

Új fémorganikus vázszerkezetek előállítása és vizsgálata

Földes Dávid

Óbudai Egyetem, Anyagtudományok és
Technológiák Doktori Iskola

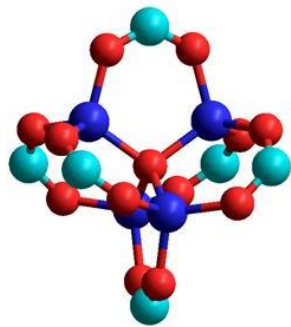
MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont, Szilárdtestfizikai
és Optikai Intézet

Témavezetők: Kováts Éva és Pekker Sándor



Fémorgaikus vázszerkezetek (MOF szerkezetek)

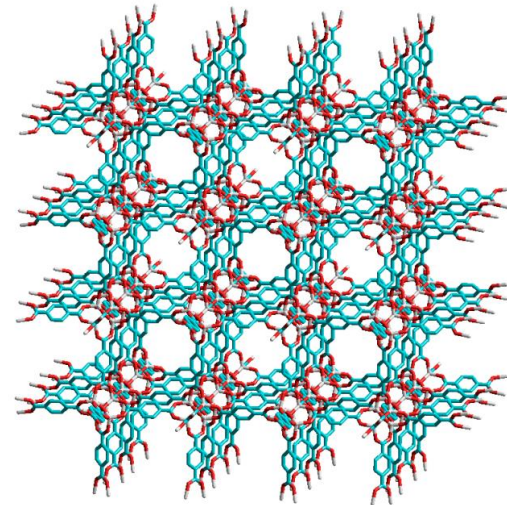
- MOF = metal-organic framework
- Pórusos szerkezetű, keresztkötéseket tartalmazó koordinációs polimerek
- Nagy fajlagos felület → Gáztárolás (H₂, metán), elválasztástechnika, heterogén katalízis, molekuláris szenzorok, gyógyszerhordozók...
- Kristályos szerkezetek merev fémtartalmú klaszterekkel, ún. 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



Zn₄O(CO₂)₆

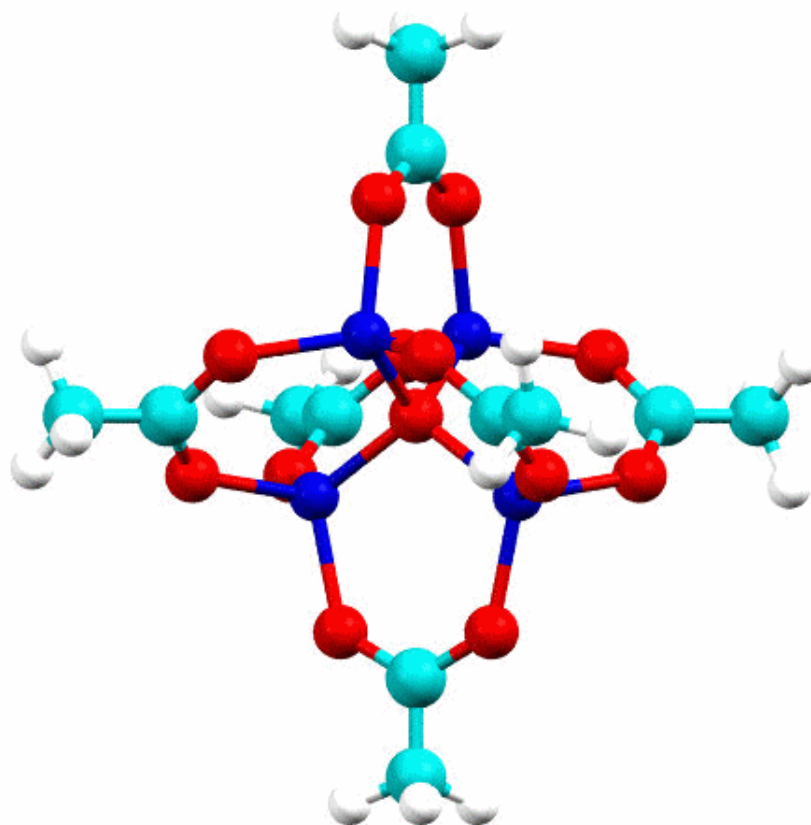


Tereftálsav

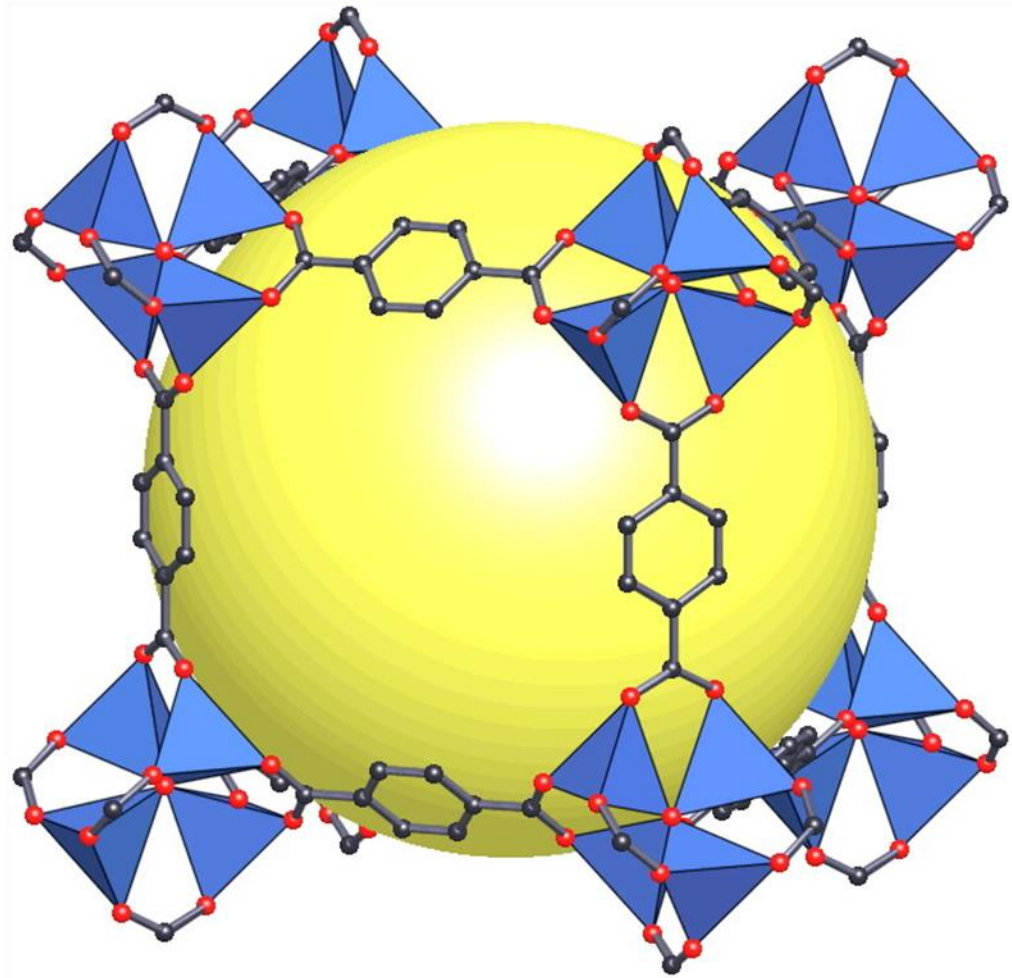


MOF-5

Bázisos cink-acetát



MOF-5

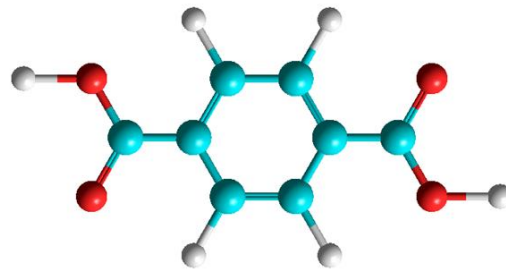


79 % pórustérfogat \rightarrow H_2 tárolás (10 m/m % 100 bar, 77 K)
 $S_{BET} = 3800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

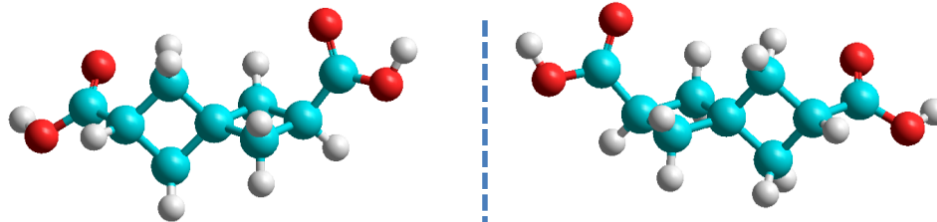
H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, 402, 276-279 (1999)

Célkitűzés

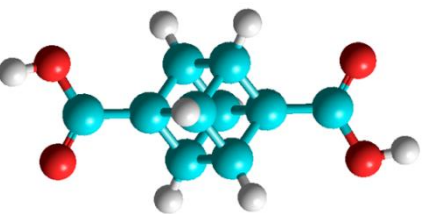
- **Új MOF szerkezetek előállítása** a szerves ligandumok lecserélésével
- Hasonló méret, de eltérő kémiai tulajdonságok → adszorpciós tulajdonságok?



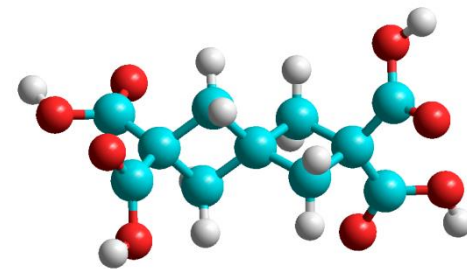
Tereftálsav



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



Kubán-1,4-dikarbonsav



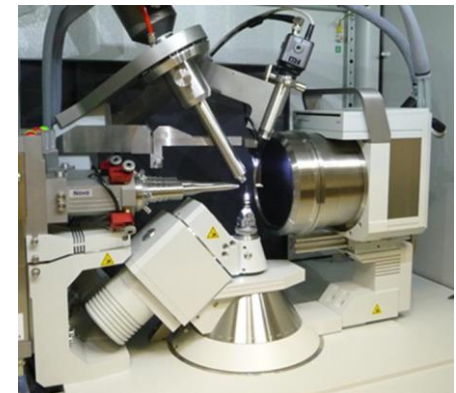
Spiro[3.3]heptán-2,2,6,6-
tetrakarbonsav

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, $T = 105-140\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 22-144\text{ óra}$
- Kiindulási anyagok: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ + karbonsav + oldószer (DMF, DEF, NMP)
- Vízérzékeny minták és reakciók → inert technikák
- Szerkezetmeghatározás egykristály röntgendiffrakcióval
- Hőstabilitás, sztöchiometria vizsgálat TG/MS segítségével
- Gázadszorpciós mérések



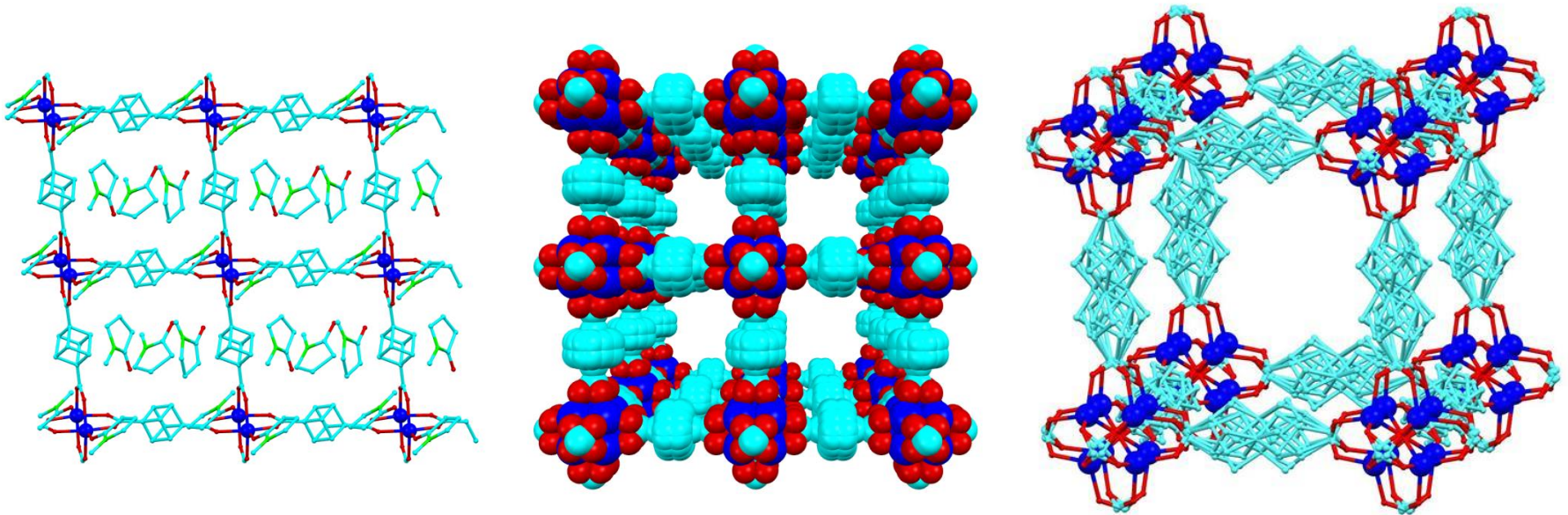
Nagynyomású reaktoredény



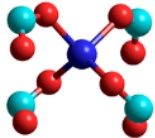
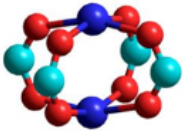
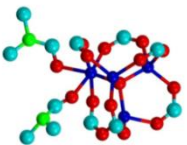
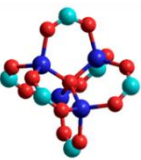
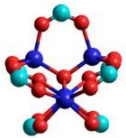
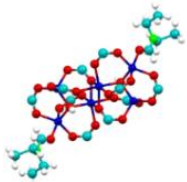
Agilent Supernova diffraktométer

Előzetes eredmények

- 6 új MOF szerkezet Zn-tartalmú csomópontokkal 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
- Beküldött cikk a *Fizikai Szemle* folyóiratba



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” szerkezet	
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	

Eredmények a 2017/2018. tanév I. félévében

▪ Kísérleti munka:

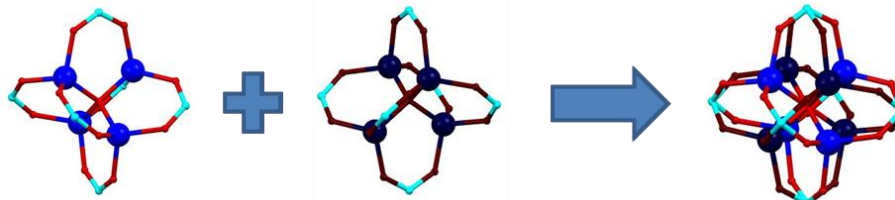
- Kubános MOF-5 szintézis méretnövelése, a vegyület előállítása nagyobb mennyiségben, a vegyület aktiválása
- Kubános MOF-5 gázadszorpciós tulajdonságai: N₂, H₂ és Ar izoterma mérések
- Spiro[3.3]heptán-2,6-dikarbonsav funkcionalizálás (HPLC elválasztáshoz): 2,6-dicinnamil-spiro[3.3]heptán-2,6-dikarboxilát előállítása

▪ Publikációs munka:

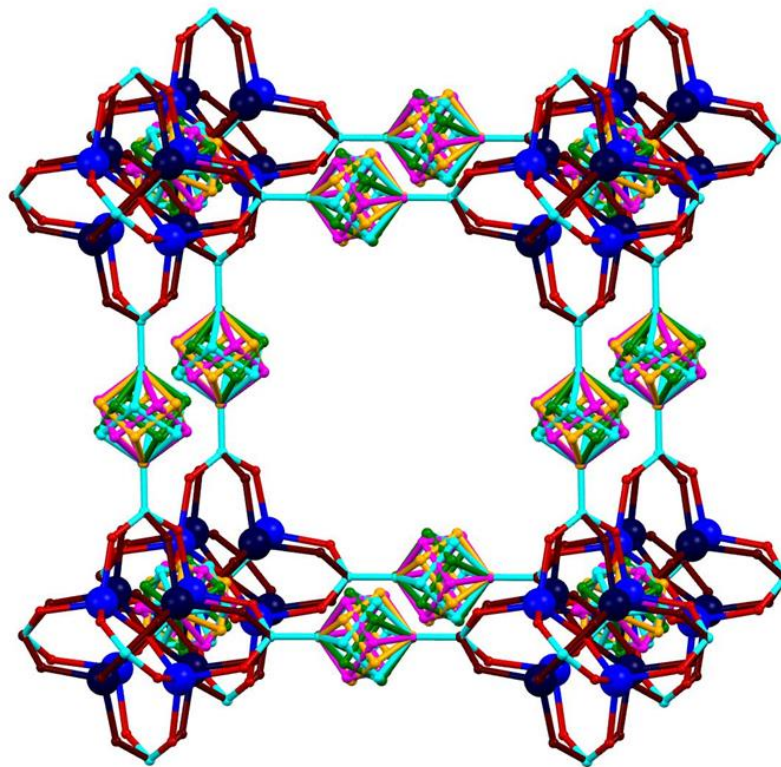
- Cikk megjelenése: Pekker S., Földes D., Kováts É., Bortel G., Jakab E.: Új szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek, *Fizikai Szemle*, 2018. I.
- Cikk írása nemzetközi folyóiratba: Kubános MOF-5 előállítása, az anyag hőstabilitása, aktiválása, gázadszorpciós tulajdonságai. Dinamikai számolások

MOF-5 analóg kubánnal

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



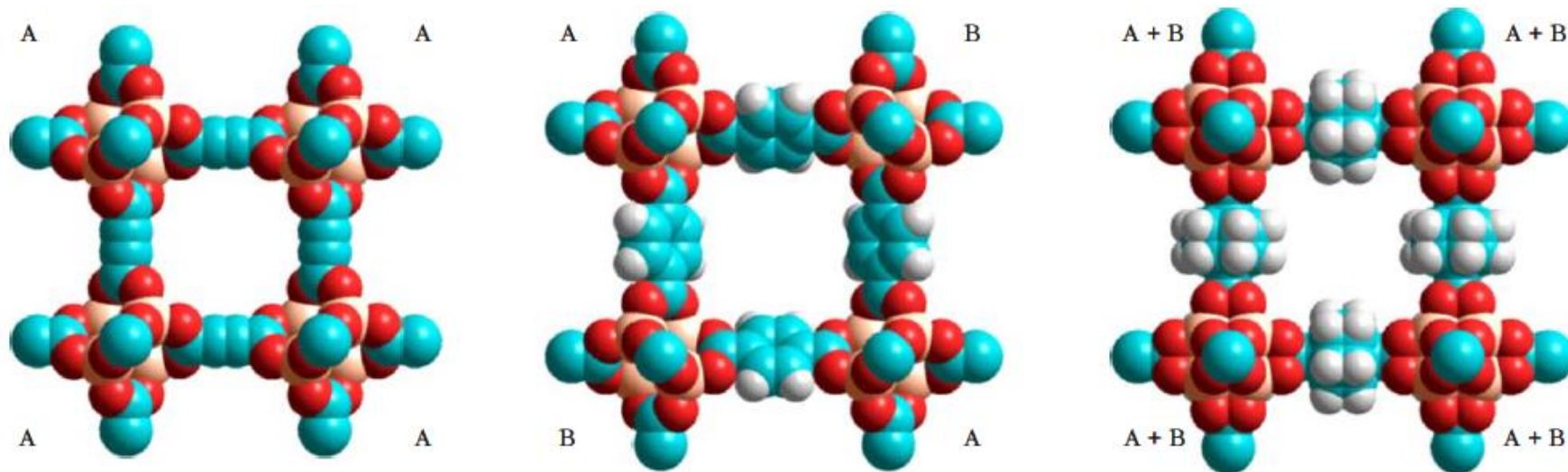
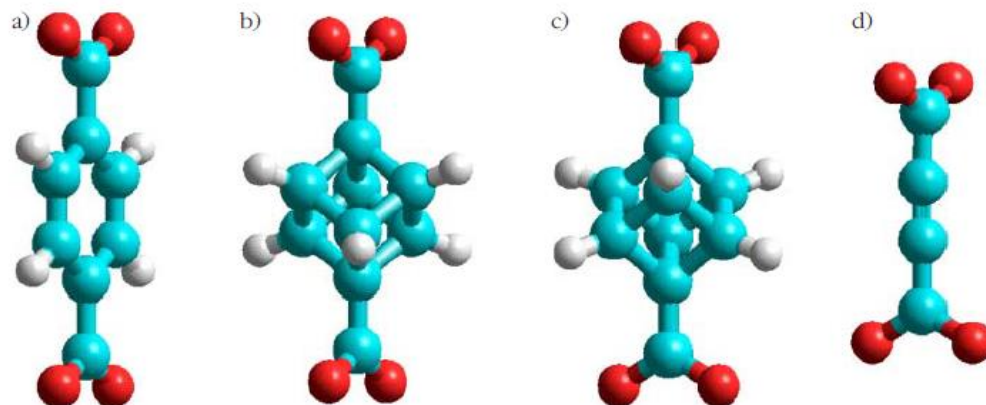
Rendezetlen SBU: két merőleges SBU szuperponálódása



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

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

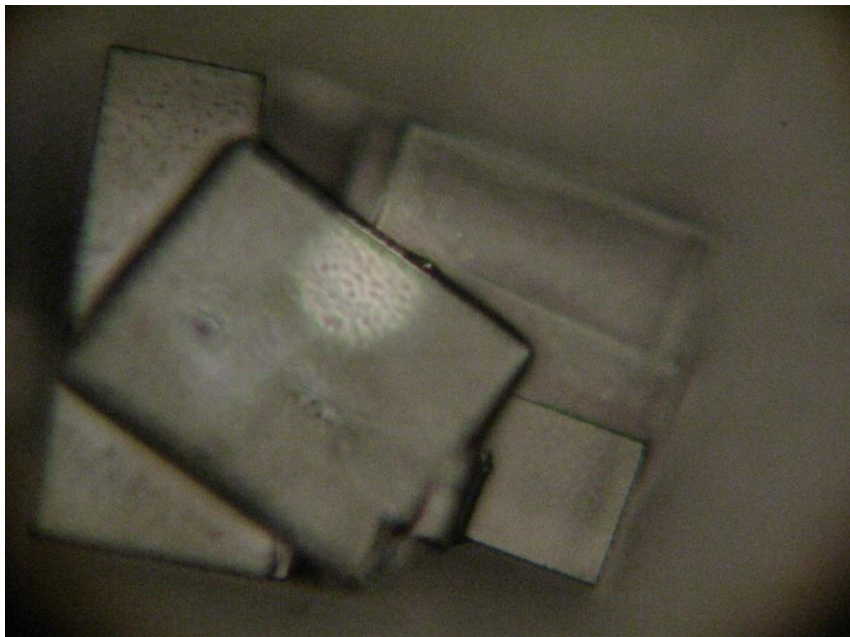
Publikáció



Pekker S., Földes D., Kováts É, Bortel G., Jakab E.: Új szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek, *Fizikai Szemle*, 2018/1, 11-15. oldal

Méretnövelés, aktiválás

- Szintézis méretnövelése → 13 mg minta előállítása gázadszorpciós mérésekhez
- Oldószercserés aktiválás: DMF → Kloroform → Melegítés (100 °C) vákuumban
- Inert technikák (pl. dry-box) alkalmazása



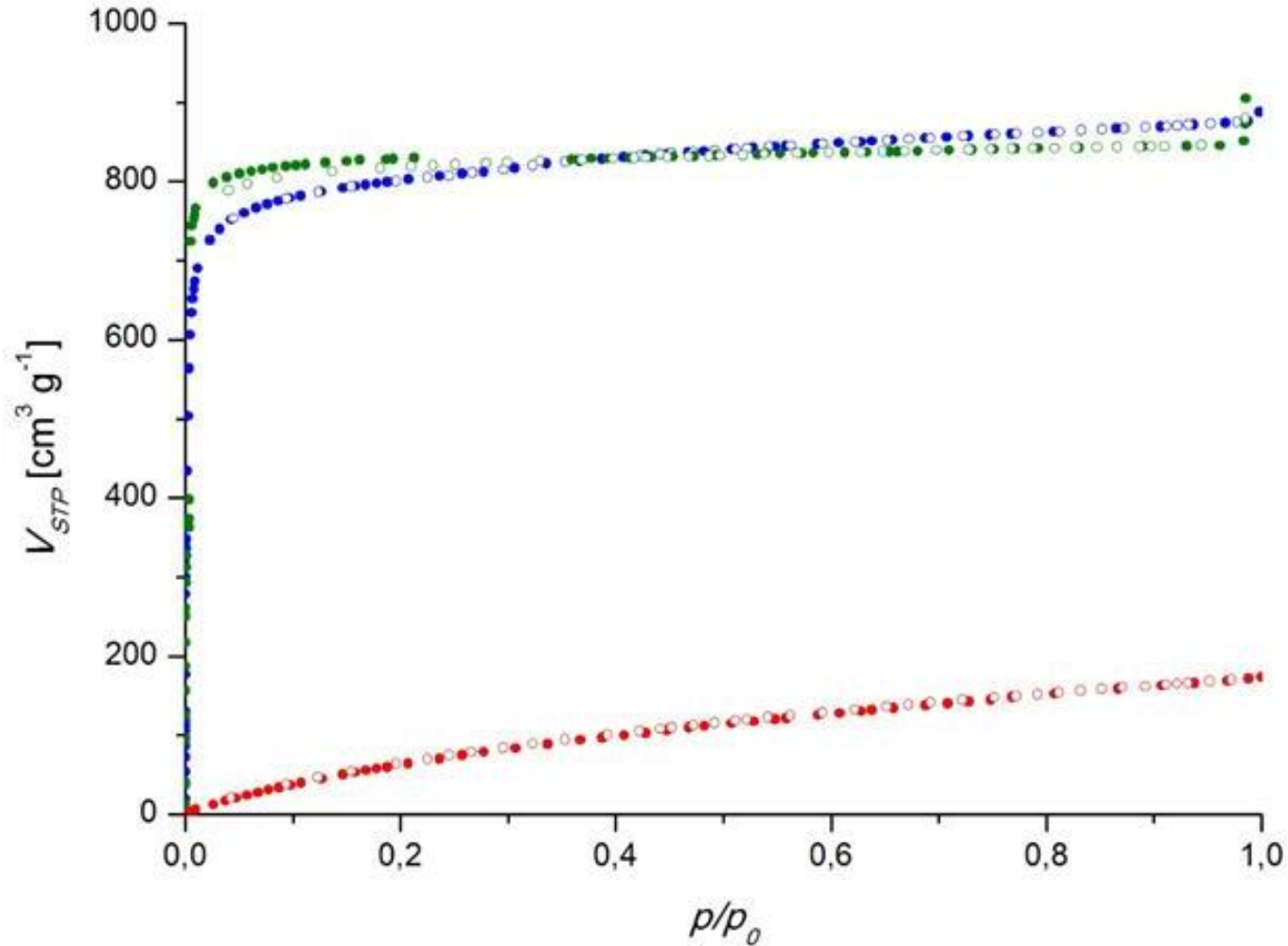
Homogén méreteloszlású egykristályok



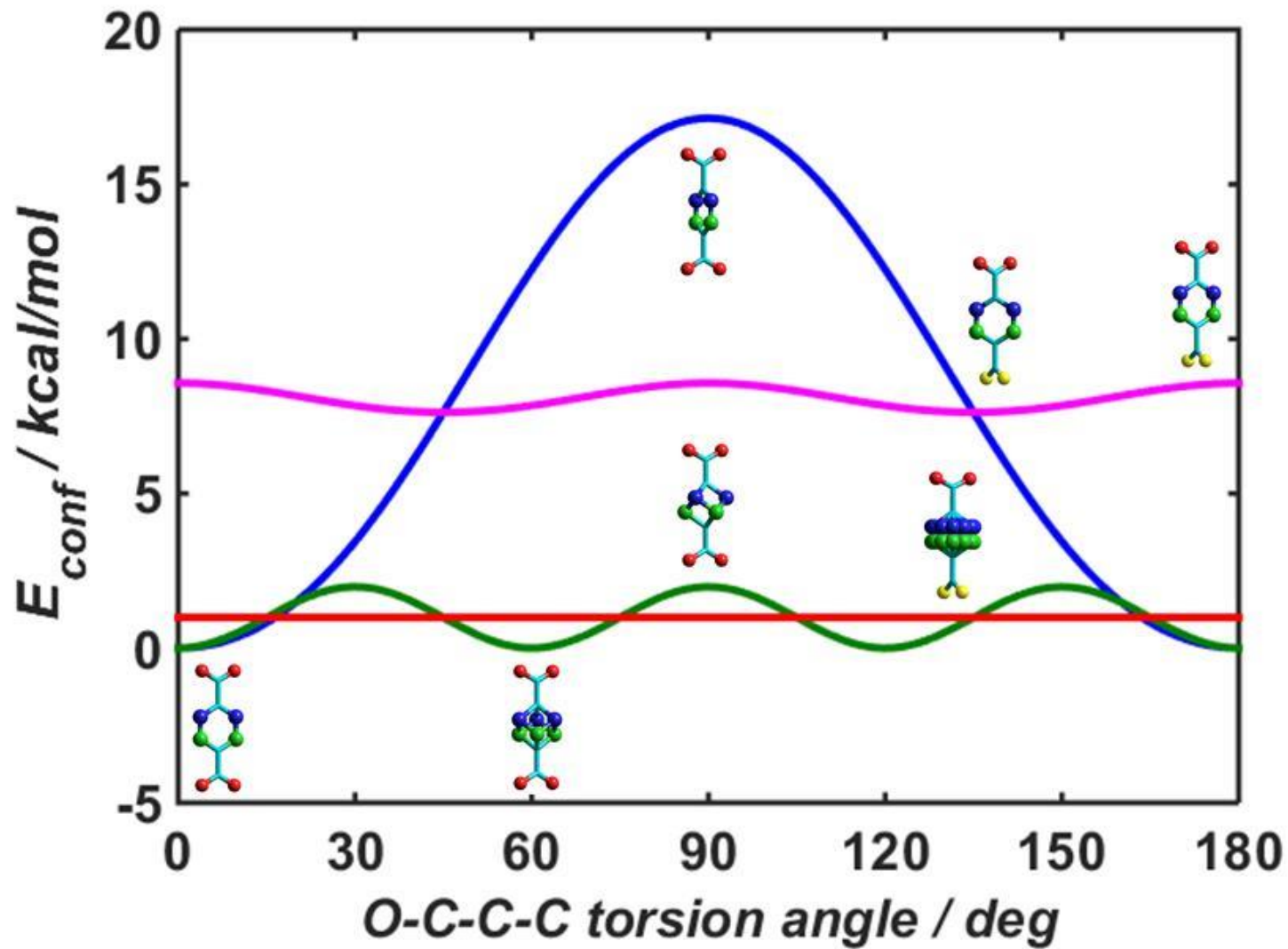
Dry-box

Gázadszorpciós mérések

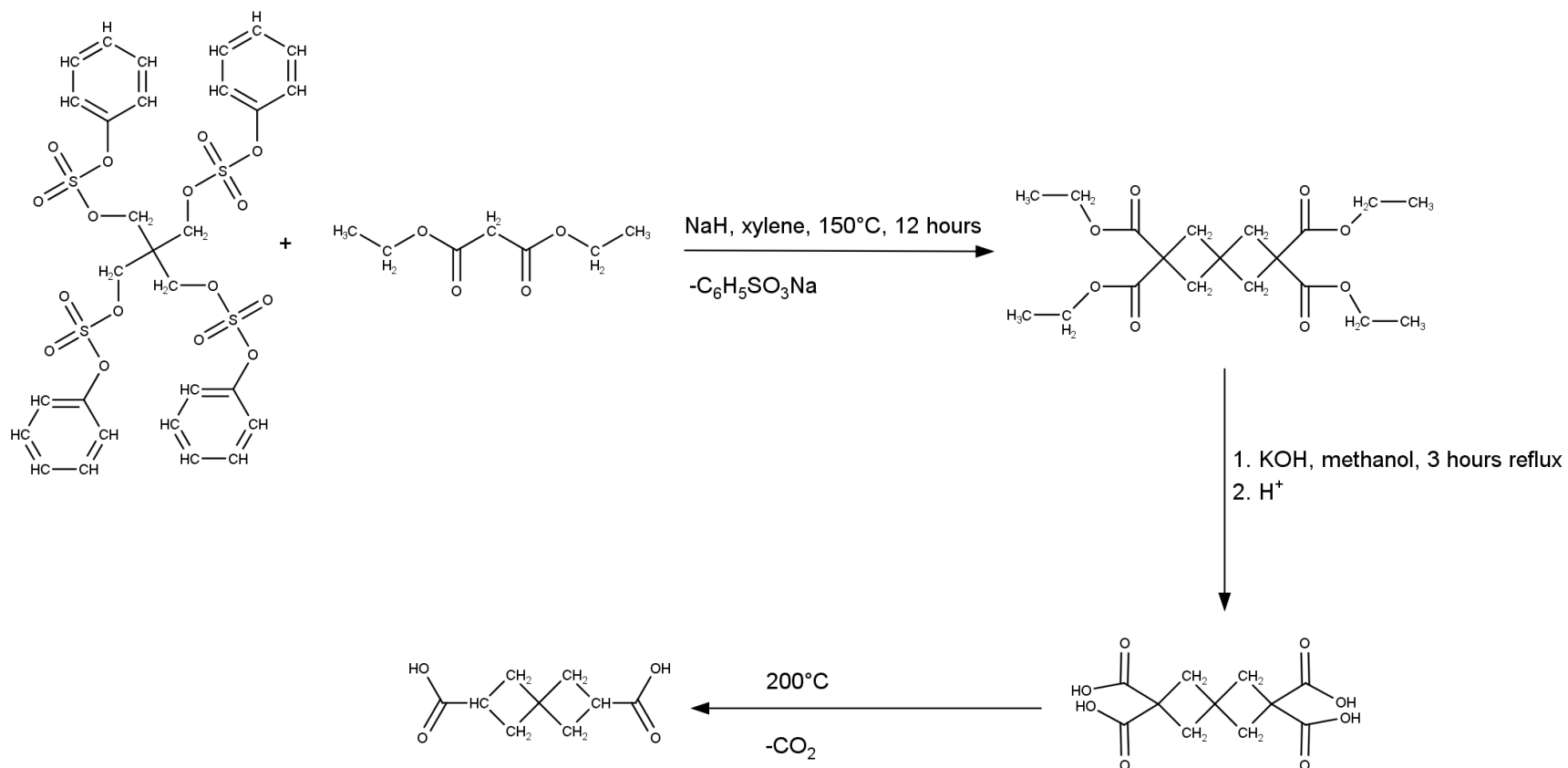
- N₂, H₂, Ar izotermamérések 77 K-en
- $S_{BET} = 3160 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; H₂ tároló kapacitás: 1,5 m/m %; illetve 10,3 g/l



Dinamikai számítások



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



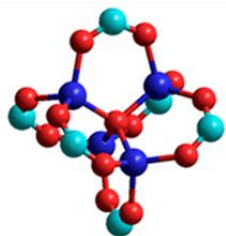
Emil Buchta, Wolfgang Merk, Liebigs Ann. Chem. Bd., 694, 1-8 (1965)

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

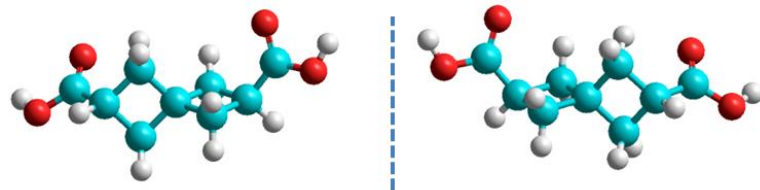
Hans Wynberg, and J. P. M. Houbiers, J. Org. Chem, 36, 834-842 (1971)

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

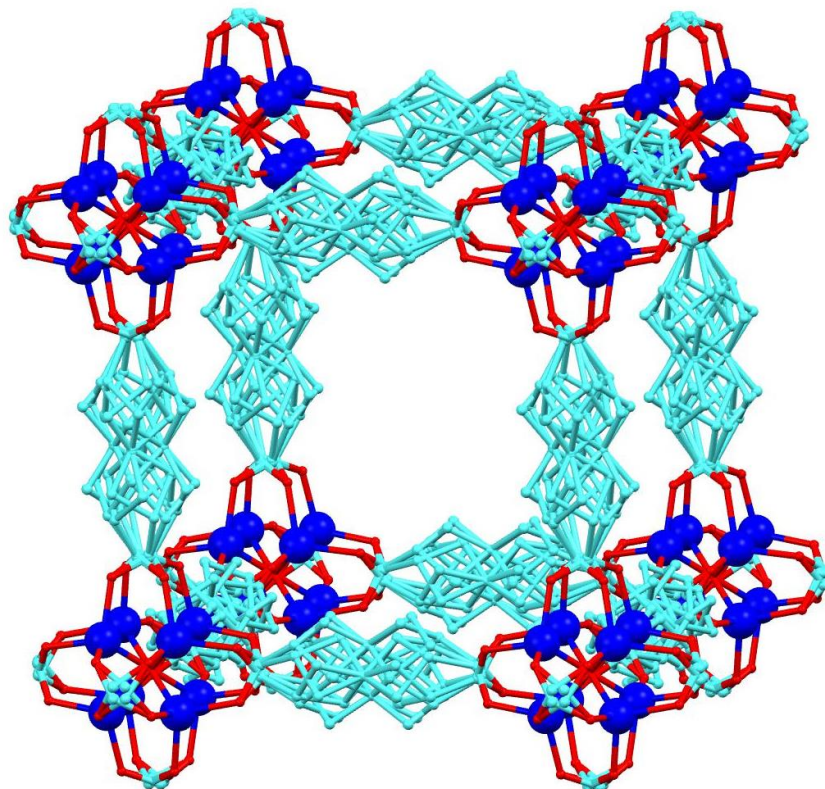
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + (*RS*)-spiro[3.3]heptán-2,6-dikarbonsav + NMP/toluol (1:1) + TEA/toluol (gőzdiffúzió), R.T.



$$a = b = c = 13,8 \text{ \AA}$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$$

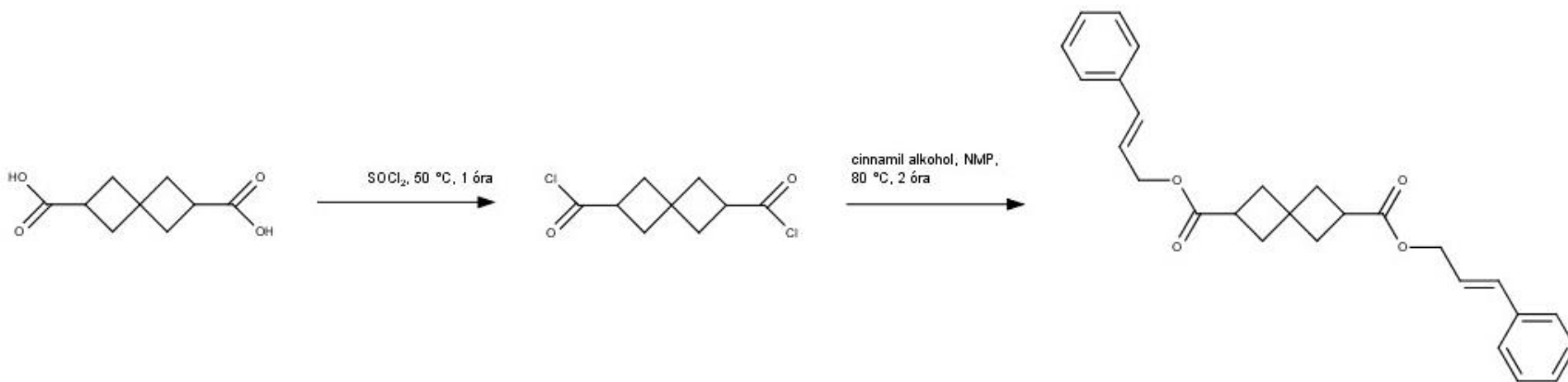


Spiro[3.3]heptán-2,6-dikarbonsav
sztereoisomerek



Erősen rendezetlen MOF-5 analóg szerkezet racém linkerekkel

2,6-dicinnamil-spiro[3.3]heptán-2,6-dikarboxilát előállítása



- Mindent inert atmoszféra alatt csináltam a hidrolízis elkerülése végett
- Savklorid előállítása: kb. 85 % kitermelés, gond nélkül ment
- Dicinnamil-sproheptán-dikarboxilát szintézist (2. lépés) vékonyréteg kromatográfiával követtem
- Nehézség: NMP \rightarrow magas forráspont \rightarrow nehéz tőle megszabadulni
- Extrakció: az NMP-s fázishoz ötszörös mennyiségű vizet adtam, semlegesítettem nátrium-karbonáttal és etil-acetáttal extraháltam
- Nyerstermék tisztítása: (flash) oszlopkromatográfia szilikagélen, eluens: hexán/etil-acetát 3:1
- A tisztított végtermék igen viszkózus, áttetsző folyadék
- 70 % összkitermelés a két reakcióra
- IR spektroszkópia

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: méretnövelés, aktiválás, gázadszorpciós mérések
 - 2,6-dicinnamil-spiro[3.3]heptán-2,6-dikarboxilát előállítása
 - Cikk megjelenése: Pekker S., Földes D., Kováts É., Bortel G., Jakab E.: Új szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek, *Fizikai Szemle*, 2018. I.
 - Cikk írása nemzetközi folyóiratba

Teljesített kurzusok, konferencia részvételek, publikáció

Teljesített kurzusok:

- Polimerek kémiája és fizikája
- Természetes- és nem természetes alapú polimerek
- Korszerű elválasztási módszerek az anyagtudományban
- Nanotechnológia
- Pórusos anyagok
- Válogatott fejezetek az anyagvizsgálati módszerekből I.
- Válogatott fejezetek az anyagvizsgálati módszerekből II.
- Szupramolekuláris és koordinációs komplexek

Konferenciák, előadások:

- International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies, International Symposium on Design and Innovative Technologies, 2015.11.19., poszter prezentáció
- Fiatal Diplomások Fóruma 2015.11.24., szóbeli prezentáció
- Debreceni Röntgendiffrakciós Kerekasztal 2016.01.20., szóbeli prezentáció
- Műszaki Kémiai Napok 2016. április 26-28., szóbeli prezentáció
- 7th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, 2016. október 12-15., Szeged, poszter prezentáció
- 4th European Crystallography School (ECS4), 2017. július 2-5., poszter prezentáció

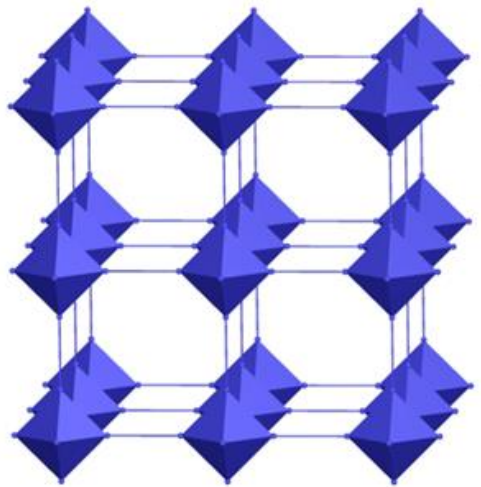
Publikáció:

- Pekker S., Földes D., Kováts É, Bortel G., Jakab E.: Új szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek, *Fizikai Szemle*, 2018/1, 11-15. oldal

Köszönetnyilvánítás

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





Köszönöm szépen a figyelmet!

