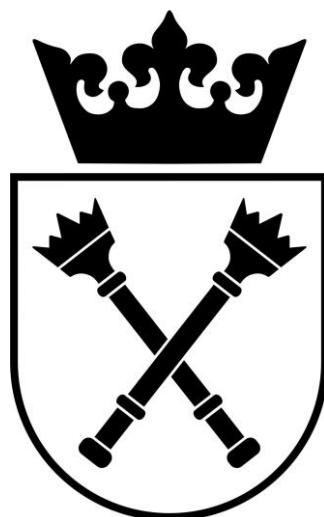


# Synteza sieci metalo-organicznych Zn-MOF i Cd-MOF o mieszanych łącznikach z grupy acylohydrazonów i dikarboksylianów

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Kornel Roztocki



Rozprawa doktorska wykonana na  
Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego  
pod kierunkiem dra hab. Dariusza Matogi

**Kraków, 2019**

---

Głównym celem badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej była **synteza, określenie struktury i charakterystyka właściwości fizykochemicznych porowatych acylohydrazonowo-karboksylianowych polimerów koordynacyjnych**.

Wykorzystując dwa łączniki acylohydrazonowe pełniące funkcję N-donorowych ligandów, wybrane kwasy dikarboksylowe oraz jony cynku(II) i kadmu(II) otrzymano rodzinę acylohydrazonowo-karboksylianowych MOF-ów. W wyniku pracy laboratoryjnej określono strukturę i dokonano charakterystyki właściwości fizykochemicznych trzynastu nowych sieci MOF opartych na mieszanych łącznikach.

Dwa pierwsze połączenia (**1,2**), które otrzymano poprzez użycie liniowych dikarboksylianów ( $H_2bdc$  i  $H_2bpdc$ ) oraz krótszego łącznika acylohydrazonowego ( $pcih$ ) to trójwymiarowe interpenetrowane polimery koordynacyjne typu podpórkowanych warstw. Zmieniając liniowy ligand na kątowy kwas izoftalowy oraz jego pochodne ( $H_2Xiso$ ;  $X = H$  lub  $CH_3$ , lub  $tBu$ , lub  $OH$ , lub  $NH_2$ ) uzyskano serię dwuwymiarowych sieci MOF (**3-7**, oraz **9-11**). Dla sieci **3** zbadano czynniki wpływające na przebieg reakcji mechanochemicznej wykazując, że MOF **3** może być otrzymany w reakcji mechanosyntezy pomiędzy wszystkimi komponentami z dodatkiem niewielkiej ilości cieczy lub otrzymywany z produktu przejściowego - polimeru koordynacyjnego  $[Zn(iso)(H_2O)]_n$ . Ponadto wykazano, że do syntezy jest konieczne użycie odpowiedniego materiału wyjściowego, co zostało wyjaśnione w oparciu o analizę energii sieciowych substratów i standardowych entalpii tworzenia produktów ubocznych. Z kolei w przypadku jonów kadmu i kwasu 5-tertbutyloizoftalowego w zależności od warunków syntezy w roztworze wykazano, że tworzą się polimery koordynacyjne zbudowane z jednowymiarowych łańcuchów  $[Cd(tBu-iso)]_n$  (**9**) i  $[Cd_2(tBu-iso)_2]_n$  (**10**) połączonych w sieci 2D za pomocą liganda  $pcih$ , natomiast dla MOFa **11** opartego na kadmie(II) i niepodstawionym izoftalanie takiej zależności się nie obserwuje. Wykorzystując sfunkcjonalizowany kątowy kwas 4,4'-sulfonobenzenodikarboksylowy oraz ligand  $pcih$  otrzymano mikroporowatą, pierwszą w rodzinie nieinterpenetrowaną trójwymiarową sieć o wzorze  $\{[Cd_2(sdb)_2(pcih)_2] \cdot 2DMF \cdot H_2O\}_n$  (**8**). W celu zwiększenia objętości porów w stosunku do rodziny opartej na łączniku  $pcih$  otrzymano i wykorzystano do preparatyki łącznik diacylohydrazonowy ( $tdih$ ), oraz kwas 4,4'-okso-bis(benzenodikarboksylowy)  $H_2oba$ . W oparciu o te łączniki otrzymano w roztworze oraz na drodze mechanochemicznej (bezpośredniej i przez produkt pośredni) porowatą trójwymiarową sieć  $\{[Cd_2(oba)_2(tdih)_2] \cdot 6DMF \cdot 7H_2O\}_n$  (**12**). Natomiast zastąpienie łącznika  $tdih$  ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ), krótszym acylohydrazonem  $pcih$  ( $\sim 11 \text{ \AA}$ ) prowadziło do uzyskania nieizostukturalnej dwuwymiarowej sieci MOF (**13**).

Dla materiałów **1-13** zbadano właściwości sorpcyjne a dla sieci **3-13** przeprowadzono również badania stabilności względem wielu destruktorów. Materiały **1-13** wykazują różne właściwości względem adsorbowanych gazów w zależności od budowy wewnętrznej. Przykładowo podczas adsorpcji  $CO_2$  w 195 K w przypadku sieci MOF **1** obserwuje się limitowanie adsorpcji przez dyfuzję spowodowane rozmiarem okna porów. Natomiast dla sieci **2** nie obserwuje się tego efektu. Interesujące zachowanie podczas adsorpcji  $CO_2$  (195 K) wykazuje dwuwymiarowy MOF **3**. W pierwszej kolejności podczas adsorpcji dochodzi do wypełnienia 0D porów. Następnie ulegają rozrywaniu wiązania wodorowe i dochodzi do rozsunęcia warstw. Prowadzi to do powstania dodatkowej przestrzeni i dalszej adsorpcji  $CO_2$ . W przypadku układów warstwowych **3-7** wykazano, że polarne podstawniki ( $NH_2$  i  $OH$ ) zwiększają chemiczne powinowactwo materiału do  $CO_2$  oraz stabilność termiczną jak i hydrolytyczną. Materiał **12** oparty na dłuższym łączniku  $tdih$  w wyniku interakcji z  $H_2O$  ulega nieodwracalnej przemianie strukturalnej. Natomiast w przypadku sieci **13** wymiana cząsteczek gości z DMF na  $H_2O$  jest w pełni odwracalna. Trójwymiarowa mikroporowata sieć **8** wykazuje wysoką stabilność termiczną do 300 °C i wysoką odporność hydrotermalną. Dodatkowo aktywowany materiał selektywnie adsorbuje  $CO_2$  (195 K) względem

---

N<sub>2</sub> (77 K), jak również wykazuje odwracalną (35 cykle) adsorpcję H<sub>2</sub>O (298 K) potwierdzoną przez badania w warunkach izotermicznych oraz izobarycznych. Wnikliwy wgląd w mechanizm adsorpcji wody oraz wyjaśnienie roli grup acylohydrazonowych w selektywnej adsorpcji CO<sub>2</sub> podparto obliczeniami Monte Carlo (GCMC) jak również badaniami *in situ* adsorpcji CO<sub>2</sub>.

### Lista publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej

- I. **K. Roztocki**, I. Senkovska, S. Kaskel, D. Matoga "Carboxylate-Hydrazone Mixed-Linker Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Structure and Selective Gas Adsorption", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 4450–4456. — invited article from a cluster issue on "Metal-Organic Frameworks Heading Towards Application".
- II. **K. Roztocki**, D. Jędrzejowski, M. Hodorowicz, I. Senkovska, S. Kaskel, D. Matoga, "Isophthalate-hydrazone 2D zinc-organic framework: crystal structure, selective adsorption and tuning of mechanochemical synthetic conditions", *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 9663–9670.
- III. **K. Roztocki**, D. Jędrzejowski, M. Hodorowicz, I. Senkovska, S. Kaskel, D. Matoga "Effect of Linker Substituent on Layers Arrangement, Stability, and Sorption of Zn-Isophthalate/Acylhydrazone Frameworks" *Cryst. Growth Des.*, 2018, 18, 488–497.
- IV. **K. Roztocki**, M. Lupa, A. Sławek, W. Makowski, I. Senkovska, S. Kaskel, D. Matoga, "Water-stable Metal-organic Framework with Three Hydrogen-bond Acceptors: Versatile Theoretical and Experimental Insights into Adsorption Ability and Thermo-hydrolytic Stability", *Inorg. Chem.*, 2018, 57, 3287–3296.
- V. **K. Roztocki**, M. Lupa, M. Hodorowicz, I. Senkovska, S. Kaskel and D. Matoga "Bulky substituent and solvent-induced alternative nodes for layered Cd-isophthalate/acylhydrazone frameworks" *CrystEngComm*, 2018, 20, 2841–2849.
- VI. **K. Roztocki**, M. Szufła, M. Hodorowicz, I. Senkovska, S. Kaskel and D. Matoga "Introducing a longer versus shorter acylhydrazone linker to a metal-organic framework: parallel mechanochemical approach, non-isorecticular structures and diverse properties" *Cryst. Growth Des.*, (major revision).

Ponadto, wyniki badań uzyskane w doktoracie prezentowano na licznych krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych oraz stały się podstawą międzynarodowego patentu:

Zgłoszenie patentowe w USPTO i EPO: „Metal-organic frameworks (MOFs), method for their preparation and their application”, PCT/IB2015/054558 z dnia 16.06.2015. Zgłoszenie w USPTO: US 15/318,678 z dnia 14.12.2016. Zgłoszenie w EPO: EP 15750111.5 z dnia 15.01.2017. Twórcy: D. Matoga, **K. Roztocki**. Przyznano 04.06.2019 w USPTO (Numer Patentu: 10,307,730 B2).