



XVIII Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików

Synteza i modyfikacja cyrkonowych MOF-ów z grupami aldehydowymi

Marcin Wiszniewski, Michał Chmielewski

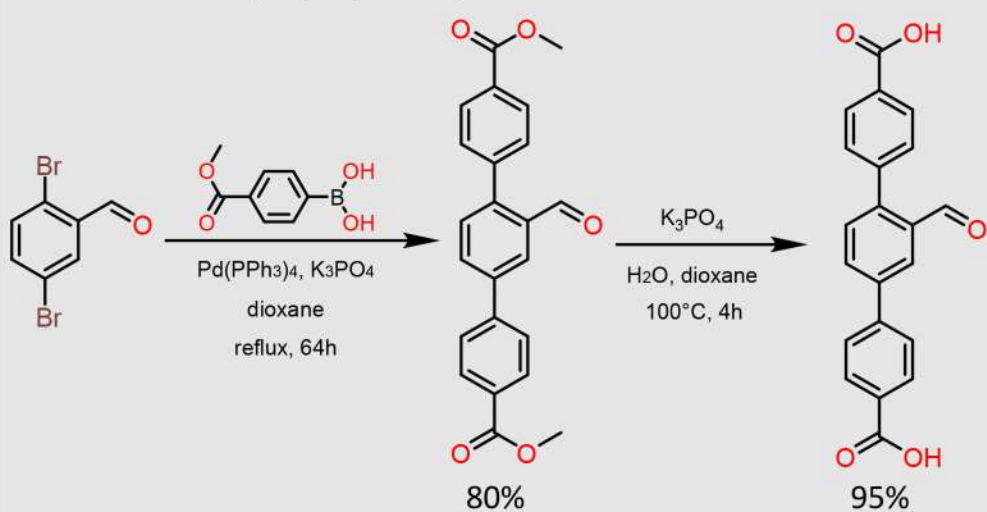
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, Warszawa

Wstęp

Szkielety metalo-organiczne, tzw. MOF-y (z ang.: Metal-Organic Frameworks), to porowate i krystaliczne polimery koordynacyjne, w których nieorganiczne węzły są połączone organicznymi linkerami. Tym, co wyróżnia MOF-y spośród innych grup materiałów porowatych jest możliwość modulowania ich właściwości poprzez odpowiedni dobór węzłów i łączników. Dzięki temu możliwe jest precyzyjne projektowanie struktury MOF-ów pod kątem konkretnych zastosowań, takich jak przechowywanie gazów, rozdział mieszanin, magazynowanie energii, kataliza i wiele innych¹. Synteza MOF-ów wymaga często warunków które są niekompatybilne z wieloma atrakcyjnymi grupami funkcyjnymi które mogą potencjalnie wchodzić w skład tych materiałów. Problem ten można rozwiązać dzięki post-syntetycznej modyfikacji (PSM) wcześniej otrzymanych materiałów.

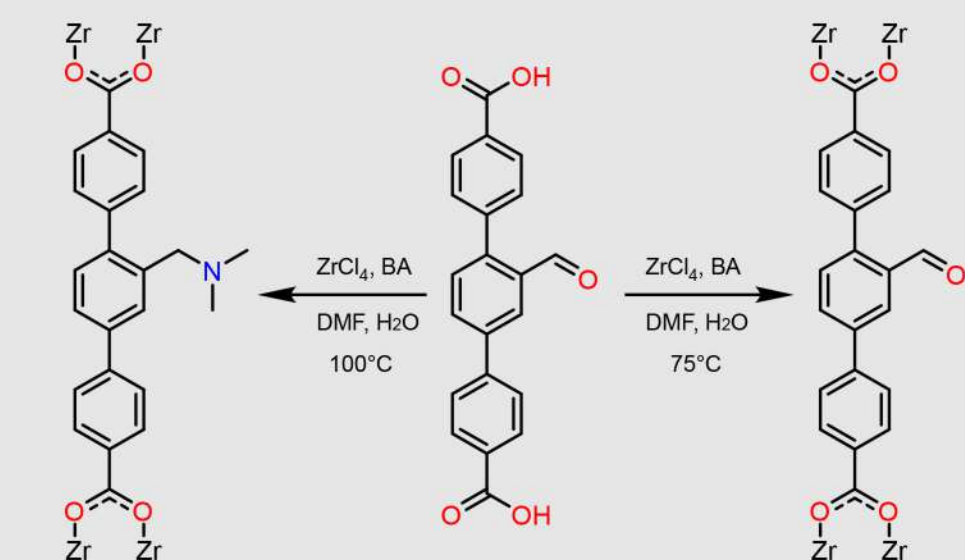
Wyniki

Wzoruując się na procedurach syntezy podobnych związków, opracowałem syntezę linkera zawierającego grupę aldehydową. Pierwszym etapem jest katalizowana związkami palladu reakcja sprzęgania Suzuki, następnie otrzymany ester łatwo ulega hydrolizie dając docelowy linker organiczny z bardzo dobrą wydajnością.



Rys. 1. Schemat syntezy linkera z grupą aldehydową.

Następnym krokiem była synteza materiału UiO-68-CHO, która polegała na reakcji organicznego linkera z chlorkiem cyrkonu w 100°C w N,N-dimetyloformamidzie (DMF) w obecności kwasu benzoowego (BA), co jest standardową procedurą syntezy dla MOF-ów cyrkonowych. Dyfraktogram proszkowy otrzymanego produktu potwierdził, że powstał materiał o strukturze UiO, jednak badania ¹H NMR pokazały, że linker ulega całkowitej degradacji tworząc nieznaną produkt niezawierający grupy aldehydowej. Dzięki dalszym analizom udało się ustalić strukturę tego związku, którym okazał się być produkt aminowania redukcyjnego grupy aldehydowej, podobnego do reakcji Leuckarta. Ta niepożądana reakcja okazała się być krytycznie zależna od temperatury, prowadzenie reakcji w 75°C całkowicie zapobiegło degradacji grupy aldehydowej.



UiO-68-CH₂NMe₂

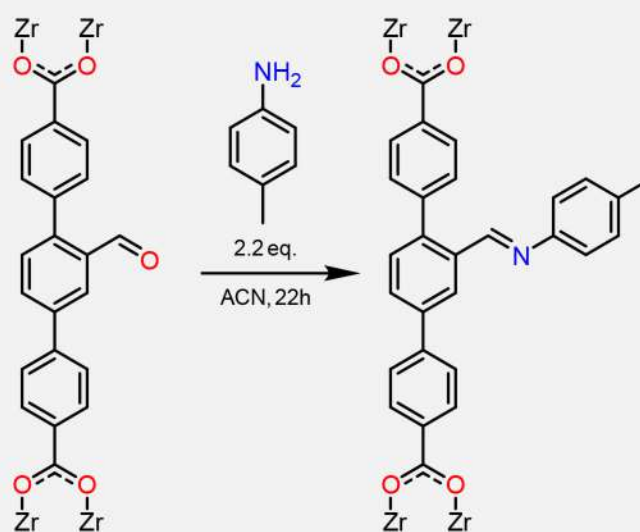
UiO-68-CHO

Rys. 2. Schemat syntezy MOF-a z grupą aldehydową i aminową.

Cel Badań

MOF-y udekorowane grupami aldehydowymi stanowią atrakcyjną grupę materiałów pod kątem ich kowalencyjnej post-syntetycznej modyfikacji. Grupy aldehydowe można przekształcać w reakcjach z aminami, hydrazdami, hydrazynami i innymi związkami wprowadzając do MOF-a nowe funkcjonalności.² Niestety, tak duża reaktywność grupy aldehydowej jest również jej wadą, ponieważ może ulegać niekontrolowanemu przekształceniu w warunkach syntezy MOF-a. Z tego powodu do tej pory opisano jedynie pojedyncze przykłady MOF-ów z tą grupą funkcyjną, a ich charakterystyka jest ponadto bardzo uboga. Celem moich badań było więc otrzymanie i dokładne scharakteryzowanie MOF-ów zawierających grupy aldehydowe oraz ich PSM. Ze względu na ich wysoką trwałość i odporność chemiczną najatrakcyjniejsze do tych badań wydają się cyrkonowe MOF-y z rodziny UiO.

Jednakże, obniżenie temperatury syntezy spowodowało powstanie znacznej ilości defektów w strukturze materiału, co doprowadziło do obniżenia jego stabilności i spadku jego aktywności chemicznej w modelowej reakcji z p-metyloaniliną w czasie już kilku dni. Potwierdziła to zawyżona masa molowa materiału (teoretyczna: 458 g/mol), co świadczy o istnieniu defektów w postaci brakujących linkerów w strukturze. Jednak problem ten udało się rozwiązać poprzez zastosowanie nadmiaru linkera do syntezy oraz post-syntetycznemu uzupełnianiu defektów poprzez reakcję MOF-a z nadmiarem linkera (tzw. leczenie defektów).



Rys. 3. Schemat PSM UiO-68-CHO z użyciem p-metyloaniliny.

Nr.	Ekwiw. linkera do syntezy	Ekwiw. linkera do leczenia	Masa molowa [g/mol]	Wydajność PSM			
				1d	2d	3d	8d
1	1.0	-	533	69%	58%	60%	50%
2	1.5	-	513	93%	95%	94%	94%
3	1.5	1.0	493	100%	100%	100%	100%

Tab. 1. Masy molowe i stopnie PSM-u MOF-ów otrzymanych w różnych warunkach.

Wnioski

MOF-y udekorowane grupami aldehydowymi stanowią ważną grupę materiałów do post-syntetycznej modyfikacji. Opracowany przeze mnie cyrkonowy MOF UiO-68-CHO daje się modyfikować znacznie wydajniej niż większość MOF-ów opisanych w literaturze. Synteza tych materiałów jest jednak wymagająca ze względu na konieczność kontroli nad procesem degradacji grup aldehydowych. Dalsze prace nad syntezą i modyfikacją MOF-ów aldehydowych będą z pewnością kontynuowane w naszym zespole.

Literatura

- ¹ A. Kirchon, L. Feng, H. F. Drake, E. A. Josepha, H. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 8611
- ² F.-G. Xi, H. Liu, N.-N. Yang, E.-Q. Gao, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 4701 – 4703