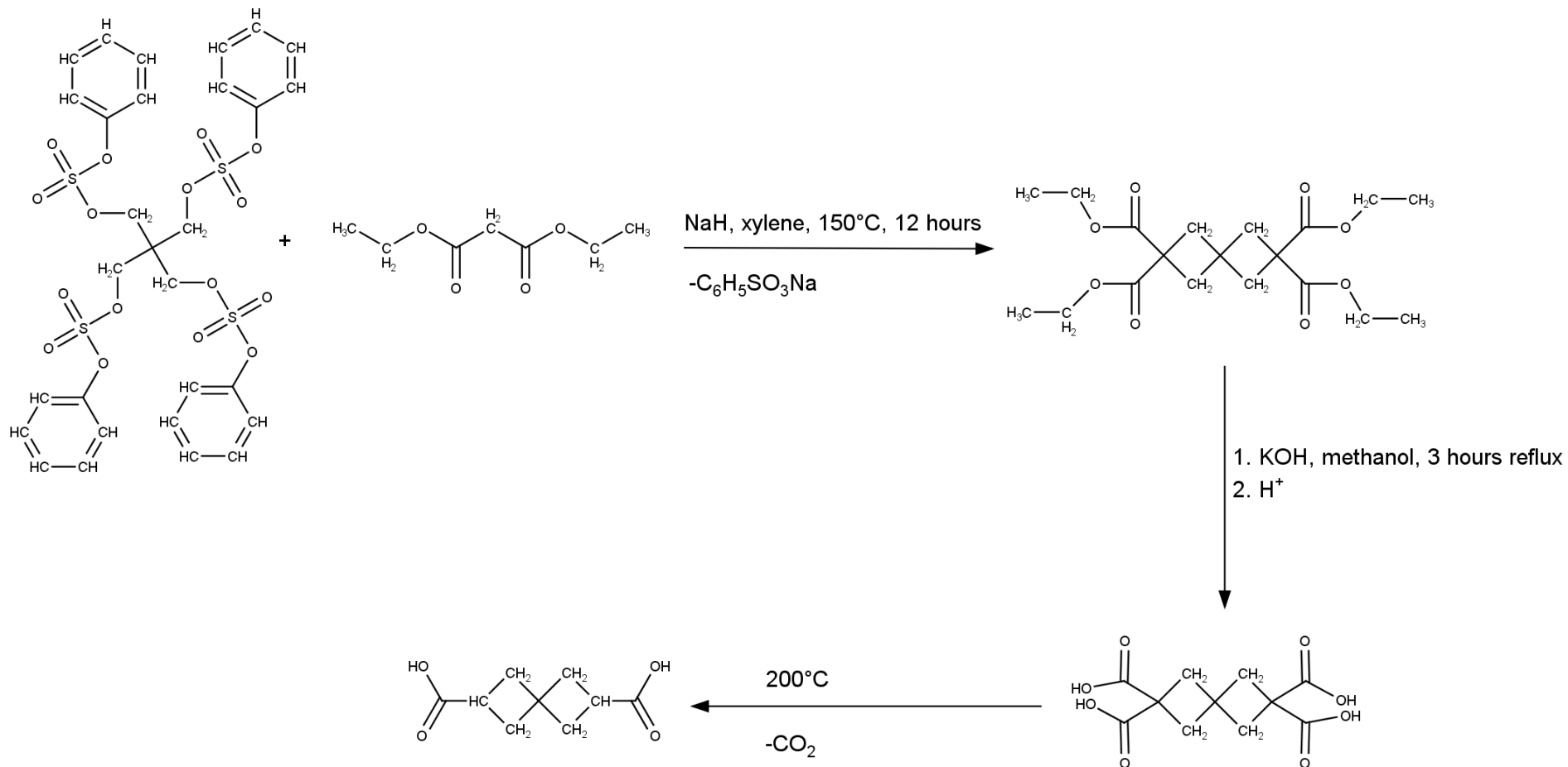
$$a = b = c = 13,8 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$$



Erősen rendezetlen MOF-5 analóg szerkezet racém linkerekkel

Emlékeztető: spiro[3.3]heptán-2,6-dikarbonsav szintézise

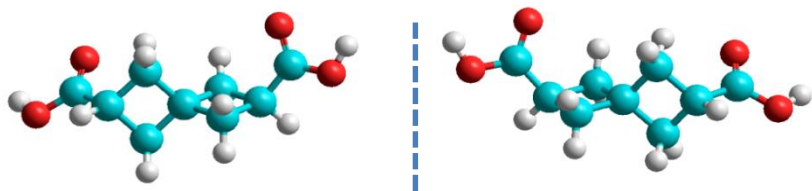


Emil Buchta, Wolfgang Merk, Liebigs Ann. Chem. Bd., 694, 1-8 (1965)

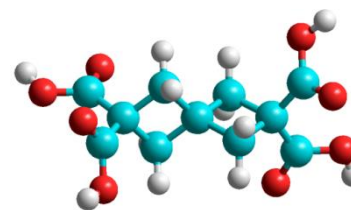
H. J. Backer, and H. J. B. Schurink, Rec. trav. chim, 50, 921 (1931)

Hans Wynberg, and J. P. M. Houbiers, J. Org. Chem, 36, 834-842 (1971)

Kísérletek spiroheptán vegyületekkel



Spiro[3.3]heptán-2,6-dikarbonsav sztereoizomerek



Spiro[3.3]heptán-2,2,6,6-tetrakarbonsav

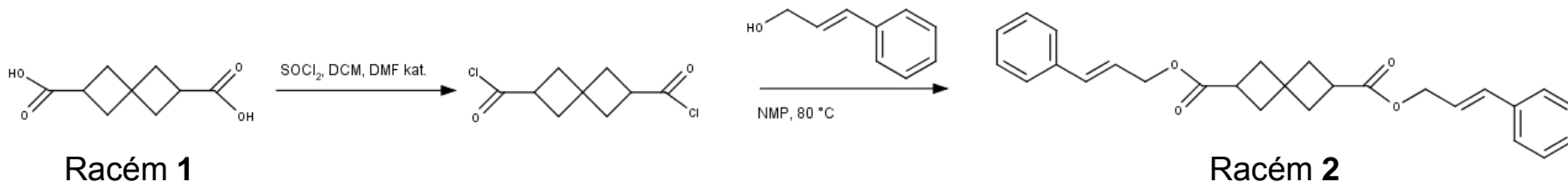
- Összesen 35 kísérlet (15 kísérlet racém spiro[3.3]heptán-2,6-dikarbonsavval és 20 kísérlet spiro[3.3]heptán-2,2,6,6-tetrakarbonsavval)
- Szovotermális szintézisek:
 - 12 db mikrokristályos por minta
- Szobahőmérsékletű diffúziós szintézisek oldatok egymásra rétegzésével:
 - Oldatok óvatos egymásra rétegzése: pl. cink-nitrát és karbonsav oldatára iniciátor (triethylamin) oldat rétegzése
 - Összesen 19 kísérlet, amelyből 12 mikrokristályos por, 7 növesztés folyamatban
- Gőzdiffúziós szintézisek:
 - cink-nitrát és karbonsav oldatába triethylamin gőz diffundáltatása
 - 4 kristálynövesztés folyamatban

Összefoglalás

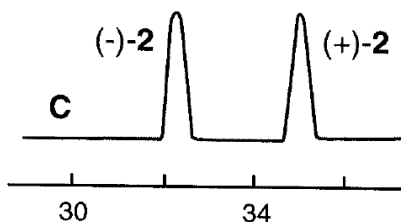
- Előzmények:
 - 6 új MOF szerkezet kubán-1,4-dikarbonsavval és cinktartalmú (egymagvú, kétmagvú, négymagvú, hatmagvú) másodlagos építőelemekkel
 - Racém spiro[3.3]heptán-2,6-dikarbonsav szintézise
 - Új MOF-5 analóg szerkezet előállítása racém spiro[3.3]heptán-2,6-dikarbonsavval
- Aktuális félév munkája:
 - Kubános MOF-5 szerkezet publikálása (Fizikai Szemle, illetve angol nyelvű cikk folyamatban)
 - Kísérletek spiroheptán vegyületekkel
 - Kurzusok: Válogatott fejezetek az anyagvizsgálati módszerekből II., Szupramolekuláris és koordinációs komplexek
 - Nyári iskola (4th European Crystallography School), 2017. július 2-7., Varsó

Terv: spiro[3.3]heptán-2,6-dikarbonsav rezolválása preparatív HPLC alkalmazásával

- Származékolás (dicinnamil-spiro[3.3]heptán-2,6-dikarboxilát (2) előállítása):



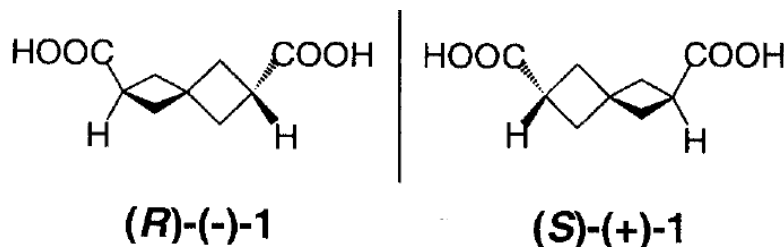
- Aromás (dicinnamil) észter elválasztása királis (DMP) preparatív HPLC oszloppal



HPLC elválasztás DMP oszlopon

Hexán/2-propanol eluens (10:1, v/v), $v = 0,4$ ml/perc, $T = 35$ °C

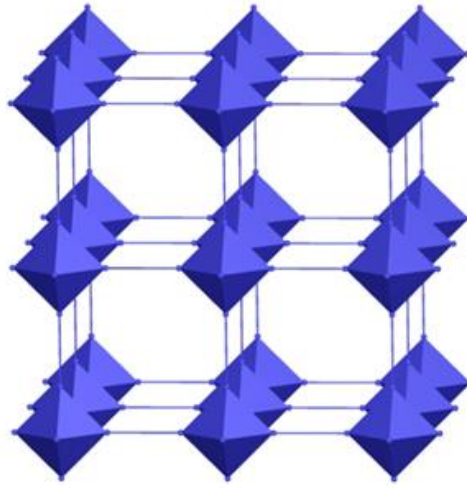
- Szétválasztott észter hidrolízise savas (cc. HCL + ecetsav) közegben



Köszönetnyilvánítás

- Kováts Éva, MTA Wigner FK SZFI
- Pekker Sándor, MTA Wigner FK SZFI
- Jakab Emma, MTA TTK AKI
- Bortel Gábor, MTA Wigner FK SZFI
- Oszlányi Gábor, MTA Wigner FK SZFI





Köszönöm szépen a figyelmet!

