

STRESZCZENIE

Termin sita molekularne obejmuje dziś ogromną liczbę materiałów o różnorodnym składzie chemicznym i różnych strukturach. Cechą łączącą tą całą rodzinę materiałów jest jednorodność rozmiarów i kształtu systemu porów, w określonym typie sit molekularnych, który pozwala na selektywną adsorpcję tylko cząsteczek o rozmiarach nie większych od rozmiaru otworów sorpcyjnych. Burzliwa historia sit molekularnych rozpoczęła się ponad 60 lat temu, mimo że pierwsze naturalne zeolity odkryte zostały już 250 lat temu. Opracowanie metod syntezy mikroporowatych zeolitów w połowie XX wieku przyczyniło się do rewolucyjnych zmian w wielu dziedzinach przemysłu, ochrony środowiska, rolnictwa, budownictwa. Szczególnie dużą rolę odgrywają zeolity jako niezwykle efektywne i selektywne katalizatory stosowane szeroko w wielu strategicznych technologiach przemysłowych (np. przeróbka ropy naftowej). Olbrzymie możliwości aplikacyjne zachęcały do szerokich badań nad nowymi typami sit molekularnych i nowymi ich zastosowaniami. Kamieniem milowym w rozwoju syntez sit molekularnych było zastosowanie związków organicznych jako czynników kierujących krystalizację. Związki te usuwane są po zakończonej krystalizacji a ich obecność pozwoliła na uzyskanie wielu nowych struktur sit molekularnych. Poza glinokrzemianowymi zeolitami uzyskano szereg materiałów zeolitopodobnych o różnorodnych kompozycjach chemicznych. Obecnie znane jest 200 struktur zeolitowych. Poszukiwanie struktur o możliwie szerokich otworach sorpcyjnych doprowadziło do odkrycia uporządkowanych materiałów mezoporowatych. Materiały te otrzymywane są również przy udziale związków organicznych, głównie surfaktantów tworzących micelle, na których kondensują prekursorzy nieorganiczne (np. krzemionka) tworzące ściany systemu jednolitych porów (kanałów). Po zakończonej syntezie związki organiczne były usuwane (głównie przez wypalanie).

Kolejnym przełomem w historii sit molekularnych było odkrycie materiałów, które otrzymywane były z udziałem prekursorów nieorganicznych i organicznych, ale w przeciwieństwie do poprzednich procedur fragmenty organiczne w produktach końcowych stanowiły integralny składnik szkieletu powstającej krystalicznej struktury porowatej. Najważniejszym przedstawicielem organiczno-nieorganicznych sit molekularnych są materiały MOF (ang. Metal Organic Frameworks). Jest to najmłodsza rodzina sit molekularnych, która po odkryciu w latach 1990 rozwija się niezwykle dynamicznie i budzi olbrzymie nadzieje. Mimo ogromnej liczby publikacji poświęconych tej rodzinie i setek nowych przykładów tych materiałów, badania ich mają ciągle charakter pionierski. Próby usystematyzowania ich struktur i właściwości dopiero zaczynają się pojawiać.

W momencie rozpoczynania prezentowanych badań syntezy materiałów MOF nie były jeszcze prowadzone w naszym kraju. Zatem pierwszym zadaniem niniejszej pracy było

oprowadzenie metodyki ich syntez na podstawie publikacji prezentowanych przez ośrodki zagraniczne. Prezentowane badania dotyczą syntezy, charakterystyki fizykochemicznej układów MOF zarówno materiałów opisywanych w literaturze jak i prób otrzymania nowych układów a także modyfikacji syntez literaturowych – poszukiwanie dogodniejszych dróg syntezy. Prowadzono syntezy w celu otrzymania materiałów posiadających tę samą sieć krystaliczną, ale zawierających „dodatkowe” niezwiązane z „węzłowymi” kationami grupy funkcyjne takie jak: $-NH_2$ czy $-NO_2$. Otrzymywano układy mieszane zawierających dwa rodzaje kationów metalicznych bądź dwa typy ligandów organicznych. Ostatnim sposobem modyfikacji było przyłączenie do grup aminowych kationów palladu, jako potencjalnych centrów katalitycznych.

Duży nacisk położony był na próby praktycznego wykorzystania syntetyzowanych materiałów. Pierwszym kierunkiem tych badań było sprawdzenie otrzymanych układów w roli katalizatorów łagodnego utleniania związków organicznych w fazie ciekłej. Reakcją modelową było utlenianie cykloheksenu, reakcja ta pozwoliła określić, które z otrzymanych materiałów wykazują obiecującą aktywność katalityczną oraz wysunąć przypuszczenia odnośnie mechanizmu utleniania związków węglowodorowych przy pomocy materiałów MOF. Pozwoliła również wskazać czy proces przebiega hetero- lub homogenicznie. Dwie kolejne reakcje katalityczne mają znaczenie praktyczne.

Wykazano, że materiały MOF zawierające w swej strukturze Cu oraz V mogą być aktywnymi katalizatorami utleniania 2,3,6-trimetylofenolu do trimetylobenzochinonu (półproduktu w syntezie witaminy e).

Utlenianie tetraliny do α -tetralonu przy pomocy otrzymanych materiałów MOF było najefektywniejsze dla układów MOF, w których występowały specyficzne wiązania pomiędzy atomami azotu występującymi w cząsteczkach ligandów a kationami miedzi.

Kolejnym sposobem potencjalnego wykorzystania otrzymanych materiałów MOF były badania mające na celu określenie zdolności pochłaniania CO_2 w warunkach dynamicznych oraz wskazanie, jakie czynniki mogą mieć wpływ na adsorpcję CO_2 .

Ostatnią drogą implementacji było użycie materiałów MOF jako matryc dla chromoforów (dmit, indygo) w celu otrzymania nowych pigmentów. Idea ta okazała się bardzo obiecująca. Szczególnie ciekawe rezultaty obserwowano, gdy w roli matryc wykorzystywane były materiały ZIF.