

**UNIVERZITET CRNE GORE**

Metalurško tehnološki fakultet Podgorica

Hemijska tehnologija

**SEMINARSKI RAD**

Metal-organske umrežene strukture (MOF-ovi): struktura i reaktivnost

Student: Vladana Pudar

Broj indeksa: 2/24

Mentor: dr Milica Kosović-Perutović

Podgorica, novembar 2024. godine

## SADRŽAJ:

1. UVOD
2. DEFINISANJE I STRUKTURA MOF-OVA
  - 2.1. Struktura metal-organske umrežene strukture
  - 2.2. Metalni joni/ klasteri
  - 2.3. Organski molekuli- ligandi
  - 2.4. Stabilnost MOF-ova
  - 2.5. Nedostaci MOF-ova
3. METODE SINTEZE MOF-ova
  - 3.1. Hidro/ Solvotermalna metoda
  - 3.2. Sintaza potpomognuta mikrotalasnim zračenjem
  - 3.3. Elektrohemijska sintaza
  - 3.4. Mehaničko-hemijska sintaza
  - 3.5. Sintaza potpomognuta ultrazvukom
  - 3.6. Metoda tečnost-čvrsto-rastvor (LSS)
  - 3.7. Strategija sa šablonima
  - 3.8. Postsintetički tretman
4. KLASIFIKACIJA I PRIMJENA MOF-ova
  - 4.1. Klasifikacija MOF-ova
  - 4.2. Metalno-organske umrežene strukture sa jonima cinka
    - 4.2.1 MOF5
  - 4.3. MOF-ovi za detekciju vode
  - 4.4. Metalno-organske mreže kao fotokatalizatori
    - 4.4.1. UiO-67
    - 4.4.2. UiO-66
    - 4.4.3. PCN-22
    - 4.4.4. MIL-100(Fe)
5. ZAKLJUČAK
6. LITERATURA

## 1. UVOD

Metal-organske umrežene strukture (MOF-ovi) predstavljaju naprednu klasu materijala koja je izazvala značajnu pažnju u naučnim istraživanjima i industrijskoj primjeni. Ove strukture predstavljaju novu generaciju poroznih materijala, koja se odlikuje izuzetnom sintetskom fleksibilnošću i kombinacijom organske i neorganske hemije. MOF-ovi se razlikuju od tradicionalnih adsorbensa kao što su zeoliti, aktivni ugalj i silika-gelovi, jer nude visoku specifičnu površinu i dobro definisane pore koje omogućavaju visoku funkcionalnost.

U poslednjih dvadesetak godina, MOF-ovi su stekli značajnu pažnju u naučnim i industrijskim krugovima zbog svoje sposobnosti da se prilagode različitim aplikacijama, uključujući katalizu, pročišćavanje i skladištenje plinova. Razumijevanje strukturnih elemenata ovih mreža ključno je za određivanje njihove poroznosti kao i potencijalnih primijena.

Pored toga, istraživanja su pokazala da se MOF-ovi mogu dizajnirati kako bi zadovoljili specifične potrebe, što dodatno povećava njihov potencijal u oblastima poput energetike, zaštite životne sredine i biomedicine. Ova prilagodljivost, zajedno sa sposobnošću da se modifikuju kako bi se postigla željena svojstva, čini MOF-ove izuzetno atraktivnim za buduća istraživanja i primijene.

U ovom seminarskom radu, fokusiraćemo se na analizu strukture i praktičnih primena metal-organskih umreženih struktura.

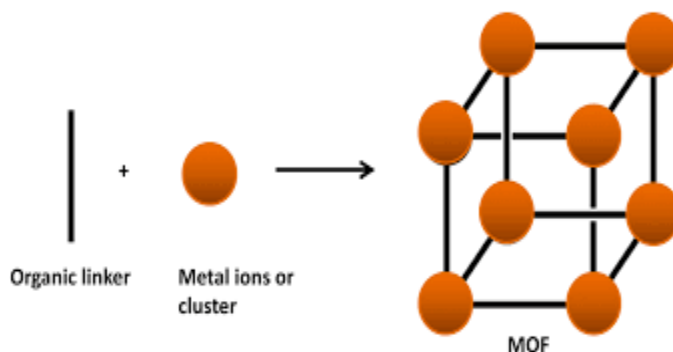
## 2. DEFINISANJE I STRUKTURA MOF-OVA

Početkom 2000. godine sintetizovan je materijal koji se po svojim karakteristikama izdvojio od dotadašnjih postojećih poroznih kristalnih materijala, a pripada skupini relativno novih struktura poznatih pod nazivom metalo-organske mreže (engl. metal-organic framework, MOF). MOF-ovi su kristalne strukture s velikom poroznošću. Specifična površina MOF-ova kreće se od 1 000 do 10 000 m<sup>2</sup> /g, što je znatno veće od specifične površine tradicionalnih poroznih materijala kao što su zeoliti. Građeni su od metalnih jona povezanih spojnica (premošćujući ligandi)(engl. linker).

Zbog izuzetno velike specifične površine, velikog broja karakterističnih pora, male gustine i velike stabilnosti značajno se razlikuju od uobičajenih poroznih materijala koji se primjenjuju u praksi. Otkriće ovakvih materijala predstavlja velik iskorak u području istraživanja materijala. [1].

### 2.1 Struktura metal-organske umrežene strukture

Metalo-organske mrežne strukture (MOF) su klasa poroznih kristalnih materijala koja u svom sastavu posjeduju dvije glavne komponente: metalni jon ili grupu metalnih jona (klaster), koji se ponašaju kao koordinacioni centri, koji su međusobno povezani različitim poliatomskim organskim ligandima, tzv. linkerima. Neorganska komponenta - metalni jon/klaster predstavlja čvor koji je tačka spajanja organskih molekula – linkera, pri čemu mogu nastati različite 3D mrežne strukture. MOF-ovi se odlikuju otvorenim poroznim strukturama sa periodičnim ponavljajućim komponentama, velikom specifičnom površinom i obiljem aktivnih mjesta.



Slika 1. Struktura metalo-organske mreže (MOF) [2]

Pojava MOF-ova predstavlja jedno od najvažnijih dostignuća u oblasti neorganske hemije i funkcionalnih materijala u poslednjim decenijama. Istraživanje MOF-ova počelo je 1990-ih

godina, kada su prvi put sintetizovani i karakterizovani. Godine 1995, Yaghi i saradnici [3] izvijestili su o prvoj metalo-organskoj mrežnoj strukturi, koristeći Co kao metalni jon i 1, 3, 5-benzotrikarboksilat (BTC) kao organski ligand, što je pokrenulo talas istraživanja MOF-ova. MOF-ovi se često koriste u industrijskim primjenama, kao što su adsorpcija [4] i skladištenje gasa, zahvaljujući svojoj poroznoj strukturi i velikoj površini. Od tada, njihova popularnost je rapidno rasla, potaknuta napretkom u sintetičkim metodama i tehnikama karakterizacije. Ove inovacije omogućile su istraživačima da dizajniraju MOF-ove sa specifičnim svojstvima, što je dovelo do značajnog porasta broja publikacija i patenata u ovoj oblasti

Obično se novi MOF-ovi nazivaju po istraživačkim institucijama ili školama sa svojim oznakama, a zatim se niz MOF-ova numeriče na osnovu tipova metalnih elemenata i organskih liganda. Kao rezultat, razvijen je veliki broj MOF materijala. Ovi fascinantni materijali imaju primene u mnogim oblastima, kao što su adsorpcija, kataliza, punjenje lekova, skladištenje energije, prikupljanje atmosfere vode i mnoge druge.

Glavna karakteristika MOF-ova je njihova strukturna raznovrsnost i visoka poroznost koja je rezultat pažljivog odabira liganada, kao i upotrebe različitih jona metala tokom sinteze. Donekle, nije pogrešno reći da su MOF-ovi nastali po ugledu na zeolite, prirodne visokoporozne materijale, ali zbog svoje strukturne kompleksnosti i raznovrsnosti MOF-ovi daleko prednjače u odnosu na zeolite. Činjenicu da se MOF-ovi zaista intenzivno proučavaju potvrđuju statistički podaci gde je MOF podskup kristalnih struktura Kembričke kristalografske banke podataka (CSD, engl. Cambridge Crystallographic Databank) 2017. godine sadržao 70.000, a krajem 2021. godine sadrži gotovo 105.000 kristalnih struktura [5]. U prosjeku se ovom podskupu mesečno doda 750 novih kristalnih struktura. Ova količina i propagacija kristalnih struktura MOF-ova svakodnevno pomera granice hemije materijala, ali i računarske hemije i organske sinteze. Računarskim metodama se može predvideti najpovoljnija struktura MOF-a za određenu primjenu, čime se veoma efikasno koreliše odnos strukture i svojstava, što predstavlja putokaz za racionalni dizajn liganada i sintezu MOF-ova.

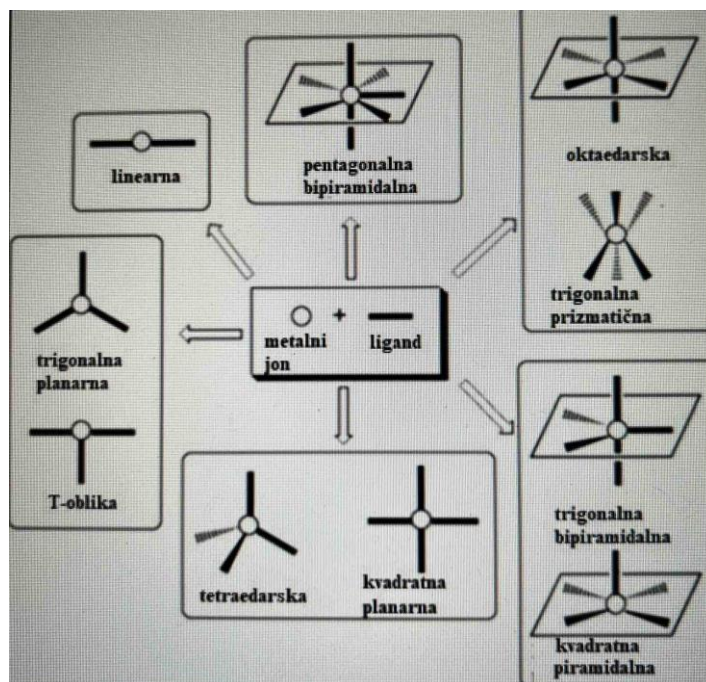
## 2.2 Metalni joni/ klasteri

Sekundarne gradivne jedinice (engl. secondary building units (SBU)) sadrže metalni jon i atome kiseonika i povezane su organskim jedinicama, najčešće u vidu karboksilata ili sličnih negativno naelektrisanih molekula. Zapravo, povezivanje SBU na odgovarajući način u mrežu umnogome je odgovorno za osobine MOF [6]. Najčešće, prilikom postupka sinteze, SBU nastaju in situ, pod određenim hemijskim uslovima. Pošto su metalni joni zaključani od strane karboksilata, SBU su dovoljno rigidne da proizvedu produžene mreže velike strukturne stabilnosti. Na osnovu predložene klasifikacije, koordinacioni broj SBU može varirati od 3 do 66. [7].

Katjoni prijelaznih metala, kao što su: Co, Ni, Cu, Fe i dr., često se koriste kao neorganske komponente MOF-a. Poznato je da različiti metalni joni preferiraju različite koordinacione brojeve i geometriju. Geometrije koja se najčešće zapažaju u takvim materijalima su: oktaedarska, tetraedarska, trigonska-bipiramida, kvadratna, a to zavisi o izboru liganda i rastvarača pri sintezi. Na primjer, Cu (II) ioni, koji imaju d<sup>9</sup> elektronsku konfiguraciju, imaju afinitet za kvadratnu i tetraedarsku geometriju, ali se mogu naći i s drugim koordinacionim oblicima, zavisno o izboru liganda i rastvarača. [8].

Osim prelaznih metala, u manjoj meri se u sintezi MOF koriste joni lantanoida koji imaju velike koordinacione brojeve (7-10) i fleksibilnu koordinacionu geometriju, usled čega formiraju porozne materijale sa Luisovim kiselinama i poseduju izvestan broj koordinaciono nezasićenih mesta. Zbog tih karakteristika imaju veliku primenu u katalizi i luminescenciji [9].

S obzirom da je na osnovu linkera i metalnog jona/klastera nemoguće predvidjeti geometriju MOF, koncept SBU se pokazao korisnim u dizajniranju struktura MOF, jer je omogućena sinteza ovih gradivnih jedinica različitih geometrija, sa mogućnošću kontrolisanja koordinacionog broja, što je ključni faktor za predviđanje različitih geometrijskih oblika koji formiraju mrežu. Najčešće se kao neorganska komponenta u strukturi MOF koriste prelazni metali. Oni daju različitu geometriju ovih materijala, kao što su: linearna, T- ili Y- oblika, tetraedarska, kvadratna planarna, kvadratna piramidalna, trigonalna bipiramidalna, oktaedarska, trigonalna prizmatična i pentagonalna bipiramidalna. [9]



Slika 2. Koordinacione geometrije prelaznih metala [10]

## 2.3 Organski molekuli- ligandi

Organski ligandi u velikoj mjeri doprinose funkcionalnosti MOF koja može poticati od njihove hemijske reaktivnosti, sposobnosti da učestvuju u specifičnim (ili nespecifičnim) nekovalentnim interakcijama ili jednostavno od njihovih fizičkih osobina [5]. Na primjer, visoko hidrofobni ligandi se mogu koristiti za odbijanje molekula vode, dok istovremeno zadržavaju sposobnost vezivanja nepolarnih vrsta [11].

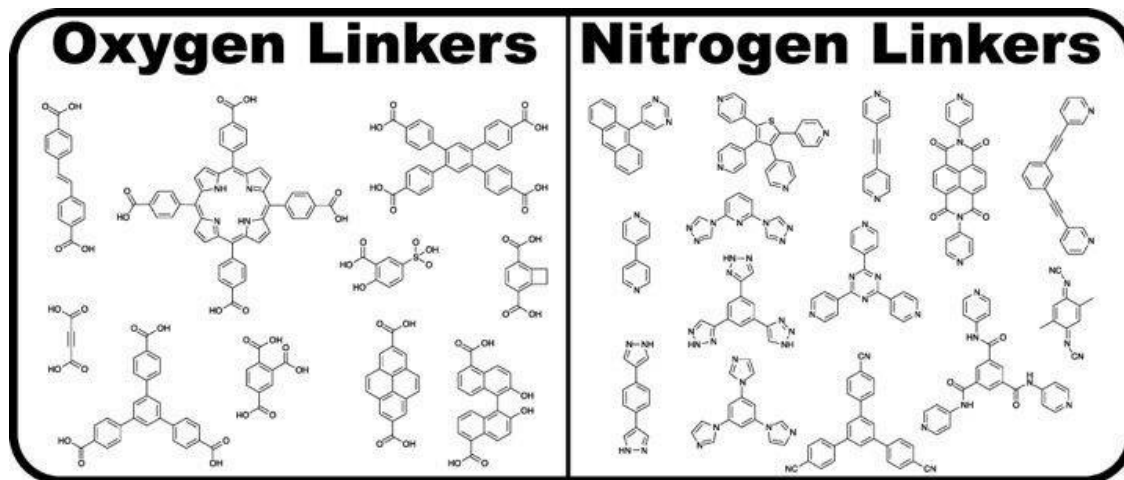
U početnim sintezama se koristila benzen-1,4-dikarboksilna kiselina (tereftalna kiselina), da bi se kasnije nastavilo sa dobijanjem raznovrsnih MOF sa najrazličitijim funkcionalnim organskim ligandima .

Najbolje odabrani linker je onaj koji će, usled sopstvene rigidnosti, doprinijeti stabilnosti strukture MOF. Ukoliko su ligandi fleksibilni, znači da imaju više mogućih konformacija i da je samim tim moguće dobiti iznenadne i nepredvidive strukture mreže. Upravo rigidnost linkera je odgovorna za mogućnost dobijanja predviđene geometrije MOF i za održavanje strukture otvorenih pora nakon uklanjanja rastvarača koji je učesnik u sintezi. Uglavnom se pri dobijanju MOF koriste multidentatni povezujući ligandi koji sadrže atome N i O. Oni posjeduju raznovrsna mjesta ili donorske atome sa velikom jačinom vezivanja i usmjerenošću liganda koja je jedinstvena za njegovu strukturu [12]. Organski linker mogu biti

elektroneutralni, katjonski i anjonski. U velikom broju sinteza su korišćeni neutralni organski linkeri pirazin i 4,4'-bipiridin (bpy) koji služe kao stubovi u konstrukciji slojeva u 3D strukturi MOF. Najviše korišćeni anjonski linkeri su karboksilati, jer formiraju stabilnije mrežne strukture, usled sposobnosti da grupišu metalne jone u klastere [13]. Usled slabog afiniteta ka pozitivno naelektrisanim metalnim jonima, katjonski organski ligandi se rijede koriste u sintezi MOF.

Promjenom linkera može doći do promjene simetrije MOF usled djelovanja različitih funkcionalnih grupa liganda, pri čemu je ubacivanje brojnih supstituenata ili funkcionalnih grupa u linker odgovorno za dodatnu selektivnost i jedinstvene osobine pora. Međutim, ukoliko se produžava ugljeni niz organskog linkera ili se povećava broj benzenovih prstenova u njemu, inicijalna topologija se zadržava, što omogućava sintezu materijala koji imaju sličnu strukturu i simetriju, ali različitu veličinu pora.

Stabilnost MOF je određena termodinamičkim i kinetičkim faktorima u konkretnoj sredini u kojoj se nalaze. Termodinamički faktori su uglavnom u vezi sa jačinom metal/ligand koordinacionog vezivanja. Jačina ove veze može se predvidjeti Pirsons HSAB jaka-slabakiselina – baza teorijom (HSAB – engl. hard soft acid base). Prema ovoj teoriji, interakcija između jakih Luisovih kiselina i baza ili slabih Luisovih kiselina i baza će biti mnogo jača od interakcije između jake kiseline i slabe baze ili jake Luisove baze i slabe kiseline. U de novo sintezama MOF, ligandi sa relativno velikom pKa lako grade snažnu rešetku sa metalnim jonima niske valence, dok se linkeri sa relativno niskom vrijednošću pKa (karboksilne kiseline) vezuju sa metalnim jonima visoke valence, da bi se dobile stabilne mrežne strukture. Na ovaj način je dobijen veliki broj veoma stabilnih MOF. [14].



Slika 3. Neke od organskih kiselina koje se koriste kao ligandi u strukturi MOF-a [15]



## 2.4 Stabilnost MOF-ova

U metaloorganskim mrežama su prisutne jake veze: C-C, C-H, C-O i M-O, zbog toga one pokazuju visoku termičku stabilnost u rasponu od 250 °C do 500 °C. Dodatna stabilizacija se ostvaruje zbog vodonikovih veza ili drugih privlačnih interakcija

Većina MOF-ova pokazuje hemijsku stabilnost u organskim rastvaračima. Ipak, MOFovi su osjetljivi na vodu te se raspadaju u kiselim i baznim vodenim rastvorima. Danas se pokušavaju sintetizovati MOF-ovi koji bi bili stabilni u prisustvu vode jer se procesi u kojima se primjenjuju MOF-ovi, kao što su pročišćavanje vazduha, kataliza ili razdvajanje plinova, često odvijaju u prisustvu vode. Takođe će se i sinteza MOF-ova lakše odvijati ako su oni stabilni u prisustvu vode.

Stabilnost MOF-ova zavisi o nekoliko faktora: naponu i koordinacionom broju metala, baznosti, hemijskoj funkcionalnosti i sposobnosti povezivanja organskih komponenata, gustoći, fleksibilnosti, dimenzionalnosti mreže i stepenu interpenetracije. Stabilnost MOF-a je povezana kako s termodinamičkom stabilnošću (jačina veze metal-ligand) tako i s kinetičkom stabilnošću (dostupnost mreže) [8].

Uglavnom, MOF-ovi sa SBU koji su građeni od tetraedarskog  $Zn^{2+}$  nisu hemijski stabilni dok MOF-ovi koji sadrže  $Zn^{2+}$  u nekom drugom koordinacionom okruženju, kao u MOF-69, pokazuju veću stabilnost nego MOF-ovi s tetraedarskim  $Zn^{2+}$  jonima. MOF-69 sadrži i tetraedarske i oktaedarske Zn centre koji preko veze s kiseonikom stvaraju bazne lance te pokazuje hemijsku stabilnost u različitim rastvorima. Kako bi se dodatno povećala hemijska stabilnost MOF-ova, često se biraju metalni joni u višim oksidacionim stanjima kao što su  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$   $Zr^{4+}$ . Ukoliko su koordinacije jednake, povećani napon će smanjiti labilnost zbog povećanog elektrostatskog međudjelovanja između jona i liganada. Mali joni s visokim naponom, kao što su  $Cr^{3+}$  ili  $Zr^{4+}$ , mogu se mnogo snažnije vezati na karboksilate nego veći joni s manjim naponom, kao što je  $Zn^{2+}$ . [16].

## 2.5 Nedostaci MOF-ova

Iako metal-organske mreže imaju svoje prednosti, ipak postoje i određeni nedostaci s kojima se može susresti tokom sinteze MOF-ova. Najčešće su to: nestabilnost tokom zagrijavanja, uticaj vlage i spoljne okoline (temperatura i pritisak) i interpenetracija odnosno umreženost. Česta svrha zagrijavanja MOF-ova je uklanjanje molekula „gosta“ koje se nalaze u porama MOF-a. Zagrijavanjem se gubi poroznost i pravilna građa MOF-ova i samim time nastaje amorfnost struktura. SBU jedinice tada nisu dovoljno stabilne kako bi izdržale raspad mreže u MOF-ovima. Ponekad prisutni plinovi služe kao potpora mreži kako bi se održala. U nekim slučajevima MOF-ovi postanu amorfnost samo izlaganjem atmosferskim uslovima. Osjetljivost MOF-ova prema vodenoj pari je takođe velik nedostatak za mnoge primjene. Interpenetracija

je još jedan od nedostataka koji mogu prouzrokovati probleme tokom sinteze MOF-a, često nazvana i katenacijom. [8].

Može se reći da je interpenetracija jedan od najčešćih vrsta zapletenosti u MOF-ovima. Mreža se može zaplesti ili umrežiti s identičnom mrežom pri čemu dolazi do smanjenja praznog prostora, ali povećanja površine. Visoko prožete mreže tipično imaju malu poroznost (manje od 20%). Ova pojava se može smatrati i prednošću ukoliko se MOF koristi za skladištenje plina. Postoje različiti primjeri stepena interpenetracije, odnosno umreženosti [17].

### 3. SINTEZA MOF-OVA

Postoji više različitih pristupa sintezi MOF-ova, a svaka od njih donosi svoje specifične prednosti i izazove. Ove metode se mogu prilagoditi različitim vrstama metala i organskih liganda, što omogućava istraživačima da modifikuju strukturu i svojstva MOF-ova prema potrebama određenih aplikacija.

Sinteza MOF-ova zavisi od mnogih faktora, uključujući vrijeme i temperaturu reakcije, korišćeni rastvarač, prirodu metalnih jona i organskih liganda, veličinu čvorova i njihove strukturne karakteristike, kao i kinetiku kristalizacije, koja treba da dovede do nukleacije i rasta kristala. U većini slučajeva, sinteza MOF-ova se vrši u tečnom stanju miješanjem rastvora liganda i metalne soli.

Izbor rastvarača zasniva se na njegovoj reaktivnosti, rastvorljivosti i redoks potencijalu. Rastvarač takođe igra važnu ulogu u određivanju termodinamike i aktivacione energije za svaku reakciju. U nekim slučajevima, korišćene su metode sinteze u čvrstoj fazi, iako su se pojavili problemi sa rastom pojedinačnih kristala.

Različiti načini sinteze vode pri dobijanju MOF drugačijih fizičkih osobina, topologija i morfologija. Ista početna reakciona smješa može dovesti do stvaranja različitih MOF, kao finalnih proizvoda, primijenom raznih postupaka sinteze [18]. MOF se tradicionalno dobija hidrotermalnom ili solvotermalnom metodom, uz zagrijavanje reakcione smješe koja se sastoji od organskog linkera i soli metala u sistemu rastvarača, do temperature od najviše 200 °C. Ove reakcije su relativno spore (ponekad traju danima). Alternativni načini sinteze su uvedeni radi skraćanja reakcionog vremena i kako bi se dobili što manji kristali uniformnih veličina.

Do sada je opisano više načina za dobijanje MOF, a neki od najčešćih:

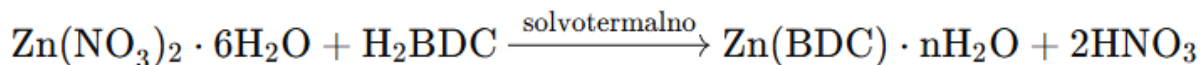
- Tradicionalna (hidro/solvotermalna) sinteza
- Sinteza potpomognuta mikrotalasnim zračenjem
- Elektrohemijska sinteza
- Mehanohemijska sinteza

- Sinteza potpomognuta ultrazvukom
- Metoda tečnost-čvrsto-rastvor (LSS)
- Strategija sa šablonima

### 3.1 Hidro/Solvotermalna metoda

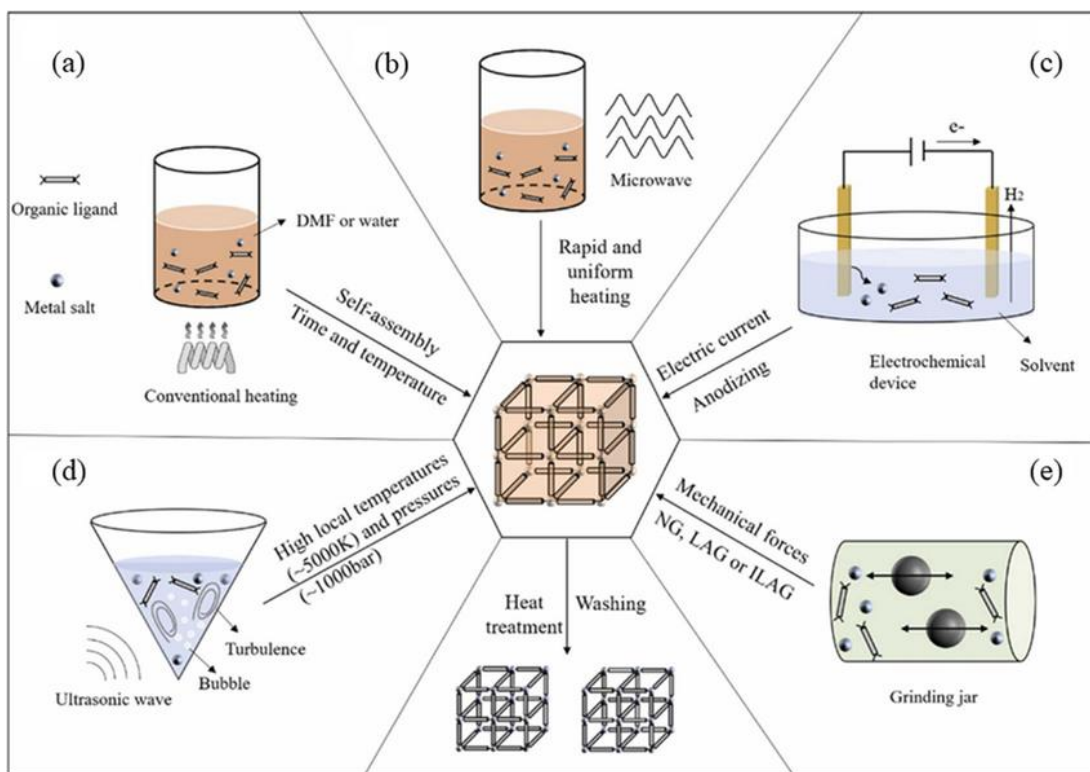
Za sintezu MOF-ova najčešće se primjenjuje hidrotermalna/solvotermalna sinteza (engl. hydrothermal/solvothermal synthesis) koja se zasniva na metodi konvencionalnog električnog grijanja. Solvotermalna sinteza predstavlja heterogenu reakciju u nevodenom, a hidrotermalna u vodenom zatvorenom sistemu. Do taloženja i kristalizacije dolazi odmah nakon zagrijavanja smjese organskog linkera i soli metala u sistemu rastvarača, obično do iznad njegove temperature ključanja. Dobijeni produkt se filtrira i suši, dok se rastvarač reciklira i koristi za sljedeći proces.

U solvotermalnim reakcijama koriste se jako topiva organska jedinjenja poput dimetil formamida, dietil formamida, acetonitrila, acetona, etanola ili metanola. Kako bi se izbjegli problemi povezani s različitom topivošću početnih reagensa, koriste se i mješavine različitih rastvarača. Solvotermalna sinteza može se provesti pri različitim temperaturama. Pri nižim temperaturama mogu se koristiti uobičajene staklene posude (viale), dok se sinteza pri temperaturama višim od 130 °C provodi u šaržnim reaktorima (autoklavima) malog volumena koji su obloženi teflonom. Temperatura i vrijeme reakcije utiču na kristaliničnost, veličinu pora i specifičnu površinu produkta. Ove sinteze obično zahtijevaju dugo vrijeme reakcije za optimalnu kristalizaciju (čak i do nekoliko dana) [19]. Hidro/solvotermalni proces sinteze MOF je prikazan na *Slici 4a*.



$\text{H}_2\text{BDC}$ -tereftalna kiselina (1,4-benzen-dikarbonska kiselina), koja se koristi kao organski ligand

**Zn(BDC)** je cinkov MOF sa tereftalatnim (BDC) ligandom.



Slika 4. Prikaz metoda sinteze

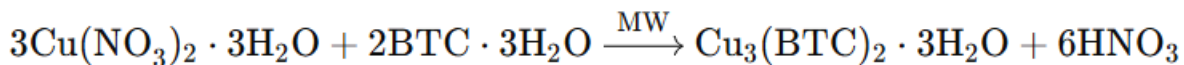
a) hidro/solvotermalna, b) sinteza potpomognuta mikrotalasnim zračenjem, c) elektrohemijska sinteza, d) sinteza potpomognuta zvukom, e) mehano-hemijska sinteza [20].

### 3.2 Sinteza potpomognuta mikrotalasnim zračenjem

Metoda sinteze potpomognuta mikrotalasnim zračenjem podrazumeva brzo dobijanje nanoporoznih materijala u uslovima sličnim hidrotermalnim. Reaktanti sa odgovarajućim rastvaračem se smestaju u odgovarajući teflonski sud koji se zatvara i unosi u mikrotalasni digestor. Unapred vremenski programirani pritisak i temperatura su preduslov za dobijanje MOF željenih karakteristika. Ovakav tip sinteze baziran je na interakciji elektromagnetnih talasa i nosioca naelektrisanja u reakcionom rastvoru (polarni molekuli rastvarača ili prisutni joni) [39]. Kvalitet na ovaj način dobijenih čestica kristala MOF je sličan onima dobijenim tradicionalnim solvotermalnim putem, ali je postupak sinteze drastično ubrzan. Dobijeni prinos je veći, a čestice su unofornnije u pogledu veličine i morfologije [21].

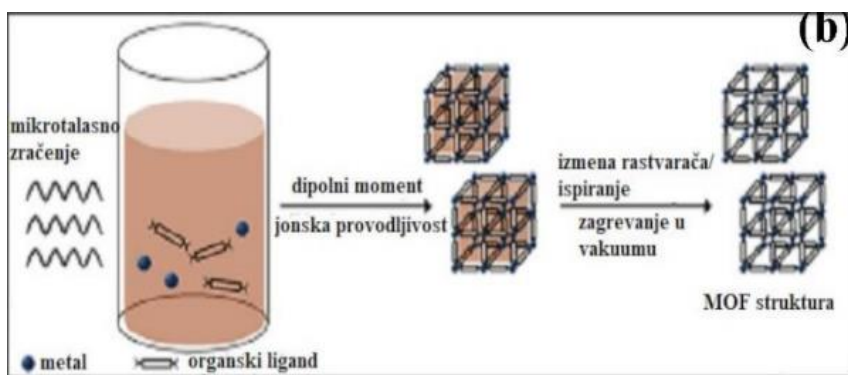
Prednosti ove metode su kratko vrijeme reakcije, visoki prinos i niska cijena. Sintaza HKUST-1 sa formulom  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  ( $\text{BTC})_3 = 1,3,5$ -benzenetrikarboksilna kiselina) dala je kristale sa poboljšanim prinosom i fizičkim svojstvima, zahtijevajući mnogo kraće vrijeme reakcije u odnosu na konvencionalnu hidrotermalnu sintezu. Iako specifična tehnika ne može proizvesti kristale, mikrotalasi olakšavaju kretanje molekula, što dovodi do nukleacije i

formiranja kristala sa kontrolisanom oblikom i veličinom prilagođavanjem koncentracije i temperature reakcije [22].



$\text{BTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  je 1,3,5-benzenetrikarboksilna kiselina, koja je organski ligand.

$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  predstavlja MOF strukturu (HKUST-1), u kojoj  $\text{Cu}^{2+}$  koordiniše sa 1,3,5-benzenetrikarboksilnim anjonima ( $\text{BTC}^{3-}$ ).

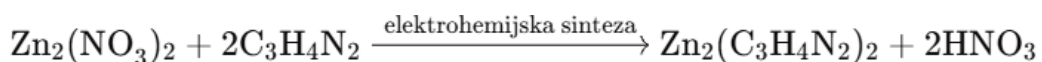


Slika 5. Sinteza potpomognuta mikrotalasnim zračenjem. [20]

### 3.3 Elektrohemijska sinteza

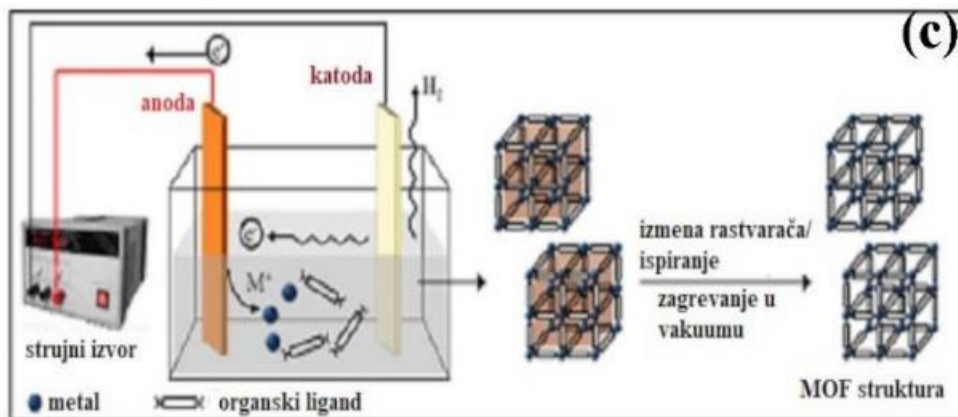
Elektrohemijska sinteza podrazumijeva dobijanje MOF u dvoelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji. So metala se ne dodaje u rastvor direktno, već anodnim rastvaranjem metala dopijeva u reakcionu smjesu koja sadrži organski linker i elektrolit. Taloženje metala, koje bi imalo negativan uticaj u sintezi, je spriječeno izborom odgovarajućeg rastvarača, pri čemu se oslobađa vodonik. Elektrohemijski metod dobijanja MOF je povoljan jer je vrijeme sinteze kratko, a neophodni uslovi za odvijanje reakcije su umijereni. Ova metoda omogućava kontrolu odvijanja reakcije, pri čemu se na tok sinteze utiče neposredno u toku trajanja samog procesa. Prednost elektrohemijske metode dobijanja se ogleda i u mogućnosti formiranja veoma tankih filmova MOF, usled lokalizacije reakcije koja se odvija na elektrodi. Umijerene temperature spriječavaju pucanje takvog filma, što je često slučaj kod hidro/solvothermalne sinteze. [23]

Nekoliko MOF-ova, kao što su HKUST-1, ZIF-8, MIL-100(Al), MIL-53(Al) i NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), sintetizovani su ovom metodom u elektrohemijskoj ćeliji, a istraživani su uticaji različitih parametara reakcije na njihov prinos i teksturalna svojstva.



$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ - Imidazol je organski ligand koji se koristi za formiranje ZIF-8 strukture

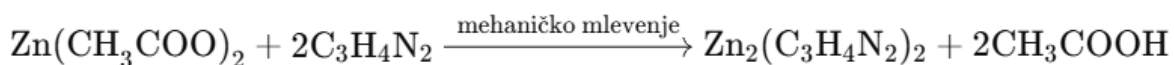
$\text{Zn}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2$ - ZIF-8 (cinkov imidazolato okvir 8)

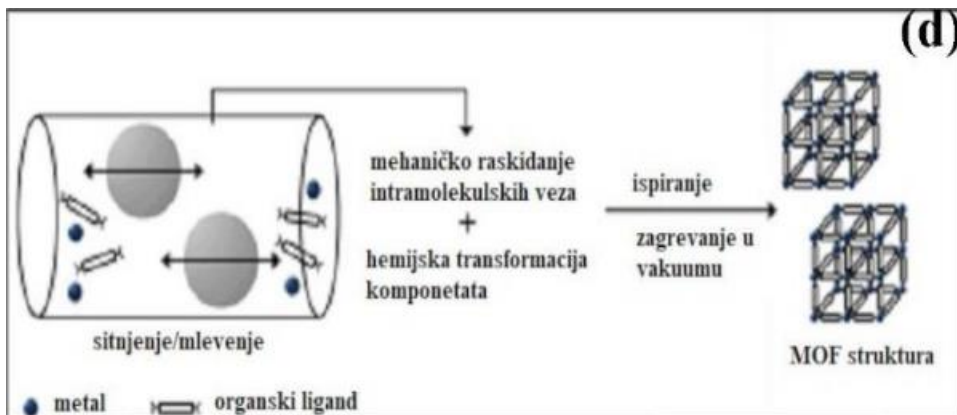


Slika 6. Prikaz elektrohemijske sinteze. . [20]

### 3.4 Mehaničko-hemijska sinteza

Mehaničko-hemijska sinteza bazira se na primjeni mehaničke sile koja omogućava izmijenu komponenata i odvijanje hemijskih reakcija između njih, bez prisustva organskog rastvarača, što je ekološki veoma pogodno. Prilikom mljevenja (mehaničkog sitnjenja) dolazi do raskidanja postojećih intramolekulskih veza i do hemijskih transformacija koje vode stvaranju MOF. Prednosti ovog načina sinteze su veći prinos dobijenog materijala sa većim specifičnim površinama i jako sitnim česticama koji se može dobiti u kratkom vremenskom roku (od 10 do 60 minuta). Ukoliko se koristi mala količina organskog rastvarača, proces sinteze je još efikasniji. U nekim slučajevima, soli metala, kao početne komponente, se mogu zamijeniti oksidima metala što dovodi do oslobađanja vode, kao jedinog sporednog produkta reakcije [23].



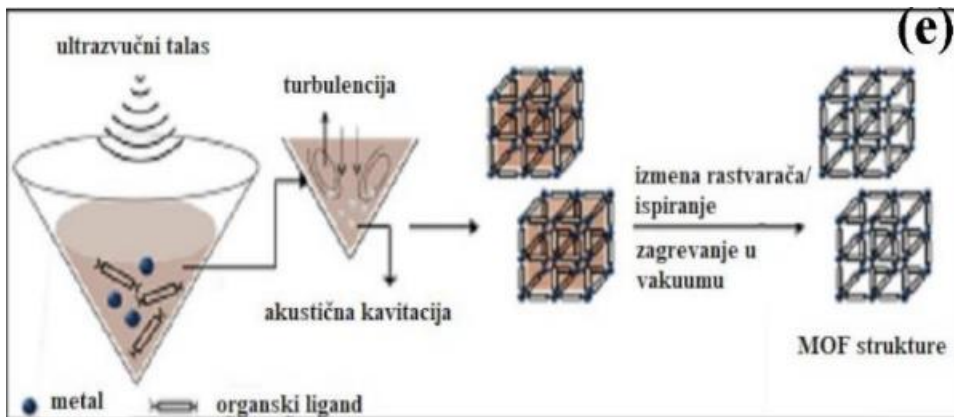


Slika 7. Mehaničko-hemijska sinteza . [20]

### 3.5 Sinteza potpomognuta ultrazvukom

Sintetisanjem MOF korišćenjem ultrazvučnih talasa, proces nukleacije je ubrzan i u velikoj mjeri uniforman, pa se kristalizacija odvija brže, a dobijene čestice su znatno manjih dimenzija u odnosu na one sintetisane solvotermalnim putem. Reakcioni rastvor (so metala, organski linker i odgovarajući rastvarač) se postavljaju u odgovarajući sud koji se izlaže ultrazvučnom zračenju .

Čitav proces je baziran na akustičnoj kavitaciji, koja podrazumijeva formiranje i kolaps balončića nastalih u reakcionim rastvoru. Ovo dovodi do lokalnog porasta temperature ( $\sim 5000$  K) i pritiska ( $\sim 1000$  bar) i jako velike brzine zagrijavanja i hlađenja ( $> 1010$  K/s), pri čemu, kao posledica, nastaju fini sitni kristali MOF. Visokokvalitetni kristali MOF-5, veličine 5-25  $\mu\text{m}$ , su dobijeni sonifikacijom za 30 min, korišćenjem NMP (1-metil-2- piroolidon) u ulozi rastvarača. Karakteristike sintetisanog materijala su se poklapale sa onim koje pokazuje analogni MOF dobijen konvencionalnim putem [24].



Slika 8. Sinteza potpomognuta ultrazvukom [20]

### 3.6 Metoda tečnost-čvrsto-rastvor (LSS)

Metoda LSS zasniva se na opštem mehanizmu prenosa faza i razdvajanja koji se dešava na interfejsu tečne, čvrste i rastvorene faze. Ova metoda prvi put je predložena od strane Wanga i saradnika. U ovom sistemu formiraju se tri faze: natrijum linoleat (čvrsta), tečna faza etanola i linolne kiseline (tečna) i rastvor vode-etanola koji sadrži plemenite metalne jone (rastvor). Na osnovu jonske razmijene, plemeniti metalni joni spontano prelaze interfejs između natrijum linoleata (čvrsta) i rastvora vode-etanola (rastvor) kako bi došli do prenosa faza. Tokom reakcije redukcije, metalni nanokristali prolaze kroz fazno razdvajanje i na kraju se talože na dnu posude radi prikupljanja. Cai i saradnici sintetizovali su Fe-soc-MOF ovom metodom. Prekursor rastvor pripremljen je mešanjem natrijum oleata (40 mg), gvožđe (III) hlorida (10 mg) i oleinske kiseline (0.2 mL) u 1.0 mL vode, zatim dodavanjem H4-ABTC i rastvora trietilamina i održavanjem na 120 °C tokom 2 sata kako bi se dobio visoko dispergovani Fe-soc-MOF. [25]

### 3.7 Strategije sa šablonima

Korišćenje molekula šablona u reakcijskoj smeši može dovesti do novog MOF-a, koji je teško dobiti tradicionalnim sintetičkim metodama. Šablonski molekuli koji se široko koriste su male organske molekule, uključujući organske rastvarače, organske amine, karboksilne kiseline, N-heterociklične aromatične spojeve, jonske tečnosti, i druge organske molekule. Svaka od ovih klasa organskih jedinjenja različito utiče na sintezu i kristalizaciju MOF-a. Na primjer, polaritet rastvarača i rastvorljivost utiču na kristalizaciju MOF-a, organske amine prilagođavaju pH reakcione smiješe i olakšavaju deprotonaciju organskih liganada, dok karboksilatni spojevi djeluju kao ligandi za metalne centre i mogu popuniti pore MOF-a.

Strategija sinteze sa šablonima se koristi za pripremu hijerarhijskih poroznih materijala, sa mezoporoznim i mikroporoznim kanalima za smiještanje velikih molekula kao što su proteini i enzimi. Ipak, najčešći sintetički pristup za hijerarhijske MOF-e je strategija rektikularne hemije koja koristi ligande produženih dužina da bi se dobili MOF-i iste topologije, ali sa promenljivim veličinama pora. [25]



### 3.8 Postsintetički tretman

S obzirom da MOF uobičajeno kristališe iz rastvora, voda i organski rastvarači ulaze tokom sinteze u pore zajedno sa neizreagovanim ostacima početnih reaktanata. Pošto su strukture veće gustine, termodinamički stabilnije, ugrađivanje stranih molekula u porozne strukture, kao i formiranje neorganskih jedinica, igra ključnu ulogu pri dobijanju MOF. Usled toga, veoma je važan *postsintetički tretman* MOF, koji podrazumeva prečišćavanje i aktivaciju materijala. Prečišćavanje je ključno kod katalitičke primijene MOF, jer nečistoće koje potiču od sporednih produkata reakcije mogu značajno pogoršati sposobnost adsorpcije. Zbog toga se ovakav materijal najčešće obilno tretira rastvaračem, ponekad na povišenoj temperaturi. Aktivacija materijala podrazumijeva pražnjenje pora od nečistoća koje potiču od ugradnje neizreagovanih ostataka početnih reaktanata sa molekulima rastvarača koji se koristi u procesu sinteze, što može predstavljati problem, s obzirom da se uklanjanje inkluzija vrši na visokim temperaturama, koje mogu dovesti do kolapsa mrežne strukture, naročito ukoliko su molekuli u porama vezani jakim vezama. Da bi se pojednostavila aktivacija, najčešće se vrši zamjena organskog rastvarača koji se koristi u sintezi, nekim isparljivijim, pri čemu je moguće aktivirati MOF na nižim temperaturama. U tom slučaju, pore bivaju ispražnjene, a mrežna struktura očuvana [26].

## 4. KLASIFIKACIJA I PRIMJENA MOF-ova

Metal-organske umrežene strukture (MOF-ovi) predstavljaju raznoliku i složenu grupu materijala koji se mogu klasifikovati prema različitim kriterijumima. Ova klasifikacija je od suštinskog značaja za razumevanje strukturalnih i funkcionalnih osobina MOF-ova, koje igraju ključnu ulogu u njihovim praktičnim primenama. Može biti zasnovana na tipovima metalnih iona, strukturalnim karakteristikama, topologiji mreža ili vrsti organskih liganada.

### 4.1 Klasifikacija MOF-ova

MOF-ovi se mogu klasifikovati na različite načine. Zavisno o sastavnim jedinicama od kojih su izgrađeni dijele se na nekoliko grupa koje uključuju:

- izoretikularne MOF-ove (engl. Isoreticular MOFs),
- zeolitne imidazolne mreže (engl. Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIFs),

- porozne koordinacione mreže (engl. Porous Coordination Networks, PCNs),
- MOF-ove koji potiču sa Lavoisierova instituta za materijale (engl. Materials Institute Lavoisier (MIL) MOFs),
- porozne koordinacione polimere (engl. Porous Coordination Polymers, PCPs)

U novije vrijeme u literaturi se navode i drugi MOF-ovi čije uobičajene skraćenice često ukazuju na instituciju u kojoj su prvi puta sintetisani (npr. Northwestern University (NU), Pohang University of Science and Technology (POST-n), Dresden University of Technology (DUT-n skupina), University of Nottingham (NOTT-n), Hong Kong University of Science and Technology (HKUST-n), Christian-Albrechts-University (CAU-n skupina)), a pozornost struke privlače i biološke metalo-organske mreže (engl. Biological metal-organic frameworks, Bio-MOFs).

Isto tako, moguća je i podjela MOF-ova s obzirom na valentno stanje pripadajućeg metala/klastera ( $2+$ ,  $3+$ ,  $4+$ ). Kao što je već ranije istaknuto, prvi MOF-ovi pripremljeni su iz dvovalentnih metala, međutim kasnije su priređivani i MOF-ovi iz trovalentnih i četvorovalentnih metala [27].

Četvorovalentni metali, kao što su  $Ce^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ , i  $Ti^{4+}$ , te MOF-ovi s karboksilatnim ostacima, spadaju u novije područje istraživanja. Najinteresantniji su Zr- i Ti- MOF-ovi koji se primjenjuju u raznim područjima zbog visoke stabilnosti. Ce-MOF-ovi su takođe značajni materijali zbog zanimljivih karakteristika te potencijalne katalitičke aktivnosti.

MOF-ovi načinjeni od trovalentnih metalnih katjona i karboksilatnih jona sastoje se od dvije glavne sekundarne gradivne jedinice (SBU):

- $[M_3(\mu_3-O)(COO)_6]$  klaster koji uključuje  $\mu_3$ -oksocentrirani trimer MO6 oktaedra i
- $[M(OH)(COO)_2]_n$  lanac, koji zatvara  $\mu_2$ -hidrokso kut s MO6 oktaedarskom jedinicom .

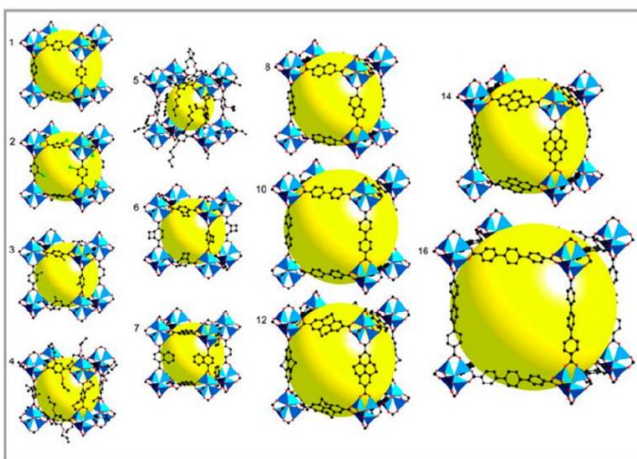
Druga vrsta stabilnih MOF-ova sastoji se od dvovalentnih metalnih jona i azotnih ostataka. Karakteristični primjeri organskih ostataka koje dolaze u obliku azotnih ostataka su: imidazol (HIM), pirazol (HPZ), triazol (HTZ i HVTZ) i tetrazol (HTTZ) [27].

## 4.2 Metalo-organske mrežne strukture sa jonima cinka

Joni  $Zn^{2+}$  su slabo toksični joni prelaznog metala cinka, koji imaju široku primenu u dermatologiji pri hidrataciji kože, sa antibakterijskim dejstvom. Usled ovih osobina, ističe se praktična biološka primjena MOF baziranih na Zn na polju dostave lijekova i netoksičnih biokompatibilnih terapijskih sredstava. Veliki broj MOF se od samog početka sinteze ovih jedinjenja bazira na gradivnim blokovima koji sadrže  $Zn^{2+}$ . Osnovna pogodnost MOF je mogućnost podešavanja strukture i funkcionalnosti tokom same procedure sinteze u kojoj se gostujući molekuli vezuju i interaguju na dostupnim slobodnim pozicijama (nezasićena

metalna mjesta). Kod retikularne sinteze, izborom odgovarajućih izgrađivačkih blokova, mogu se formirati šupljine određenog oblika. MOF na bazi Zn su pogodni kandidati za korišćenje u biomedicinske svrhe, kao netoksični nosači. Najpoznatiji, ujedno i prvi sintetisani MOF (1999. godine) je MOF-5, koji se sastoji od  $Zn_4O$  jedinica koje su međusobno povezane 1,4-benzendikarboksilatnim linkerima, pri čemu se formira kubična rešetka.

Različite IRMOF strukture su dobijene kombinovanjem cink oksid oktaedarskih klastera  $Zn_4O(CO)_2$ , kao metalnih čvorova povezanih organskim dikarboksilatnim linkerima, pri čemu nastaju različite 3D kubične mreže. Njihova struktura je bazirana na skeletu MOF-5, dok se funkcionalnost i veličina pora mogu varirati bez promjene originalne kubične topologije. Međutim, korišćenje raznih organskih linkera ne samo da utiče na promjenu finalne veličine pora, već i na dobijanje materijala sa različitim afinitetom ka gostujućim molekulima [28]. Ova velika serija izoretikularnih MOF dijeli hemijsku formulu  $Zn_4O(L)_3$ , gde je L rigidni linearni dikarboksilat.



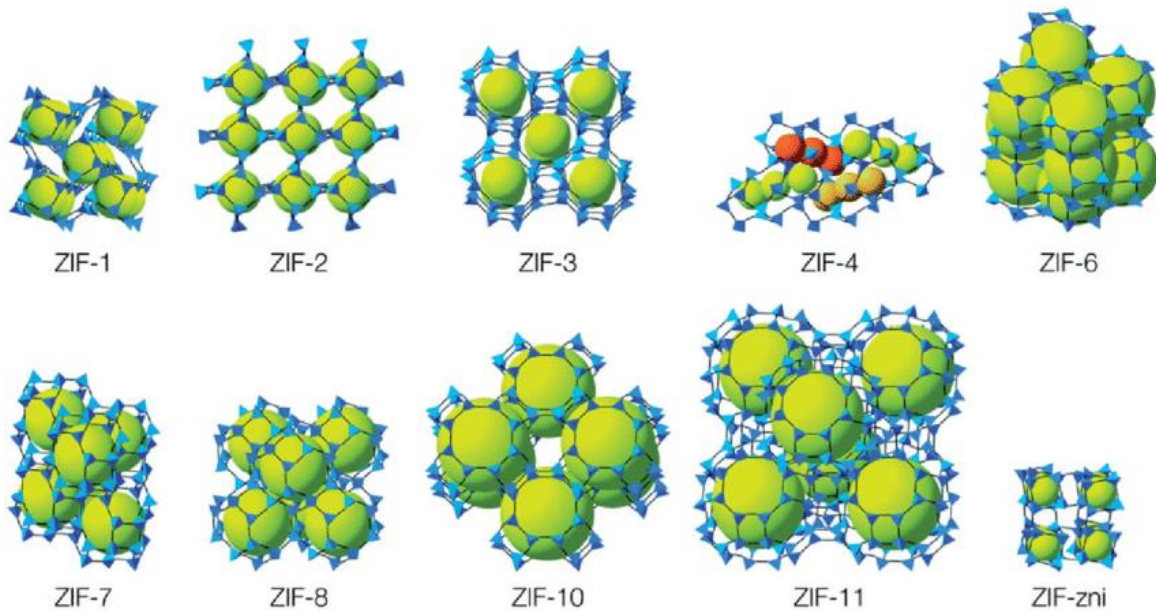
Slika 9. . Velika serija izoretikularnih MOF (IRMOF) na bazi Zn [29]

MOF na bazi Zn sa ligandima koji sadrže azot pokazali su bolju stabilnost u vlažnoj sredini od onih sa karboksilnim kiselinama. Jedna od podgrupa MOF su *zeolit imidazolat* mrežne strukture (ZIF) u kojima su metalni joni povezani imidazolatnim jedinicama. Zbog specifične snažne veze između jona metala u sredini i atoma azota u ligandima, ovi MOF pokazuju visoku toplotnu, kao i hemijsku stabilnost u raznim organskim rastvaračima.

**ZIF-8** koji se sastoji od  $ZnN_4$  tetraedara povezanih imidazolatnim anjonima, posjeduje potpunu stabilnost u rastvoru fosfatnog pufera na pH 7.4 na 37 °C tokom 7 dana [28].

Primenjuje se u različitim oblastima katalize zbog svojih izvanrednih strukturnih i teksturalnih osobina. Ima veoma poroznu strukturu i hemijsku i termalnu stabilnost pod različitim uslovima reakcije. Kada se koristi samostalno u reakcijskom medijumu, čestice ZIF-8 imaju tendenciju

aglomeracije, što ometa njihovu efikasnost uklanjanja i selektivnost. To dovodi do njihove srednje ponovne upotrebljivosti i odvajanja u vodenim uslovima. Da bi se prevazišli ovi nedostaci, pojavili su se različiti dobro dizajnirani ZIF-8 strukture formiranjem kompozita, heterostruktura i dopiranja. ZIF-8 MOF-ovi mogu se sintetisati korišćenjem različitih rastvarača i metoda bez rastvarača, uključujući solvotermalne, hidrotermalne, metode sa akceleratorima, mehanokemijske i direktne sintetske procedure bez rastvarača. Njihova sinteza zavisi od specifičnih uslova katalitičke reakcije. [30]



Slika 10. Kristalne strukture ZIF sa razlicitom poroznošću [31]

**ZBTEC-1** je mikroporozni MOF sintetisan na bazi  $Zn^{2+}$  jona ( $ZnCl_2$ ) i 1,2,4,5-benzentetrakarboksilne kiseline (BTEC) u prisustvu 1,6-diaminoheksana (DAH). Velika sposobnost sorpcije vodonika u kriogenim uslovima, ukazuje na mogućnost primene ovog materijala za skladištenje  $H_2$  [32].

Različiti biomolekulski ligandi, uključujući aminokiseline, peptide i nukleobaze, korišćeni su za dobijanje bioMOF jedinjenja. Zhang je sa saradnicima sintetisao prvi ovakav MOF, nazvavši ga bio-MOF-1.

**Bio-MIL-5** je MOF koji je dobijen kombinovanjem  $Zn^{2+}$  jona na mjestu neorganskih čvorova i azaleične kiseline u ulozi organskog linkera, pri čemu je dobijen materijal koji posjeduje značajne antibakterijske i dermatološke osobine [32].

Bio-MIL 5 pažnju istraživača zbog svojih izuzetnih svojstava i potencijala u različitim aplikacijama. Ovaj MOF se odlikuje visokom poroznošću i sposobnošću skladištenja plinova, što ga čini idealnim za upotrebu u tehnologijama poput skladištenja vodonika ili prirodnog gasa. Jedna od najvažnijih karakteristika Bio-MIL-5 je njegova biorazgradivost, što ga čini ekološki prihvatljivom alternativom konvencionalnim MOF-ovima. Zbog svoje strukture, ovaj

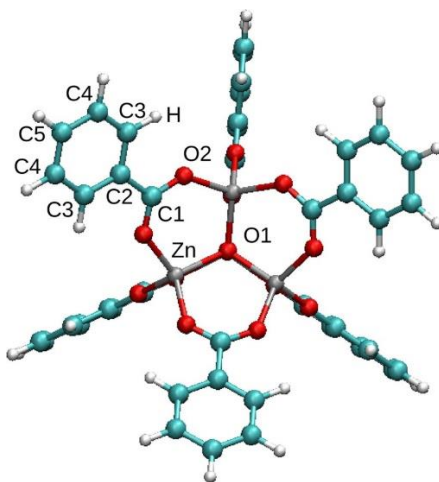
MOF može efikasno adsorbovati i filtrirati zagađivače, čime se doprinosi očuvanju životne sredine. Pored toga, Bio-MIL-5 se istražuje i kao platforma za biokatalizu, što otvara nove mogućnosti za primenu u industriji. Njegova sposobnost da podrži aktivnosti enzima čini ga potencijalnim kandidatom za razvoj održivih hemijskih procesa. Bio-MIL-5 predstavlja spoj inovativne hemijske strukture i ekoloških prednosti, što ga čini veoma zanimljivim za dalja istraživanja i primjene u različitim oblastima.

Postoji veliki broj novih MOF koji sadrže  $Zn^{2+}$  kao metalni jon i različite veoma dugačke ligande kao mostove koji ih povezuju, na primer piridinmetanol-karboksilatni konjugovani ligandi, pri čemu se dobijaju 1D i 3D MOF. Prisustvo alkoholne  $-OH$  grupe omogućava jako intramolekulsko i intermolekulsko građenje vodonične veze, pri čemu se ovakvi MOF mogu koristiti u katalizi, kao i kod senzora.

#### 4.2.1. MOF-5

MOF-5 je sintetisan 1999. i predstavlja preteču ostalih MOF-ova. Kao što je već spomenuto da svi MOF-ovi s cinkom u tetraedarskoj koordinaciji nisu hemijski stabilni pa tako ni MOF-5. Iako je on termički stabilan pri  $550^{\circ}C$ , nije stabilan u vodi, prema tome ne može ni ostati stabilan nakon dužeg izlaganja na vazduhu ili vodenoj pari. MOF-5 se sastoji od 1,4-benzendikarboksilne kiseline i  $Zn_4O$  tetraedarskog klastera. [33]

Naziv MOF-5 mu je dat kao podsjećanje na čuveni zeolit ZSM-5.

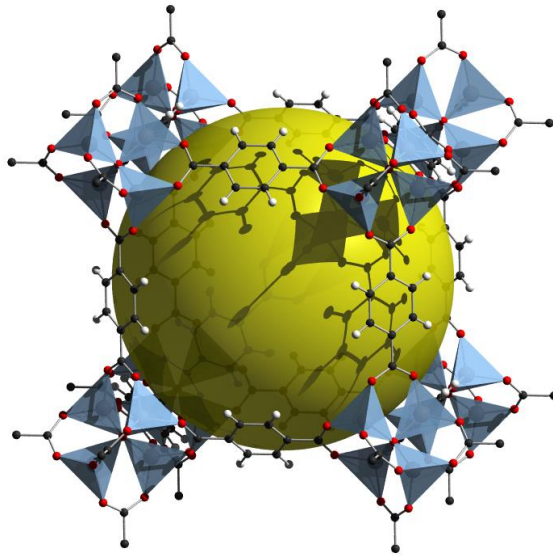


Slika 11. Glavni strukturni element MOF-5[34]

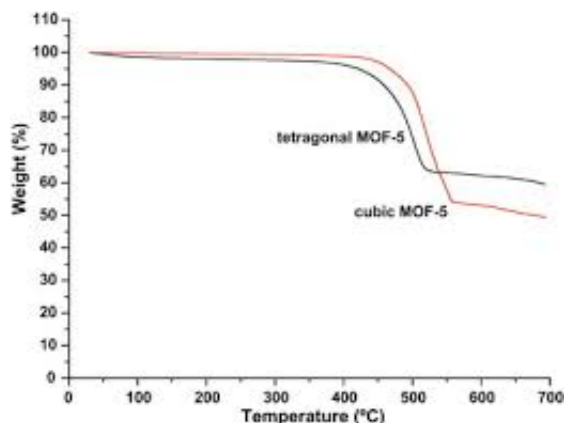
MOF-5 je dobijen solvotermalnom reakcijom između cink-nitrat-tetrahidrata i 1,4-benzendikarboksilne kiseline ( $H_2BDC$ ) u rastvoru N,N-dimetilformamida (DMF) i hlorobenzena. Dobijena struktura je posjedovala šupljine ispunjene molekulima rastvarača koje je kasnije bilo moguće izmijeniti hloroformom, koji je napuštao pore materijala na sobnoj

temperaturi u vakuumu. Ovako dobijeni desolvatisani kristali su potpuno zadržali svoj integritet i osobine koje su prevazilazile konvencionalne porozne materijale (zeolite, silikate), pri čemu je Langmirova specifična površina iznosila 2900 m<sup>2</sup> /g, a zapremina pora je bila 1,04 cm<sup>3</sup> /g [35].

Uobičajeno se za sintezu MOF-5 koristi Zn acetat-dihidrat, kao izvor metalnih jona, koji reaguje sa  $H_2BDC$ , kao linkerom, u DMF, gde se trietilamin obično dodaje kao baza koja dovodi do deprotonizacije tereftalne kiseline radi lakšeg vezivanja za  $Zn^{2+}$  jone. Najčešće je kubična struktura MOF-5,  $Zn_4O(BDC)_3$ , dobijana solvotermalnim putem, mada je taj postupak moguće izvesti i na sobnoj temperaturi.



*Slika 12. Struktura prikazuje MOF-5. ZnO<sub>4</sub> tetraedri(plavo) spojeni su s benzendikarboksilnom kiselinom(kiseonik-crveno i ugljenik-crno) te tako daju kubičnu 3D mrežu. Žuta sfera predstavlja prostor za potencijalno skladištenja molekula plina [36].*



Slika 13. Termička stabilnost kubičnog i tetragonskog MOF-5. Iz slike se vidi da je kubični MOF-5 nešto stabilniji u odnosu na tetragonski [37].

Usled izuzetnih strukturnih karakteristika MOF-5, velike specifične površine i poroznosti, istraživanje primene ovog materijala na različitim poljima je veoma aktuelno tokom poslednje decenije. MOF-5, predstavlja značajan korak naprijed u razvoju materijala za skladištenje, separaciju i katalizu, otvarajući vrata za inovacije u različitim industrijama.

Pokazano je da se MOF-5 može uspješno koristiti u adsorpciji gasova, pa tako i kod  $CO_2$  i  $H_2$ . Ispitivanjem kinetike adsorpcije  $CO_2$  korišćenjem MOF-5, pokazano je da se nivo saturacije postiže oko 5 puta brže nego upotrebom zeolita. Pri povišenom pritisku MOF-5 je pokazao bolje adsorpcione karakteristike za gasove  $CO_2$ ,  $N_2O$  i  $CH_4$  od zeolita, međutim u ambijentalnim uslovima zeolit je bio bolji adsorbens. Moguće je primjeniti MOF-5 za uklanjanje molekula  $CO_2$ ,  $N_2O$  i  $CH_4$  iz vazduha, kao i za razdvajanje gasova  $CO_2$  i  $CH_4$  [38].

MOF-5 se koristi u ulozi fotokatalizatora. MOF-5 ima apsorpcioni spektar do 400 nm i podliježe fotohemijским procesima usled pobuđivanja organskog linkera. Ovaj materijal je korišćen kao fotokatalizator u reakciji sa rastvorom metilen-plavog u prisustvu svjetlosti. Metilenplavo je ne samo uspješno obezbojeno, već je došlo i do degradacije i mineralizacije ove boje, pa se može zaključiti da se MOF-5 može uspješno koristiti kao fotokatalizator za degradaciju različitih boja.

Ugljenična elektroda modifikovana MOF-5 je korišćena za određivanje koncentracije jona teških metala. Pravilnom optimizacijom eksperimentalnih uslova, ova elektroda posjeduje zadovoljavajuće elektroanalitičke performanse u kiseljoj sredini. Koristi se za kvantitativno određivanje olova sa dobrom osetljivošću i reproduktivnošću. Ovakva elektroda može biti modifikovana dodavanjem aditiva, omogućavajući pripremu mnogo kompleksnijih senzora i biosenzora [38].

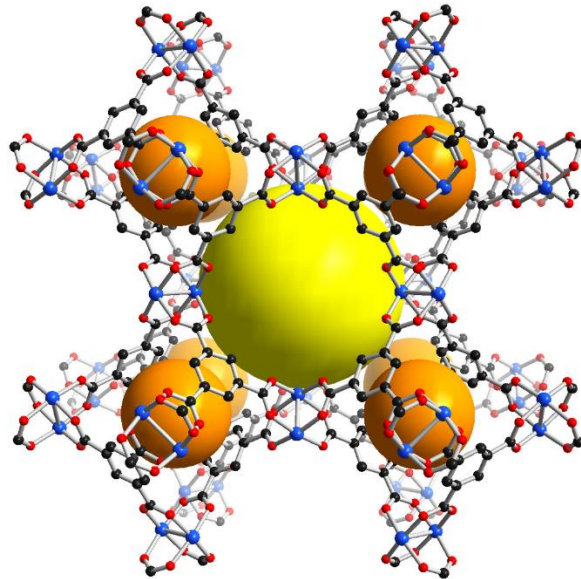


MOF-5 predstavlja značajan materijal za inovacije u oblastima skladištenja energije, zaštite okoline i hemijske industrije. Koristi u razvoju senzora za detekciju različitih plinova i hemikalija, što može biti korisno za monitoring okoline i industrijske procese.

### 4.3 MOF-ovi za detekciju vode

Ponekad je uslovljeno da se sintetički postupci provode u suvoj atmosferi. Stoga je nužno imati detektore koji su osjetljivi na vlagu u niskim koncentracijama (reda veličine ppm) da se suvi uslovi mogu održavati.

Film MOF-a HKUST-1 ( $Cu_3(BTC)_2$ ) postavljen na površinu silicijum dioksida ponaša se kao površinski senzor akustičnih talasa (surface acoustic wave senzor, SAW senzor). Voda se koordinuje na metalni centar MOF-a pa popunjava šupljine do zasićenja. Debljina sloja MOF-a kojom je  $SiO_2$  obložen utiče na osjetljivost senzora. Međutim, postoji granica debljine sloja od oko 200 nm nakon koje senzor gubi na učinkovitosti. Faza uravnoteženja adsorpcije vode traje duže i veća masa materijala guši talas tj. smanjuje mu intenzitet. Optimizovani senzor ima osjetljivost na vodu u rasponu od 0,28 do 14 800 ppmv. Regeneriše se na sličan način kako se provodi i aktivacija MOF-a, zagrijavanjem do 100 °C. [39]



Slika 14. HKUST-1, žute i narančaste sfere predstavljaju šupljine unutar mreže [40]

Njegova struktura ima tetragonalnu formu sa visokim stepenom poroznosti, omogućavajući formiranje otvorenih metalnih mjesta koja su ključna za adsorpciju gasova. Otvorena metalna mesta interaguju sa različitim gasovima, kao što su  $CO_2$ ,  $CH_4$  i VOC. HKUST-1 se odlikuje velikim površinskim područjem, oko 3000  $m^2/g$ , što povećava njegovu sposobnost adsorpcije. Pore su dimenzionalno prilagodljive i mogu se modifikovati različitim tretmanima. Ovaj MOF



pokazuje dobru hemijsku i termalnu stabilnost, čineći ga pogodnim za primene u različitim uslovima, uključujući katalizu i uklanjanje zagađivača. Takođe, struktura HKUST-1 može se modifikovati dodavanjem različitih funkcionalnih grupa ili metalnih kationa, čime se poboljšavaju njegovi adsorptivni kapaciteti i selektivnost prema specifičnim gasovima.

Otkriće metal-organskog okvira Hong Kong University of Science and Technology-1 (HKUST-1) značajno je unaprijedilo metal-organske okvire za postizanje cilja adsorpcije zagađujućih gasova. Danas je HKUST-1 postao nova alternativa kao idealna platforma za adsorpciju gasa zbog otvorenih metalnih mesta unutar strukture, koja imaju veliku adsorpcijsku kapacitet i hemijsku prilagodljivost. Performanse adsorpcije su bile povezane sa formiranjem i pripremom HKUST-1, kao i njihovim uticajem na druge parametre proizvodnje. Uticaji na proizvodnju HKUST-1, kao što su rastvarači, reaktanti, temperatura i vreme, proces mlevenja i pritisak, uticali su na formiranje površinske oblasti i performanse HKUST-1.

Pri povišenim temperaturama, *Fe-BTC MOF* prilikom izlaganja vodenoj pari pokazuje pad impedancije 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. Impedancija u oba slučaja zavisi linearno o procentu 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 desorpcija značajno veća. [39]

## 4.4 Metalno-organske mreže kao fotokatalizatori

Metalno-organske mreže predstavljaju napredne, ali još uvijek nedovoljno istražene fotokatalizatore koji su relativno stabilni pod uticajem vidljivog dijela elektromagnetskog spektra, a ne samo pod uticajem ultraljubičastog zračenja (kao  $TiO_2$ ). Neki od MOF-ova perspektivne primjene u fotokatalizi uključuju MOF-ove poput UiO-67, PCN-22, UiO-66, MIL, UiO-66 (Ti), HKUST-1, MOF-199, MIL-100(Fe), MIL-53(Fe). [41]

### 4.4.1 UiO-67

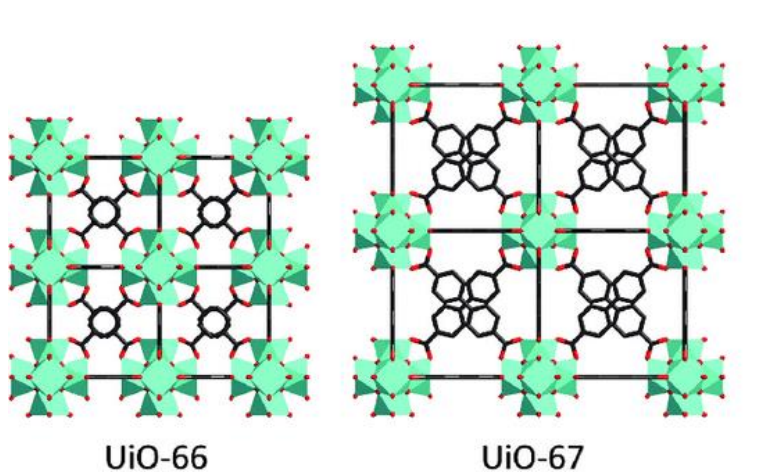
Poznato je da kao homogeni katalizatori za fotohemijsku redukciju ugljenikovog dioksida mogu poslužiti soli Re u obliku  $[Re(CO)_3(bpy)X]$  (bpy predstavlja 2,2'-bipiridin, a X halogeni element). Grupa naučnika pod vođstvom R. Huanga odlučila je ujedno ispitati katalitičku sposobnost tog spoja za fotohemijsku redukciju  $CO_2$ . Katalizator je pripremljen na način da je prvo  $[Re(CO)_5Cl]$  zagrijavan sa 4,4'-(2,2'-bipiridin-5,5'-diil)dibenzojevom kiselinom u

metanolu koristeći medij za hlađenje u prisutnosti kiseonika tokom 7 dana. Dobijeni su kristali potom zagrijavani sa cirkonijevim (IV) hloridom otopljenim u dimetilformamidu (DMF) pri 100 °C u trajanju od 3 dana. Struktura dobijenih žutih kristala određena je pomoću difrakcije rendgenskih zraka u jediničnom kristalu.

Kao potencijalna mana ovog katalizatora izdvaja se mogućnost razgradnje prilikom reakcije. Zbog toga su potrebna dalja istraživanja kako bi se umanjio nedostatak takvih katalizatora, čime bi se povećala i mogućnost njihove primjene [41].

#### 4.4.2 UiO-66

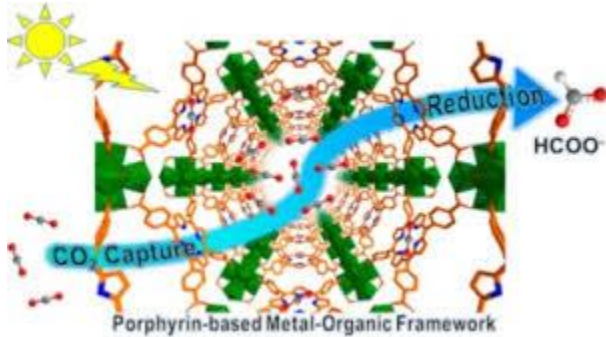
Grupa naučnika pod vođstvom Pullena [42] odlučila je sintetizovati kompleksni spoj formule  $[Fe_2(dcbdt)(CO)_6]$  (dcbdt predstavlja 1,4-dikarboksibenzen-2,3-ditiolat) te testirati njegovu katalitičku aktivnost u obliku homogenog i heterogenog katalizatora. Pripremljen je MOF UiO-66- $[FeFe](dcbdt)(CO)_6$  kao heterogeni katalizator i testiran je u acetatnom puferu (pH = 5,0) koji sadrži kompleks  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  (bpy predstavlja 2,2'-bipiridin) te askorbat kao donor elektrona. Reakcija ponovljena uz homogeni katalizator  $[Fe_2(dcbdt)(CO)_6]$ , a pokazalo se da veća koncentracija vodonika nastaje uz primjenu heterogenog katalizatora [42].



Slika 15. Struktura metalo-organske mreže UiO-66 i UiO-6 [43].

#### 4.4.3 PCN-22

MOF pod nazivom PCN-22, sa rasponom apsorpcije u području talasnih dužina od 200 do 800 nm koristi se za selektivnu apsorpciju i fotoredukciju molekula  $\text{CO}_2$  do  $\text{HCOO}^-$  jona [42].



Slika 16. Šema selektivne apsorpcije i fotoredukcije  $\text{CO}_2$  uz PCN-22 MOF[44].

#### 4.4.4 MIL-100(Fe)

Gueshet je sa saradnicima sintetizovao MIL-100(Fe) za fotokatalitičku razgradnju metiloranža (MO) u vodi djelovanjem UV i Vis zračenja. Za razliku od konvencionalne hidrotermalne metode, sinteza je provedena pri sobnoj temperaturi, a trajala je nekoliko sati uz potpunu odsutnost bilo kakvih korozivnih anorganskih kiselina i bez potrebe za ispiranjem nakon sinteze. Utvrđena je djelotvornost razgradnje od 64 % uz djelovanje UV zračenja, dok je sunčeva svjetlost imala uspješnost razgradnje od svega 40 % razgradnje metiloranža tokom 7 sati [45].

## 5. ZAKLJUČAK

Metal-organske umrežene strukture (MOF-ovi) su se afirmisale kao značajni materijali sa širokim spektrom primjena, zahvaljujući svojim jedinstvenim svojstvima.

Ipak, i pored impresivnih mogućnosti, MOF-ovi se suočavaju sa izazovima koji ometaju njihovu široku primenu. Stabilnost ovih struktura u različitim uslovima, kao što su promenljive temperature i vlažnost, predstavlja jedan od glavnih izazova. Takođe, troškovi proizvodnje MOF-ova mogu biti visoki, što može ograničiti njihovu upotrebu u komercijalnim primjenama. Prevazilaženje ovih prepreka je ključno za šire prihvatanje i integraciju MOF-ova u industriju.

U budućnosti, očekuje se da će MOF-ovi igrati sve značajniju ulogu u razvoju održivih rješenja. Njihova prilagodljivost i funkcionalnost omogućavaju istraživačima da ih modifikuju prema specifičnim potrebama industrije. Stoga je neophodno nastaviti sa istraživanjem njihovih svojstava i potencijala. MOF-ovi predstavljaju svijetlu tačku u budućnosti materijalne nauke, sa mogućnošću da značajno doprinesu unapređenju kvaliteta života i očuvanju našeg okruženja.

## 6. LITERATURA

1. Furukawa H., Cordova K. E., O’Keeffe M., Yaghi O. M., The chemistry and applications of metal-organic frameworks, Science Volume 341, 2013.
2. Slika 1. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/nj/d2nj02481k> , pristupljeno 01.11.2024.
3. Yaghi O., Li G., Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. Nature. 1995;378:703–706. [Google Scholar]
4. Lee G., Yoo D.K., Ahmed I., Lee H.J., Jhung S.H. Metal-organic frameworks composed of nitro groups: Preparation and applications in adsorption and catalysis. Chem.
5. Ma D., Huang X., Zhang Y., Wang L., Wang B. Metal-organic frameworks: Synthetic methods for industrial production. Nano Res. 2023
6. J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Metal-organic frameworks: A new class of porous materials, Microporous Mesoporous Mater. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>.
7. D.J. Tranchemontagne, J.L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 1257–1283.
8. L. Shen: Synthesis, characterization and application of metal-organic frameworks, Doctoral Thesis, University of Illinois at Urbana Champaign, Urbana, Illinois, 2012
9. C. Pagis, M. Ferbinteanu, G. Rothenberg, S. Tanase, Lanthanide-Based Metal Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Catalytic Applications, ACS Catal. 6 (2016) 6063– 6072.
10. Slika 2. [https://www.researchgate.net/figure/Coordination-geometries-of-transition-metal-ions\\_fig1\\_344965873](https://www.researchgate.net/figure/Coordination-geometries-of-transition-metal-ions_fig1_344965873) , pristupljeno 01.11.2024.
11. K.P. Lillerud, U. Olsbye, M. Tilset, Designing heterogeneous catalysts by incorporating enzyme-like functionalities into MOFs, Top. Catal.
12. S. Choi, M.O. Kee, O.M. Yaghi, S.L. James, O.M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T.L. Groy, Deconstructing the Crystal Structures of Metal–Organic Frameworks and Related Materials into Their Underlying Nets, 31 (2003) 474–484.
13. H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, Science (2013). <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
14. M. Ding, X. Cai, H.-L. Jiang, Improving MOF stability: approaches and applications, Chem. Sci. (2019) 10209–10230.
15. Slika 3 [https://www.researchgate.net/figure/MOF-ligands-featuring-oxygen-and-nitrogen-linkers-Adapted-with-permission-from-Cook-et\\_fig1\\_371060492](https://www.researchgate.net/figure/MOF-ligands-featuring-oxygen-and-nitrogen-linkers-Adapted-with-permission-from-Cook-et_fig1_371060492) , pristupljeno 02.11.2024
16. M. Bosch, M. Zhang i H.C. Zhou: Increasing the Stability of Metal-Organic Frameworks, Hindawi, 2014 (2014) 1-8
17. M. Gustafsson: Metal organic frameworks for heterogeneous catalysis, Doctoral Thesis, Stockholm, 2012
18. G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, Crystallized frameworks with giant pores: Are there limits to the possible?, Acc. Chem. Res. 38 (2005) 217–225.
19. Tella C. A., Aaron I. Y., Syntheses and applications of metal–organic frameworks materials: A review, Acta Chim. Pharm. Indica, 2012., 75-81.
20. Slike 4.,5.,6.,7.,8.,9. [https://www.researchgate.net/figure/Conventional-methods-used-for-the-production-of-MOFs-a-solvothermal-b\\_fig2\\_379839150](https://www.researchgate.net/figure/Conventional-methods-used-for-the-production-of-MOFs-a-solvothermal-b_fig2_379839150)

21. G. Blăniță, O. Ardelean, D. Lupu, G. Borodi, M. Miheț, M. Coroș, M. Vlassa, I. Mișan, I. Coldea, G. Popeneciu, Microwave assisted synthesis of MOF-5 at atmospheric pressure
22. Seo Y.-K., Hundal G., Jang I.T., Hwang Y.K., Jun C.-H., Chang J.-S. Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> from Cu(II)-trimesate mixture. *Microporous Mesoporous Mater.*
23. H. Yang, H. Du, L. Zhang, Z. Liang, W. Li, Electrosynthesis and electrochemical mechanism of Zn-based metal-organic frameworks, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 1420–1433.
24. W.J. Son, J. Kim, J. Kim, W.S. Ahn, Sonochemical synthesis of MOF-5, *Chem. Commun.* (2008) 6336–6338. <https://doi.org/10.1039/b814740j>.
25. Zhao N., Cai K., He H. The synthesis of metal-organic frameworks with template strategies. *Dalton Trans.* 2020;49:11467–11479. [DOI] [PubMed] [Google Scholar]
26. V. V Butova, M.A. Soldatov, A.A. Guda, K.A. Lomachenko, C. Lamberti, Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization, *Russ. Chem. Rev.* 85 (2016) 280–307. <https://doi.org/10.1070/rcr4554>
27. Jang S., Song S., Hwan Lim J., Seong Kim H., Thang Phan B., Tae Ha K., Park S., Hyun Park K., Application of Various Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Catalysts for Air and Water Pollution Environmental Remediation, 2020., 1-31.
28. S. Bahrani, S.A. Hashemi, S.M. Mousavi, R. Azhdari, Zinc-based metal–organic frameworks as nontoxic and biodegradable platforms for biomedical applications: review study
29. Slika 9. <https://www.bldpharm.com/newsdetail/news-Carboxylic-Acid-Ligands.html>, pristupljeno 03.11.2024.
30. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/ra/d2ra05717d>, pristupljeno 03.11.2024.
31. Slika 10. [https://www.researchgate.net/figure/Representative-crystal-structures-of-ZIFs-with-diverse-pore-sizes-the-yellow-balls-and\\_fig3\\_333811808](https://www.researchgate.net/figure/Representative-crystal-structures-of-ZIFs-with-diverse-pore-sizes-the-yellow-balls-and_fig3_333811808), pristupljeno 03.11.2024.
32. M. Armaghan, R.J. Niu, Y. Liu, W.H. Zhang, T.S.A. Hor, J.P. Lang, Zn-based metal– organic frameworks (MOFs) of pyridinemethanol–carboxylate conjugated ligands.
33. D. Liu, J. J. Purewal, J. Yang, A. Sudik, S. Maurer, U. Muelle, J. Ni, D. J. Siegel: MOF-5 composites exhibiting improved thermal conductivity, *International Journal of Hydrogen Energy*
34. Slika 11. [https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-the-MOF-5-unit-employed-for-the-calculations-with-labels-on-the\\_fig1\\_339347902](https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-the-MOF-5-unit-employed-for-the-calculations-with-labels-on-the_fig1_339347902), pristupljeno 03.11.2024.
35. Y. Lee, J.S. Lee, C.C. Kao, J.H. Yoon, T. Vogt, Y. Lee, Role of cation-water disorder during cation exchange in small-pore zeolite sodium natrolite, *J. Phys.*
36. Slika 12. <https://en.wikipedia.org/wiki/MOF-5>, pristupljeno 03.11.2024.
37. Slika 13. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921510711000316>, pristupljeno 03.11.2024.
38. D. Saha, Z. Bao, F. Jia, S. Deng, Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub> on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1820–1826. <https://doi.org/10.1021/es9032309>.
39. 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.
40. Slika 14. [https://en.wikipedia.org/wiki/HKUST-1#/media/File:HKUST-1\\_activated.png](https://en.wikipedia.org/wiki/HKUST-1#/media/File:HKUST-1_activated.png), pristupljeno 03.11.2024.
41. Garcia H., Navalon S., *Metal-Organic Frameworks Application in Separation and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2018., 477–483
42. Pullen S., Fei H., Orthaber A., Cohen S. M., Ott S., Enhanced Photochemical Hydrogen Production by a Molecular Diiron Catalyst Incorporated into a Metal–Organic Framework
43. Slika 15. [https://www.researchgate.net/figure/Structures-of-UiO-66-67-and-68\\_fig5\\_323125101](https://www.researchgate.net/figure/Structures-of-UiO-66-67-and-68_fig5_323125101) pristupljeno 03.11.2024.

44. Slika 16. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2588913324000528> pristupljeno 03.11.2024.
45. Guesh K., Caiuby C. A., Mayoral A., Diaz-Garcia M., Diaz I., Sanchez M., Sustainable preparation of MIL-100 (Fe) and its photocatalytic behavior in the degradation of methyl orange in water