

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Kemijski odsjek

Tomislav Stolar

Stipe Lukin

**Mehanokemijska sinteza
poroznih metaloorganskih mreža**

Zagreb, 2014.

Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju za sintezu novih materijala na Zavodu za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković, pod vodstvom dr. sc. Ivana Halasza te je u suradnji sa Zavodom za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, pod vodstvom dr. sc. Ivice Đilovića predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2013./2014.

Popis kratica

MOF	metaloorganske mreže (engl. <i>metal-organic frameworks</i>)
NG	suho mljevenje (engl. <i>neat grinding</i>)
LAG	tekućinom potpomognuto mljevenje (engl. <i>liquid assisted grinding</i>)
ILAG	ionima i tekućinom potpomognuto mljevenje (engl. <i>ion- and liquid assisted grinding</i>)
ICP	međunarodna klasifikacija patenata (engl. <i>international patent classification</i>)
Hta	tereftalna kiselina
dabco	1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan
PXRD	difrakcija rendgenskog zračenja na prahu (engl. <i>powder X-ray diffraction</i>)
DP MAS NMR	(engl. <i>direct-polarization magic-angle spinning nuclear magnetic resonance</i>)
CSD	kristalografska baza podataka (engl. <i>Cambridge Structural Database</i>)
cnge	cijanogvanidin
MeOH	metanol
NMC	nezasićeni metalni centri
HKUST-1	(engl. <i>Hong Kong University of Science and Technology</i>)
BTC	1,3,5-tribenzenkarboksilna kiselina
IR	infracrvena spektroskopija
TG	termogravimetrija
DHT	2,5-dihidroksitereftalna kiselina
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamid
HOAc	octena kiselina

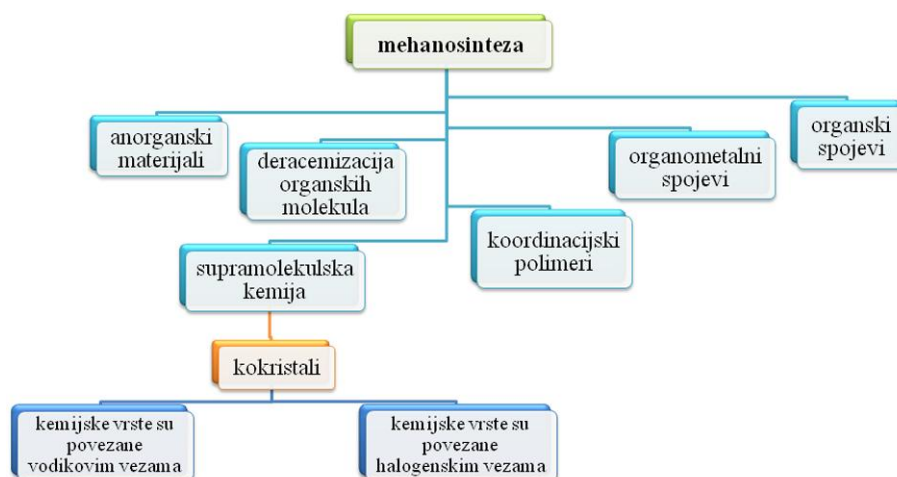
SADRŽAJ

1. Uvod	1
1.1. Ciljevi istraživanja	1
2. Literaturni pregled	2
2.1. Mehanokemijska sinteza	2
2.1.1. Zašto mehanokemija?	3
2.1.2. LAG i ILAG sinteza	4
2.2. Proučavanje mehanizama kemijskih reakcija <i>in situ</i> metodama	4
2.2.1. <i>In situ</i> difrakcija rentgenskog zračenja	5
2.2.2. <i>In situ</i> Ramanova spektroskopija	6
2.3. Metalorganske mreže (MOF)	7
2.3.1. Metode sinteze metalorganskih mreža	8
2.3.2. Primjena MOF materijala	9
2.4. MOF-74	11
2.5. HKUST-1	12
3. Eksperimentalni dio	14
3.1. Opće napomene	14
3.2. Sinteza Mg-MOF-74 iz magnezijevog oksida	14
3.3. Sinteza Zn-MOF-74 iz cinkovog oksida	15
3.4. Ispitivanje sklonosti DHT prema magnezijevom i cinkovom kationu	15
3.5. Sinteza HKUST-1 iz soli metala	15
3.6. Sinteza HKUST-1 iz oksida metala	15
4. Rezultati i rasprava	16
5. Zaključci	28
6. Popis literature	29
7. Zahvala	31
8. Sažetak	32
9. Abstract	33
10. Životopisi	34
11. Prilozi	35

1. Uvod

1.1. Ciljevi istraživanja

Cilj ovoga rada je mehanokemijskom sintezom u čvrstom stanju prirediti metaloorganske mreže MOF-74 te HKUST-1. Popularnost mehanokemijskih tehnika sinteze (Shema 1.) potaknuta je uspješnim nastajanjem kovalentnih veza između iona metala i molekule liganda u MOF-ovima koji su zbog svojih poroznih struktura zanimljivi akademskoj zajednici i industriji.¹ U ovom radu razvijali smo metodu koja je učinkovitija te ekološki prihvatljivija od dosad korištenih otopinskih metoda sinteze. Na ovaj način također želimo pokazati da je mehanokemijskom reakcijom moguće sintetizirati industrijski važne materijale iz metalnih oksida kao početnih sirovina. Mehanokemijska sinteza pomoću novih metoda, LAG i ILAG, omogućila je nastajanje ciljanih produkata na selektivan i učinkovit način.



Shema 1. Široke mogućnosti uporabe mehanokemije u kemijskoj sintezi.

2. Literaturni pregled

2.1. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijske reakcije najčešće se izvode u čeličnim posudicama. U njima se smjesa krutina melje pomoću čeličnih kuglica. Na taj se način u reakcijsku smjesu unosi mehanička energija te dolazi do kemijske reakcije. Nadalje, često puta to nije dovoljno pa se koriste kapljice tekućine kako bi se reakcija omogućila i/ili ubrzala. Takva vrsta pripreve spojeva je brza, učinkovita i nadasve jeftinija u odnosu na klasične otopinske metode. Osim svoje učinkovitosti, mehanokemija je u prednosti pred otopinskim metodama sinteze jer otapala dugoročno predstavljaju veliki problem održivosti (primjerice, 85 % kemikalija koje se koriste u farmaceutskoj industriji su otapala čija je iskoristivost nakon recikliranja 50-80 %), onečišćuju okoliš i energetske su zahtjevne s obzirom na proizvodnju, pročišćavanje i recikliranje (Shema 2).¹ Uzme li se u obzir da 50-70 % troška proizvodnog procesa čini zbrinjavanje štetnih otapala, postaje jasno da je ekonomska isplativost mehanosinteze neupitna.



Shema 2. Odnos mehanokemijske i klasične metode pripreve.

Iako su već dugo u uporabi, sami mehanizmi i trajanje mehanokemijskih reakcija još su uvijek uvelike nepoznati. Osnovna prepreka u proučavanju mehanizama mehanokemijskih reakcija proizlazi iz nemogućnosti izravnog praćenja promjena na atomsko-molekularnoj razini. Poznati su mehanistički modeli koji predlažu da se sudaranjem stijenke posudice s kuglicama temperatura lokalno i brzo poraste i do 1000 °C na dijelu površine od 1 μm^2 . Smatra se da takva zagrijavanja vrlo kratko traju (10^{-3} do 10^{-4} s) te omogućavaju kemijsku reakciju. Međutim, poznate su reakcije između krutina koje napreduju samim kontaktom dvaju kristala reaktanata. Stoga se iz mehanističkih razmatranja mehanokemijskih reakcija ne može isključiti mljevenje koje uzrokuje miješanje reaktanata, ali bez

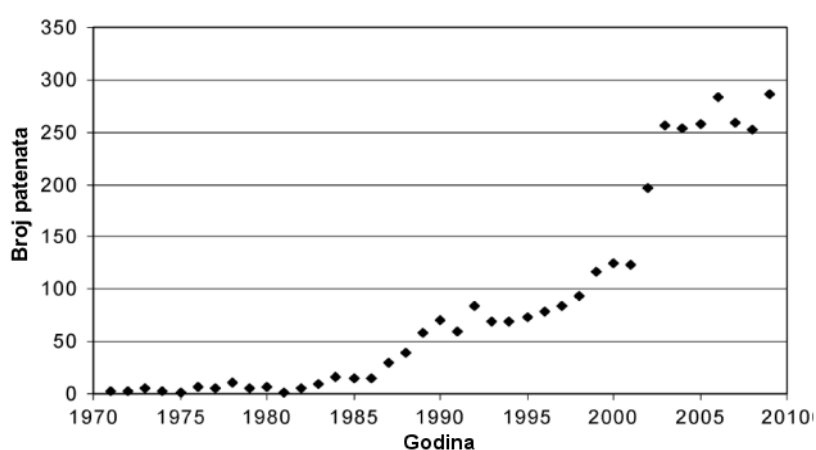
lokalnog zagrijavanja. Moguće je da je stvarni mehanizam kemijske reakcije negdje između ove dvije krajnosti te je svakoj reakciji potrebno zasebno pritisnuti i za svaku posebno utvrditi mehanizam.

2.1.1 Zašto mehanokemija?

Tanaka i Toda² su prvi prepoznali vezu između mehanosinteze i potrebe za efikasnijim i prihvatljivijim metodama sinteze u odnosu na klasične metode koje koriste velike količine otapala. Nedavno je pokazano da se u mehanosintezi mogu koristiti slabo topljivi reaktanti, poput metalnih oksida (inače za uporabu oksida u klasičnoj sintezi temperatura i tlak moraju biti visoki). Sinteza MOF-ova iz metalnih oksida, za razliku od soli, ne stvara nepoželjne produkte reakcije (primjerice, dušičnu ili klorovodičnu kiselinu ili soli koje sadrže nepoželjne kiselinske ostatke).³ U velikom broju slučajeva, mehanokemija je usklađena sa svim zahtjevima moderne sinteze:

1. Ekonomičnost (ne troši značajne količine energije),
2. Visoko iskorištenje,
3. Poboljšana selektivnost,
4. Minimalno stvaranje otpada,
5. Minimalna, a ponekad i zanemariva uporaba štetnih organskih otapala.⁴

Prisutan je trend u kojem se dosadašnji procesi u farmaceutskoj i kemijskoj industriji zamjenjuju onima koji uključuju mehanokemiju (Slika 1). Uistinu, uvođenje mehanokemijske reakcije u nekom od koraka znatno smanjuje trošak proizvodnog procesa. U budućnosti se može očekivati nastavljnje ovakvog trenda.



Slika 1. Broj registriranih patenata u posljednjih nekoliko godina bilježi značajan rast.

2.1.2. Sinteza metodama LAG i ILAG

Mehanokemijske se reakcije ponekad provode uz male količine dodane tekućine koja može potaknuti i/ili ubrzati reakciju između krutina. Takav način sinteze naziva se LAG.⁵ Mehanokemijske reakcije mogu sadržavati tekućinu iako ona nije dodana u reakcijsku smjesu s ciljem poticanja reakcije. Naime, molekule tekućine mogu biti prisutne u početnim reaktantima kao što su hidratizirane metalne soli ili nastajati tijekom same reakcije. Nadalje, pročišćavanje produkata može zahtijevati uporabu otapala te pojam „bez otapala“ koji se veže uz mehanokemiju nije jednoznačan.

Također, katalitičke količine^a određenih soli mogu, ne samo ubrzati, već i usmjeriti reakciju prema određenom produktu. ILAG je objašnjen u primjeru sinteza MOF-a iz Hta, dabco i ZnO. Primijećeno je da dodatkom nitratnih, odnosno sulfatnih iona nastaju polimorfi produkata.⁶ Uključenje iona iz soli u kristalnu strukturu praćeno je s izotopski obilježenim kalijevim nitratom (KNO₃). DP MAS NMR pokazuje dva signala, dva različita okruženja nitratnih iona od kojih jedan odgovara onima u suvišku čiste soli, a drugi onima koji su dio MOF-a. Time je također pokazano koliko mehanosinteza može biti osjetljiva na nečistoće.⁷ Strukturno usmjeravanje ionima može imati značajnu ulogu u sintezi neutralnih MOF-ova, kao i MOF-ova u kojima je sol uključena u strukturu u mehanokemijskim uvjetima.

2.2. Proučavanje mehanizama mehanokemijskih reakcija *in situ*^b

Poteškoće u praćenju mehanokemijskih reakcija u realnom vremenu predstavljaju problem u razumijevanju mehanizama tih reakcija. Osnovni je problem spáriti mlin s modernim uređajima za analizu. Za mnoge se procese zna što je u posudici prije i nakon reakcije, ali se ne zna način kako je do tih promjena došlo.

Nedavno je objavljeno istraživanje mehanokemijskih transformacija *in situ* difrakcijom sinkrotronskog rentgenskog zračenja visoke energije.⁸ Mjereni su difrakcijski maksimumi za vrijeme mljevenja bez zaustavljanja procesa mljevenja. Na taj način, bilo je moguće pratiti promjene u strukturi MOF-ova i reakcijskih međuprodukata. Rezultati su pokazali da su reakcije u čvrstom stanju izrazito dinamične. Navedena tehnika daje uvid i u način na koji katalitički dodatak tekućine ili ionskog aditiva mijenja reakcijski put. Reaktivnost molekulskih krutina u mehanokemijskim reakcijama općenito se opisuje kroz tri osnovna procesa⁹ :

- a) difuzija reaktanata kroz mobilnu fazu (plin, eutektik^c ili amorfnu krutina) te njihova interakcija koja rezultira kemijskom promjenom;
- b) nukleacija i rast faze produkta;

^a Maseni udio tekućine najčešće je manji od 10 %.

^b *In situ*, na prvotnom mjestu, na nepromijenjenom mjestu.

^c Takva smjesa tvari a ima najniže talište.

- c) odvajanje produkata radi stvaranja nove reaktivne površine.

Za razumijevanje mehanokemijskih reakcija potrebno je kontinuirano opažanje kemijskih i fizikalnih promjena unutar sustava. To je onemogućeno jer se reakcije zbivaju unutar čeličnih posuda (reaktanti se melju čeličnim kuglicama) koje su u pokretu. S obzirom na navedeno, uobičajeno se proučavanje reakcijskih mehanizama temelji na stupnjevitom pristupu u kojem se prekida tijekom reakcije radi karakterizacije reakcijske smjese. Ovakva analiza je ograničena i ispravnost zaključaka na temelju njenih rezultata je dvojbeno. Ponekad razdvajanje mehanokemijske reakcije u više koraka može rezultirati stvaranjem produkata različitih od onih koji su dobiveni neprekinutim mljevenjem.¹⁰ Stupnjeviti pristup utječe na analizu i kinetiku reakcija koje su osjetljive na zraku te uključuju porozne materijale ili solvate. Kod reakcija koje se nastavljaju nakon što je mljevenje zaustavljeno, jasno je da ovakva analiza nema temelja za donošenje zaključaka. Iz svega navedenog jasno je da pravi uvid u tijek reakcije zahtijeva *in situ* analizu tijekom koje se ne prekida mljevenje.

2.2.1. *In situ* difrakcija rentgenskog zračenja

Ova tehnika koristi sinkrotronsko zračenje visoke energije (87 keV, $\lambda = 0,14 \text{ \AA}$) koje se odlikuje izvrsnim prodirajućim svojstvima. Na taj je način omogućeno snimanje vremenski razlučenih PXRD difraktograma u intervalima od 4 sekunde i to za vrijeme reakcije unutar zatvorene posude. Valja napomenuti da se za to ne koriste čelične, već posudice od stakloplastike (čime se uklanja doprinos difraktiranog zračenja čelične posudice). Uspoređivanjem difraktograma s onima poznatih kristalnih struktura iz CSD-a identificiraju se reakcijski međuprodukti i produkti, te se na taj način prate kristalinične faze u reakcijskoj smjesi. Osim toga, uočavaju se nove faze kojima se ponekad mogu odrediti kristalne strukture.^{11,12}

Ovakav pristup zaobilazi ograničenja stupnjevite analize jer se ne prekida tijekom reakcije. Informacije dobivene *in situ* mogu se koristiti za Rietveldovu analizu, stvaranje kinetičkih modela i praćenje veličine čestica u realnom vremenu.

In situ difrakcija rentgenskog zračenja na prahu ima svoja ograničenja koja proizlaze iz:

- a) nehomogene distribucije uzorka tijekom reakcije;
- b) nemogućnosti određivanja količine amorfnе faze;
- c) nemogućnosti kvantitativnog praćenja poroznih mreža čije pore imaju nepoznat sastav.

Poznato je da se tijekom mljevenja stvaraju amorfne faze. Detekcija i kvantifikacija amorfne faze u mehanokemijskim transformacijama organskih i metaloorganskih sustava je izrazito izazovna. Istraživanje tih pojava počela su sve više zanimati znanstvenike koji najčešće posežu za fononskom spektroskopijom¹³ ili mljevenje nakon kojeg se smjesa hladi tekućim dušikom (kriomljevenje).^{14,15}

Međutim, nijedno od navedenih istraživanja ne nudi rješenje za kvantifikaciju amorfne faze. Ovaj je problem tek nedavno riješen uvođenjem praškastog silicija u reakcijsku smjesu koji služi kao inertni unutarnji standard raspršenja rentgenskog zračenja.¹⁶ Time je omogućeno kvantitativno praćenje tijekom mehanokemijskih reakcija pomoću difrakcije.

2.2.2. *In situ* Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija se često koristi za dobivanje *in situ* spektroskopskih informacija, a njena uporaba postala je dodatno olakšana uvođenjem prijenosnih Ramanovih spektrometara.¹⁷ James i suradnici koristili su Ramanovu spektroskopiju za kvantitativno praćenje mehanokemijskih transformacija metaloorganskih mreža.¹⁸ S obzirom da je korištena klasična metoda mljevenja u čeličnim posudama, autori su primijenili stupnjevitu *ex situ* analizu.

U novome radu predstavljena je laboratorijsku *in situ* tehniku koja koristi prozirne posudice od stakloplastike za dobivanje vremenski razlučenih Ramanovih signala.¹⁹ U odnosu na difrakciju, koja je ograničena na kristalinične materijale, Ramanova spektroskopija pruža informacije o trenutnom okruženju molekula u uzorku bez obzira na periodičnu uređenost faze.

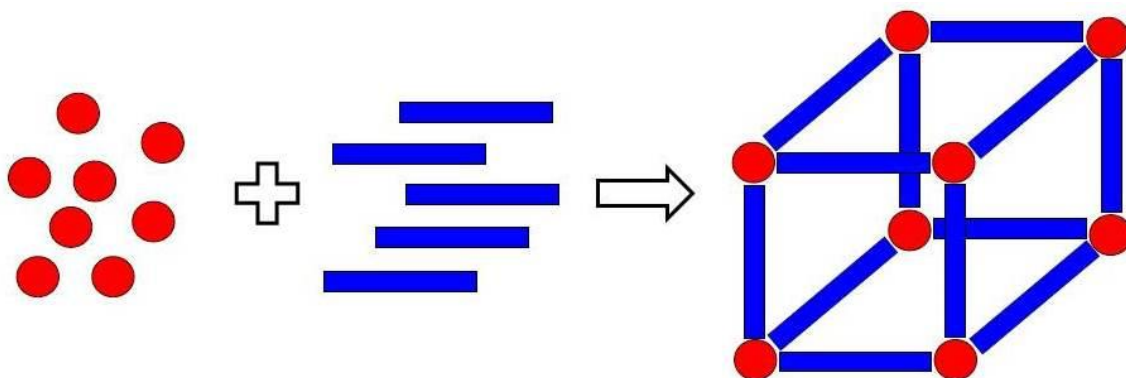
Proučavano je metanolom potpomognuto mljevenje kadmijevog klorida i cngje. Ramanova spektroskopija po prvi puta je omogućila izravan uvid u ponašanje dodane tekućine tijekom mljevenja. Vibracijske vrpce metanola (C-O istezanje pri 1034 cm^{-1} i C-H istezanje pri 2841 cm^{-1}) nije se znatno promijenilo u usporedbi s čistim tekućim metanolom. Vrpce metanola jasno su vidljive u spektru kada reakcijska smjesa postane homogena (nakon približno 30 sekundi mljevenja) i ne mijenjaju svoj intenzitet i položaj tijekom mljevenja. Može se reći da MeOH povećava reaktivnost te je sinteza gotova nakon četiri minute. Ovakvu brzu transformaciju bilo bi gotovo nemoguće pratiti ranije korištenima *ex situ* tehnikama.²⁰

Navedena metoda jasno pokazuje složenost i osjetljivost mehanokemijskih reakcija na uvjete i manipulaciju uzorkom. Kao rezultat toga, *ex situ* analiza može dovesti do krivih zaključaka, te je važnost laboratorijske primjene *in situ* Ramanove spektroskopije posebno naglašena.

In situ Ramanova spektroskopija pruža jedinstvenu priliku proučavanja uloge dodanih hlapljivih tekućina u reakcijama mljevenja i svakako je bitna za reakcije kod kojih nastaju eutektičke smjese djelomičnim ili potpunim taljenjem. Prednost *in situ* Ramanove spektroskopije u odnosu na *in situ* difrakciju leži u činjenici da je ona primjenjiva u laboratoriju.

2.3. Metaloorganske mreže (MOF)

Metaloorganske mreže spadaju u porozne materijale u kojima su kationi metala i organske molekule povezani kovalentnim vezama (Shema 4).²¹ Kationi čine čvorišta, a organske molekule koje ih povezuju nazivamo poveznicama. Čvorišta i poveznice mogu se vezati na različite načine u prostoru i stvarati mreže. MOF-ovi su materijali male gustoće čija je struktura prožeta šupljinama i porama. Upravo su zbog toga pogodni za adsorpciju i razdvajanje smjesa plinova. O volumenu šupljina i dimenzijama pora ovisi veličina i brojnost kemijskih vrsta gosta koji mogu proći kroz njih i ući u sastav materijala.²²



Shema 4. Nastanak trodimenzionalne mreže MOF-a. Metalni centri su crveni, a organske poveznice plave.

Zbog svoje kristaliničnosti, struktura MOF materijala proučava se difrakcijskim metodama.²³ Kristaliničnost određuje raspodjelu veličina pora i time utječe na fizikalna svojstva materijala. Specifična površina jedan je od najvažnijih faktora pri vrednovanju kapaciteta pora i povezana je s brojnošću molekula gosta koje su u izravnom kontaktu unutar pore.²⁴ Mjeri se adsorpcijom plinova (uobičajeno dušika) prema BET^d teoriji²⁵ ili prema Langmuirovoj izotermi.²⁶ U skupini MOF-ova nalaze se materijali koji imaju najveću specifičnu površinu od svih dosad poznatih poroznih materijala, a trenutno najveća poznata BET površina iznosi $7140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ što znači da 1 g MOF-a može svojom površinom prekriti nogometno igralište.²⁷

Robustnost MOF-ova proizlazi iz strukturne stabilnosti koju možemo podijeliti na dva stupnja:

- 1) stabilnost nakon uklanjanja molekula gosta iz pora
- 2) termička stabilnost.

Velikom broju poroznih materijala urušava se kristalna struktura uslijed uklanjanja molekula gosta iz pora jer jake međumolekulske interakcije domaćina i gosta pridonose energiji kristalne strukture. U MOF-ovima te su interakcije slabije i to utječe na njihova adsorpcijska svojstva (molekule se lakše

^d Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorija objašnjava fizikalnu adsorpciju molekula plina na čvrstu površinu.

otpuštaju i propuštaju kroz materijal).²⁸ Termička stabilnost MOF-ova objašnjava se jačinom veza između gradivnih jedinica. Dodatna stabilizacija ostvaruje se vodikovim vezama ili disperznim interakcijama.²⁴

MOF-ovi mogu imati rigidnu ili fleksibilnu strukturu koja će reagirati na vanjske podražaje kao što su tlak, temperatura i molekule gosta.²³ Najveća prednost MOF materijala u odnosu na druge porozne materijale poput zeolita proizlazi iz načina na koji se mogu konstruirati. Planiranom sintezom i uvođenjem različitih funkcionalnih skupina određuju se svojstva materijala.²⁹

Organske poveznice mogu biti različito funkcionalizirane i najčešće sadrže *O*- ili *N*-donorne atome. U slučaju *O*-donora riječ je najčešće o di- ili polikarboksilatima. Veza između metalnog kationa i kisikovog aniona ima veliku energiju zbog pojačane elektrostatske privlačnosti, a veličina karboksilata omogućuje premošćenje i/ili kelatiranje metalnih kationa.²⁹ Veza između metalnog kationa i atoma dušika je slabija, i takve se MOF strukture urušavaju prilikom uklanjanja molekula gosta iz pora.³⁰

2.3.1 Metode sinteze metaloorganskih mreža

MOF-ovi se najčešće priređuju solvotermalno. To se odnosi na heterogenu reakciju u zatvorenom sustavu u nevodenom ili vodenom (u tom se slučaju naziva hidrotermalna sinteza) okruženju pri visokoj temperaturi i tlaku.³¹ Koriste se polarna otapala, voda (najčešće), alkoholi, aceton ili acetonitril. Temperatura i vrijeme reakcije utječu na kristaliničnost, veličinu pora i specifičnu površinu produkta.³²

Nedostatak solvotermalne metode je dugotrajna reakcija od nekoliko sati do nekoliko dana. Mikrovalnim zračenjem potpomognuta sinteza ima kraća vremena reakcija. Mikrovalovi brzo i u cijelom volumenu zagrijavaju tekuću fazu.³³ Kao posljedica toga, vrijeme reakcije se smanjuje. Ostale metode koje se primjenjuju uključuju sonokemijsku metodu, koja koristi ultrazvučne valove, te elektrokemijsku sintezu. Prednosti sonokemijske metode su kraće vrijeme potrebno za nastajanje i kristalizaciju produkta, te dobivanje manjih kristalnih čestica.³³ Elektrokemijska metoda ne koristi metalne soli, poput nitrata, perklorata ili klorida. Kao izvor metalnih kationa služi metalna anoda.³⁴



Shema 5. Pregled korištenih metoda za sintezu MOF materijala.

2.3.2. Primjena metaloorganskih mreža

Porozni materijali imaju više od 20 % udjela u bruto domaćem proizvodu (BDP) industrijskih zemalja za primjene u kojima se koriste.³⁵ To se najviše odnosi na petrokemijsku industriju, katalizu i selektivnu separaciju. Metaloorganske mreže su materijali koji zbog svojih svojstava otvaraju nova i ekološka rješenja u industriji.

Jedna od primjena MOF-ova je u adsorpciji plinova. Neki plin je adsorbiran kad zbog privlačnih sila s površine dolazi do veće gustoće molekula plina u lokaliziranoj regiji u odnosu na iste uvjete temperature i tlaka.³⁶ Adsorpcija ovisi o veličini i obliku pora te vrsti interakcija između molekula plina i površine MOF-a. Prisustvo koordinacijski nezasićenih metalnih centara (NMC) poboljšat će adsorpciju i omogućiti bolju selektivnost prema nekim plinovima.²⁴ Najčešće se mehanizam pohrane plina temelji na adsorpciji³⁷ što omogućuje reverzibilno vezanje i otpuštanje molekula plina iz pora.

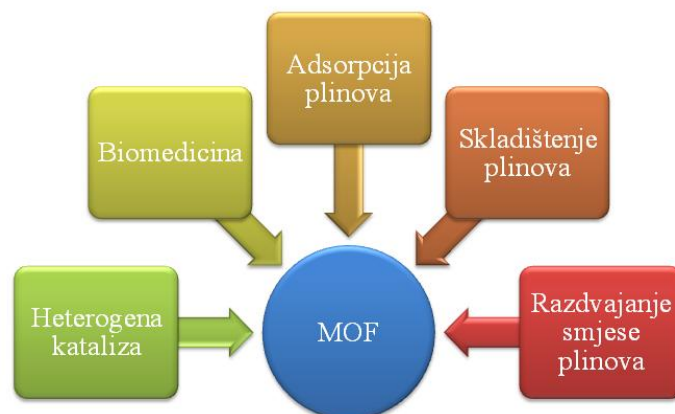
MOF-ovi su sustavno istraživani kao materijali za skladištenje raznih plinova, ponajviše vodika, metana, ugljikovog dioksida, dušika, acetilena, etena i viših ugljikovodika.^{16,38,39,40} Kapacitet unosa plinova ovisi o tlaku, temperaturi, postojanju NMC, veličini pora, specifičnoj površini i strukturi.³⁶

MOF-ovi su materijali s najvećim volumetrijskim i gravimetrijskim prinosom za kapacitet pohrane plinova. To ih čini idealnim adsorbentima za industrijske primjene skladištenja prirodnog plina i transporta vodika. Pokazuju i izvanredna svojstva adsorpcije ugljikovog dioksida te se mogu koristiti za smanjenje emisije stakleničkih plinova. Međutim, još nisu ostvareni svi ciljevi i zahtjevi koji bi omogućili praktičnu uporabu MOF-ova u ove svrhe.

Heterogena kataliza jedan je od najbitnijih industrijskih procesa i u prosjeku, devet od deset industrijskih procesa odvija se uz pomoć heterogenog katalizatora. Godišnji financijski promet na svjetskom tržištu katalizatora iznosi od 15 do 20 milijarda dolara, a polovica tog novca odlazi na kemijsku industriju.³⁹

Za katalizu u plinovitom stanju od iznimne je važnosti da se struktura MOF-a ne uruši uslijed uklanjanja otapala iz pora. Međutim, to ne mora biti uvjet za katalizu u tekućoj fazi.⁴¹

NMC predstavljaju potencijalna katalitička mjesta u MOF-ovima. Uređene strukture pružaju priliku da se prostorno razdvoje aktivni centri. Zbog velike specifične površine MOF katalizatori sadrže veliku gustoću izloženih aktivnih mjesta po jedinici volumena.⁴² Ta karakteristika rezultira u pojačanoj aktivnosti, a time i efektivnijem katalitičkom sustavu.



Shema 7. Mogućnosti primjene MOF materijala.

Porozni materijali svoju primjenu u biomedicini nalaze u zarobljavanju (enkapsulaciji) aktivnih molekula i dostavi u određena tkiva kroz proces difuzije.⁴³ Za primjene u biomedicini treba uzeti u obzir toksičnost gradivnih jedinica od kojeg su izgrađeni MOF-ovi. Metali koji dolaze u obzir su kalcij, magnezij, cink, željezo, titan ili cirkonij čija oralna letalna doza 50 (LD_{50}), varira od $\mu\text{g kg}^{-1}$ do više od 1 g kg^{-1} . Najprikladniji odabir za organske poveznice su endogene molekule, odnosno molekule koje su sastavni dio ljudskog tijela. To su između ostalih mukonska kiselina, fumarna kiselina, aminokiseline, razni peptidi i ciklodekastrini. Odabir gradivnih komponenti ovisi o primjeni, ravnoteži između rizika i dobitaka, kinetici razgradnje materijala, bioraspodjeli, nakupljanju u tkivima i organima te o sekreciji iz tijela.⁴⁴

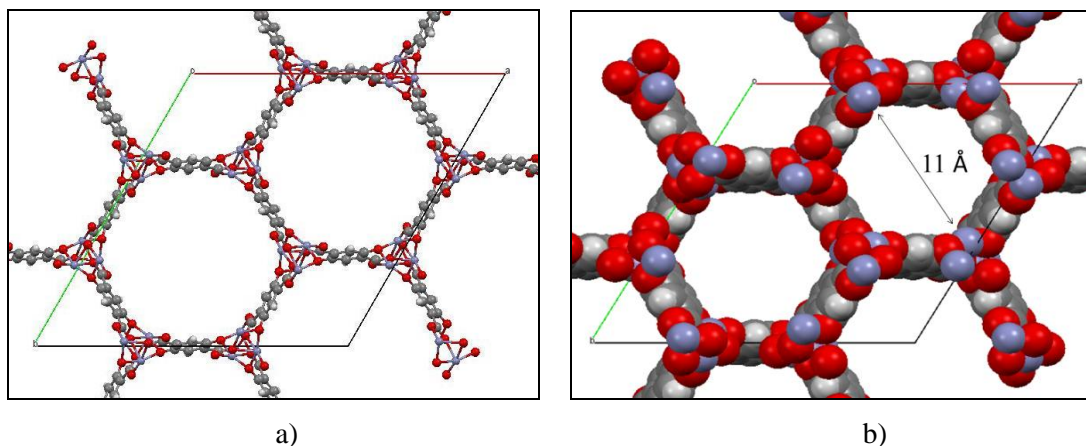
Horcajada i suradnici istražuju porozne materijale kao prenosiocce busulfana, azidotimidin trifosfata, doxorubicina i cidofira, antitumorskih i retroviralnih lijekova.⁴⁴ U biomedicinskom smislu, pokazali su se kao molekularne spužve koje su sposobne zarobiti lijekove različitih polarnosti, veličina i funkcionalnih skupina uranjanjem u odgovarajuću otopinu pri fiziološkim uvjetima.

Tanki filmovi MOF-ova na kvarcnim kristalima koji su izuzetno osjetljivi na promjene mase na površini (nanogram/sloju) mogu služiti kao senzori, odnosno uređaji za mjerenje unosa ili ispusta mase.⁴⁵

MOF koji luminesciraju u čvrstom stanju mogu se iskoristiti prilikom izgradnje senzora. Li i suradnici pripremili su jedan takav MOF koji reverzibilno detektira tragove eksploziva u plinovitom stanju. To predstavlja novi korak u kemijskoj analizi i potencijalnu primjenu u vojsci i policiji.⁴⁶

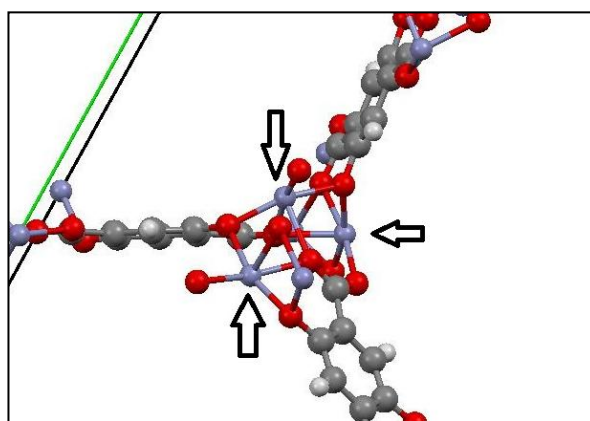
2.4. MOF-74

MOF-74, koji je poznat i pod imenom CPO-27, je dvodimenzijski polimer koji kristalizira u heksagonskom kristalnom sustavu. (Slika 2) U jediničnu ćeliju volumena 3981 \AA^3 smjesti se 9 formulskih jedinica. Spiralni lanci MO_5 jedinica su povezani 2,5-dihidroksitereftalatom.⁴⁷



Slika 2. a) Prikaz jedinične ćelije Zn-MOF-74 modelom štapića i kugle, pogled duž kristalografske c-osi, b) isti prikaz kalotnim modelom, mogu se vidjeti velike pore promjera 11 \AA .

Magnezijev i cinkov MOF-74 su strukturno jednaki. Metalni kation je koordinacijski nezasićen (NMC) pa se na šesto koordinacijsko mjesto može vezati molekula gosta (Slika 3).



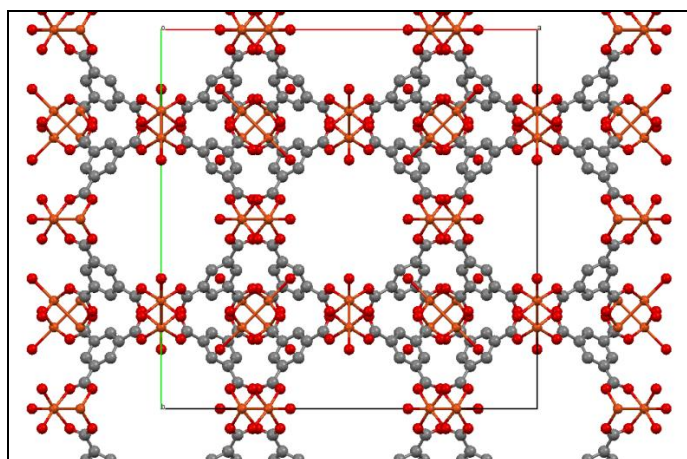
Slika 3. Prikaz NMC, strelicama su pokazani nekoordinirani metalni centri na koje se može vezati molekula gosta.

NMC omogućava veću adsorpciju plinova pri nižim tlakovima što povećava kapacitet za unos, ali i mogućnost selektivnosti prema plinovima. Deng i suradnici istražili su utjecaj mikrovalne sinteze na razdjeljivanje smjese plinova.⁴⁸ MOF-74 pokazao se kao dobar materijal za razdjeljivanje smjese CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ i $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$. Izračunata BET površina iznosila je $1416 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Glover i

suradnici pokazali su kako MOF-74 ima odličan afinitet prema amonijaku i sumporovom dioksidu te se može koristiti kako bi se uklonili tragovi tih plinova iz zraka.⁴⁹ Hou i suradnici proveli su računalnu studiju o mehanizmu adsorpcije ugljikovog dioksida i etena na MOF-74. Jake interakcije metalnog iona i atoma kisika iz molekule ugljikovog dioksida, kao i interakcije atoma ugljika s atomima kisika iz molekule poveznice dovodi do adsorbiranja molekule ugljikovog dioksida. Kod etena dolazi do stvaranje π -kompleksa metalnog iona i molekule etena.⁵⁰ Deng, Grunder i suradnici iskoristili su MOF-74 i pripravili seriju izoretikularnih spojeva kojima su sustavno povećavali organsku poveznicu. Na taj način pripravili su IRMOF-74 XI, MOF s najvećom dosad veličinom pora promjera 98 Å.⁵¹

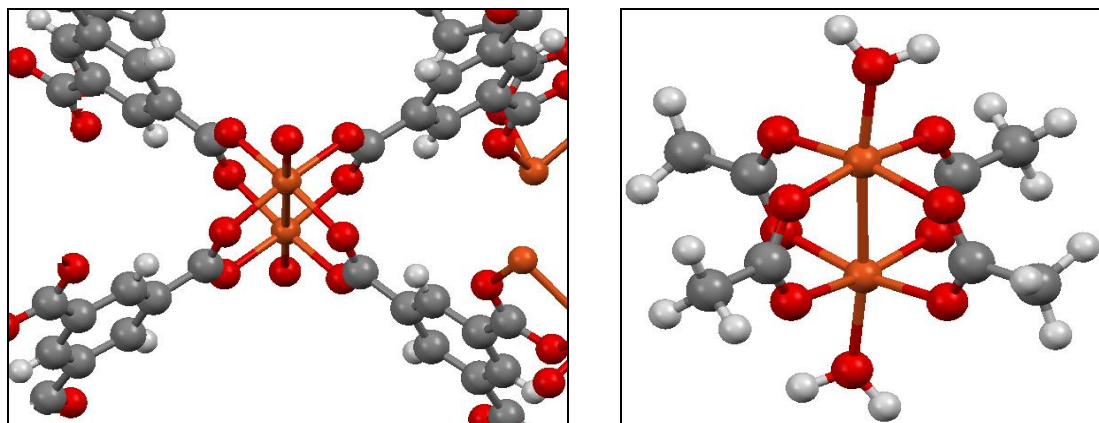
2.5. HKUST-1

Williams i suradnici prvi su 1999. godine sintetizirali HKUST-1 molekulske formule Cu_3BTC_2 , koristeći se solvotermalnom sintezom.⁵² Ovaj trodimenzijski polimer kristalizira u kubnom sustavu sa 16 molekula u jediničnoj ćeliji brida 26,3 Å i volumena 18280 Å³ (Slika 4).



Slika 4. Kristalna struktura HKUST-1, duž [100]. Atomi vodika su uklonjeni radi jednostavnijeg pregleda. Atomi bakra su smeđe-narančasti, atomi kisika crveni i atomi ugljika sivi.

U kristalnoj strukturi HKUST-1 bakrovi ioni premošteni su karboksilatnim ionima [$d(\text{Cu}\cdots\text{Cu}) = 2,628 \text{ \AA}$]. Metalni ioni oktaedarski su koordinirani s dva aksijalna koordinacijska mjesta na koja se mogu vezati molekule gosta (Slika 5).⁴⁷ Posljedica toga su odlična apsorpcijska svojstva ovog materijala. Strukturni motiv u HKUST-1 sličan je onom u bakrovom(II) acetatu monohidratu (Slika 5).



Slika 5. Strukturni motiv iz HKUST-1 (lijevo) i jedinka bakrova(II) acetata monohidrata u kristalu (desno).
 Atomi bakra su smeđe-narančasti, atomi kisika crveni, atomi ugljika sivi i atomi vodika bijeli.

HKUST-1 jedan je od svega nekoliko komercijalno dostupnih MOF-ova. Izmjeren mu je najveći volumetrijski unos metana od svih potencijalnih MOF-ova³⁹ s entalpijom adsorpcije od 17 kJ mol^{-1} . HKUST-1 koji u sebi sadrži oko 4 % vode pokazuje puno veći afinitet za adsorpciju ugljikovog dioksida od suhog HKUST-1.⁵³ Specifična površina HKUST-1 dobivenog mehanosintezom iz bakrovog acetata iznosi $1713 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.⁵⁴ Teorijski izračunata specifična površina za HKUST-1 iznosi $2153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.⁵⁵ Iako pokazuje odlični afinitet prema adsorpciji vode, kristalna struktura HKUST-1 se u vodenoj otopini raspada.⁵⁶ Termička stabilnost provjerena je TG analizom te je utvrđeno da je HKUST-1 stabilan do $240 \text{ }^\circ\text{C}$.⁴⁷

3. Eksperimentalni dio

3.1. Opće napomene

Mehanokemijske sinteze provedene su pri sobnoj temperaturi u kugličnom mlinu *Retsch MM 400* pri frekvenciji od 30 Hz. Korištene su čelične kuglice promjera 7,0 mm i mase 1,3 g.

Difraktogrami praha snimljeni su uređajem Philips PW3710 koji koristi rentgensko zračenje dobiveno bakrenom anodom. Rentgenska cijev radila je pri 1,6 kW. Uzorci su pripremljeni u tankom sloju na posebno rezanoj pločici od silicija u geometriji Bragg-Brentano. Uobičajeno su difraktogrami snimani u kutnom području od 5 do 40 stupnjeva u 2θ uz korak od $0,02^\circ$ te 0,5 s po koraku.

Infracrveni spektri snimljeni su na uređaju Perkin Elmer tehnikom KBr pastile.

In situ Ramanovi spektri snimljeni su prijenosnim Ramanovim spektrometrom tvrtke PD-LD s laserskim izvorom LS2. Korišten je spektrometar Maya tvrtke Ocenaptics. Valna duljina pobudnog lasera bila je 741 nm. Ramanovi spektri sakupljeni su približno jedan svake minute.

Za mehanosintezu korištene su kemikalije: DHT (Sigma-Aldrich, čistoća p.a), MgO (Ventron, čistoće p.s), ZnO (Ventron, čistoća p.a), BTC (Sigma-Aldrich, čistoća 99%), $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})$ (Sigma-Aldrich, čistoća 99%), (CuO) (Kemika, čistoća p.a.), DMF (Kemika, čistoća p.a.), HOAc (Kemika, čistoća p.a.), NH_4NO_3 (Kemika, čistoća p.a.).

3.2. Sinteza Mg-MOF-74 iz oksida metala

Tablica 1. Mehanosinteza magnezijevog MOF-74 iz magnezijevog oksida. * = DMF; ** = H_2O ;

^A = $\varphi(\text{DMF}) : \varphi(\text{H}_2\text{O}) = 1:2$; ^B = $\varphi(\text{DMF}) : \varphi(\text{H}_2\text{O}) = 2:1$; ^C = $\varphi(\text{DMF}) : \varphi(\text{H}_2\text{O}) = 1:1$; ^D = HOAc.

Pokus	$m(\text{MgO}) / \text{mg}$	$m(\text{DHT}) / \text{mg}$	$V(\text{tekućina}) / \mu\text{L}$	$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) / \text{mg}$	t / min
1	23,6	56,7	20**	/	40
2	23,5	56,9	20*	/	40
3	23,6	56,7	20 ^A	/	40
4	23,6	56,7	20 ^B	/	40
5	14,5	36,8	20 ^C	/	40
6	14,5	37,9	20* DMF	/	60
7	14,5	36,8	/	4,3	60
8	14,6	36,0	20* DMF	4,3	60
9	14,2	35,0	20 ^D	/	60

3.3. Sinteza Zn-MOF-74 iz oksida metala

Tablica 2. Mehanosinteza cinkovog MOF-74 iz cinkovog oksida.

Pokus	$m(\text{ZnO}) / \text{mg}$	$m(\text{DHT}) / \text{mg}$	$V(\text{DMF}) / \mu\text{L}$	$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) / \text{mg}$	t / min
1	36,0	44,0	20	4,2	30
2	90,0	110,0	20	4,3	60

3.4. Ispitivanje sklonosti DHT prema magnezijevom i cinkovom kationu

Tablica 3. Ispitivanje sklonosti DHT prema metalnim kationima.

Pokus	$m(\text{MgO}) / \text{mg}$	$m(\text{ZnO}) / \text{mg}$	$m(\text{DHT}) / \text{mg}$	$V(\text{DMF}) / \mu\text{L}$	$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) / \text{mg}$	t / min
1	28,5	57,2	70,0	60	11,5	60
2	8,2	16,4	40	20	4,0	60

3.5. Sinteza HKUST-1 iz metalne soli

Tablica 4. Mehanosinteza HKUST-1 iz bakrova acetata monohidrata.

Pokus	$m(\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})) / \text{mg}$	$m(\text{BTC}) / \text{mg}$	$V(\text{DMF}) / \mu\text{L}$	$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) / \text{mg}$	t / min
1	45,0	35,0	20	/	45
2	45,0	36,0	20	4,3	45
3	44,8	37,1	20	/	/

3.6. Sinteza HKUST-1 iz oksida metala

Tablica 5. Mehanosinteza HKUST-1 iz bakrova oksida. * = DMF, ^E = $\varphi(\text{DMF})$: $\varphi(\text{HOAc})=1:1$, ^D = HOAc.

Pokus	$m(\text{CuO}) / \text{mg}$	$m(\text{BTC}) / \text{mg}$	$V(\text{tekućina}) / \mu\text{L}$	$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) / \text{mg}$	t / min
1	58,3	102,7	60*	7,3	45
2	29,0	54,0	20*	/	45
3	29,0	51,0	20*	4,2	45
4	29,2	50,9	20 ^E	4,3	45
5	29,0	51,0	12 ^D	/	45
6	29,1	51,0	21 ^D	/	45

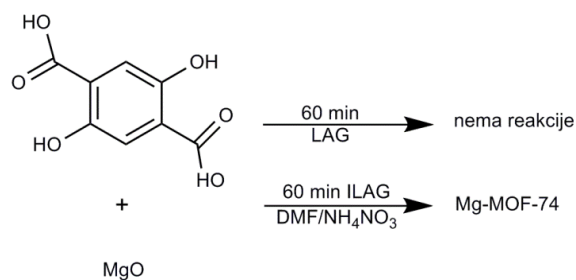
4. Rezultati i rasprava

U ovome radu istražene su mogućnosti bez-otopinske sinteze poroznih metaloorganskih mreža MOF-74 i HKUST-1. MOF-74 tvori izostrukturalne mreže s nekoliko vrsta metalnih iona. To su primjerice, magnezij, cink, mangan i nikal. Magnezijev MOF-74 pokazuje najbolja svojstva za vezanje CO₂. U ovom radu sintetizirani su magnezijev i cinkov MOF-74. Uporabljivi su razni uvjeti mehanokemijskih reakcija: suho mljevenje, LAG, ILAG i mljevenja samo uz dodatak soli. Motivirani uporabom ekološki prihvatljivih reaktanata koji ne stvaraju štetne produkte, prvenstveno su kao izvor metala korišteni njihovi oksidi koji daju vodu kao nusprodukt. Ishodi pojedinih reakcija s odgovarajućim oksidima analizirani su difrakcijskim metodama, infracrvenom spektroskopijom, termičkom analizom te vremenski razlučenom *in situ* Ramanovom spektroskopijom. Dodatni detalji eksperimentalnog rada dani su u prilogu.

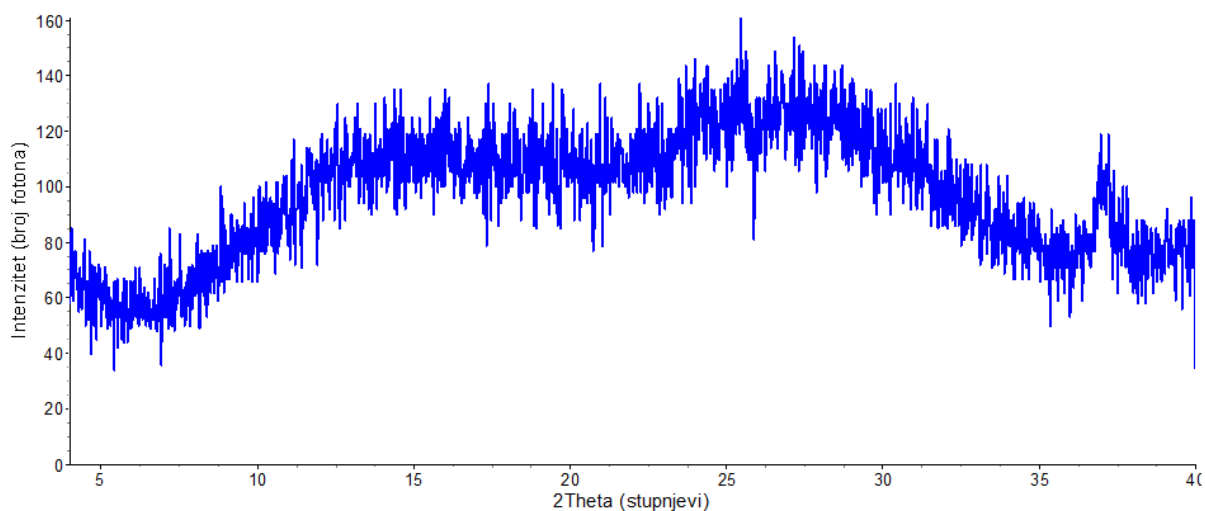
Kod mehanokemijskih reakcija mora se posebna pažnja obratiti na precizno vaganje reaktanata jer se time izbjegava naknadno pročišćavanje reakcijske smjese od suviška reaktanata. Također je važno odvagati reaktante u odgovarajućem stehiometrijskom omjeru. Za MOF-74, omjer jedinki DHT i atoma dvovalentnog metala (Mg(II) ili Zn(II) u ovom radu) mora biti 1:2. Za HKUST-1 omjer jedinki BTC i atoma bakra(II) mora biti 2:3.

MOF-74

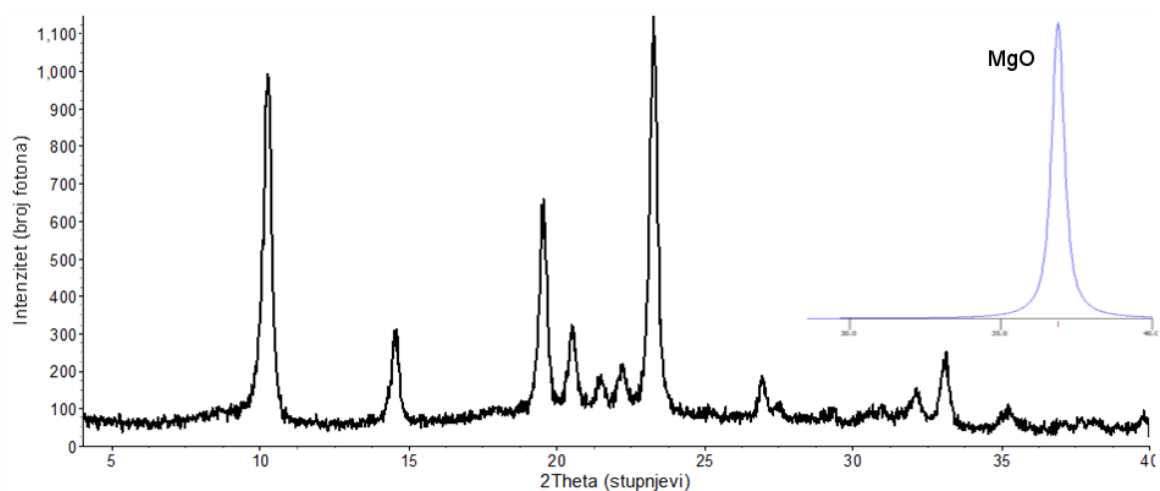
Mehanokemijska sinteza MOF-74 provedena je na više načina: uz dodatak tekućine, uz dodatak tekućine i soli ili samo uz dodatak soli. Usporedbom difraktograma uočljivo je da je suhim mljevenjem uz dodatak soli nastao amorfan produkt (Slika 6), a metodom LAG zasad neidentificirani kristalinični produkt različit od magnezijevog MOF-74 i reaktanata (Slika 7). U oba pokusa se magnezijev oksid trošio kao reaktant te je u LAG pokusu u potpunosti reagirao tijekom 60 minuta mljevenja. Metodom sinteze ILAG nastao je sitno kristaliničan ciljani MOF-74 (Slika 8). Male veličine kristalnih čestica proizlaze iz relativno širokih difrakcijskih maksimuma nastalog MOF-74. Amorfni produkt iz LAG reakcije je infracrvenom spektroskopijom potvrđen kao MOF-74. Iako amorfan, nastali produkt ima uređenost kratkog dosega kakva je i u kristaliničnom MOF-74.



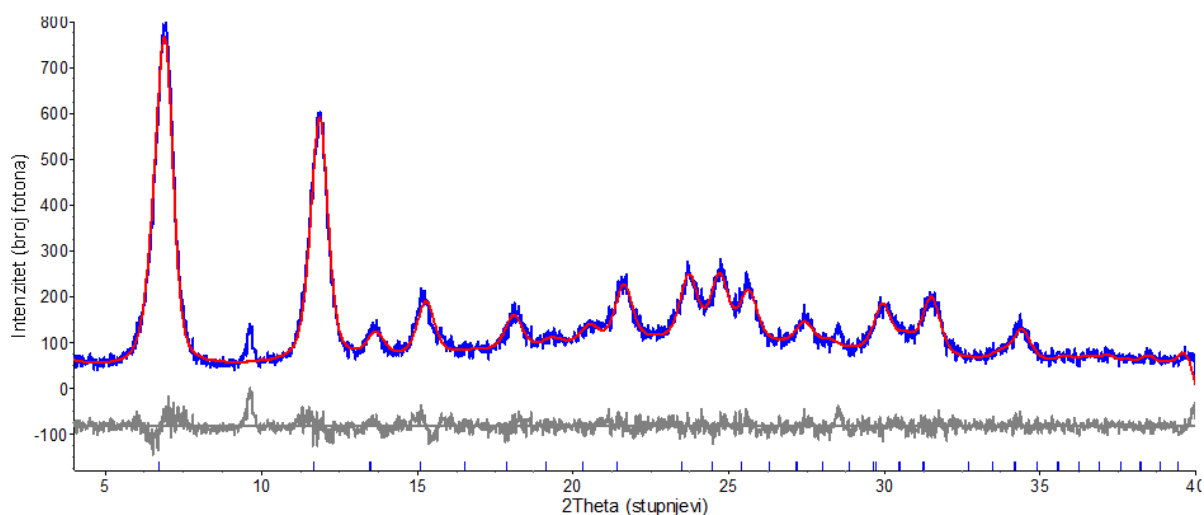
Shema 8. Priprava magnezijevog MOF-74 iz magnezijevog oksida.



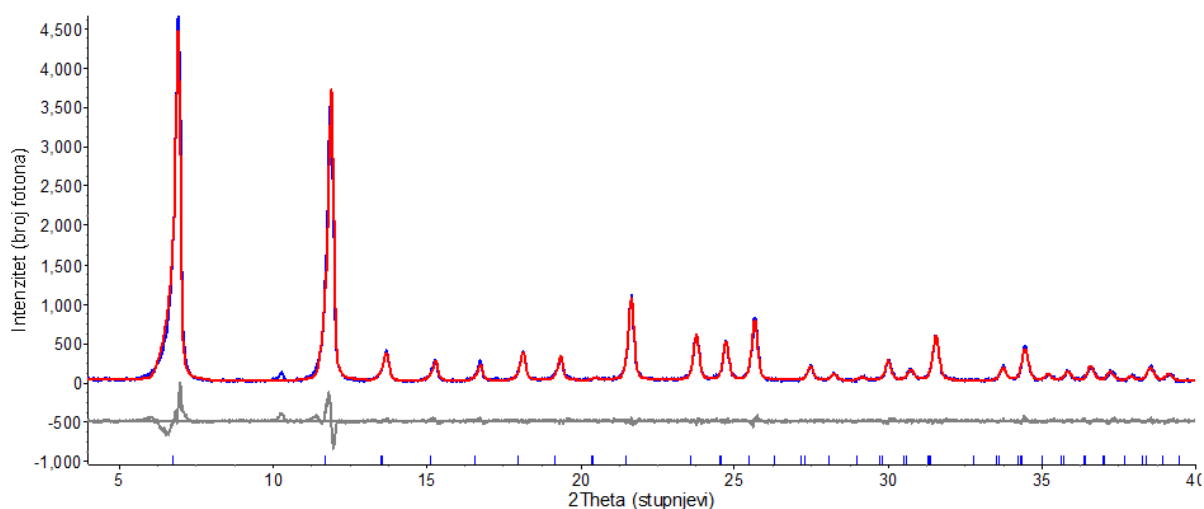
Slika 6. Difraktogram reakcijske smjese (Pokus 7 u Tablici 1) dobivene suhim mljevenjem MgO i DHT uz dodatak ionskog aditiva. Difraktogram pokazuje da je došlo do kemijske promjene, ali da nije nastao kristaliničan nego amorfan produkt. Difrakcijski maksimum na približno 37° pokazuje da magnezijev oksid nije u potpunosti reagirao. Karakteristike amornog produkta nisu dalje istraživane.



Slika 7. Difraktogram produkta dobivenog u sintezi magnezijevog MOF-74 pod uvjetima LAG uz DMF kao dodanu tekućinu (Pokus 6 u Tablici 1). Uočava se da je MgO u potpunosti reagirao i nastao je zasad neidentificirani kristalinični produkt različit od ciljanog MOF-a.



Slika 8. Difraktogram praha uzorka magnezijevog MOF-74 dobivenog pod uvjetima ILAG uz DMF kao dodanu tekućinu i NH_4NO_3 kao ionski aditiv (Pokus 8 u Tablici 1). Difraktogram je modeliran Pawleyjevom metodom te je utočnjena jedinična ćelija. Široki difrakcijski maksimumi ukazuju na male kristalne čestice. Plavo – izmjereni difraktogram, crveno – izračunati difraktogram, sivo – razlika. Crtice pri dnu označavaju izračunate položaje difrakcijskih maksimuma od MOF-74.

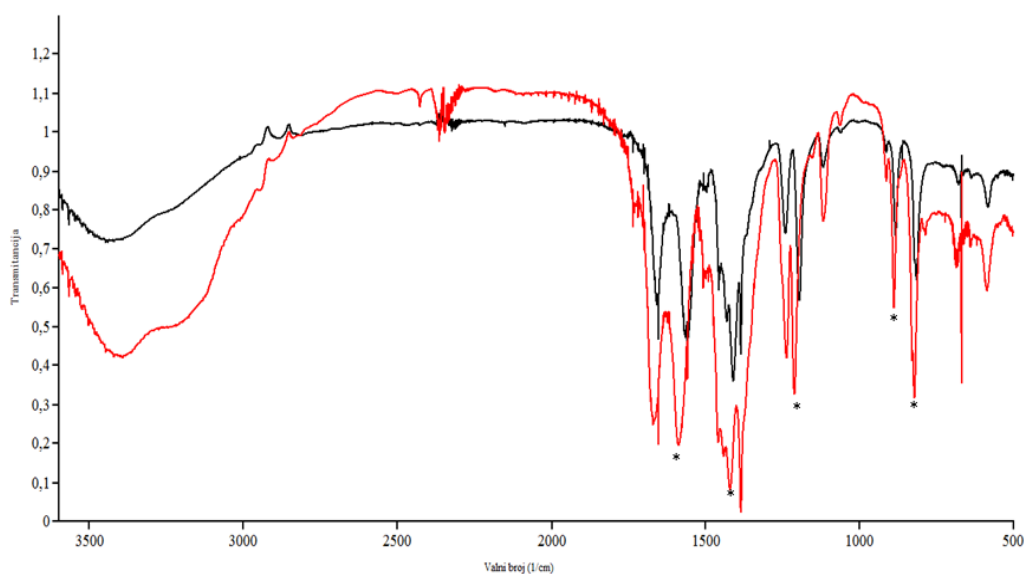


Slika 9. Difraktogram praha uzorka cinkovog MOF-74 dobivenog metodom ILAG uz DMF kao tekućinski aditiv te NH_4NO_3 kao ionski aditiv (Pokus 1, Tablica 2) modeliran Pawleyjevom metodom s utočnjenom jediničnom ćelijom. Plavo – izmjereni difraktogram, crveno – izračunati difraktogram, sivo – razlika. Crtice pri dnu označavaju izračunate položaje difrakcijskih maksimuma.

Nakon saznanja da magnezijev MOF-74 nastaje isključivo pod uvjetima ILAG s amonijevim nitratom i DMF-om, mehanosinteza cinkovog MOF-74 odmah je provedena pod takvim uvjetima. Na Slici 9 vidljivo je da je takva mehanosinteza rezultirala nastankom kristaliničnog cinkovog MOF-74. Cinkov

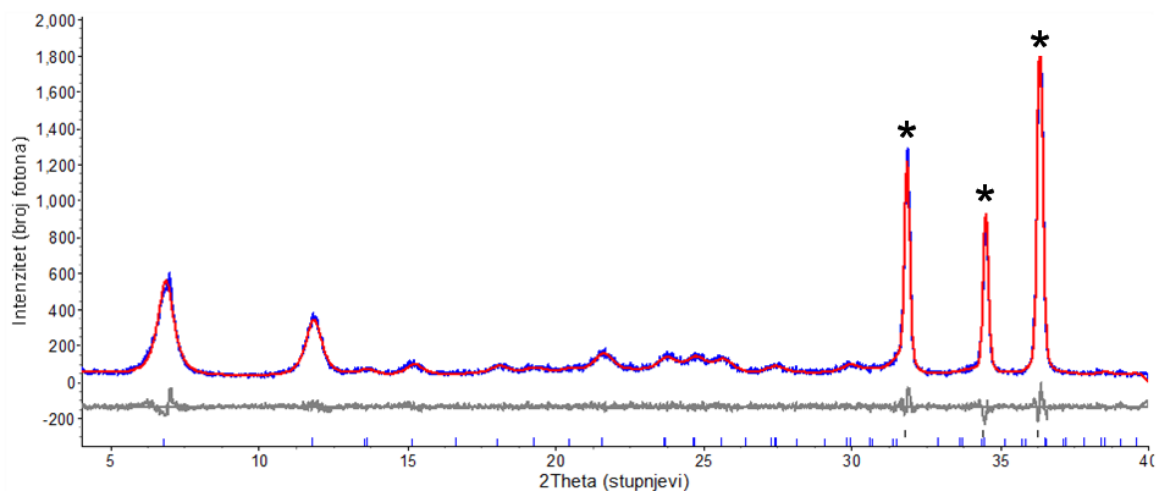
MOF-74 kristaliničniji je od magnezijevog MOF-74 što se očituje u užim profilima difrakcijskih maksimuma.

U IR spektru MOF-74 očekuju se pomaci vrpce u odnosu na čistu dihidroksitereftalnu kiselinu koji su posljedica deprotoniranja kiseline i nastajanja novih veza između atoma kisika i iona metala. Na Slici 10 zvjezdicama su označene vrpce pri 1600 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 880 cm^{-1} i 813 cm^{-1} . Te vrpce odgovaraju istezanjima veza između atoma ugljika i kisika koji je koordiniran na ion metala. Vidljiv je pomak prema višim valnim brojevima za magnezijev MOF-74 što sugerira jače veze ugljik-kisik u MOF-u od onih u čistoj kiselini.

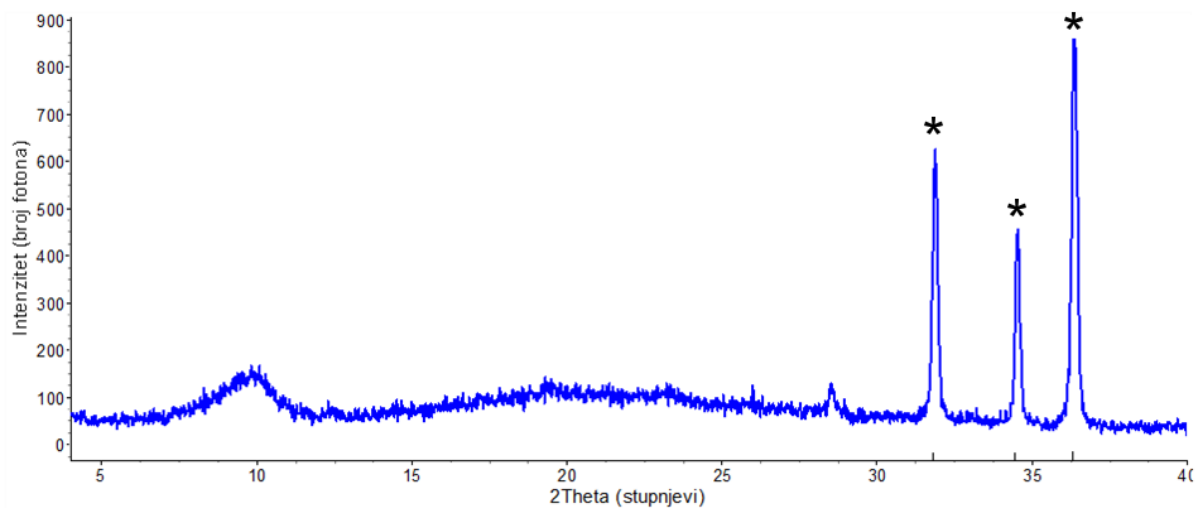


Slika 10. Infracrveni spektri magnezijev MOF-74 (crveno) i cinkov MOF-74 (crno). Zvjezdicom su označene karakteristične pomaknute vrpce u spektru (objašnjene u tekstu).

Magnezijev i cinkov MOF-74 razlikuju se u metalnom centru na koji je koordinirana dihidroksitereftalna kiselina dok su im kristalne strukture izostrukturne. S obzirom da i cinkov i magnezijev oksid reagiraju s DHT u mehanokemijskim uvjetima tvoreći odgovarajući MOF-74, pristupljeno je ispitivanju relativne sklonosti pojedinog oksida ka stvaranju MOF-74. Stoga su napravljena sljedeća dva pokusa sa smjesama oksida. U prvom je mljevena smjesa magnezijevog i cinkovog oksida s DHT tako da je i množina i MgO i ZnO bila dovoljna za potpunu reakciju s danom količinom kiseline. Pripravljena je dakle smjesa u kojoj je množinski omjer reaktanata DHT : MgO : ZnO = 1 : 2 : 2. Ovim pokusom utvrđeno je da je MgO u potpunosti reagirao dok je u reakcijskoj smjesi zaostao ZnO (Slika 11). Nastao je sitno kristaliničan magnezijev MOF-74. Ovim pokusom potvrđena je veća sklonost nastajanja magnezijevog MOF-74 u odnosu na cinkov pod mehanokemijskim uvjetima ILAG.



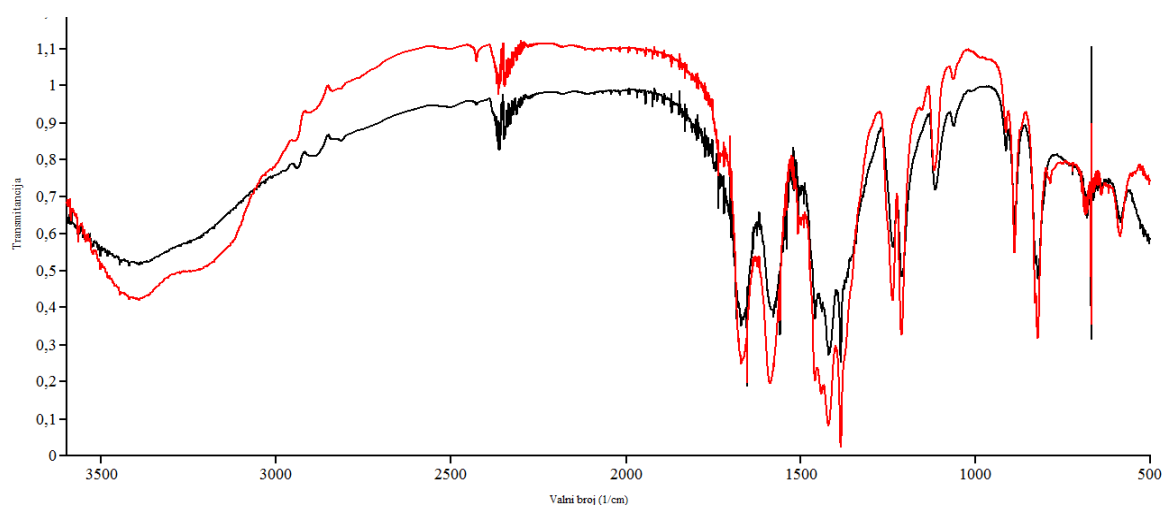
Slika 11. Difraktogram praha produkta dobivenog pod uvjetima ILAG uz DMF i NH_4NO_3 (Pokus 1, Tablica 3). Od dva oksida, zaostao je cinkov dok je magnezijev u potpunosti reagirao. Refleksi cinkova oksida označeni su zvjezdicom. Nastao je magnezijev MOF-74.



Slika 12. Difraktogram praha produkta dobivenog pod uvjetima ILAG uz DMF i NH_4NO_3 (Pokus 2, Tablica 3). Od dva oksida, zaostao je cinkov dok je magnezijev u potpunosti reagirao. Refleksi zaostalog cinkova oksida označeni su zvjezdicom. Nije nastao niti jedan kristaliničan produkt dok su vidljiva tri karakteristična maksimuma cinkovog oksida.

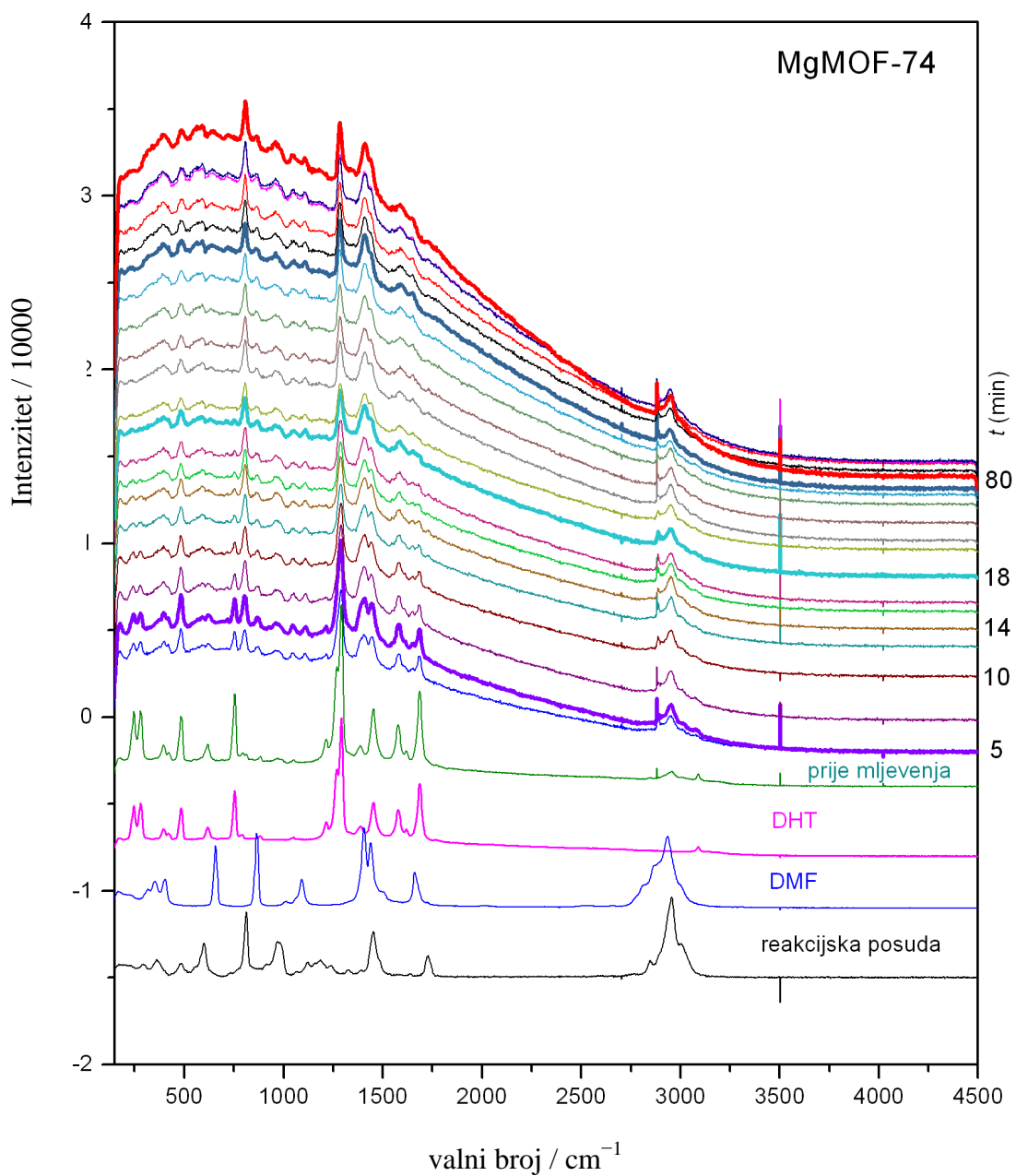
U drugom je pokusu također korištena smjesa oksida, ali je uporabljena množina kiseline tako da su oba oksida mogla u potpunosti reagirati. Pripravljena je dakle smjesa u kojoj je množinski omjer reaktanata DHT : MgO : ZnO = 1 : 1 : 1. Ustanovljeno je, iznenađujuće, da je i u ovom pokusu reagirao samo MgO dok je ZnO zaostao u reakcijskoj smjesi. Za razliku od prvog pokusa, u ovom je pokusu nastao amorfni produkt MOF-74 (Slika 12) koji je potvrđen infracrvenom spektroskopijom (Slika 13). Uz potpunu reakciju MgO, u reakcijskoj smjesi zaostao je suvišak DHT. Međutim, u difraktogramu se uočava da refleksi čiste kiseline nisu prisutni te pretpostavljamo da je suvišak kiseline također postao amorfan.

Snimljen je FTIR dobivenih uzoraka i uspoređen s IR spektrom magnezijevog MOF-74 (Slika 13). Infracrvena spektroskopija je potvrdila da je amorfni produkt nastao u reakciji Mg-MOF-74.

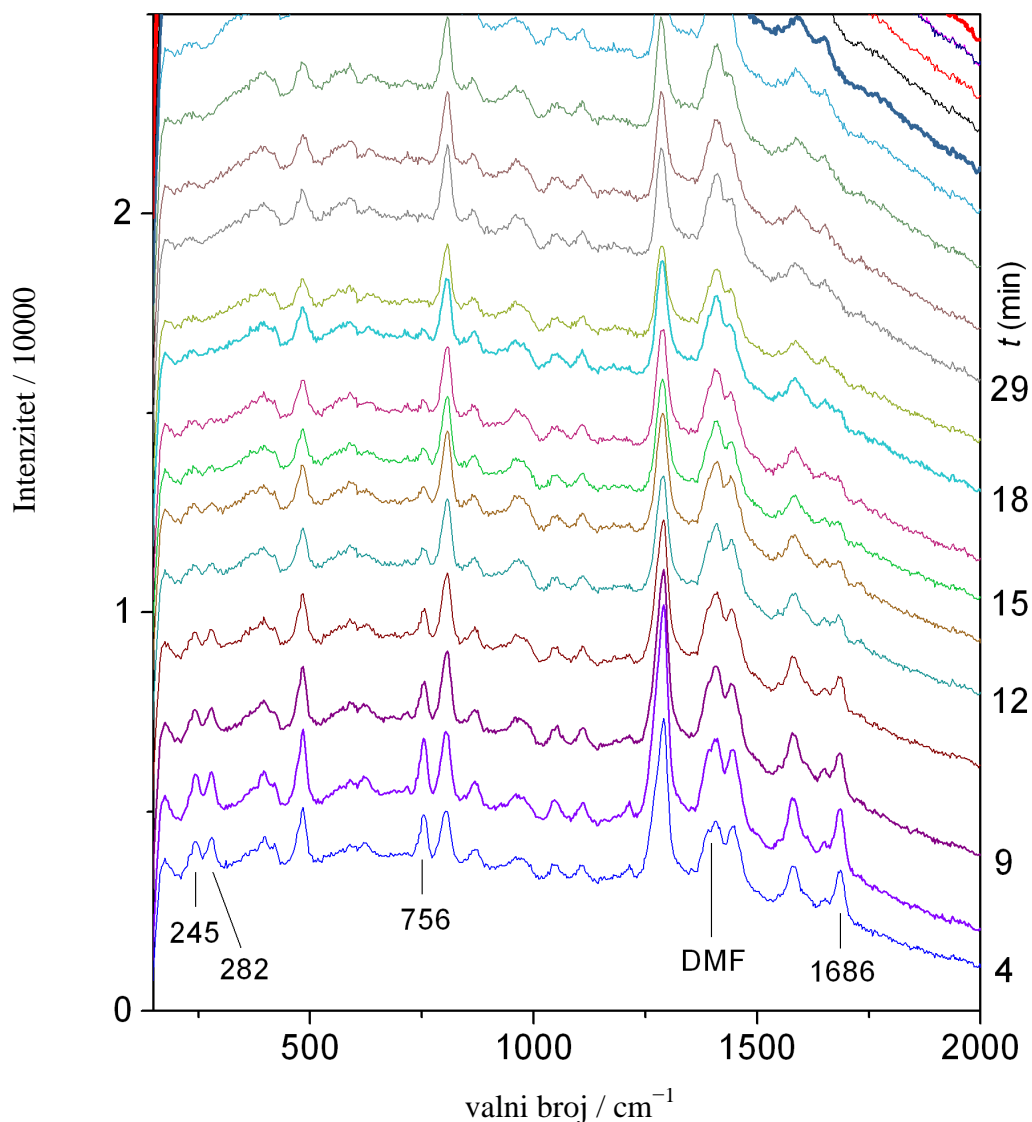


Slika 13. Usporedba IR spektara Mg-MOF-74 (crveno) i amorfnog produkta (crno), položaj vrpce odgovara vrpca za Mg-MOF-74

Reakcija nastajanja magnezijevog MOF-74 praćena je vremenski razlučenom *in situ* Ramanovom spektroskopijom. Reakcija se pratila 80 minuta. Snimani su spektri smjese reaktanata prije i za vrijeme odvijanja reakcije, te spektri čistih reaktanata (Slika 14). Slika 15 prikazuje detaljniji uvid u spektre s označenim položajima vrpca koje su se pratile u vremenu.



Slika 14. Vremenski razlučeni Ramanovi spektri sakupljeni tijekom mehanosinteze magnezijevog MOF-74. Spektri reakcijskih komponenata dani su ispod vremenski razlučenih spektara (MgO nema izmjerene vrpce u ovim Ramanovim spektrima).



Slika 15. Detaljniji uvid u spektre s označenim vrpčama od DHT koje nestaju (vidi sliku 14). Uočljiva je i vrpca od tekućeg DMF-a koja se ne mijenja značajno niti u položaju niti u intenzitetu. Prema vrpčama od DHT, kiselina je u potpunosti reagirala u manje od pola sata mljevenja.

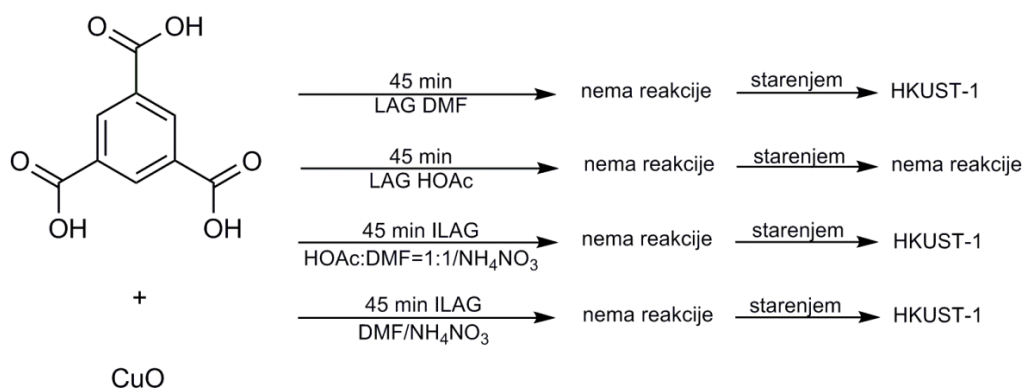
Vremenski razlučeni *in situ* sakupljeni Ramanovi spektri ukazuju da je reakcija nastajanja magnezijevog MOF-74 gotova u manje od pola sata. U Ramanovim spektrima prvenstveno se uočava signal od DHT i tekućeg DMF-a dok MgO ne daje karakteristične vrpce. Valja napomenuti da Ramanova spektroskopija neće izravno ukazivati na nastajanje kristalnog produkta te je njegovu kristaliničnost bilo potrebno utvrditi *ex situ* difrakcijom na prahu (Slika 8). Vrpca od DMF-a uočava se ispod 1500 cm⁻¹, ali se njen položaj niti intenzitet ne mijenja značajno tijekom mljevenja. Takvo ponašanje DMF-a može biti iznenađujuće s obzirom da se očekuje da će se DMF koordinirati na slobodno koordinacijsko mjesto metala u nastalom MOF-74. Objašnjenje za stalnost vrpce DMF-a

može biti u tome da je udio koordiniranih molekula mali u odnosu na nekoordinirane. Promjene u signalu DMF-a mogle bi se stoga uočiti, ako bi se u sintezi koristile manje količine DMF-a.

Kristaliničan magnezijev i cinkov MOF-74 mehanosintezom nastaju iz lako dostupnih oksida uz minimalan dodatak tekućine i ionske soli. Izostanak soli rezultira izostankom kristaliničnosti i nastankom amorfno produkta. Magnezijev oksid se pokazao reaktivnijim od cinkovog oksida te se razlozi tome trebaju dodatno istražiti. Vremenski razlučenom *in situ* Ramanovom spektroskopijom pokazano je da je mehanokemijska reakcija nastanka magnezijevog MOF-74 gotova u manje od 30 minuta.

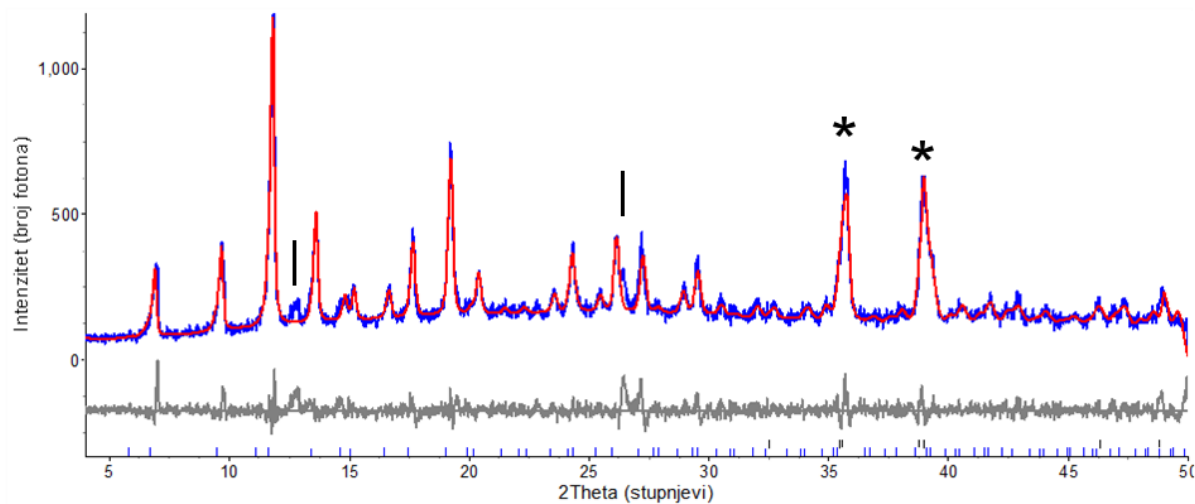
HKUST-1

Istražene su reakcije BTC s bakrovim oksidom pri raznim mehanosintetskim uvjetima.

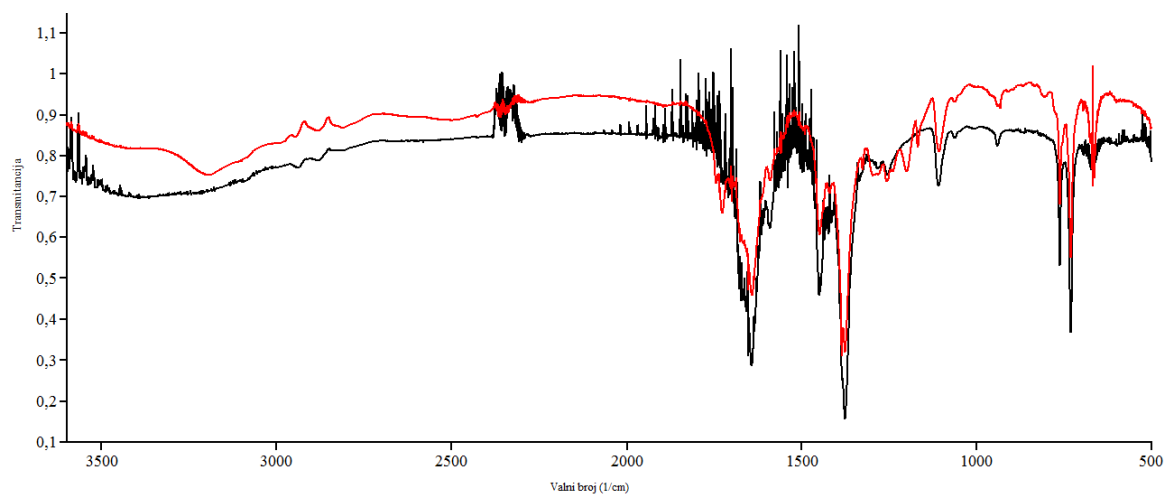


Shema 9. Uvjeti nastajanja HKUST-1 reakcijom iz bakrova oksida.

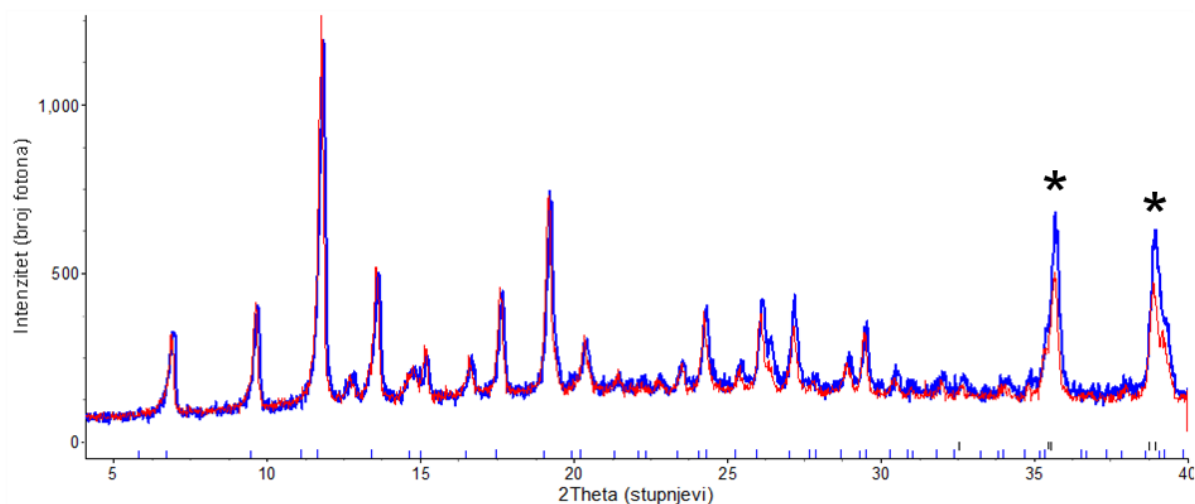
Rezultati pokazuju da mehanosintezom ne nastaje željeni produkt. Osim analizom difrakcije na praškastom uzorku i infracrvenom spektroskopijom, nedostatak kemijske promjene jasno se uočava prema boji smjese. Naime, HKUST-1 tirkizne je boje dok je zbog crnog bakrova oksida, smjesa reaktanata također crna. Međutim, starenjem reakcijske smjese, već nakon nekoliko dana pojavljuje se karakteristična tirkizna boja u smjesi koja potječe od produkta HKUST-1. Na slici 16 prikazan je difraktogram produkta dobivenog starenjem reakcijske smjese. Smjesa sadrži HKUST-1 te neizreagirani CuO. Neizreagirana BTC se ne uočava u difraktogramu praha, ali se jasno uočava u infracrvenom spektru smjese (Slika 17). Stoga pretpostavljamo da je kiselina postala amorfn mljevenjem. Daljnje napredovanje reakcije potvrđeno je snimanjem difraktograma te smjese nakon još mjesec dana starenja. Smanjenje u intenzitetu refleksa bakrova oksida u odnosu na intenzitet refleksa HKUST-1 ukazuje da je reakcija dalje napredovala, ali niti nakon dva mjeseca starenja nije nastao čisti HKUST-1 (Slika 18).



Slika 16. Difraktogram praha produkta dobivenog starenjem smjese Pokusa 1 iz Tablice 5 tijekom mjesec dana. Nastaje HKUST-1, ali je u smjesi s bakrovim oksidom i malim količinama neidentificiranih nečistoća. Refleksi bakrova oksida označeni su zvjezicom dok su refleksi nečistoće označeni vertikalnom crticom iznad difraktograma.

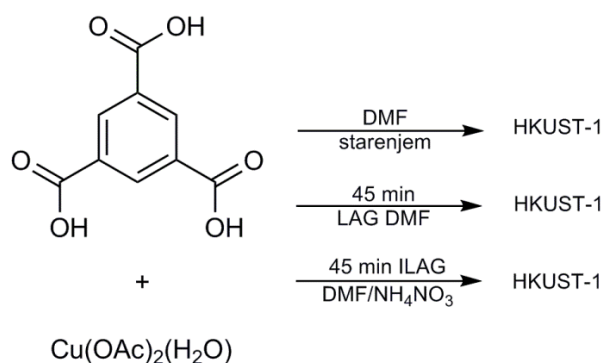


Slika 17. Spektri produkta dobivenih iz bakrova oksida starenjem (crveno) i čistog HKUST-1 (crno). Dodatne vrpce spektru starene smjese pripadaju BTC što ukazuju da reakcija nije napredovala do kraja.

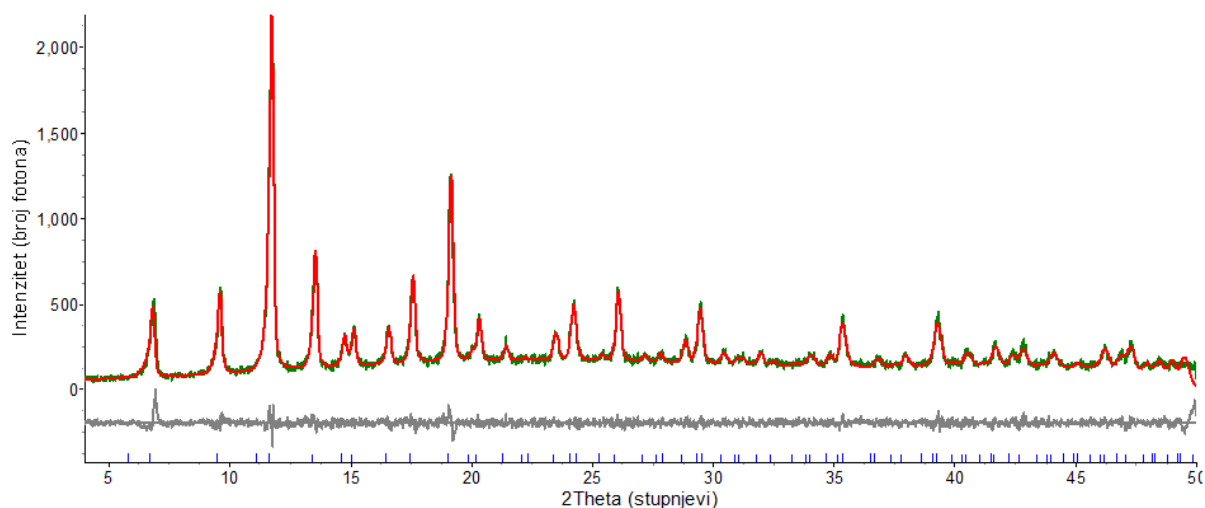


Slika 18. Difraktogrami praha smjese bakrova oksida i BTC iz Pokusa 1 iz Tablice 5 koja je starila mjesec dana (plavo) i dva mjeseca (crveno). Manji intenzitet od bakrova oksida (označeni zvjezdicom) sugerira da reakcija nastajanja HKUST-1 napreduje starenjem.

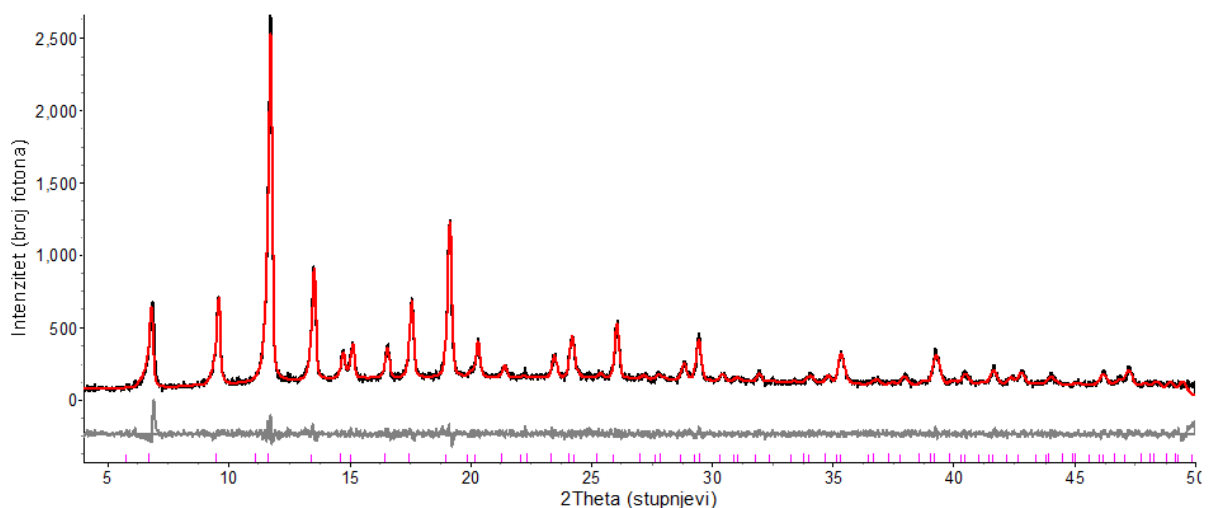
Stoga što željeni produkt nastaje iz odabranih čvrstih reaktanata, zaključujemo da iz kinetičkih razloga ne dolazi do nastajanja HKUST-1 iz bakrova oksida. Ostaje za ispitati može li se bakrov oksid na neki način aktivirati s ciljem ubrzanja reakcije. Pristupljeno je potom mehanosintezi HKUST-1 iz bakrovog acetata monohidrata kao izvora bakrovih iona. Bakrov(II) acetat monomeće se jer je način koordiniranja kiseline na bakar jednak u bakrovom acetatu i u HKUST-1 (Slika 5). Rezultati pokazuju da je bakrov acetat monohidrat odličan izvor bakrovog kationa te on spremno reagira s BTC dajući kristaliničan produkt HKUST-1 koji nastaje u oba slučaju koristeći metodu LAG (Slika 19) i ILAG (Slika 20). Ovom reakcijom nastaje octena kiselina kao nusprodukt čiji se karakteristični miris jasno uočava nakon otvaranja reakcijske posude.



Shema 10. Priprava HKUST-1 reakcijom iz bakrova(II) acetata monohidrata.



Slika 19. Difraktogram praha produkta dobivenog Pokusom 1 iz Tablice 4 modeliran Pawleyjevom metodom. Nastali produkt je čisti kristalinični HKUST-1.



Slika 20. Difraktogram praha produkta dobivenog Pokusom 2 iz Tablice 4 modeliran Pawleyjevom metodom. Nastali produkt je čisti kristalinični HKUST-1.

HKUST-1 dobiven iz bakrovog acetata monohidrata ne sadržava nikakve nečistoće. Produkti su okarakterizirani i infracrvenom spektroskopijom (Slika 20) koja je potvrdila nastanak željenog produkta.

Koliko nam je poznato, u ovom je radu po prvi put pripravljen HKUST-1 iz bakrovog oksida. Reakcija je termodinamički povoljna, ali vrlo spora. Pokazali smo kako je moguće nastajanje kristaliničnog produkta samo miješanjem reaktanata i starenjem reakcijske smjese. Također, ispostavilo se kako dodatak amonijevog nitrata kao ionske soli nema utjecaj na nastanak produkta starenjem te reakcije jednako napreduje s tim ionskim aditivom i bez njega.

5. Zaključak

Provedena je i optimizirana mehanosinteza u čvrstom stanju popularnih poroznih metaloorganskih mreža MOF-74 i HKUST-1. MOF-ovi se inače odlikuju iznimnim svojstvima za apsorpciju plinova, razdvajanje smjesa plinova te u heterogenoj katalizi i biomedicini. Ono što odabrana dva MOF-a čini posebno zanimljivima je upravo njihova porozna struktura te slobodno koordinacijsko mjesto na metalu na kojem dolazi do vezanja molekula gosta. Kao polazni spojevi za njihovu sintezu uzeti su metalni oksidi. Osim što su metalni oksidi općenito dostupniji od soli metala, njihova je odlika i stvaranje vode kao jedinog nusprodukta reakcija. Valja naglasiti da klasične otopinske metode sinteze metaloorganskih materijala, za izvor metalnih kationa koriste njihove soli poput nitrata ili sulfata koji daju nepoželjne kiselinske ostatke u otpadnom otapalu. Razvijanje brže i ekološki prihvatljivije metode sinteze posebno je značajno sa stanovišta moguće ekološke primjene ovih materijala.

Istraživanjem opisanim u ovom radu utvrđeni su uvjeti pripreme MOF-74 i HKUST-1 reakcijama u čvrstom stanju. Utvrđeno je da MOF-74 nastaje isključivo pod ILAG uvjetima sinteze koji uključuju dodatak tekućeg DMF-a te amonijevog nitrata kao ionskog aditiva. Međutim, ovi aditivi dodaju se u reakcijsku smjesu u katalitičkim količinama te omogućavaju da željeni produkt nastane kroz samo pola sata trajanja kemijske reakcije. Vrijeme trajanja reakcije utvrđeno je optimizacijom metode *in situ* Ramanovom spektroskopijom. *In situ* praćenje mehanokemijskih reakcija na molekularnoj razini daje izravan uvid u dinamiku nastajanja produkata. Ova metoda tek je nedavno objavljena u vrhunskom znanstvenom časopisu te njeno korištenje pokazuje da je naše istraživanje u toku sa najnovijim trendovima u znanosti. Kod HKUST-1 provedena je sinteza iz bakrovog oksida. Mehanosinteza izravno nije dala produkt, ali je on nastao starenjem reakcijske smjese kroz nekoliko tjedana.

Daljnja istraživanja ići će u smjeru određivanja aktivacijskih tvari kojima bi se omogućila učinkovita mehanokemijska sinteza HKUST-1 iz bakrovog oksida. S obzirom na navedeno, pristupili smo sintezi HKUST-1 iz bakrovog acetata monohidrata kao polaznog spoja koji stvara bezopasnu octenu kiselinu kao nusprodukt. Bakrov acetat monohidrat pokazao se kao odličan izvor bakrovog kationa te je mehanosintezom pod uvjetima LAG s DMF-om i ILAG s DMF-om i amonijevim nitratom brzo i kvantitativno nastao željeni produkt. Optimizacija nastajanja HKUST-1 praćenjem *in situ* Ramanovom spektroskopijom nije bila uspješna s obzirom da reakcijska smjesa nije dala Ramanov signal.

U ovom radu su uspješno provedene i optimizirane mehanokemijske sinteze u čvrstom stanju popularnih metaloorganskih mreža MOF-74 te HKUST-1. Osim zbog temeljnog razumijevanja mehanokemijskih procesa, vrijednost ovih rezultata proizlazi i iz potencijalne industrijske primjene ovih materijala gdje je potrebno razviti što učinkovitiju i jeftiniju metodu njihove pripreme.

6. Popis literature

- ¹ S. L. James, *et al. Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413-447.
- ² K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.* **100** (2000) 1025.
- ³ T. Friščić, L. Fabian, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 743.
- ⁴ M. B. a. M. J. M. Wiktorsson, in *Manufacturing Systems and Technologies for the New Frontier: The 41st CIRP Conference on Manufacturing Systems*, May 26–28, 2008, Tokyo, Japan, ed. K. U. M. Mitsuishi and F. Kimura, Springer, 2008, pp. 119–122.
- ⁵ T. Friščić, A. V. Trask, W. Jones, W. D. S. Motherwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 7546.
- ⁶ T. Friščić, *et al.*, *Angew. Chem.* **122** (2010) 724–727.
- ⁷ a) S. L. Buchwald, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 5586.; b) P.-F. Larsson, A. Correa, M. Carril, P.-O. Norrby, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 5691.
- ⁸ T. Friščić *et al. Nature Chem.* **5** (2013) 66.
- ⁹ Kaupp, G. *CrystEngComm* **5** (2003)117-133.
- ¹⁰ Takacs, L. *Prog. Mater. Sci.* **47** (2002) 355-414.
- ¹¹ Fujii, K. *et al. Chem. Commun.* **46** (2010) 7572-7574.
- ¹² Adams, C. J., Haddow, M. F. & Orpen, A. G. *CrystEngComm* **13** (2011) 4324-4331.
- ¹³ K. L. Nguyen *et al. Nature Mater.* **6** (2007) 206.
- ¹⁴ J. F. Willart, M. Descamps, *Mol.Pharm.* **5** (2008) 905.
- ¹⁵ A. Jayasankar, A. Somwangthanaroj, Z. J. Shao, N. Rodriguez-Hornedo *Pharm. Res.* **23** (2006) 2381.
- ¹⁶ I. Halasz *et al. Faraday Discuss.* (2014) DOI: 10.1039/c4fd00013g.
- ¹⁷ P. Vandenabeele, H. G. M. Edwards, J. Jehlička, *Chem Soc. Rev.* **2014**, DOI:10.1039/C3CS60263J.
- ¹⁸ X. Ma, W. Yuan, S. E. J. Bell, S. L. James, *Chem. Commun.* **50** (2014) 1585.
- ¹⁹ D. Gracin, V. Štrukil, T. Friščić, I. Halasz, K. Užarević, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2014) DOI: 10.1002/anie.201402334
- ²⁰ V. Štrukil *et al. Chem. Commun.* **46** (2010) 9191.
- ²¹ M. J. Rosseinsky, *Nature Mater.* **9** (2010) 609-610.
- ²² J. An *et al.*, *Nature Commun.* **3** (2011) 604.
- ²³ Jiang-Rong Li, R. J. Kuppler, Hong-Cai Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 1477-1504.
- ²⁴ S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2334-2375.
- ²⁵ S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309-319.
- ²⁶ I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **40** (1918) 1361-1403.
- ²⁷ O. K. Farha *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 9147-9152.
- ²⁸ G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008) 191-214.
- ²⁹ J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **73** (2004) 3-14.

-
- ³⁰ N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O' Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **38** (2005) 176-182.
- ³¹ S. A. Orefuwa, H. Yang, A. J. Goudy, *Microporous Mesoporous Mater.* **153** (2012) 88-93.
- ³² C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 6250-6284.
- ³³ N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **112** (2012) 933-969.
- ³⁴ J. Kim, Y. L. Lee, W. S. Ahn, *Chem. Commun.* **49** (2013) 7647.
- ³⁵ J. A. Mason, M. Veenstra, J. R. Long, *Chem. Sci.* **5** (2013) 32-51.
- ³⁶ K. R. Matranga, A. L. Myers, E. D. Glandt, *Chem. Eng. Sci.* **47** (1992) 569.
- ³⁷ A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 1284-1293.
- ³⁸ D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 6058-6082.
- ³⁹ Y. Peng *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 11887-11894.
- ⁴⁰ R. B. Getman, Y. S. Bae, C. E. Wilmer, R. Q. Snurr, *Chem. Rev.* **112** (2012) 703-723.
- ⁴¹ J. Y. Lee *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 1450-1459.
- ⁴² T. Mueller, G. Ceder, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 17974.
- ⁴³ P. Horcajada *et al.*, *Chem. Rev.* **112** (2012) 1232-1268.
- ⁴⁴ P. Horcajada *et al.*, *Nature Materials* **9** (2010) 172-178.
- ⁴⁵ B. Liu, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 10094.
- ⁴⁶ J. Le *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 2334-2338.
- ⁴⁷ N. L. Rosi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 1504-1518.
- ⁴⁸ S. Deng *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* **180** (2013) 114-122.
- ⁴⁹ T. G. Glover *et al.*, *Chem. Eng. Sci.* **66** (2011) 163-170.
- ⁵⁰ X. J. Hou, P. He, H. Li, X. Wang, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 2824-2834.
- ⁵¹ H. Deng, S. Grunder *et al.*, *Science* **336** (2012) 1018-1023.
- ⁵² I. D. Williams *et al.*, *Science* **283** (1999) 1148-1150.
- ⁵³ R. Q. Snurr *et al.*, *Chem. Mater.* **21** (2009) 1425-1430.
- ⁵⁴ F. Emmerling *et al.*, *Chem. Mater.* **22** (2010) 5216-5221.
- ⁵⁵ T. Duren *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 15350-15356.
- ⁵⁶ S. Kaskel *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* **120** (2009) 325-330.

7. Zahvala

Zahvaljujemo se Đurđici Brlek, dipl. ing. Andreasu Puškariću te dr. sc. Josipu Broniću sa Laboratorija za sintezu novih materijala, Zavoda za kemiju materijala, Instituta Ruđer Bošković na vremenu kojeg su zajedno sa nama utrošili za izradu ovog rada. Hvala Vam što ste uvijek spremno odgovarali na naša pitanja.

Zahvaljujemo se dr. sc. Davoru Gracinu sa Zavoda za fiziku materijala, Instituta Ruđer Bošković na snimanju prijenosnim Ramanovim spektrometrom te obradi podataka.

Zahvaljujemo se Zoranu Bojaniću na snimanju difrakcije rentgenskog zračenja na prahu. Zahvaljujemo se dr. sc. Jani Pisk na pomoći oko izrade rada. Hvala svim članovima kristalografskog kutka Zavoda za opću i anorgansku kemiju što su nam omogućili da u njihovim uredima napišemo ovaj rad.

Tomislav Stolar se zahvaljuje dr. sc. Lovorki Pitarević Svedružić pod čijim sam se mentorstvom prošle godine prijavio na natječaj za Rektorovu nagradu. Hvala vam što ste mi pružili priliku kad mi je ona najviše trebala, i što se me naučili mnogim stvarima kako o školovanju tako i o općeljudskim vrijednostima.

Tomislav Stolar se zahvaljuje svim članovima obitelji, prijateljima te ljudima s kojima svakodnevno komuniciram na razumijevanju te se ispričavam na trenucima lošeg raspoloženja.

Stipe Lukin se zahvaljuje Karmen na podršci i razumijevanju za uskraćeno vrijeme tijekom pisanja ovog rada. Veliko hvala i svim mojim prijateljima koji su ostali uskraćeni za nezaboravna druženja.

Stipe Lukin se posebno zahvaljuje svojoj obitelji na podršci i svoj žrtvi koju su podnijeli kako bi mi omogućili ovu priliku kao i sve ostalo u životu. Na tome im neizmjereno hvala.

Veliko hvala svim asistentima i profesorima s kojim smo se susreli tijekom svog studija, a posebno profesoru Matku Milinu koji je ostavio velik utjecaj na nas obojicu.

Hvala dr. sc. Krunoslavu Užareviću na druženjima, savjetima te dobrom raspoloženju.

Veliko hvala dr. sc. Ivici Điloviću na mentorstvu te vremenu kojeg je zajedno sa nama uložio u pisanje ovoga rada.

I na kraju, ostaje nam za zahvaliti se našem mentoru dr. sc. Ivanu Halaszu. Hvala mu na beskrajnom vremenu kojega je za nas našao, užitak je i privilegija s njime raditi i od njega učiti.

8. Sažetak

Tomislav Stolar

Stipe Lukin

Mehanokemijska sinteza poroznih metaloorganskih mreža

U ovome su radu mehanokemijski pripravljene porozne metaloorganske mreže MOF-74 i HKUST-1. Magnezijev i cinkov MOF-74 dobiveni su mehanokemijskom reakcijom iz magnezijevog, odnosno cinkovog oksida. HKUST-1 dobiven je iz bakrova oksida, ali starenjem reakcijske smjese nakon mehanokemijske aktivacije. HKUST-1 također je dobiven iz bakrova(II) acetata monohidrata. Produkti su karakterizirani difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku, infracrvenom spektroskopijom te *in situ* Ramanovom spektroskopijom. Rezultati rada pokazuju da je mehanokemijski moguće brzo i kvantitativno sintetizirati industrijski važne materijale iz metalnih oksida. Ovakav pristup sintezi predstavlja ekološki prihvatljiviju i jeftiniju alternativu klasičnim metodama te omogućava razvoj zelenih tehnologija.

Ključne riječi: mehanokemija, porozne metalo organske mreže, industrijski materijali, zelena kemija.

9. Abstract

Tomislav Stolar

Stipe Lukin

Mechanochemical synthesis of porous metal-organic frameworks

In this research we have mechanochemically synthesized solid porous metal-organic frameworks MOF-74 and HKUST-1. Magnesium and zinc MOF-74 were mechanochemically synthesized using magnesium and zinc oxides. HKUST-1 is obtained using cuprous oxide after mechanochemical activation during aging process. HKUST-1 is also mechanochemically synthesized using copper(II) acetate monohydrate. Products of reactions were studied by powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy and *in situ* Raman spectroscopy. Results obtained clearly show that it is possible to rapidly and quantitatively synthesize industrially important materials from metal oxides using methods of mechanochemistry. This synthetic approach offers a more environmentally friendly and cheaper alternative compared to conventional solution methods.

Key words: mechanochemistry, porous metal-organic frameworks, industrially important materials, green chemistry.

10. Životopisi

Tomislav Stolar

Rođen sam 28.09.1991. godine u Zagrebu. Gimnaziju Lucijana Vranjanina završio sam 2010. godine te upisao Prirodoslovno-matematički fakultet, smjer Kemija. Trenutačno sam student zadnje godine preddiplomskog studija.

Sudjelovao sam na X. Susretu mladih kemijskih inženjera, 2014. godine, s posterskim izlaganjem: "Određivanje stehiometrije kisika u visokotemperaturnom supravodiču $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5-7}$ ".

Bavim se karateom 15 godina u kojem sam bio prvak Hrvatske u svim uzrasnim kategorijama od mlađih učenika (9 godina) do mlađih seniora (do 21 godinu) te kao član Hrvatske karate reprezentacije nastupao na: Svjetskom prvenstvu za kadete u Istanbulu 2007. godine, Europskom prvenstvu za kadete u Trstu 2008. godine, Europskom prvenstvu za juniore u Parizu 2009. godine i Europskom prvenstvu za mlađe seniore u Bakuu 2012. godine.

Akademski sam prvak Hrvatske 2014. godine i kao član Hrvatske studentske karate reprezentacije nastupiti ću na Svjetskom studentskom prvenstvu u Baru (Crna Gora) u lipnju ove godine te na taj način predstavljati Sveučilište u Zagrebu.

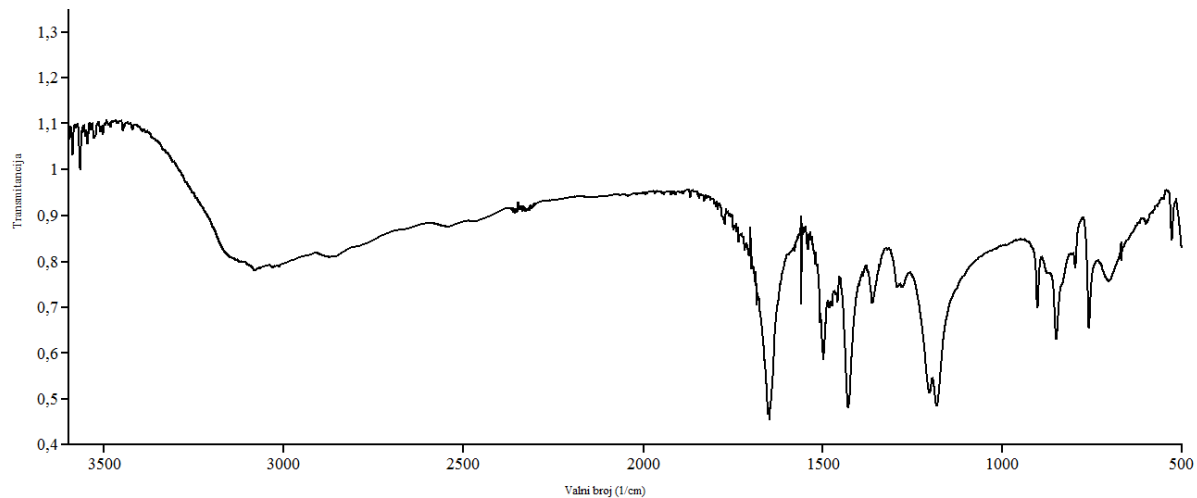
Volontirao sam kao trener karatea u karate klubu Samobor od 2009.-2012. godine. Trenutačno volontiram u karate klubu Ipon u kojem vodim školu karatea za uzrast od 5-10 godina.

Govorim engleski, slovački, češki (osnovno znanje) i njemački (osnovno znanje) jezik.

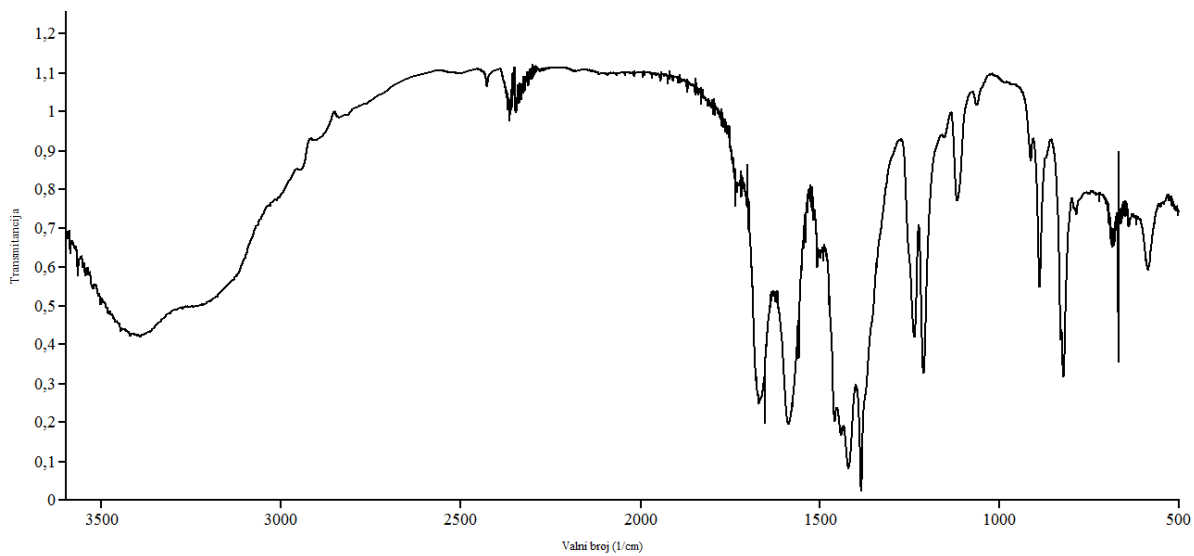
Stipe Lukin

Rođen sam u Zadru 31.12.1991. godine gdje sam završio osnovnoškolsko i srednjoškolsko obrazovanje. Pohađao sam opću gimnaziju Franje Petrića. Upisao sam studij Kemije na prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu 2010. godine i trenutno sam student zadnje godine preddiplomskog studija. Aktivno sam sudjelovao na dva Otvorena dana kemijskog odsjeka. Pričam engleski i talijanski jezik. U slobodno vrijeme družim se s prijateljima, čitam, pišem, skladam i sviram klavir.

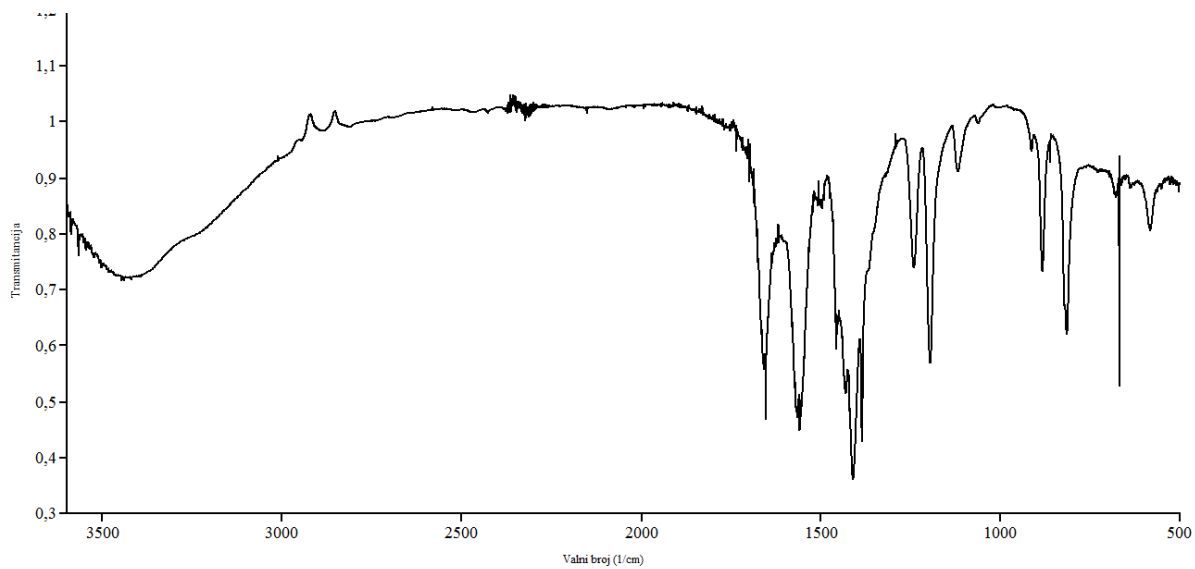
11. Prilozi



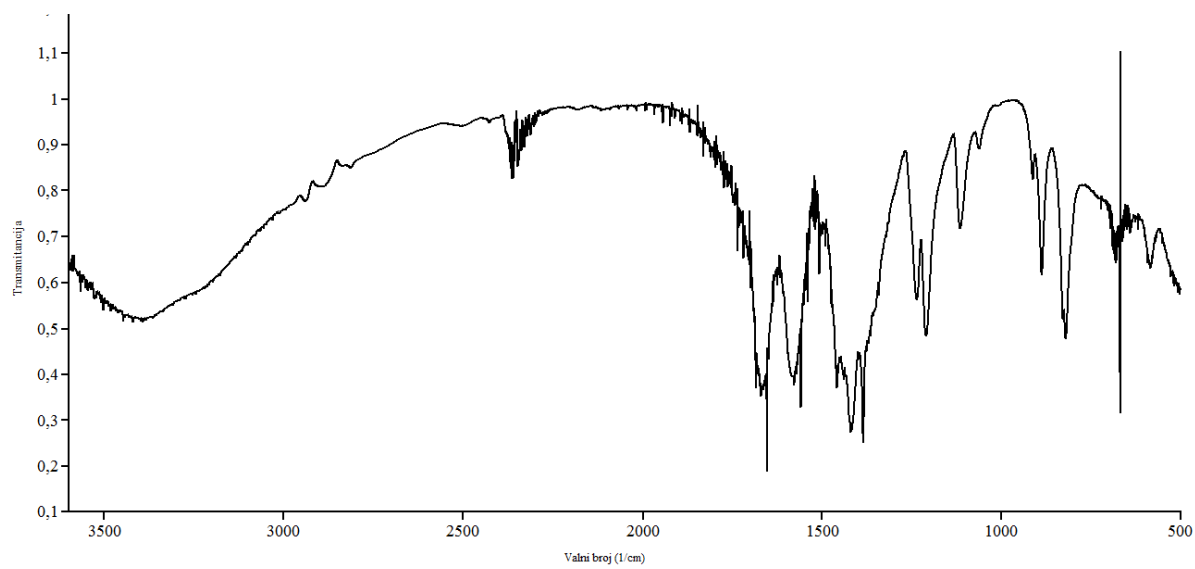
Slika 21. IR spektar 2,5-dihidroksitereftalne kiseline.



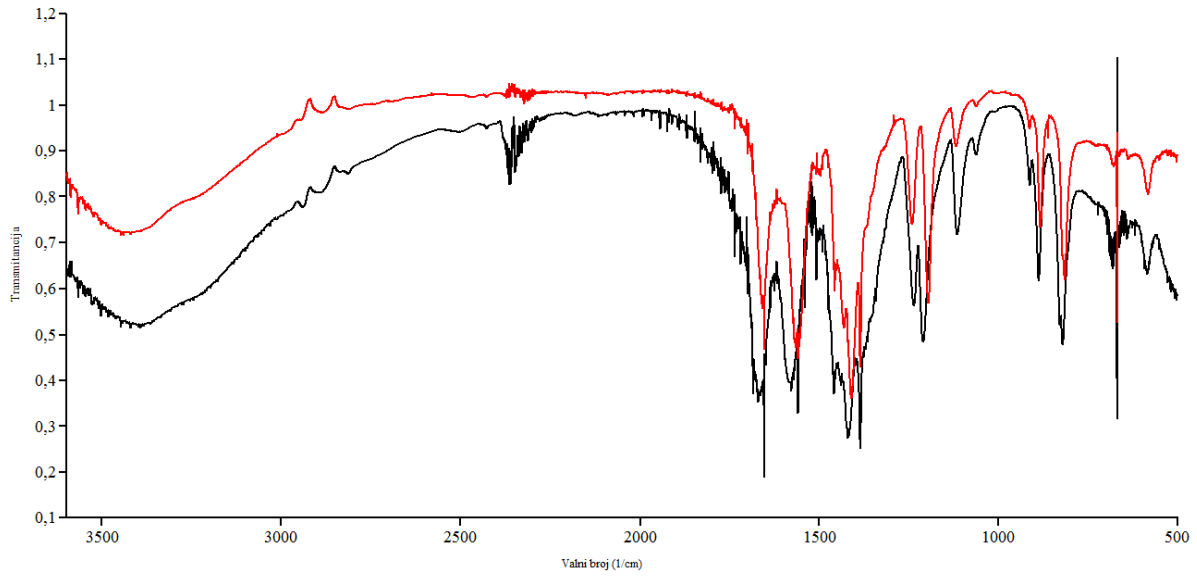
Slika 22. IR spektar Mg-MOF-74 dobivenog Pokusom 9 iz Tablice 1.



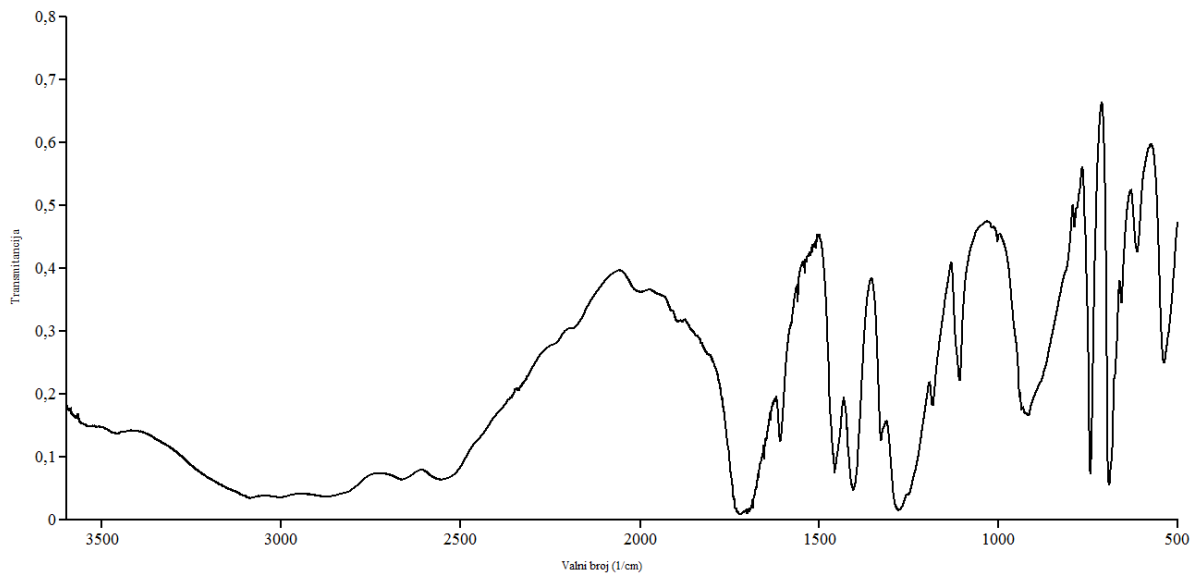
Slika 23. IR spektar Zn-MOF-74 dobivenog Pokusom 1 iz Tablice 2.



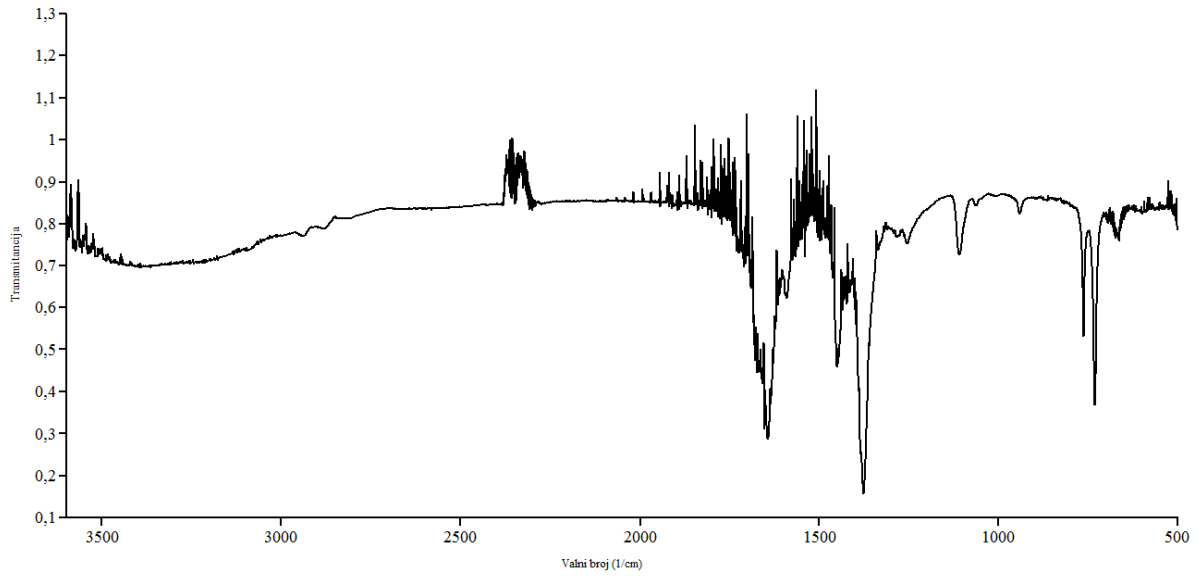
Slika 24. IR spektar Mg-MOF-74 dobivenog iz Pokusa 1, Tablice 3.



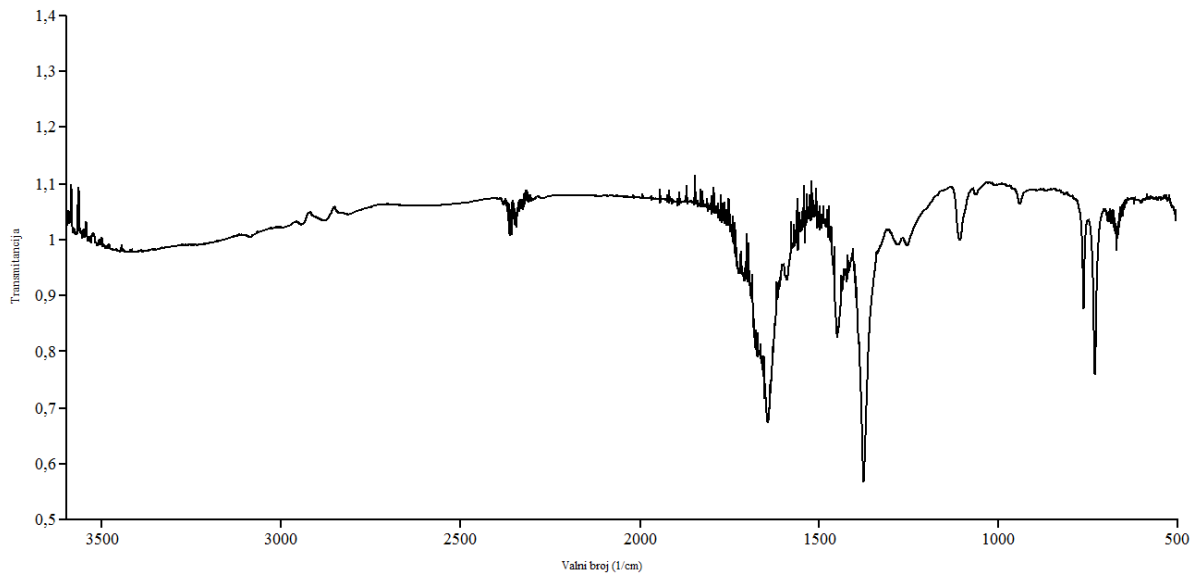
Slika 25. Usporedba IR spektara amornog produkta iz Pokusa 1, Tablica 3. i Zn-MOF-74. Amorfni produkt je Mg-MOF-74.



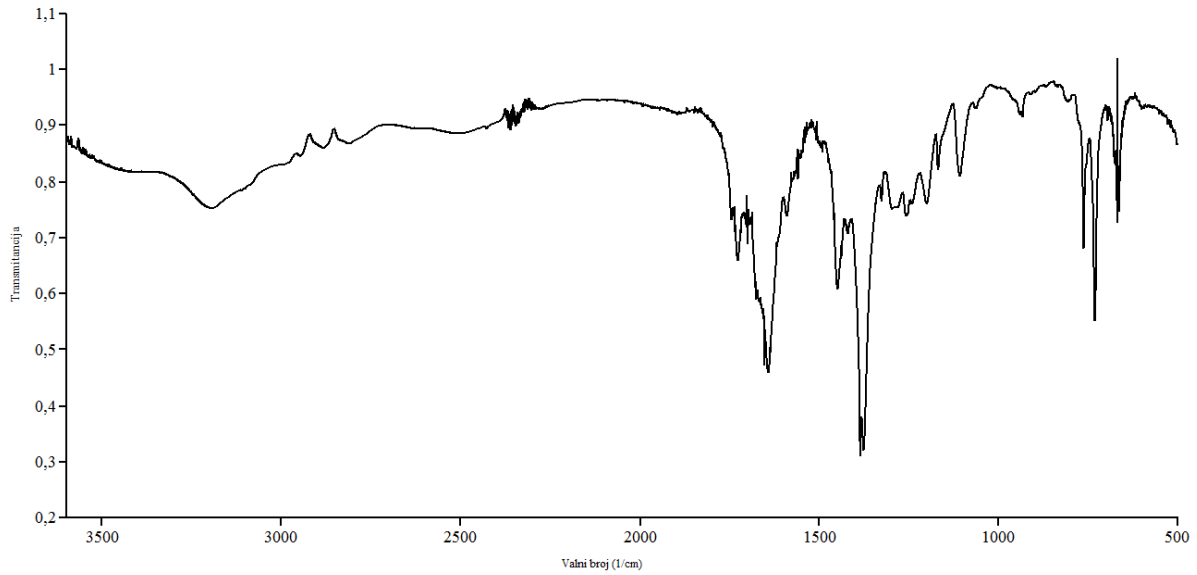
Slika 26. IR spekter 1,3,5–benzentrikarboksilne kiseline.



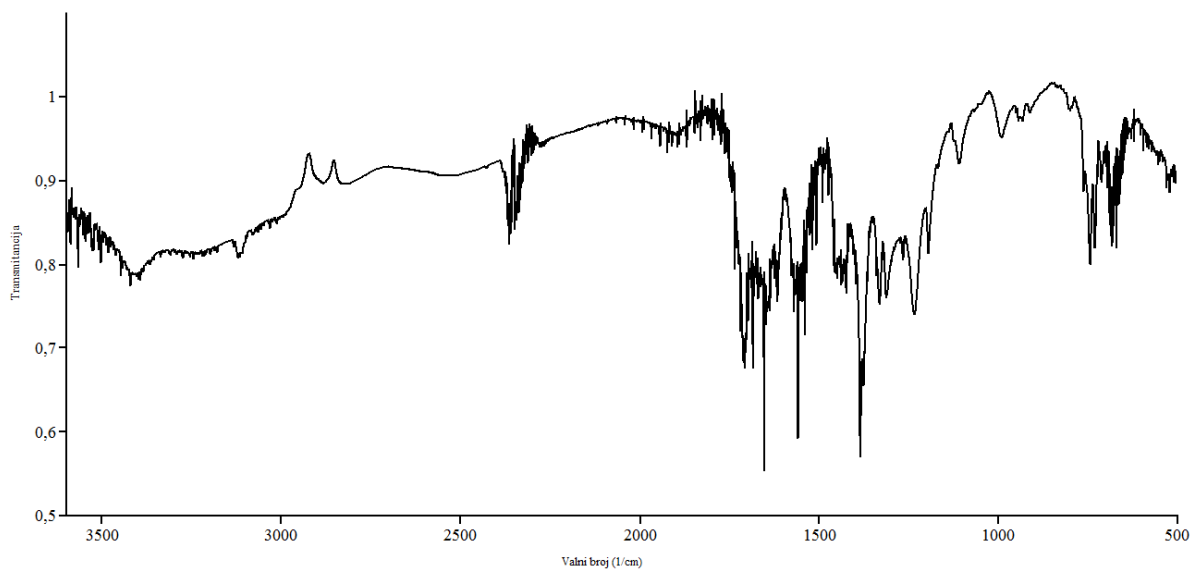
Slika 27. IR spektar HKUST-1 dobivenog iz bakrovog acetata monohidrata, Pokus 1, Tablica 4.



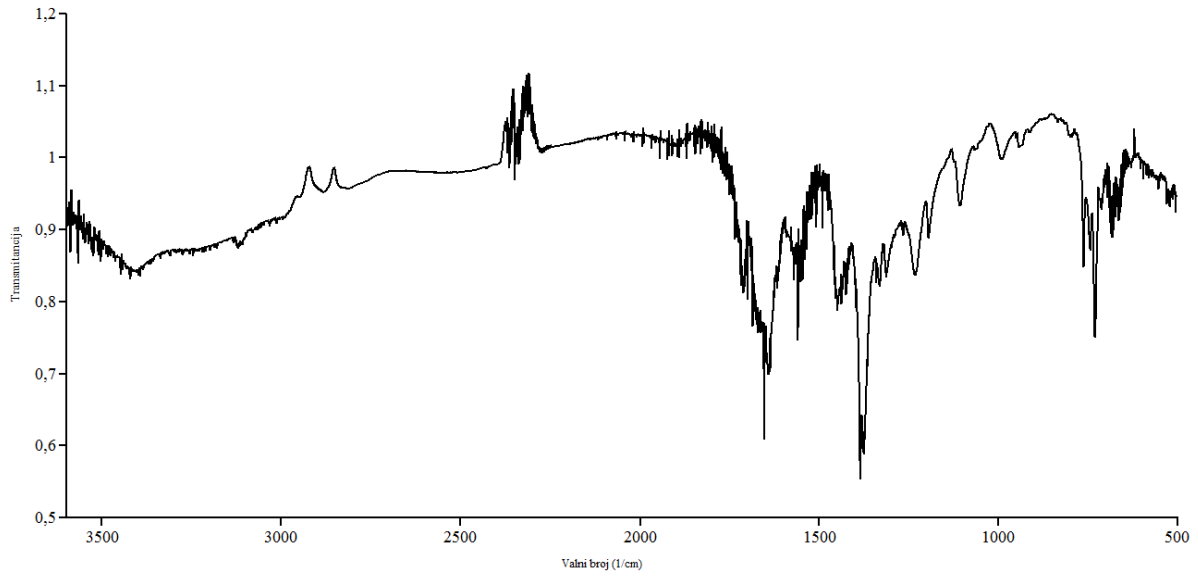
Slika 28. IR spektar HKUST-1 dobivenog iz bakrovog acetata monohidrata, Pokus 2, Tablica 4.



Slika 29. IR spektar HKUST-1 dobivenog starenjem reakcijske smjese iz bakrovog oksida, Pokus 1, Tablica 5.



Slika 30. IR spektar HKUST-1 dobivenog Pokusom 4 iz Tablice 5.



Slika 31. IR spektar HKUST-1 dobivenog Pokusom 5 iz Tablice 5.