

# Sinteza metaloorganskih merža sa cinkom (II)

---

**Knez, Marija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:131672>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-20**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

**Odjel za kemiju**

**Diplomski studij kemije**

**Marija Knez**

**Sinteza metaloorganskih mreža sa cinkom(II)**

**Diplomski rad**

**Osijek, 2016.**

***Izjavljujem:***

Ovaj diplomski rad izrađen je na Odjelu za kemiju, Sveučilištu Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku pod vodstvom doc. dr. sc. Berislav Markovića i dr. sc. Tomislava Balića (neposredni voditelj). Rad je predan stručnom vijeću na ocjenu radi stjecanja diplome magistra edukacije iz područja kemije.

***Zahvala:***

Zahvaljujem se svojem mentoru prof. dr. sc. Berislavu Markoviću na pristupačnosti, poticaju i svim dobronamjernim primjedbama u cilju ostvarivanja veće uspješnosti diplomskog rada. Također se zahvaljujem neposrednom voditelju dr.sc.Tomislavu Baliću na uloženom trudu, vremenu i strpljenju tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela ovog rada. Ujedno hvala svim djelatnicima Odjela za kemiju koji su mi pomogli u ostvarivanju zadanog cilja, magistra edukacije kemije. Svaka Vaša primjedba i sugestija me dovela do visokog postignuća. I najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima, koji su mi i omogućili studiranje uz puno odricanja, ali uz puno vjere u mene. Veliko hvala i mojem bratu i sestri na velikoj potpori i podršci tijekom cijelog studija.

**Odjel za kemiju****Diplomski studij kemije****Znanstveno područje: Prirodne znanosti****Znanstveno polje: Kemija****Sinteza metaloorganskih mreža sa cinkom(II)****Marija Knez****Rad je izrađen na:** Odjelu za kemiju**Mentor:** doc. dr. sc. Berislav Marković**Sažetak**

Metaloorganske mreže su porozni materijali koji su građeni od anorganskih (metalni kationi) i organskih jedinica (ligandi). Razlikuju se od drugih poroznih materijala zato što imaju relativno male pore, mikro- i nanopore, zbog čega takvi materijali imaju veliku specifičnu površinu te po maloj gustoći, fleksibilnosti i dinamičnosti. U ovom radu opisana je priprava četiriju spojeva cinka(II) s organskim, aromatskim dikiselinama kao ligandima. Dobiveni spojevi su karakterizirani pomoću FT-IR spektroskopije i termogravimetrijske (TG) analize. Rezultati ispitivanja upućuju na mogućnost nastanka poroznih materijala, s molekulskom i kristalnom građom nalik na poznati MOF5 spoj. TG analiza ukazuje na različite omjere cinka i vezanog liganda koji se pojavljuju u sintetiziranim materijalima te na to da se njihova termička stabilnost povećava s većim brojem alifatskih skupina u lancu liganda. Metodički dio rada sadrži pripremu za nastavnu jedinicu pod naslovom „Cink i njegovi spojevi te biološka uloga cinka“. Dva nastavna sata su zamišljena kao kombinacija frontalnog i grupnog rada uz izvođenje pokusa.

**Diplomski rad obuhvaća:** stranica: 66, slika: 30, tablica: 8 ; literaturnih navoda: 30**Jezik izvornika:** hrvatski**Ključne riječi:** metaloorganske mreže, metal, ligand, građevni blokovi, cink**Sastav povjerenstva za obranu:** doc. dr. sc. Berislav Marković, prof. dr. sc. Ivan Vicković, doc.dr.sc. Elvira Kovač-Andrić, dr. sc. Tomislav Balić**Rad je pohranjen:** u knjižnici Odjela za kemiju, Ul. Cara Hadrijana 8/A, Osijek

***Josip Juraj Strossmayer University of Osijek***

***Department of Chemistry***

***Graduate Study of Chemistry***

***Scientific Area: Natural Sciences***

***Scientific Field: Chemistry***

***Synthesis of metalo-organic frameworks with zinc(II)***

***Marija Knez***

***Thesis completed at:*** Department of Chemistry

***Supervisor:*** Berislav Marković, Ph.D. Assistant Professor

***Abstract:***

Metaloorganic frameworks are porous materials that are built from inorganic (metals) and organic units (ligands). They are different from other porous materials for their large surface areas and pores, low density, flexibility and dynamics. Synthesis and analysis of four novel compounds with Zn(II) cation and organic, aromatic diacids as ligands are described in the thesis. The prepared compounds were characterized by means of FT-IR spectroscopy and thermogravimetric (TG) analysis. The obtained results indicate that the porous material might be formed through described reactions and that their molecular and crystal structure could be similar to the structure of the well known MOF5 compound. TG analysis indicates that zinc cation is bounde in different stoichiometric ratio depending on ligand used in a synthesis. Also, a thermal stability of the prepared complex compounds increases as the number of atoms in the aliphatic chain becomes larger, i.e. as the ligand was longer. In the teaching part of the thesis a lecture *Zinc and his compounds and biological functions of zinc* has been prepared for high school students. Lesson was designed as a combination of teacher's talk and students' group work with experiments.

***Thesis includes:*** 66 pages, 32 pictures, 8 tables, 30 references

***Original in:*** Croatian

***Keywords:*** metal-organic framework, metal, ligand, secondary building units, zinc

***Thesis accepted:***

***Reviewers:*** doc. dr. sc. Berislav Marković, prof. dr. sc. Ivan Vicković, doc.dr.sc. Elvira Kovač-Andrić, dr. sc. Tomislav Balić

***Thesis deposited in:*** Department of Chemistry library, Ul. Cara Hadrijana 8/A, Osijek, Croatia

## SADRŽAJ:

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD .....   | 1  |
| 2. LITERATURNI PREGLED.....   | 3  |
| 2.1. Terminologija.....   | 3  |
| 2.2. Metaloorganske mreže kao porozni materijali .....  | 4  |
| 2.3. Podjedinice metaloorganskih mreža .....  | 5  |
| 2.4. Sekundarne građevne jedinice.....  | 7  |
| 2.5. Postizanje trajne poroznosti u MOF-ovima .....   | 8  |
| 2.6. Prednosti MOF-ova .....  | 9  |
| 2.6.1. Visoka termička i kemijska stabilnost .....  | 10 |
| 2.6.2. Velika površina i mala gustoća MOF-a .....   | 10 |
| 2.6.3. Fleksibilnost i dinamičnost MOF-a .....  | 11 |
| 2.6.4. Velik broj koordinacija MOF-ova .....  | 12 |
| 2.7. Nedostatci MOF-a.....  | 12 |
| 2.8. Metode sinteze metaloorganskih mreža.....  | 14 |
| 2.8.1. Solvotermalna metoda .....   | 14 |
| 2.8.2. Sintaza potpomognuta mikrovalnim zračenjem .....   | 15 |
| 2.8.3. Sonokemijska metoda .....  | 15 |
| 2.8.4. Mehanokemijska metoda .....  | 16 |
| 2.9. Primjena metaloorganskih mreža .....   | 17 |
| 2.10. Koordinacija cinka u kompleksnim spojevima .....  | 18 |
| 2.11. Cink u metaloorganskim mrežama .....  | 19 |
| 2.11.1. MOF5 (IRMOF1).....  | 20 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....  | 20 |
| 3.1. Oksidacija dialdehida Jonesonovim reagensom – sinteza dikarboksilnih kiselina .....  | 21 |
| 3.2. Sinteze metaloorganskih mreža uz konstantno miješanje pri sobnoj temperaturi i kratkim zagrijavanjem na magnetskoj miješalici.....         | 21 |
| 3.3. Sinteze metaloorganskih mreža uz konstantno zagrijavanje i miješanje tijekom 2 sata na magnetskoj miješalici pri temperaturi od 90°C ..... | 23 |
| 3.4. Sintaza metaloorganskih mreža sa cinkom(II) u autoklavu .....  | 24 |
| 3.5. Sintaza MOF5 .....   | 25 |
| 3.6. Reakcija zamjene otapala s Dp6JZnNIT .....   | 25 |
| 3.7. Instrumentalne metode .....  | 26 |
| 3.7.1. Infracrvena spektroskopija .....   | 26 |

|  |    |
|--|----|
| 3.7.2. Termogravimetrijska analiza.....  | 26 |
| 3.7.3. Elementarna analiza.....  | 26 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA.....   | 26 |
| 4.1. FT-IR analiza pripremljenih karboksilnih kiselina.....  | 26 |
| 4.2. FT-IR analize spektara pripremljenih kompleksa metaloorganskih mreža i dikarboksilnih kiselina .....  | 27 |
| 4.3. Termogravimetrijske analize pripremljenih metaloorganskih mreža .....                                 | 35 |
| 4.4. Termogravimetrijska analiza pripremljene metaloorganske mreže, Dp6JZnNIT, nakon izmjene otapala ..... | 39 |
| 4.5. Termogravimetrijska analiza MOF-a-5 .....   | 40 |
| 4.6. Elementarna analiza .....   | 42 |
| 4.7. Završni komentar rezultata i rasprave .....   | 42 |
| 5. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE: CINK I NJEGOVI SPOJEVI TE BIOLOŠKA ULOGA CINKA .....                | 44 |
| 5.1. Priprema za nastavni sat.....   | 44 |
| 6. ZAKLJUČAK.....  | 51 |
| 7. LITERATURA .....  | 52 |
| 8. PRILOZI.....  | 55 |
| 9. ŽIVOTOPIS .....   | 59 |

## 1. UVOD

Krajem 1950-ih godina, otkriveni su novi porozni spojevi čija se struktura razlikuje od zeolita. U tom su razdoblju znanstvenici vjerovali da je gotovo nemoguće postojanje dvo- ili trodimenzijskih molekula. Međutim, sintezom prvog poroznog materijala u dvije ili tri dimenzije (2D ili 3D) omogućen je novi pristup sintezi poroznih materijala.

Početakom 2000-ih godina objavljen je veliki broj znanstvenih radova o metaloorganskim mrežama. Svojstva koja ih odlikuju kao što su uređena i trajno porozna struktura, velike površine pora u koje se mogu smjestiti molekule plina ili otapala, omogućila su primjenu ne samo u kemiji, nego i u drugim znanostima (biologija, medicina). Vezanjem specifično dizajniranog organskog liganda na neki metal, može nastati metaloorganska mreža („*Metal Organic Framework*“ – MOF) koja može biti u 2D ili 3D. Organski ligandi mogu se mijenjati kako bi nastale različite veličine pora. Funkcionalnosti su određene na temelju strukture, svojstava i veličine organskog poveznika.

Cilj ovog diplomskog rada je sintetizirati metaloorganske mreže sa cinkom(II) i prethodno sintetiziranim organskim dikiselinama, pri sobnoj temperaturi te zagrijavanjem do 100°C. Organske dikiseline koje se koriste pri sintezi MOF dobivene su oksidacijom dialdehida Jonesovim reagensom. Oksidacijom su pripravljene četiri (4) dikarboksilne kiseline: 1,3-bis (4-karboksifenoksi) propan, Dp3J; 1,4-bis (4-karboksifenoksi) butan, Dp4J; 1,5-bis (4-karboksifenoksi) pentan, Dp5J; 1,6-bis (4-karboksifenoksi) heksan, Dp6J. Sintetizirani produkti karakterizirani su pomoću FT-IR spektroskopije i TG analize. U radu je također provedena sinteza MOF<sup>1</sup> spoja reakcijom tereftalne kiseline i cinkova(II) nitrata u bazičnim uvjetima te je spoj karakteriziran FT-IR spektroskopijom i TG analizom. Dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima karakterizacije pripremljenih cinkovih(II) metaloorganskih mreža: Dp3JZnNIT, Dp4JZnNIT, Dp5JZnNIT, Dp6JZnNIT s ciljem da se pretpostavi molekulska struktura.

Rad je podijeljen u nekoliko poglavlja. Iza uvoda slijedi literaturni pregled u kojem su opisana svojstva, prednosti i nedostaci, primjena, metode sinteze MOF-ova, koordinacija cinka u kompleksnim spojevima te o cinku u MOF-ovima. Nakon literaturnog pregleda slijedi eksperimentalni dio u kojem su opisani instrumenti korišteni za karakterizaciju produkata, sinteze dikarboksilnih kiselina i MOF-ova. Četvrto poglavlje ovog rada odnosi se na rezultate rada i raspravu dobivenih rezultata. U petom, metodičkom dijelu, kao nastavna jedinica obrađen je cink i njegovi spojevi te biološka uloga cinka. Na kraju rada nalazi se zaključak, korištena literatura i životopis.

---

<sup>1</sup> Metaloorganska mreža pripravljena sintezom tereftalne kiseline i cinkovog acetata dihidrata.



## Popis korištenih kratica

1 D jednodimenzionalan (one - dimensional)

2 D dvodimenzionalan (two - dimensional)

3D trodimenzionalan (three - dimensional)

CHN ugljik, vodik i dušik (Carbon, Hydrogen and Nitrogen)

DEF dietilformamid DMF dimetilformamid

FT-IR Fouriertransform – infrared (infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom)

MOF metaloorganska mreža (Metal–Organic Framework)

SBU sekundarna građevna jedinka (Secondary Building Unit)

TGA Termogravimetrijska analiza (Thermogravimetric analysis)

Dp(x)J (x = 3,4,5,6)

D – dikarboksilna kiselina, p – para položaj, x – broj alifatskih grupa u lancu, J – oksidacija aldehida Jonsonovim reagensom

Dp(x)ZnNIT ( x = 3,4,5,6)

D- dikarboksilna kiselina, p – para položaj, x – broj alifatskih grupa u lancu, ZnNIT – cinkov nitrat heksahidrat ( $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ )

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Terminologija

Objašnjavanjem terminologije uvijek se želi stvoriti dodatna vrijednost te konstruktivan pristup pri tumačenju novih spojeva. Za izraz - metaloorganske mreže (MOF), u literaturi se mogu pronaći i drugi nazivi, poput koordinacijski polimeri, hibridni organsko – anorganski materijali, organski zeoliti ili pak koordinacijske mreže. Razlike između navedenih pojmova mogu se temeljiti na sastavu.

Polimeri su tvari građene od višestruko ponavljanih jedinica, mera koji imaju nisku relativnu molekulsku masu, a predstavljaju građevne blokove polimera. Višestrukim povezivanjem monomera, nastaju makromolekule koje imaju visoku relativnu molekulsku masu.

*„Koordinacijski spoj je bilo koji spoj koji sadrži koordinacijski entitet. Koordinacijski entitet (subjekt) može biti ion, a može biti neutralna molekula koja se sastoji od centralnog atoma, obično od metala, na koji je vezan okolni niz atoma ili skupine atoma, a svaki od njih naziva se ligand [1].“*

Definicija koordinacijskog polimera: *„Koordinacijski spoj s ponavljajućim koordinacijskim motivima koji se pružaju u 1, 2 ili 3 dimenzije [2].“*

Definicija koordinacijske mreže: *„Koordinacijski spoj koji se proteže kroz ponavljajuće koordinacijske subjekte u 1 D, ali s unakrsnim vezama između dvaju ili više pojedinačnih lanaca, petlja ili spiralnih poveznica ili koordinacijski spoj koji se proteže kroz ponavljajuće koordinacijske entitete u 2 D ili 3D [2].“*

Definicija metaloorganskih mreža: *„Metaloorganska mreža je koordinacijska mreža s organskim ligandima koja sadrži potencijalne praznine [2].“*

U većini slučajeva MOF-ove poistovjećuju s koordinacijskim polimerima, što je besmisleno, jer se pri tome smatra da se stvaranje proširene strukture spajanjem monomera liganada i metala odvija bez obzira na konačnu strukturu ili morfologiju. Međutim, ono što pojam metaloorganska mreža podrazumijeva, za razliku od koordinacijskog polimera, su jake veze koje osiguravaju stabilnost te postizanje geometrijski dobro definirane strukture.

Osim toga MOF-ovi sadrže potencijalne praznine, tj. pore, što nije slučaj kod uobičajenih polimera [3-4].

## 2.2. Metaloorganske mreže kao porozni materijali

Metaloorganske mreže predstavljaju novu klasu poroznih materijala. Ponekad je potrebno provođenje većeg broja eksperimenata kako bi nastala određena porozna struktura za određenu primjenu. Ideja se temelji na stvaranju povoljnog okruženja u praznom prostoru kako bi se olakšao proces koji se odvija ne samo na površini, nego i u unutrašnjosti poroznog materijala. Kontrola veličine, oblika i postizanje funkcionalnosti tog praznog prostora unutar poroznog materijala je pravi izazov. Međutim, te značajke se mogu postići u MOF-ovima.

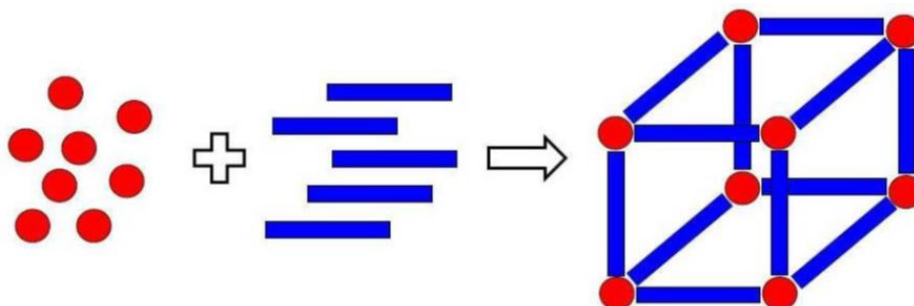
Porozni materijali su čvrsti materijali koji sadrže pore (šupljine, kanale, međuprostor). Specifična površina takvih materijala može doseći vrijednosti i do 1000 m<sup>2</sup>/g. [5] Prema Aristotelovom mišljenju poroznost predstavlja suprotnost: „Priroda ne podnosi vakuum („*Nature abhors a vacuum*“).“ Tijekom istraživanja, mnogi istraživači su shvatili da ukoliko materijal sadrži molekulu gosta u svojoj kristalnoj strukturi MOF-a, da je on porozan materijal. Međutim, 1997. dokazano je da se može dobiti spoj koji održava poroznu strukturu i kada ne sadrži molekule gosta u porama [6].

S obzirom na različitu veličinu pora, porozni materijali se mogu podijeliti u tri kategorije: makro-, mezo- i mikroporozni materijali. Makroporozni materijali (keramika, amorfni silicij) sadrže pore veće od 50 nm. Ukoliko je veličina pora između 2-50 nm, takvi su materijali mezoporozni, dok oni s manjim porama, ispod 2 nm, su mikroporozni materijali, kao što su zeoliti i MOF-ovi. MOF-ovi mogu biti mezo- i mikroporozni materijali te time premošćuju granicu između zeolita i mezoporoznih silikatnih materijala [5]. Dosad istraživani MOF-ovi su mikroporozni [7].

Ponašanje poroznih materijala može se odrediti pomoću svojstava kao što su površina, poroznost i veličina pora. Fizikalna svojstva, kao što su gustoća, toplinska provodljivost ovise o strukturi pora. Raspodjela veličina, oblika i volumena praznih prostora u poroznim materijalima utječe na sposobnost poroznih materijala za obavljanje željene funkcije. U zadnje vrijeme pokušava se sintetizirati porozni materijal s ujednačenom veličinom pora, oblikom i volumenom zbog potencijalne primjene [8].

### 2.3. Podjedinice metaloorganskih mreža

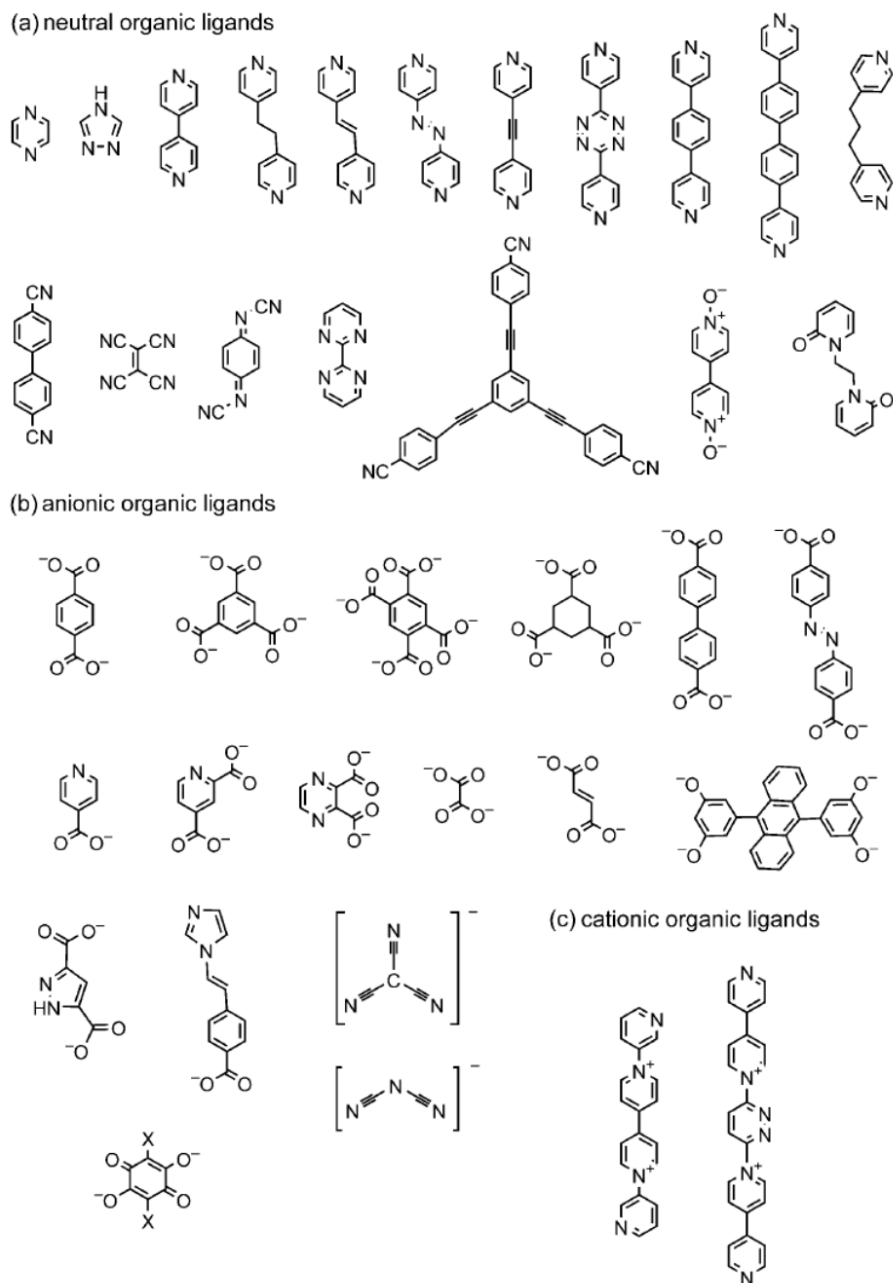
Metaloorganske mreže građene su od anorganskog i organskog dijela. Anorganski dio čine kationi (čvorišta), a organske molekule koje povezuju te katione nazivaju se poveznici (*Slika 1*) [9].



**Slika 1.** Spajanje kationa (crveno) i organskih poveznika (plavo) u metaloorgansku mrežu.

Najčešće su korišteni kationi prijelaznih metala (Co, Ni, Cu) te kation  $Zn^{2+}$ . Različiti metalni ioni imaju i različite koordinacijske brojeve i geometriju. Geometrije koja se najčešće opažaju u takvim materijalima su: oktaedarska, tetraedarska, trigonsko-bipiramidalna, kvadratno-planarna, što ovisi o izboru liganda i otapala pri sintezi.

Veliki je izbor organskih poveznika koji se mogu primijeniti u sintezi MOF-ova. Često se koriste ligandi s krutim okosnicama, jer im upravo ta rigidnost olakšava stvaranje geometrijski pravilne mreže pri sintezi te omogućava postojanu strukturu otvorenih pora i nakon uklanjanja otapala. Poveznici mogu biti neutralni, negativno ili pozitivno nabijeni (*Slika 2*). Najčešće korišteni neutralni organski poveznici su pirazin i 4,4-bipiridin. Karboksilate se najčešće koristi kao anionske poveznike, jer imaju sposobnost spajanja metalnih iona u rojeve (klastere) pri čemu nastaju stabilnije mreže. Kationski ligandi su relativno malo korišteni, zbog njihovog niskog afiniteta za povezivanje s metalnim ionima. Poveznici služe u izgradnji sloja „stupova“ u 3D mreži, zbog toga što su te strukture nastale od dugih organskih poveznika koji obuhvaćaju prazan prostor. Smatra se da takvi materijali mogu biti trajno porozni, kao što su i zeoliti.



**Slika 2.** *Primjeri kationskih, anionskih i neutralno nabijenih liganada (poveznika) [10].*

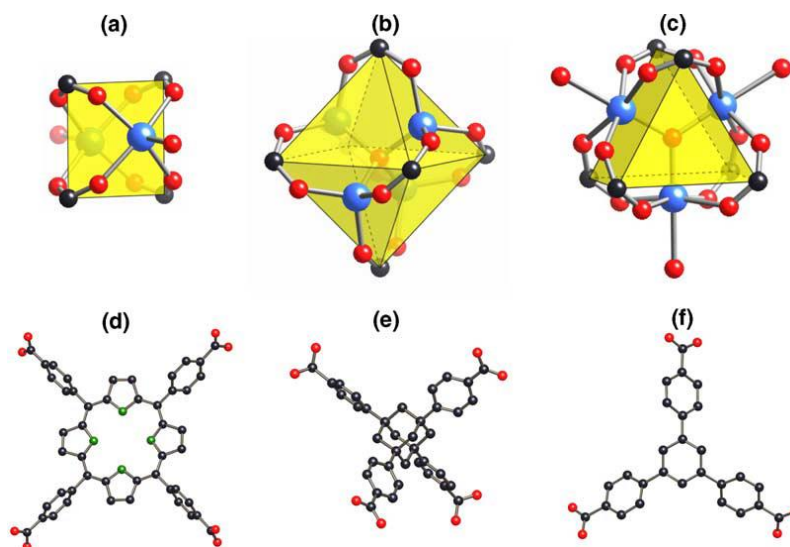
Kako bi se što bolje opisalo građu MOF-a, metaloorgansku mrežu se može zamisliti kao kuća koja je građena od pravilno raspoređenih „praznih soba“ jednakih veličina i oblika. Prazan prostor koji se nalazi u svakoj sobi predstavlja pore ili kanale. Sobe su „namještene“ i zidovi su „dekorirani“, baš kao i funkcionalne grupe liganada (poveznika) koji dovode do određenih oblika i različitih fizikalno-kemijskih značajki u porama ili kanalima. Spajanje poveznika i metalnog kationa može se shvatiti i kao skup LEGO kocki,

tj. građevnih blokova. Sam izbor metalnih kationa i poveznika te načini njihova kombiniranja su beskonačni [5].

## 2.4. Sekundarne građevne jedinice

Kako bi se ostvarilo što bolje predviđanje strukture, potrebno je spomenuti i koncept sekundarnih građevnih jedinica, odnosno građevnih blokova (*Secondary Building Units - SBU*) koje se koriste pri sintezi MOF-a. SBU predstavljaju anorganske klastere (rojeve) ili koordinacijske sfere koje su međusobno povezane linearnim organskim komponentama kako bi nastala mreža [11]. SBU predstavljaju i molekulske komplekse koji su dovoljno kruti, jer metalni ioni ostaju „zaključani“ u svojim pozicijama pomoću karboksilata; na taj način građevni blokovi (SBU) mogu poslužiti kao veliki kruti vrhovi koji se mogu povezati s rigidnim organskim poveznicima u svrhu nastajanja proširenih mreža visoke strukturne stabilnosti [12].

SBU se najčešće javljaju u metalnim karboksilatima i mogu uključivati sljedeće oblike: a) kvadratni vijak s dva terminalna mjesta za ligande; b) oktaedarski klaster bazičnog cinkovog acetata; c) trigonsko prizmatični trimer, s tri terminalna mjesta za ligand (*Slika 3*). SBU su umreženi u MOF-ove povezivanjem karboksilnog ugljika s organskim jedinicima, no mogu biti i povezani zamjenom terminalnih liganada. Primjeri organskih SBU koji uključuju konjugaciju baza: d) kvadratni tetrakis (4-karboksifenil) porfirin, e) tetraedarski adamantan-1,3,5,7-tetrakarboksilna kiselina i f) trigonski 1,3,5-tris (4-karboksifenil) benzen (*Slika 3*). SBU pristup ne vodi samo do stvaranja željenih topologija koje usmjeravaju sintezu, nego su značajni i za postizanje trajne poroznosti MOF-ova [11].



*Slika 3. Anorganski građevni blokovi. Metali su prikazani kao plave sfere, ugljik kao crne kuglice, kisik kao crvene sfere, a dušik kao zelene sfere [11].*

## 2.5. Postizanje trajne poroznosti u MOF-ovima

Prazan prostor unutar MOF-ova ispunjen je molekulama gosta, kao što su otapala ili polazne komponente. Ukoliko se želi MOF učiniti trajno poroznim, molekule otapala moraju se ukloniti. Za postizanje tog cilja, postoji nekoliko osnovnih metoda. Pore i kanali mogu biti ispražnjeni nakon zagrijavanja pri različitom atmosferskom tlaku, u atmosferi dušika, vakuumu ili na zraku. Ukoliko se tijekom sinteze koriste otapala s visokim točkama vrelišta, kao što su DMF (153 °C) i DEF (176-177 °C), ta otapala mogu biti izmijenjena s nekim drugim otapalom koje ima nižu točku vrelišta, primjerice etanolom (78 °C), pri čemu ga je zbog nižeg vrelišta lakše ukloniti iz pora MOF-a, bez narušavanja strukture. DMF kao polarno organsko otapalo naširoko se koristi u sintezi metaloorganskih mreža. Njegova stabilnost pri povišenim temperaturama važna je karakteristika pri sintezi ovih materijala.

Primjenom metode superkričnog sušenja s ugljičnim dioksidom, CO<sub>2</sub> (*Super Critical Drying – SCD*) moguće je također ukloniti molekulu otapala iz pora. Upotrebom SCD sušionika (*Slika 4*), navedena metoda omogućuje da se uzorci suše bez efekta površinske napetosti. Većinom se taj postupak koristi da bi se osušili uzorci koji su isprani u deioniziranoj vodi (dobivena uklanjanjem otopljenih soli ionskim izmjenjivačima). Deionizirana voda je zamijenjena metanolom prije procesa sušenja, zatim je metanol

zamijenjen tekućim CO<sub>2</sub> koji je dio procesa SCD-a. Prije procesa sušenja, uzorci se nalaze u metanolu [13].

Tekući CO<sub>2</sub> se tada uvodi u MOF koji se dalje zagrijava pod niskim tlakom i pri temperaturi od 35 °C kako bi se dobio supekritični CO<sub>2</sub><sup>2</sup> (ponaša se kao superkritične tekućine<sup>3</sup>). Kada su tlak i temperatura smanjeni, CO<sub>2</sub> i preostalo otapalo mogu tada napustiti pore MOF-a, što dovodi do aktivacije spoja [5].



*Slika 4. SCD sušionik [14].*

## 2.6. Prednosti MOF-ova

Metaloorganske mreže ističu se svojom svestranošću naspram drugih poroznih materijala, primjerice zeolita. Prednosti MOF-ova su: visoka termička i kemijska stabilnost, velika površina, mala gustoća, velika unutrašnjost pora, fleksibilnost, dinamičnost i veliki broj mogućih koordinacija.

---

<sup>2</sup> Ugljični dioksid se ponaša kao superkritična tekućina iznad vrijednosti svoje kritične temperature ( $T = 304,1 \text{ K}$ ) i kritičnog tlaka ( $p = 7,38 \text{ MPa}$ ).

<sup>3</sup> Suppekritična tekućina je tvar koja na temperaturi i tlaku iznad svoje kritične točke posjeduje gustoću tekućina i viskoznost plinova.



### 2.6.1. Visoka termička i kemijska stabilnost

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 vodikovim vezama ili drugim privlačnim interakcijama [15]. Međutim, takve mreže su često i dovoljno stabilne da „prežive“ proces desolvatacije, aktivacijom zagrijavanjem ili u vakuumu, čime se dobije materijal s iznimno velikom površinom.

Termička i kemijska stabilnost MOF-ova su privukle veliki interes znanstvenika zbog više razloga. Prije svega, MOF mora biti stabilan ako ga se želi podvrgnuti karakterizaciji. MOF koji se brzo raspada teško se može dobro karakterizirati difrakcijom rentgenskih zraka, a time je i teško odrediti njegovu kristalnu i molekulsku strukturu. Također, potrebno je pripremiti MOF koji ne će bitno promijeniti strukturu nakon uklanjanja otapala, inače takav materijal nije porozan. Sama primjena MOF-ova ovisi o njihovoj kemijskoj i termičkoj stabilnosti. Primjerice, primjena MOF-a u katalizi oslanja se na njegovu termičku stabilnost [16].

### 2.6.2. Velika površina i mala gustoća MOF-a

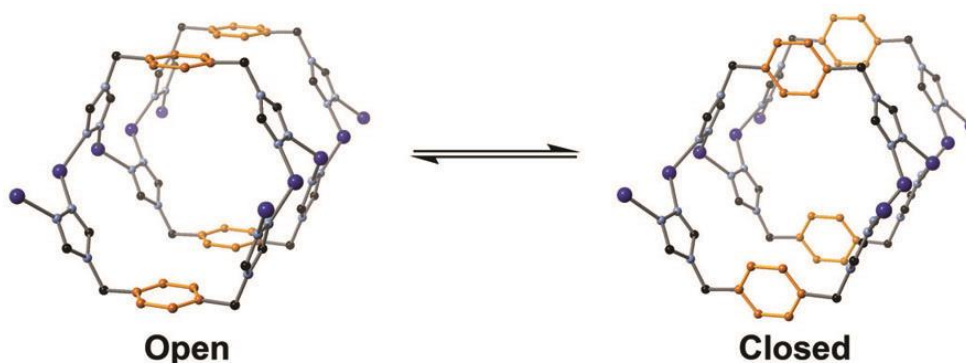
MOF-ovi kao klasa poroznih materijala, ističu se iznimno velikom površinom u odnosu na malu gustoću (zbog velikih površina pora).

Najveća dosad opažena površina iznosi 7140 m<sup>2</sup>/g - 1 g MOF-a može svojom površinom prekriti nogometno igralište [9]. Priprava MOF-ova s još većom površinom (visokom poroznošću) zahtijeva dodatno povećanje praznog prostora. Duži organski poveznici osiguravaju veći prostor za pohranu i veći broj adsorpcijskih mjesta unutar danog materijala. Osim toga, važno je da se održava promjer pora u rasponu mikropora (manjim od 2 nm) promišljenim izborom organskih poveznika kako bi se povećala površina mreže. Unutrašnja površina pora sadrži veliku koncentraciju dobro definiranih funkcionalnosti koje mogu poboljšati neka svojstva, kao što su kiralnost, polarnost, kemijska adsorpcija, magnetska, optička (luminescencija) i električna svojstva. Pore unutar MOF-ova su obično dovoljno velike (do 2 nm) za smještaj malih molekula, no rijetko su odgovarajuće veličine za velike molekule kao što su proteini. Najbolji mogući način da se poveća otvor pore je korištenje beskonačnih štapićastih oblika SBU zajedno s poveznicama

koji su proizvoljne duljine, čime se omogućava periodičnost u sve tri dimenzije. Izgradnja MOF-ova s dugačkim lancima liganada utječu na stvaranje veće površine takvih materijala [15].

### 2.6.3. Fleksibilnost i dinamičnost MOF-a

Jedinstveni aspekt MOF-ova je njihova strukturna fleksibilnost zajedno s visokim stupnjem pravilnosti u unutrašnjoj građi. Za MOF-ove je karakteristično da promjene koje se mogu odvijati u takvim materijalima mogu nastati pod utjecajem vanjskih čimbenika, na primjer, temperature i tlaka. Adsorbirane molekule mogu uzrokovati deformaciju pora MOF-a. Promjene oblika pore mogu biti povezane s visokim kapacitetima i selektivnosti MOF-a za adsorpciju plina, ili neke druge procese [17]. No, struktura MOF-a se može prilagoditi ovisno o adsorbiranim plinovima ili tekućinama. Odgovor MOF-a na adsorbirani plin ili tekućinu ovisi i o interakcijama domaćin-gost. Pore i kanali mogu se smanjiti ili proširiti na prvobitni način, bez kidanja veze, kada se plinovi ili tekućine skladište ili odlaze iz pora ili kanala (*Slika 5*). Takvo oblikovanje pora i kanala, zove se dinamički ili „dišni efekt“. Fleksibilnoj mreži je potrebno takvo oblikovanje kako bi se ostvario dovoljan prostor za smještaj molekule gosta. Pomaci mogu biti veličine i do nekoliko angstrema što može rezultirati prilično velikim promjenama u volumenu pore. Fleksibilnost kao svojstvo metaloorganskih mreža omogućava korištenje različitih metalnih kationa i organskih poveznika što dovodi do velikog broja spojeva koji su pripremljeni i proučeni.



**Slika 5.** Prikaz dviju različitih vrsta transformacija u MOF-ovima. Rotacijom benzenskog prstena omogućava se prilagođavanje uvjeta/okoline za nadolazeću molekulu gosta [18].

#### 2.6.4. Velik broj koordinacija MOF-ova

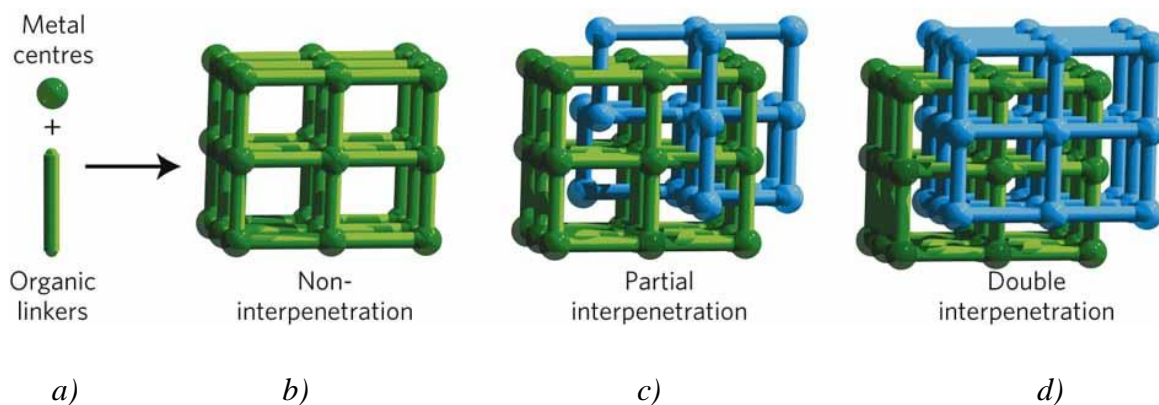
Za razliku od zeolita, MOF-ovi ne stvaraju samo mreže tetraedarskog oblika. Zbog toga što se MOF-ovi sastoje od anorganskih i organskih jedinica znanstvenici imaju veliku slobodu u odabiru polaznih materijala. Veliki izbor koordinacija MOF-ova moguć je zbog sposobnosti različitih kombinacija metala i organskih poveznika. Veličina, oblik i funkcionalnost pora mogu se mijenjati po duljini, geometriji i funkcionalnim grupama koje se nalaze u organskim poveznicima, što dovodi do velikog broja koordinacija takvih materijala [5].

#### 2.7. Nedostatci MOF-a

Uz velik broj prednosti metaloorganskih mreža, ipak postoje i određeni nedostatci s kojima je moguće susresti se tijekom sinteze MOF-ova, a to su: nestabilnost tijekom zagrijavanja, utjecaj vanjskih uvjeta kao što su vlažnost, temperatura i tlak i interpenetracija (umreženost). MOF-ove se često zagrijava s namjerom uklanjanja molekule „gosta“ u porama. No, poroznost i pravilna građa MOF-ova time se gubi i rezultat toga je nastanak amorfne krutine. SBU jedinice nisu tada dovoljno stabilne kako bi izdržale raspad mreže u MOF-ovima. Ponekad sami plinovi ili tekućine služe kao potpora mreži kako bi se održala. U nekim slučajevima MOF-ovi postanu amorfni samo izlaganjem atmosferskim uvjetima. Osjetljivost MOF-ova prema vodenoj pari je kritičan nedostatak za mnoge primjene.

Interpenetracija je još jedan od nedostataka koji mogu prouzrokovati probleme tijekom sinteze MOF-a, često nazvana i katenacijom. Može se reći da je interpenetracija jedan od najčešćih vrsta zapletenosti u MOF-ovima. Mreža se može zaplesti/umrežiti s identičnom mrežom pri čemu dolazi do smanjenja praznog prostora, ali povećanja površine (*Slika 6*). Visoko prožete mreže tipično imaju nisku poroznost (manje od 20 %) i oplošje velike gustoće. Međutim, to se čak može smatrati i prednošću ukoliko se MOF koristi za skladištenje plina. Postoje različiti primjeri stupnja interpenetracije/umreženosti. Ne-interpenetracijske mreže mogu se odvojiti od onih isprepletenih i nusprodukata upotrebom otapala različitih gustoća [5]. U odnosu na MOF-ove s nižim stupnjem dimenzionalnosti, interpenetracija u 3D je u MOF-ova najčešća. MOF-ovi koji su građeni od dugačkih

liganada, obično imaju i veće šupljine, koje ih čine nestabilnima. Stoga, interpenetracija nije uvijek nepovoljno svojstvo, jer nam nekad odgovara da prostor bude smanjen. Različiti stupnjevi interpenetracije /umreženosti, primjerice 2-10 stupnjevi interpenetracije su uobičajeni. Dosad najveća zabilježena umreženost je 54 mreže isprepletene jedna u drugu. MOF-ovi sa strukturom dijamanta (4 spojene mreže s tetraedarskim čvorovima i linearnim poveznicima) su najčešće opažene strukture i imaju vrlo visoku sklonost ka stvaranju visoko umrežene strukture. Iako ne postoje kemijske veze između prožetih mreža, one ne mogu biti odvojene bez kidanja veza, najčešće su to vodikove veze. Porozan materijal smanjuje svoju energiju kroz optimalno punjenje praznog prostora, stoga se strukturna interpenetracija događa ukoliko su pore pojedine mreže dovoljno velike za smještaj dodatnih mreža. Kada se dvije ili više mreža generiraju od istih kombinacija liganada i metalnih klastera (rojeva), s razlikom samo u stupnju interpenetracije, tada se takvi spojevi mogu opisati kao interpenetracijski izomeri, što je posebna vrsta mrežnih izomera. Prožeti/interpenetrirani/umreženi motivi koji smanjuju prazan prostor mogu značajno poboljšati stabilnost mreža, ne samo popunjavanjem praznog prostora, nego i stvaranjem odbojnih sila koje sprječavaju urušavanje mreža. Upotreba izduženih organskih poveznika kako bi sintetizirao MOF s očekivanim velikim porama je vrlo težak zadatak. Ipak, strukturna interpenetracija, koja je usko povezana s karakterom pora (veličina, okolina), ima ključnu ulogu u primjeni MOF-a [19].



**Slika 6.** a) organski poveznik i metalni centar; b) metaloorganska mreža koja nije isprepletana/umrežena; c) dvije metaloorganske mreže s parcijalnim stupnjem isprepletivosti d) dvije metaloorganske mreže koje su isprepletene jedna u drugu. Dominantna mreža je prikazana zeleno, a sekundarna mreža svjetloplavo [20].

## 2.8. Metode sinteze metaloorganskih mreža

Bilo koja reakcija metalne soli kao što nitrati i acetati, zajedno s organskim poveznicima, što su većinom karboksilne kiseline ili poveznici s piridinskim prstenom, koji se nalaze u otapalu ili smjesi otapala, može rezultirati nastankom MOF-a. Važno je naglasiti da organski poveznici i metalni građevni blokovi (SBU), koji nastaju *in situ*, ostanu netaknuti tijekom cijele reakcije. Stoga, treba uspostaviti uvjete reakcije u kojima će se konformacija i funkcionalnost poveznika održati te ostvariti snažne veze s metalnim ionima.

Kada su parametri važni kod sinteze, kao što su: temperatura, vrijeme zagrijavanja, brzina zagrijavanja i hlađenja, otapala, pH te koncentracija reagensa, točno određeni, onda su time utvrđeni optimalni uvjeti. Polazni pristup je mijenjanje jednog parametra tijekom sinteze. Razlike u svojstvima konačnih spojeva trebaju biti određene parametrima sinteze; primjerice, mijenjanjem trajanja reakcije dobiju se različite veličine čestica produkata.

Nekoliko metoda pripreme MOF-ova je razvijeno tijekom godina. Metaloorganske mreže mogu se prirediti raznim metodama sinteze, a one koje se najčešće primjenjuju su solvotermalna ili hidrotermalna, sinteza potpomognuta mikrovalnim zračenjem, sonokemijska i mehanokemijska metoda sinteze [9].

### 2.8.1. Solvotermalna metoda

U većini slučajeva, MOF-ovi su sintetizirani pomoću solvotermalnih ili hidrotermalnih metoda (ukoliko se sinteza provodi u vodenom okruženju), u kojima se reakcije provode u organskom otapalu ili vodi pri visokim temperaturama u zatvorenoj posudi, tj. u zatvorenom sustavu. To je zapravo heterogena reakcija u kojoj se od polarnih otapala najčešće koristi voda, zatim alkoholi, aceton ili acetonitril. Izbor otapala se temelji na njegovoj sposobnosti da otopi organski poveznik. U solvotermalnoj ili hidrotermalnoj metodi sinteze, reakcije se odvijaju unutar teflonskog uloška obloženog nehrđajućim čelikom, takozvanom autoklavu (*Slika 7*). Reakcijska smjesa se obično zagrijava pri temperaturi od 80 do 220 °C, tijekom nekoliko sati do nekoliko dana. Nedostatak tih metoda je vrijeme sinteze koje je potrebno kako bi nastao produkt, od nekoliko sati pa do nekoliko dana. Koliko će se vremenski sinteza odvijati ovisi o otapalu, temperaturi pri

kojoj se odvijala sinteza, koncentraciji reagensa i drugim faktorima. Međutim, na kristaliničnost, tj. raspodjelu veličina pora te specifičnu površinu produkta utječu temperatura i vrijeme reakcije. Stoga je prije provođenja sinteze bitno postaviti cilj koji želimo ostvariti, a to znači veličinu kristala koje želimo dobiti te kojim instrumentima dobiveni produkt možemo karakterizirati [10].



*Slika 7. Autoklav [21].*

### **2.8.2. Sinteza potpomognuta mikrovalnim zračenjem**

Druga metoda sinteze koja ima kraće vrijeme reakcije je sinteza potpomognuta mikrovalnim zračenjem. Na taj način omogućena je sinteza velike količine MOF-ova u svega nekoliko minuta. Za razliku od drugih metoda, u ovoj metodi mikrovalovi brzo i u cijelom volumenu zagrijavaju tekuću fazu te su zapravo oni zaslužni za ubrzanje reakcije. Ovom metodom se također može kontrolirati veličina kristala promjenom temperature i koncentracije reaktanata u otopini [10].

### **2.8.3. Sonokemijska metoda**

Druga najčešća metoda koju se koristi je sonokemijska metoda. Korištenjem ultrazvučnih valova i elektrokemijske sinteze, vrijeme trajanja reakcije je smanjeno te kao produkti nastaju kristalne čestice manje veličine [9].

Sonokemijska metoda sinteze predstavlja primjenu ultrazvučnih valova kako bi došlo do kemijskih reakcija i procesa. Ultrazvučni valovi unose veliku energiju i potiču porast tlaka u kratkom vremenu. Mehanizam koji uzrokuje sonokemijske učinke u tekućinama je fenomen akustične kavitacije. Akustična ultrazvučna kavitacija uzrokuje formiranje, rast i nagli raspad/kolaps mjehurića u tekućini. Kavitacijski kolaps proizvodi intenzivno zagrijavanje (približno 5000 K), visoki tlak (približno 1000 atm), vrlo visoke stope zagrijavanja i hlađenja ( $>10^9$  K/s) i tekuće mlazne struje (približno 400 km/h) [22].

Mjehurići kavitacije su zapravo vakuumski mjehurići. Vakuum nastaje brzim kretanjem površine s jedne strane dok se inertna tekućina kreće na drugoj. Tlak koji pri tome nastane služi za prevladavanje sila kohezije i adhezije unutar tekućina. Ulazna energija u takvom sustavu se pretvara u trenje, turbulenciju, valove i kavitaciju. Jedan od najvažnijih čimbenika koji utječu na transformaciju energije u kavitaciju je akceleracija ili ubrzanje. Što je veća akceleracija, stvarat će se veća razlika tlaka, time će se povećati vjerojatnost stvaranja kavitacijskih mjehurića. Stoga, većim ubrzanjem veći će se dio energije pretvoriti u kavitacije. Veće amplitude (snaga) ultrazvuka u konačnici će rezultirati učinkovitijim stvaranjem kavitacija. Upotrebom velikog intenziteta ultrazvuka poboljšava se reaktivnost metala kao stehiometrijskog reagensa. Postoji veliki broj učinaka koji se mogu promatrati tijekom takve sinteze: povećanje brzine reakcije, povećanje reaktivnosti reagensa, poboljšanje veličine čestica [23].

#### **2.8.4. Mehanokemijska metoda**

Mehanokemijska sinteza je specifična po tome što se može odvijati u odsutnosti otapala. Većinom se otapala dodaju u reakcijama kako bi se olakšalo otapanje i sudaranje čestica, no ono nije uvijek potrebno, kao i u ovom slučaju. Za razliku od drugih metoda, mehanokemijska sinteza uključuje korištenje mehaničke sile u svrhu ostvarivanja reakcija metalnih oksida s organskim ligandima pri sobnoj temperaturi. Reakcija je potaknuta usitnjavanjem čestica, što omogućava bolju interakciju između čestica metalne soli i liganda. Reakciju se izvodi u čeličnim posudicama, a ubrzava se mljevenjem smjese krutina pomoću čeličnih kuglica. Takva metoda sinteze spoja je brza, učinkovita, jeftina, ekonomična (ne troši značajne količine energije) te dobiveni produkti imaju visoko iskorištenje. Isplativost metode očituje se i u tome da se nekorištenjem otapala pri sintezi,

smanjuje onečišćenje okoliša te energijska zahtjevnost s obzirom na proizvodnju, pročišćavanje i recikliranje otapala. Bitan nedostatak ove metode je nemogućnost izravnog praćenja promjena na atomsko-molekularnoj razini. Sudaranjem stjenke posudice s česticama, inicira se reakcija, te dolazi do naglog porasta temperature čak i do 1000 °C. No, takav brzi porast temperature je vrlo kratkog trajanja. Budući da su poznate krutine između kojih se reakcija inicira samim kontaktom dviju čestica reaktanata, stvarni mehanizam kemijske reakcije je negdje između ovih dviju krajnosti. Kontinuirano opažanje kemijskih i fizičkih promjena unutar sustava tijekom mehanokemijske sinteze je onemogućeno pošto se reakcije zbivaju unutar čeličnih posudica. Ako u svrhu razumijevanja reakcije želimo reakcijsku smjesu karakterizirati, potrebno je prekidati tijek reakcije. Međutim, razdvajanjem mehanokemijske reakcije u više koraka mogu nastati različiti produkti od onih koji bi nastali neprekidnim postupkom mljevenja. Analiza spoja pri takvoj metodi moguća je jedino uz neprekidno mljevenje [5, 9, 10].

## 2.9. Primjena metaloorganskih mreža

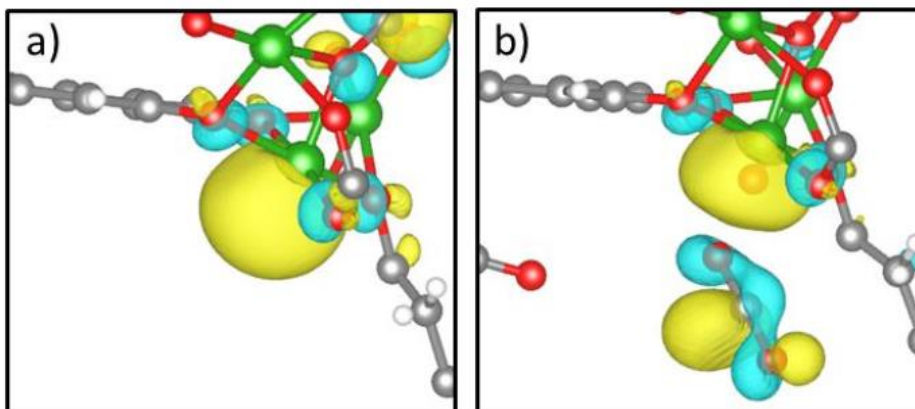
Velika površina metaloorganskih mreža zajedno s velikom poroznošću te porama nano i mikro veličina, omogućuju uspješnu proizvodnju MOF-ova u već uspostavljenim industrijskim procesima. Stoga oni danas predstavljaju potencijalne materijale za različite primjene: adsorpciju i selektivnu separaciju plinova i malih molekula, katalizu, industrijsku primjenu u petrokemiji, u biomedicini te u izgradnji senzora.

Budući da MOF-ove karakterizira velika površina i poroznost s malim gustoćama, to ih čini idealnim kandidatima za primjenu u adsorpciji i separaciji plinova. Većinom su istraživanja provedena na adsorpciji plinova kao što su ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ) (*Slika 8*) i metan ( $\text{CH}_4$ ). Molekule gosta procesom difuzije prolaze kroz uređene pore i kanale. Određene molekule mogu se selektivno adsorbirati unutar pora, kanala ili šupljina.

Kada se radi o upotrebi MOF-ova u biološkim sustavima, zahtjevi za ostvarivanje takve primjene postaju još veći. Takva istraživanja temelje se na razvoju MOF-ova za dostavu lijeka. Cilj je postići da se lijek adsorbira u porama unutar MOF-a, te se dalje transportira u organizam. Osim transporta lijeka na željeno područje, treba se osvrnuti i na značajke kao što su kapacitet isporuke, brzina otpuštanja lijeka, količina isporučene doze, stabilnost MOF-a unutar organizma i na ono najvažnije, a to je razina toksičnosti kojoj je



tijelo izloženo. Još i dalje se provode istraživanja kojima se želi utvrditi granica toksičnosti kod ovakve primjene MOF-ova [5].

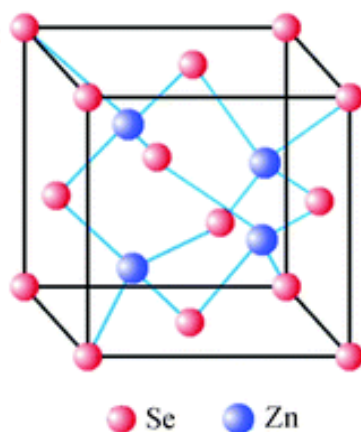


**Slika 8.** Prikaz (a) zatvorene i (b) otvorene strukture Mg-MOF-74 za adsorpciju  $\text{CO}_2$ . Atomi magnezija su prikazani zeleno, kisika crveno, ugljika sivo i vodika bijelo. Žuta i plavo obojena područja predstavljaju razdiobu elektronske gustoće u slučaju odsutnosti  $\text{CO}_2$  (a) te kada je  $\text{CO}_2$  adsorbiran (b) [24].

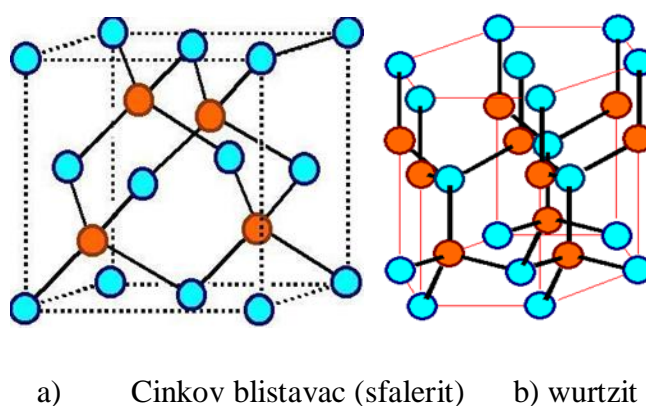
## 2.10. Koordinacija cinka u kompleksnim spojevima

Koordinacije koje su prisutne u spojevima cinka su tetraedarska ili oktaedarska. Primjeri spojeva cinka s tetraedarskom koordinacijom su: cinkov sulfid ( $\text{ZnS}$ ), cinkov selenid ( $\text{ZnSe}$ ) (Slika 9), cinkov tetraklorid ( $\text{ZnCl}_4$ ); bazični cinkov acetat ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ); a s oktaedarskom: cinkov nitrat heksahidrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Cinkov sulfid se u prirodi pojavljuje u dvije kristalne modifikacije – kubična (sfalerit ili cinkov blistavac, struktura analogna dijamantu) i heksagonska – wurtzit (Slika 10).



*Slika 9. Prikaz kubične strukture ZnSe (tetraedarska koordinacija) [25].*



*Slika 10. Prikaz strukture sfalerita (a) i wurtzita (b). Atomi cinka su prikazani narančasto, dok atomi sumpora plavo [25].*

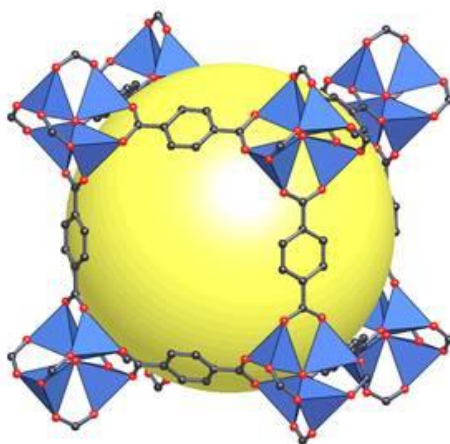
## 2.11. Cink u metaloorganskim mrežama

Velik broj istraživanja vezanih za ovo područje temelji se na stvaranju metaloorganskih mreža sa cinkom. Prema teoriji ligandnog polja, zbog toga što je  $\text{Zn}^{2+}$  metalni ion s elektronskom konfiguracijom  $d^{10}$ , njegova energija stabilizacije je nula. Uvjeti koji će odgovarati za vezanje liganda na cink će biti pod utjecajem steričkih faktora, što pogoduje tetraedarskoj koordinaciji. Zamjenom liganada može se postići formiranje metaloorganskih mreža s velikom površinom pri čemu nastaje veći broj monokristala, što pogoduje boljoj karakterizaciji spoja rentgenskom difrakcijom. No, time može doći do smanjenja kemijske stabilnosti MOF-a, jer izmijenjeni karboksilatni poveznici bit će zamijenjeni vodom ili nekim drugim nukleofilom ukoliko su slabo vezani za centar, a to je

čest slučaj. Ukoliko je velik broj poveznika karboksilata izmijenjen, mreža će se urušiti bez obzira na jačinu veze ili ako je kompleks labilan. Može se zaključiti da su MOF-ovi koji sadrže cink s tetraedarskom koordinacijom vrlo nestabilni [16].

### 2.11.1. MOF5 (IRMOF1)

MOF5 predstavlja preteču ostalih metaloorganskih mreža. Sintetiziran je 1999. godine. Kao što je već spomenuto, MOF-ovi s tetraedarskom koordinacijom cinka nisu kemijski stabilni, pa tako ni MOF5. Iako je on, termički stabilan do približno 550 °C nije stabilan u vodi, prema tome ne može ni ostati stabilan nakon dužeg izlaganja na zraku ili vodenoj pari. MOF5 (Slika 11.) se sastoji od 1,4-benzendikarboksilne kiseline (BDC) – organski poveznik i  $Zn_4O$  tetraedarskog klastera koji ima ulogu građevnih blokova [26].



*Slika 11. Struktura MOF-a-5. Organski poveznici (BDC) su prikazani crveno,  $Zn_4O$  tetraedri plavo, dok je pora predstavljena žutom sferom [27].*

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu navedene su različite metode pripreme metaloorganskih mreža sa cinkom. Metode se razlikuju po različitim uvjetima reakcije, masama reagensa i dodanog volumena otapala. Primijenjene metode i postupci su navedeni u nastavku.

### **3.1. Oksidacija dialdehida Jonesonovim reagensom<sup>4</sup> – sinteza dikarboksilnih kiselina**

3 g uzorka aldehida otopljeno je u acetonu (~30 mL). Jonesonov reagens postepeno je dokapavan uz konstantno miješanje i zagrijavanje (50-100 °C) na magnetskoj miješalici, dok otopina nije poprimila crvenosmeđkastu boju koja se nije dalje mijenjala. Zatim je dodan izopropanol (izopropilni alkohol, 2-propanol) da bi se uklonio suvišak Cr(VI) iona iz otopine. Dobivena smjesa je odfiltrirana. Talog na filter papiru osušen je u sušioniku (na temperaturi od 50 °C), izvagan i određeno mu je iskorištenje. Nakon sušenja snimljeni su FT-IR spektri te su spojevi korišteni za daljnju sintezu MOF-a. U ovim sintezama priređeni su spojevi Dp3J, Dp4J, Dp5J i Dp6J u gotovo kvantitativnim iskorištenjima (~90 %).

### **3.2. Sinteze metaloorganskih mreža uz konstantno miješanje pri sobnoj temperaturi i kratkim zagrijavanjem na magnetskoj miješalici**

#### **a) Sinteza metaloorganske mreže pomoću cinkova(II) nitrata heksahidrata i 1,3-bis(4-karboksifenoksi) propan dikarboksilne kiseline**

0,5 mmol (0,158 g) Dp3J otopljeno je u 10 mL N,N-dimetilformamida, 1 mL vode uz dodatak 1 kapi trietilamina. Smjesa je miješana na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi sve dok nije nastala bistra otopina. Zatim je dodano 0,5 mmol cinkova(II) nitrata heksahidrata (0,1487 g) te 5 mL vode uz konstantno miješanje. Nastaloj bistroj žućkastoj otopini određen je pH (pH~7,5). Nakon toga otopina je zagrijana na 100 °C. Dobiveni produkt je profiltriran, a talog zaostao na filter papiru osušen je u sušioniku. Nastali produkt analiziran je pomoću IR spektroskopije. Nastala je vrlo mala količina produkta, oko 15 mg.

#### **b) Sinteza metaloorganske mreže pomoću cinkova(II) nitrata heksahidrata i 1,4-bis(4-karboksifenoksi) butan dikarboksilne kiseline**

0,5 mmol (0,165 g) Dp4J otopljeno je u 10 mL N,N-dimetilformamida, 1 mL vode uz dodavanje 1 kapi trietilamina. Smjesa je miješana na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi sve dok nije nastala bistra otopina. Zatim je dodano 0,5 mmol (0,148 g) cinkovog nitrata heksahidrata te 8 mL dimetilformamida i 1 mL vode. Smjesa je i dalje miješana pri sobnoj temperaturi 10 min. Dodana je još jedna kap trietilamina i nekoliko

---

<sup>4</sup> Jonesov reagens je otopina krom (III) oksida u koncentriranoj sumpornoj kiselini.

kapi dimetilformamida. Nastala je žućkasta bistra otopina bez taloga, kojoj je određen pH (pH~8). Smjesa je zagrijana na 100 °C, profiltrirana je kroz lijevak te talog na filter papiru osušen je u sušioniku. Dobiveno je oko 20 mg produkta. Nastali produkt je analiziran pomoću IR spektroskopije.

**c) Sinteza metaloorganske mreže pomoću cinkova(II) nitrata heksahidrata i 1,5-bis (4-karboksifenoksi) pentan dikarboksilne kiseline**

0,5 mmol (0,172 g) Dp5J otopljeno je u 10 mL N,N-dimetilformamida uz dodatak 1 kapi trietilamina. Smjesa je miješana pri sobnoj temperaturi sve dok nije nastala bistra otopina. Zatim je dodano 0,5 mmol (0,148 g) cinkovog nitrata heksahidrata, 5 mL dimetilformamida, 1 kap vode i 1 kap trietilamina. Nastala je bistra žućkasta otopina, kojoj je određen pH (pH~7,5). Smjesa je zagrijavana na 100 °C 10 minuta. Dobiveni produkt je profiltriran kroz lijevak, a talog na filter papiru osušen je u sušioniku (na temperaturi od 50 °C). Nastali produkt je analiziran pomoću IR spektroskopije. Nastalo je oko 15 mg produkta.

**d) Sinteza metaloorganske mreže pomoću cinkova(II) nitrata heksahidrata i 1,6-bis (4-karboksifenoksi) heksan dikarboksilne kiseline**

0,5 mmol (0,179 g) Dp6J otopljeno je u 10 mL dimetilformamida te je dodana 1 kap trietilamina. Smjesa je miješana pri sobnoj temperaturi sve dok nije nastala bistra otopina. Dodano je 0,5 mmol (0,148 g) cinkovog nitrata heksahidrata, 5 mL dimetilformamida te 1 kap vode. Nastala je žućkasta otopina s pojavom bijelog taloga kojoj je određen pH (pH~8). Smjesa je zagrijavana na 100 °C 20 minuta. Nastala je bistra žućkasta otopina bez taloga. Dobiveni produkt profiltriran je kroz lijevak. Talog na filter papiru osušen je u sušioniku. Nastali produkt je analiziran pomoću IR spektroskopije. Dobiveno je oko 25 mg produkta.

### **3.3. Sinteze metaloorganskih mreža uz konstantno zagrijavanje i miješanje tijekom 2 sata na magnetskoj miješalici pri temperaturi od 90 °C**

#### **a) Sinteza metaloorganske mreže pomoću cinkova(II) nitrata heksahidrata i 1,3-bis(4-karboksifenoksi) propan dikarboksilne kiseline**

1 mmol (0,3163 g) Dp3J otopljeno je u tikvici u 20 mL dimetilformamida te 3 kapi trietilamina uz konstantno miješanje i zagrijavanje pri temperaturi od 90 °C. Nakon što je nastala bistra otopina, dodano je 1 mmol (0,297 g) cinkovog nitrata heksahidrata, 10 mL dimetilformamida, 2 kapi vode i 1 kap trietilamina. Dodatkom 1 kapi trietilamina nastao je bijeli talog. Smjesi je određen pH (pH~7). Smjesa je zagrijavana uz konstantno miješanje tijekom 2 sata. Nakon 2 sata kuhanja nastao je smeđezeleni talog. Smjesa je profiltrirana, a talog zaostao na filter papiru osušen je u sušioniku (na temperaturi od 50 °C). Eksperimentalna masa dobivenog produkta iznosila je 0,024 g. Nastali produkt je analiziran pomoću IR spektroskopije.

#### **b) Sinteza metaloorganske mreže pomoću cinkova(II) nitrata heksahidrata i 1,4-bis(4-karboksifenoksi) butan dikarboksilne kiseline**

1 mmol (0,330 g) Dp4J otopljeno je u tikvici u 20 mL dimetilformamida konstantno miješanje i zagrijavanje pri temperaturi od 90 °C. Nastalo je žućkasto obojenje s pojavom bijelog taloga. Sadržaju u tikvici dodano je 3 kapi trietilamina i 10 mL dimetilformamida kako bi se nastali talog otopio. Nastala je bistra žućkasta otopina. Zatim je dodano 1 mmol (0,297 g) cinkovog nitrata heksahidrata te 2 kapi vode. Smjesi je određen pH (pH~7,5). Smjesa je zagrijavana uz konstantno miješanje tijekom 2 sata. Nakon 2 sata zagrijavanja nije došlo do promjene boje niti pojave taloga. Spoj se istaloži stajanjem na sobnoj temperaturi. Smjesa je profiltrirana, a talog zaostao na filter papiru osušen je u sušioniku. Nastali produkt je analiziran pomoću IR spektroskopije.

#### **c) Sinteza metaloorganske mreže pomoću cinkova(II) nitrata heksahidrata i 1,5-bis(4-karboksifenoksi) pentan dikarboksilne kiseline**

1 mmol (0,344 g) Dp5J otopljeno je u tikvici u 20 mL dimetilformamida i 3 kapi trietilamina uz konstantno miješanje i zagrijavanje pri temperaturi od 90 °C. Nastala je bistra žućkasta otopina. Zatim je dodano 1 mmol (0,297 g) cinkovog nitrata heksahidrata te

2 kapi vode. Smjesi je određen pH (pH~7,5). Nije došlo do promjene boje niti pojave taloga. Smjesa je zagrijavana uz konstantno miješanje tijekom 2 sata. Nakon 2 sata kuhanja nastala je mala količina bijelog taloga. Smjesa je profiltrirana, a talog zaostao na filter papiru osušen je u sušioniku. Nastali produkt je analiziran pomoću IR spektroskopije.

#### **d) Sinteza metaloorganske mreže pomoću cinkova(II) nitrata heksahidrata i 1,6-bis(4-karboksifenoksi) heksan dikarboksilne kiseline**

1 mmol (0,297 g) Dp6J otopljeno je u tikvici u 20 mL dimetilformamida te 3 kapi trietilamina uz konstantno miješanje i zagrijavanje pri temperaturi od 90 °C. Nastala je prozirna žućkasta otopina bez taloga. Zatim je dodano 1 mmol (0,297 g) cinkovog nitrata heksahidrata. Nastali bijeli talog zaostao je i nakon daljnjeg dodavanja 15 mL dimetilformamida. Dodavanjem 3 kapi vode pojava taloga bila je još veća. Smjesa je zagrijavana uz konstantno miješanje tijekom 2 sata. Nakon 2 sata kuhanja nastala je žućkasta otopina s pojavom bijelog taloga. Smjesa je profiltrirana, a talog zaostao na filter papiru osušen je u sušioniku. Eksperimentalna masa dobivenog produkta iznosila je 0,011 g. Nastali produkt je analiziran pomoću IR spektroskopije.

### **3.4. Sinteza metaloorganskih mreža sa cinkom(II) u autoklavu**

0,5 mmol Dp(x)J otopljeno je u 12 ml DMF-a te je dodano 1-2 kapi trietilamina i vode. Nastala je slabo zamućena otopina koja je zagrijavana sve dok nije nastala bistra otopina. U drugoj tikvici otopljeno je 0,5 mmol  $\text{ZnNO}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  u 3 ml DMF-a. Otopina  $\text{ZnNO}_3$  dodana je u prethodno pripremljenu ohlađenu otopinu. Dodatkom otopine  $\text{ZnNO}_3$  nastala je žuto-zelena otopina bez taloga. Nastaloj otopini određen je pH te se postepeno dodavao trietilamin do pH~7. Prilagođavanjem pH postepeno je nastajao talog. Dobivena smjesa je prebačena u teflonski uložak te se zagrijavala u autoklavu na temperaturi od 80 °C u vremenima od:

- a) Dp3J - 27 sati
- b) Dp4J - 12 sati
- c) Dp5J - 29 sati

d) Dp6J - 27 sati

Po završetku zagrijavanja nastala smjesa je hladena u autoklavu tijekom 24 sata. Nastali produkti su ofiltrirani i sušeni na zraku. U svim sintezama nastali su smolasti produkti smeđe boje koji su sušenjem na zraku postepeno prelazili u žuti praškasti materijal. Jedino u slučaju sinteze Dp6JZnNIT smolasti produkt je ostao takav i nakon sušenja u eksikatoru. Nastali produkti su analizirani pomoću IR spektroskopije i termogravimetrijske analize.

### **3.5. Sinteza MOF5**

1,013 g tereftalne kiseline i 1,7 mL trietilamina otopljeno je u 80 mL DMF-a u okrugloj tikvici od 500 mL. 3,398 g cinkova acetata dihidrata otopljeno je u 100 mL DMF. Pripremljena otopina je postepeno dokapavana otopini tereftalne kiseline uz miješanje (15 minuta). Nastala smjesa je miješana oko 2,5 sata na magnetskoj miješalici. Po završetku miješanja produkt je ofiltriran preko Buechnerova lijevka, osušen (u sušioniku) te je izračunato iskorištenje. Nastali produkt je analiziran pomoću termogravimetrijske analize i IR spektroskopije.

### **3.6. Reakcija zamjene otapala s Dp6JZnNIT**

U posudicu je stavljen komadić smolastog uzorka Dp6JZnNIT te je dodano nekoliko mL kloroforma i posudica je začepljena. Prvotno je uzorak plivao na površini kloroforma, što ukazuje na to da uzorak ima manju gustoću od kloroforma. Međutim, nakon 14 dana, uzorak je potonuo na dno posudice, što ukazuje na promjenu u gustoći uzorka. Proces zamjene otapala se odvijao uz promjenu boje iz tamnocrvene (smolasti uzorak) u žutu (uzorak s kloroformom). Nakon 14 dana uzorak je ofiltriran te je osušen na zraku. Uzorak je potom karakteriziran termogravimetrijskom analizom.



### **3.7. Instrumentalne metode**

#### **3.7.1. Infracrvena spektroskopija**

IR spektri priređenih spojeva snimljeni su pomoću Shimadzu FTIR 8400S spektrometra u valnom području od 400 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ , (rezolucija : 800 x 600) tehnikom KBr pastile. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30.

#### **3.7.2. Termogravimetrijska analiza**

TGA analiza je provedena na simultanom uređaju TGA<sup>5</sup>-DSC<sup>6</sup>, TGA/DSC 1 model (Mettler Toledo). Uzorci su ispitivani u atmosferi kisika, uz brzinu protoka plina 200 mL/min, s korakom snimanja 10 °C/min u temperaturnom području od 30 do 800 °C.

#### **3.7.3. Elementarna analiza**

Elementarna analiza je kvalitativno, određivanje elemenata prisutnih u uzorku, ili kvantitativno, određivanje količine prisutnih elemenata u uzorku. Elementarna analiza ugljika, vodika i dušika je najčešće korištena kako bi se dokazao/odredio elementarni sastav organskog uzorka. CHN analiza spojeva napravljena je na Perkin Elmer CHNS/O 2400 series II analizatoru na Poljoprivrednom fakultetu u Osijeku.

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

### **4.1. FT-IR analiza pripremljenih karboksilnih kiselina**

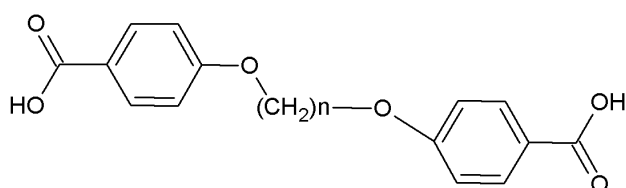
U FT-IR spektrima karboksilnih kiselina uočava se nekoliko maksimuma važnih za tumačenje kompleksacije cinka. U valnom području na približno 3000  $\text{cm}^{-1}$  uočava se široki maksimum O-H istežne vibracije zajedno s istežnim vibracijama C-H skupine alifatskog lanca i aromatskog prstena. C=O vibracija karboksilne skupine nalazi se pri približno 1690  $\text{cm}^{-1}$  u svim spektrima karboksilnih kiselina, dok se C-O vibracija uočava

---

<sup>5</sup> TGA - Thermogravimetric Analysis

<sup>6</sup> DSC – Differential Scanning Calorimetry

približno kod  $1350\text{ cm}^{-1}$ . C=O vibracija je pomaknuta prema nižim valnim brojevima u odnosu na monomerne kiseline, na  $1760\text{ cm}^{-1}$ , [28] vjerojatno zbog nastajanja dimera u čvrstom stanju. Dvije navedene vibracije vrlo su značajne za tumačenje kompleksacije jer prilikom deprotoniranja karboksilne kiseline nastaje rezonantna struktura  $\text{R-COO}^-$  kod koje se istezna vibracija C=O skupine pomiče prema nižim valnim brojevima, dok se C-O istezna vibracija pomiče prema višim valnim brojevima. Pri nastanku kompleksa s karboksilnim kiselinama ove dvije vibracije se tumače kao antisimetrična ( $\nu_{\text{as}}$ ) i simetrična ( $\nu_{\text{s}}$ ) istezna vibracija karboksilatnog aniona. Ukoliko se odredi razlika ( $\Delta$ ) između antisimetrične i simetrične vibracije moguće je pretpostaviti način vezanja metalnog iona na karboksilnu kiselinu: monodentantno, premosno ili kelatno [29-30]. U spektrima karboksilnih kiselina uočava se još nekoliko značajnih maksimuma.  $\text{C}_{\text{aromatski}}-\text{O}-\text{C}_{\text{alifatski}}$  vibracija nalazi se pri  $1250\text{ cm}^{-1}$  što ukazuje da prilikom oksidacije aldehida nije došlo do raspada spoja. Vibracije karakteristične za *p*-substituirani benzenski prsten nalaze se pri  $850\text{ cm}^{-1}$ , dok se vibracija pri  $780\text{ cm}^{-1}$  može tumačiti kao deformacija kisikovih atoma u ravnini karboksilatne skupine. S obzirom na rezultate FT-IR spektroskopije predložena je molekulska struktura dikiselina (Slika 12).



Dp3J; n=3

Dp4J; n=4

Dp5J; n=5

Dp6J; n=6

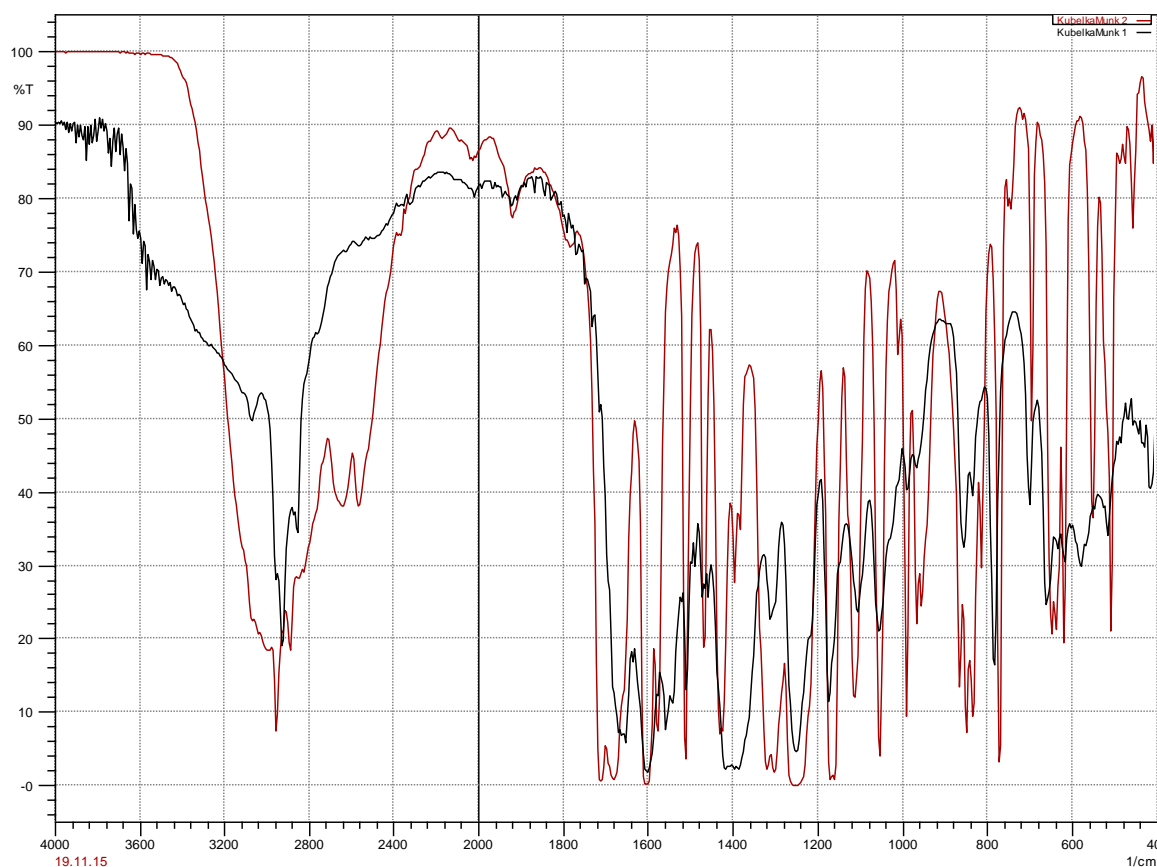
*Slika 12. Prikaz molekulske građe pripremljenih dikiselina.*

## 4.2. FT-IR analize spektara pripremljenih kompleksa metaloorganskih mreža i dikarboksilnih kiselina

### a) Usporedba FT-IR spektara Dp3JZnNIT i dikarboksilne kiseline, Dp3Jones

FT-IR analizom uočava se izostanak OH skupine pri  $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ . Vibracija antisimetričnog istezanja karboksilne skupine uočava se pri  $1653\text{ cm}^{-1}$  i  $1558\text{ cm}^{-1}$ , dok je

vibracija pri  $1415\text{ cm}^{-1}$  pripisana simetričnom istežanju (Slika 13). Razlika antisimetričnih i simetričnih istežanja ukazuje na dva moguća načina vezanja liganda: monodentantni: (i)  $\Delta = 1653\text{ cm}^{-1} - 1415\text{ cm}^{-1} = 238\text{ cm}^{-1}$ , (ii) prenosni  $\Delta = 1555 - 1415\text{ cm}^{-1} = 143\text{ cm}^{-1}$  (Tablica 1). U području od  $1250\text{ cm}^{-1}$  uočavaju se vibracije  $C_{\text{aromatski}}-O-C_{\text{alifatski}}$  koje dokazuju da je ligand postojan i pri vezanju cinkova iona. Vibracije benzenskog prstena tipične za *p*-supstituciju uočavaju se u području  $856-850\text{ cm}^{-1}$  ( $856\text{ cm}^{-1}$  para položaj). Pri  $\sim 780\text{ cm}^{-1}$  se uočava deformacija karboksilne  $\text{CO}_2$  skupine, takozvano škarenje („*Scissoring*“). Rezultati FT-IR spektroskopije pokazuju da je prilikom reakcije došlo do vezanja cinkova iona za karboksilnu kiselinu te je moguće da Dp3J kiselina koordinira cinkov ion.



Slika 13. IR spektri Dp3JZnNIT (crno) i Dp3Jones (crveno).

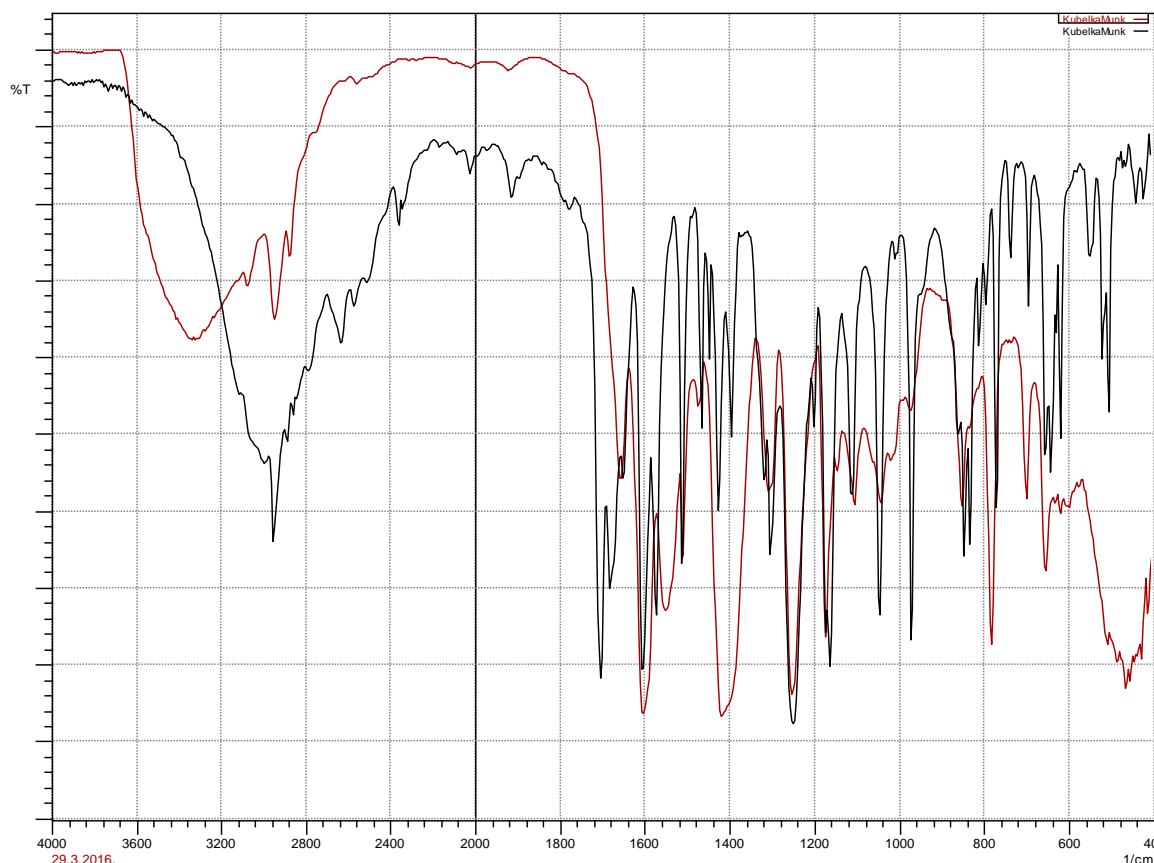
**Tablica 1.** Valna područja antisimetričnih i simetričnih istezanja karboksilne skupine Dp3JZnNIT te način vezanja liganda.

| Naziv spoja | Antisimetrična istezanja / $\text{cm}^{-1}$ : | Simetrična istezanja / $\text{cm}^{-1}$ : | $\Delta$ / $\text{cm}^{-1}$ | Način vezanja liganda |
|-------------|---|---|-----------------------------|-----------------------|
| Dp3JZnNIT   | 1653  | 1415                                      | 238                         | Monodentantni         |
|             | 1558  |   | 143                         | Premosni              |

### b) Usporedba FT-IR spektara Dp4JZnNIT i dikarboksilne kiseline, Dp4Jones

FT-IR analizom uočava se izostanak OH skupine pri  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Vibracija antisimetričnog istezanja karboksilne skupine uočava se pri  $1650 \text{ cm}^{-1}$  i  $1553 \text{ cm}^{-1}$  (Slika 14) dok je vibracija pri  $1418 \text{ cm}^{-1}$  pripisana simetričnom istezanju. Razlika antisimetričnih i simetričnih istezanja ukazuju na dva moguća načina vezanja liganda:

(i) premosni:  $\Delta = 1553 \text{ cm}^{-1} - 1418 \text{ cm}^{-1} = 135 \text{ cm}^{-1}$ ; (ii) monodentantni:  $\Delta = 1650 \text{ cm}^{-1} - 1418 \text{ cm}^{-1} = 232 \text{ cm}^{-1}$  (Tablica 2). Vibracije benzenskog prstena karakteristične za *p*-supstituciju uočavaju se pri  $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$ . U području od  $1250 \text{ cm}^{-1}$  uočavaju se vibracije  $\text{C}_{\text{aromatski}}-\text{O}-\text{C}_{\text{alifatski}}$  koje dokazuju da je ligand postojan i pri vezanju cinkova iona. Pri  $\sim 780 \text{ cm}^{-1}$  se uočava deformacija karboksilne  $\text{CO}_2$  skupine, takozvano škarenje („*Scissoring*“). Rezultati FT-IR spektroskopije pokazuju da je prilikom reakcije došlo do vezanja cinkova iona za karboksilnu kiselinu te je moguće da Dp4J kiselina koordinira cinkov ion monodentantno i premosno.



**Slika 14.** IR spektri Dp4JZnNIT (*crveno*) i Dp4Jones (*crno*).

**Tablica 2.** Valna područja antisimetričnih i simetričnih istežanja karboksilne skupine Dp4JZnNIT te način vezanja liganda.

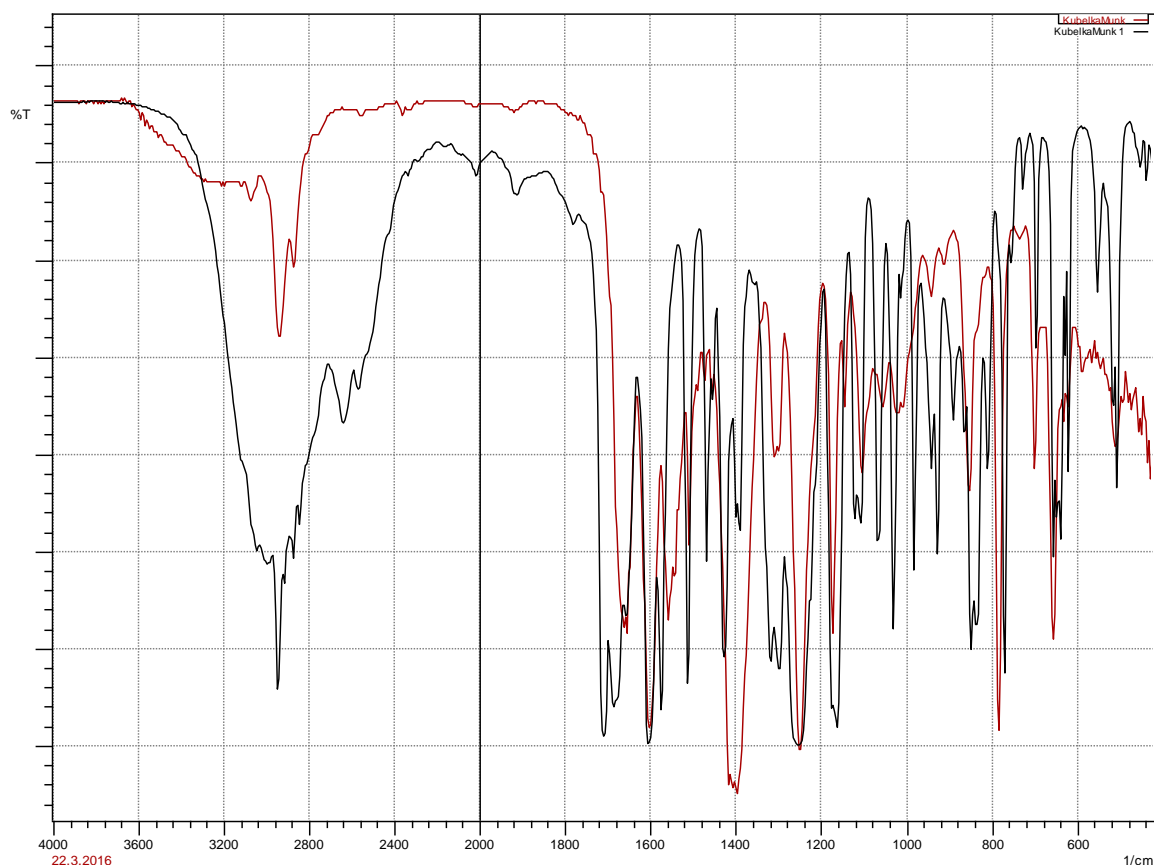
| <i>Naziv spoja</i> | <i>Antisimetrična istežanja / cm<sup>-1</sup>:</i> | <i>Simetrična istežanja / cm<sup>-1</sup>:</i> | <i>Δ / cm<sup>-1</sup></i> | <i>Način vezanja liganda</i> |
|--------------------|--|--|----------------------------|------------------------------|
| <i>Dp4JZnNIT</i>   | 1650   | 1418   | 232                        | <i>Monodentantni</i>         |
|                    | 1553   |  | 135                        | <i>Premosni</i>              |

**c) Usporedba FT-IR spektara pripremljenog Dp5JZnNIT i dikarboksilne kiseline, Dp5J**

FT-IR analizom uočava se izostanak OH skupine pri 3000 cm<sup>-1</sup> (Slika 15). Vibracija antisimetričnog istežanja karboksilne skupine uočava se pri 1656 cm<sup>-1</sup> i 1559 cm<sup>-1</sup>, dok je

vibracija pri  $1412\text{ cm}^{-1}$  pripisana simetričnom istezanju. Razlika antisimetričnih i simetričnih istezanja upućuje na dva moguća načina vezanja liganda:

(i) monodentantni:  $\Delta = 1656\text{ cm}^{-1} - 1412\text{ cm}^{-1} = 244\text{ cm}^{-1}$ , (ii) premosni  $\Delta = 1559\text{ cm}^{-1} - 1412\text{ cm}^{-1} = 147\text{ cm}^{-1}$  (Tablica 3). U području od  $1250\text{ cm}^{-1}$  uočavaju se vibracije  $\text{C}_{\text{aromatski}}\text{-O-C}_{\text{alifatski}}$  koje dokazuju da je ligand postojan i pri vezanju cinkova iona. Vibracije benzenskog prstena uočavaju se pri  $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ , na  $856\text{ cm}^{-1}$  karakteristične za para položaj. Pri  $\sim 780\text{ cm}^{-1}$  se uočava deformacija karboksilne  $\text{CO}_2$  skupine, takozvano škarenje („*Scissoring*“). Rezultati FT-IR spektroskopije pokazuju da je prilikom reakcije došlo do vezanja cinkova iona za karboksilnu kiselinu te je moguće da Dp5J kiselina koordinirana na cinkov ion monodentantno i premosno.



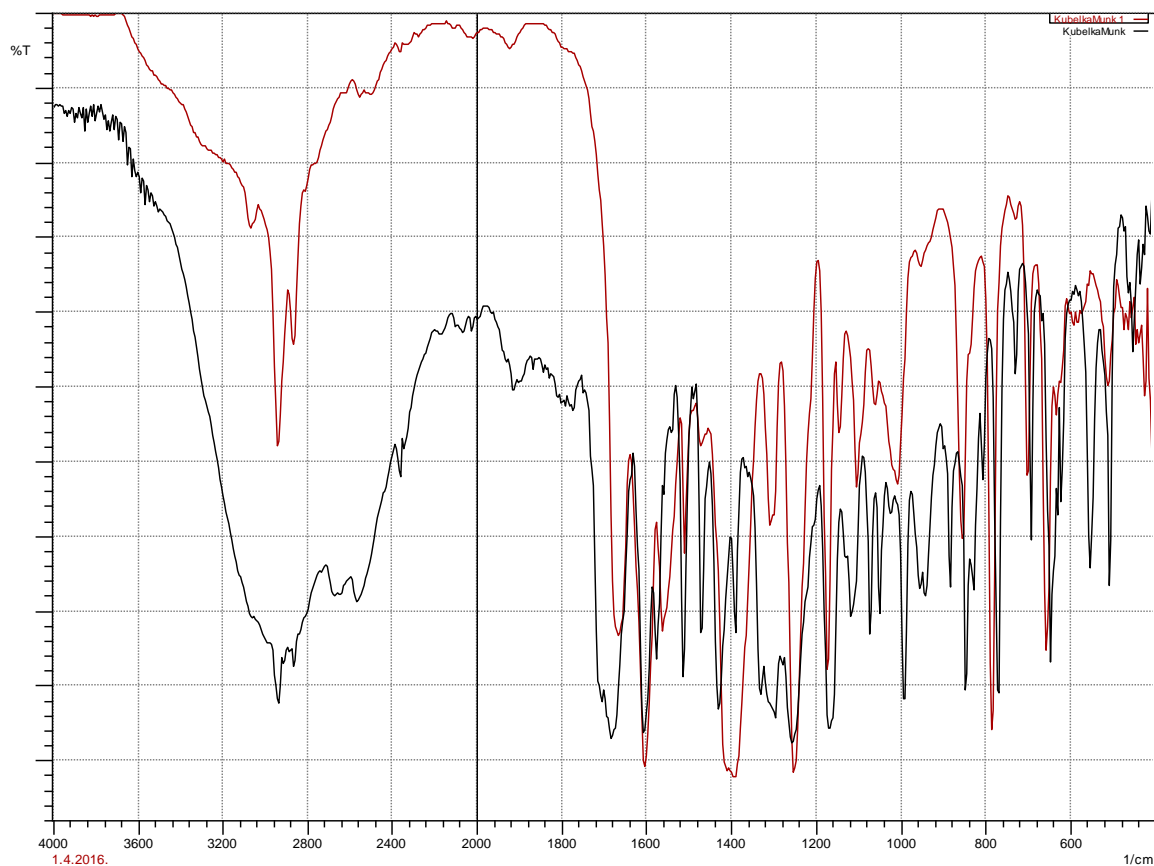
**Slika 15.** IR spektri Dp5JZnNIT (*crveno*) i Dp5Jones (*crno*).

**Tablica 3.** Valna područja antisimetričnih i simetričnih istezanja karboksilne skupine Dp5JZnNIT te način vezanja liganda.

| <i>Naziv spoja</i> | <i>Antisimetrična istezanja / cm<sup>-1</sup>:</i> | <i>Simetrična istezanja /cm<sup>-1</sup>:</i> | <i><math>\Delta</math> / cm<sup>-1</sup></i> | <i>Način vezanja liganda</i> |
|--------------------|--|---|--|------------------------------|
| <i>Dp5JZnNIT</i>   | 1656   | 1416  | 244  | <i>Monodentantni</i>         |
|                    | 1559   |   | 147  | <i>Premosni</i>              |

**d) Usporedba spektara pripremljenog Dp6JZnNIT i dikarboksilne kiseline, Dp6Jones**

FT-IR analizom uočava se izostanak OH skupine pri 3000 cm<sup>-1</sup>. Vibracije antisimetričnog istezanja karboksilne kiseline uočava se pri 1659 cm<sup>-1</sup> i 1562 cm<sup>-1</sup>, dok je vibracija pri 1416 cm<sup>-1</sup> pripisana simetričnom istezanju (*Slika 16*). Razlika antisimetričnih i simetričnih istezanja ukazuju na jedan mogućai načina vezanja liganda: monodentantni: (i)  $\Delta = 1659 \text{ cm}^{-1} - 1416 \text{ cm}^{-1} = 243 \text{ cm}^{-1}$ , (ii)  $\Delta = 1562 \text{ cm}^{-1} - 1416 \text{ cm}^{-1} = 146 \text{ cm}^{-1}$  (*Tablica 4*). U području od 1250 cm<sup>-1</sup> uočavaju se vibracije C<sub>aromatski</sub>-O-C<sub>alifatski</sub> koje dokazuju da je ligand postojan i pri vezanju cinkova iona. Oštra vrpca koja se uočava pri 1250 cm<sup>-1</sup>, ukazuje na daljnu postojanost liganda. Vibracije benzenskog prstena tipične za p-supstytuciju uočavaju se u području 856-850 cm<sup>-1</sup>, 856 cm<sup>-1</sup> karakterističnim za para položaj. Pri ~780 cm<sup>-1</sup> se uočava deformacija karboksilne CO<sub>2</sub> skupine, takozvano škarenje („*Scissoring*“). Rezultati FT-IR spektroskopije pokazuju da je prilikom reakcije došlo do vezanja cinkova iona za karboksilnu kiselinu te je moguće da Dp6J kiselina koordinirana na cinkov ion monodentantno i premosno.



Slika 16. IR spektri Dp6JZnNIT (crveno) i Dp6Jones (crno).

Tablica 4. Valna područja antisimetričnih i simetričnih istezanja karboksilne skupine Dp6JZnNIT te način vezanja liganda.

| Naziv spoja | Antisimetrična istezanja / $\text{cm}^{-1}$ : | Simetrična istezanja / $\text{cm}^{-1}$ : | $\Delta$ / $\text{cm}^{-1}$ | Način vezanja liganda |
|-------------|---|---|-----------------------------|-----------------------|
| Dp6JZnNIT   | 1659  | 1416                                      | 243                         | Monodentantni         |
|             | 1562  |   | 146                         | Premosni              |

Usporedbom spektara (Slika 13-16) uočavaju se slična valna područja pripremljenih spojeva dikarboksilnih kiselina i MOF-ova koja su opisana i navedena tablično (Tablica 5):

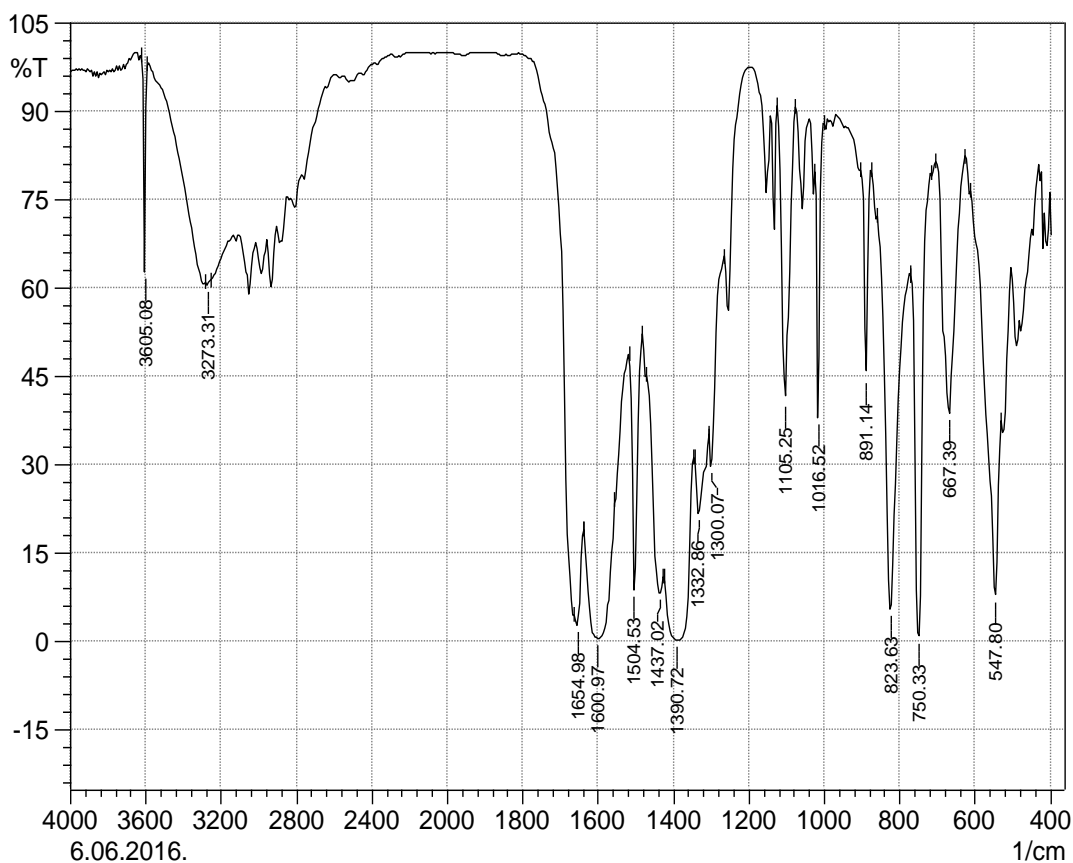


**Tablica 5.** Prikaz valnih područja koja se uočavaju u svim pripremljenim spojevima dikarboksilnih kiselina i MOF-ova.

|  | Valna područja / $\text{cm}^{-1}$ : |
|--|-------------------------------------|
| Vibracija OH skupine karboksilne kiseline (dimera)                           | 3000                                |
| Vibracija benzenskog prstena (para položaj)                                  | 856                                 |
| Vibracije $\text{C}_{\text{aromatski}}-\text{O}-\text{C}_{\text{alifatski}}$ | 1250                                |
| Deformacija karboksilne $\text{CO}_2$ skupine                                | $\sim 780$                          |

e) FT-IR analiza MOF-a-5

U FT-IR spektru sintetiziranog MOF-a-5 mogu se uočiti prethodno opisane vibracije. Antisimetrična i simetrična vibracija karboksilnog aniona nalaze se na  $1600 \text{ cm}^{-1}$  odnosno  $1390 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta = 210 \text{ cm}^{-1}$ , što upućuje na premosnu koordinaciju tereftalne kiseline na cinkov kation. Od ostalih vibracija mogu se uočiti vibracije *p*-supstituiranog benzenskog prstena na  $823 \text{ cm}^{-1}$  i deformacijske vibracije karboksilnog aniona pri  $750 \text{ cm}^{-1}$  (Slika 17).

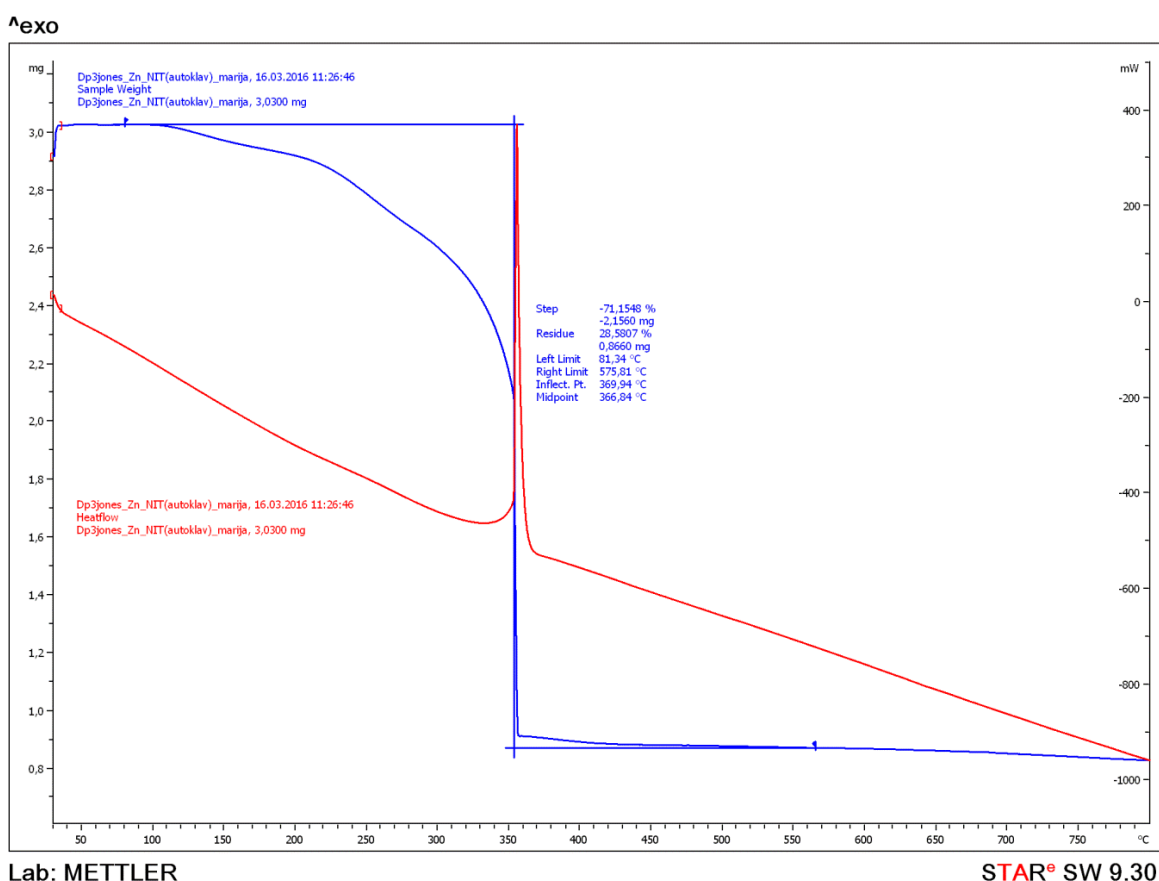


Slika 17. FT-IR spektar MOF-a-5.

### 4.3. Termogravimetrijske analize pripremljenih metaloorganskih mreža

#### a) Termogravimetrijska analiza pripremljene metaloorganske mreže - Dp3JZnNIT

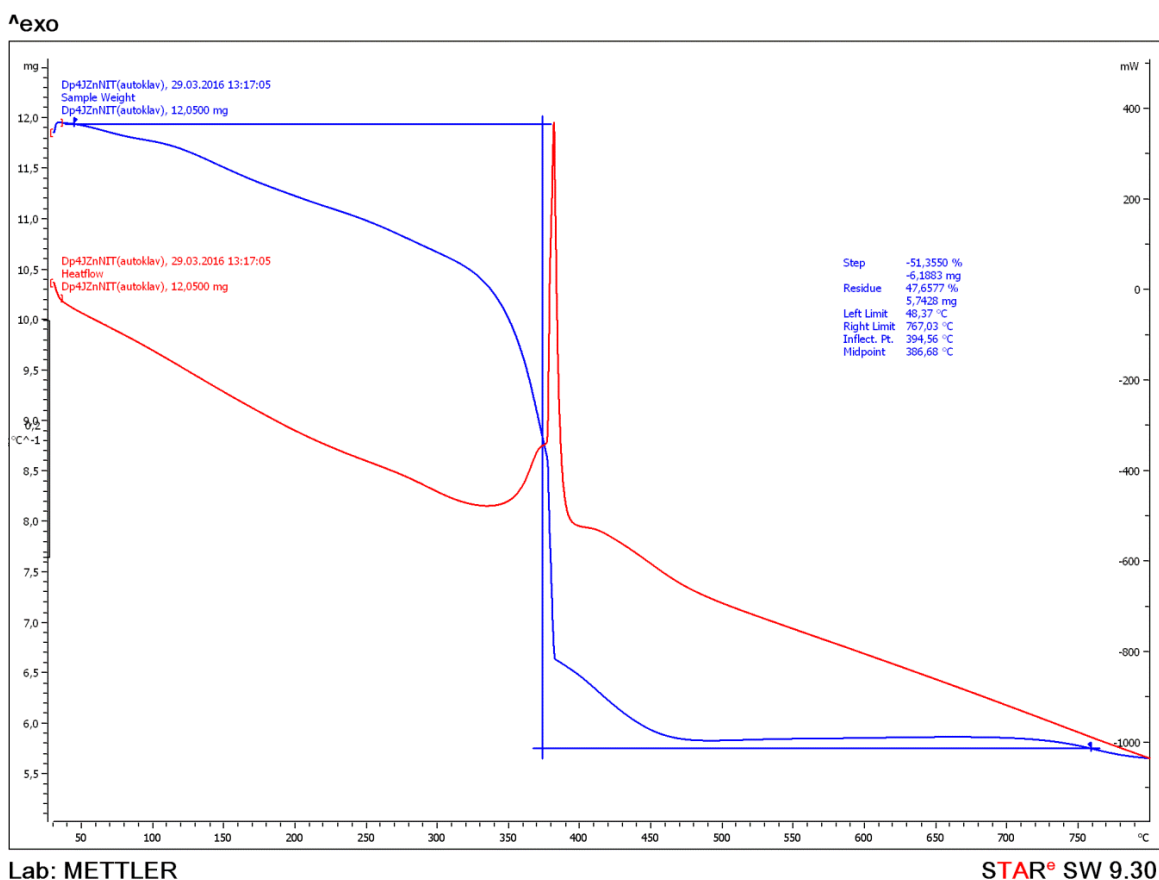
Termički raspad produkta odvija se u jednom koraku do 369 °C (Slika 18). Pretpostavlja se da je 71 % (2,1786 mg) početnog spoja organski ligand, dok je 27 % (0,8419 mg) preostalog udjela ZnO, koji zaostaje nakon termičkog raspada. Oštar maksimum na DSC krivulji pri ~370 °C koji se uočava predstavlja termički raspad liganda. Maseni udio cinka u kompleksu je 22,57 %. Na temelju dobivenih rezultata može se pretpostaviti da na jedan ligand dolazi 1,5 cinkova iona, odnosno da kiselina koordinira cinkov ionu stehiometrijskom omjeru 1:1,5.



Slika 18. TGA pripremljenog MOF-a - Dp3JZnNIT (plavo-TG krivulja, crveno-DSC krivulja).

## b) Termogravimetrijska analiza pripravljene metaloorganske mreže - Dp4JZnNIT

Termički raspad produkta odvija se u jednom koraku do 394 °C (*Slika 19*) Pretpostavlja se da je 51 % (6,2467 mg) početnog spoja organski ligand, dok je 47 % (5,6767 mg) preostalog udjela ZnO koji zaostaje nakon termičkog raspada. Oštar maksimum na DSC krivulji pri ~390 °C, predstavlja termički raspad liganda. Maseni udio cinka u kompleksu je 38,69 %. Na temelju dobivenih rezultata može se pretpostaviti da na jedan ligand dolazi 2,2 cinkova iona, odnosno da kiselina koordinira cinkov ion u stehiometrijskom omjeru 1:2,2.

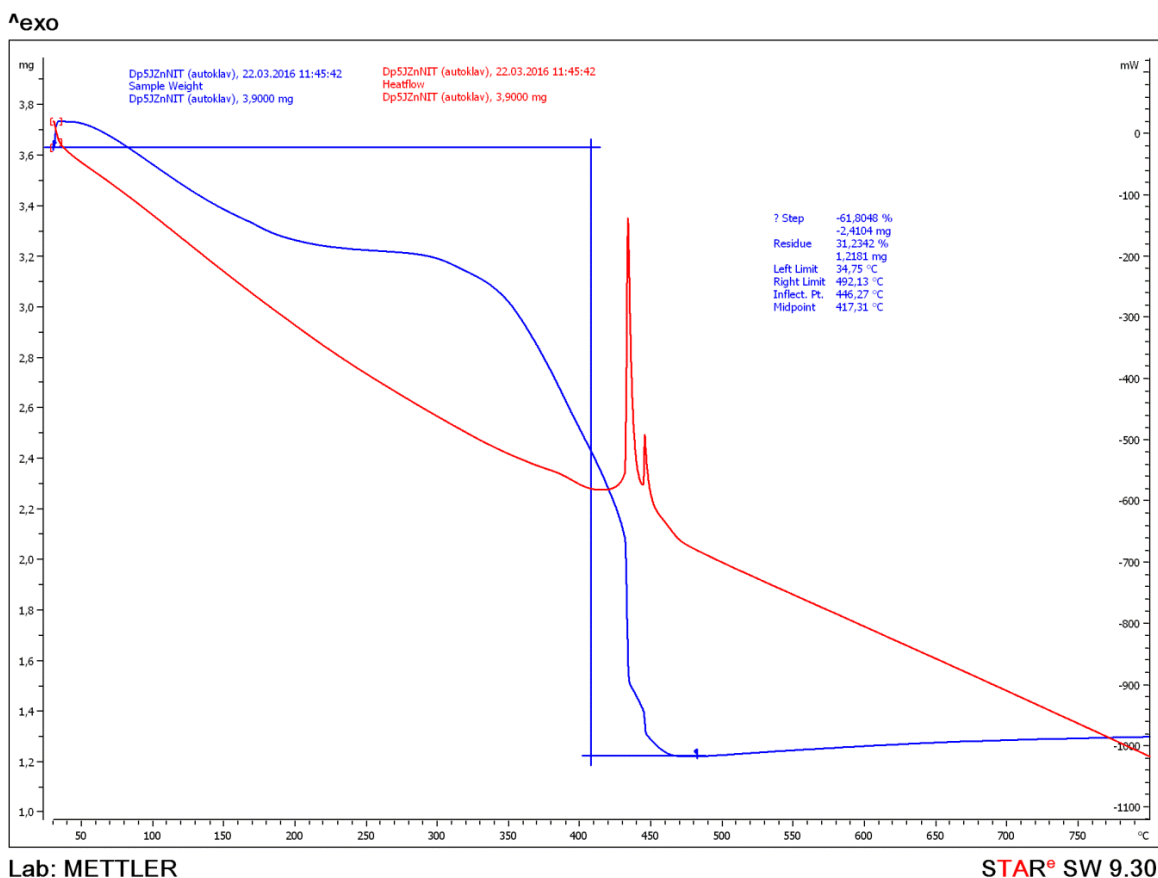


*Slika 19. TGA pripravljenog MOF-a -Dp4JZnNIT (plavo-TG krivulja, crveno-DSC krivulja).*

## c) Termogravimetrijska analiza pripravljene metaloorganske mreže - Dp5JZnNIT

Termički raspad produkta odvija se u jednom koraku do 446 °C (*Slika 20*). Pretpostavlja se da je 62 % (2,4452 mg) početnog spoja organski ligand, dok je 32 % (1,2820 mg) preostalog udjela ZnO, koji zaostaje nakon termičkog raspada. Oštar

maksimum na DSC krivulji pri  $\sim 447$  °C, predstavlja termički raspad liganda. Maseni udio cinka u kompleksu je 30,11 %. Na temelju dobivenih rezultata može se pretpostaviti da na jedan ligand dolaze dva cinkova iona, odnosno da se kiselina koordinira na cinkov ion u stehiometrijskom omjeru 1: 2.

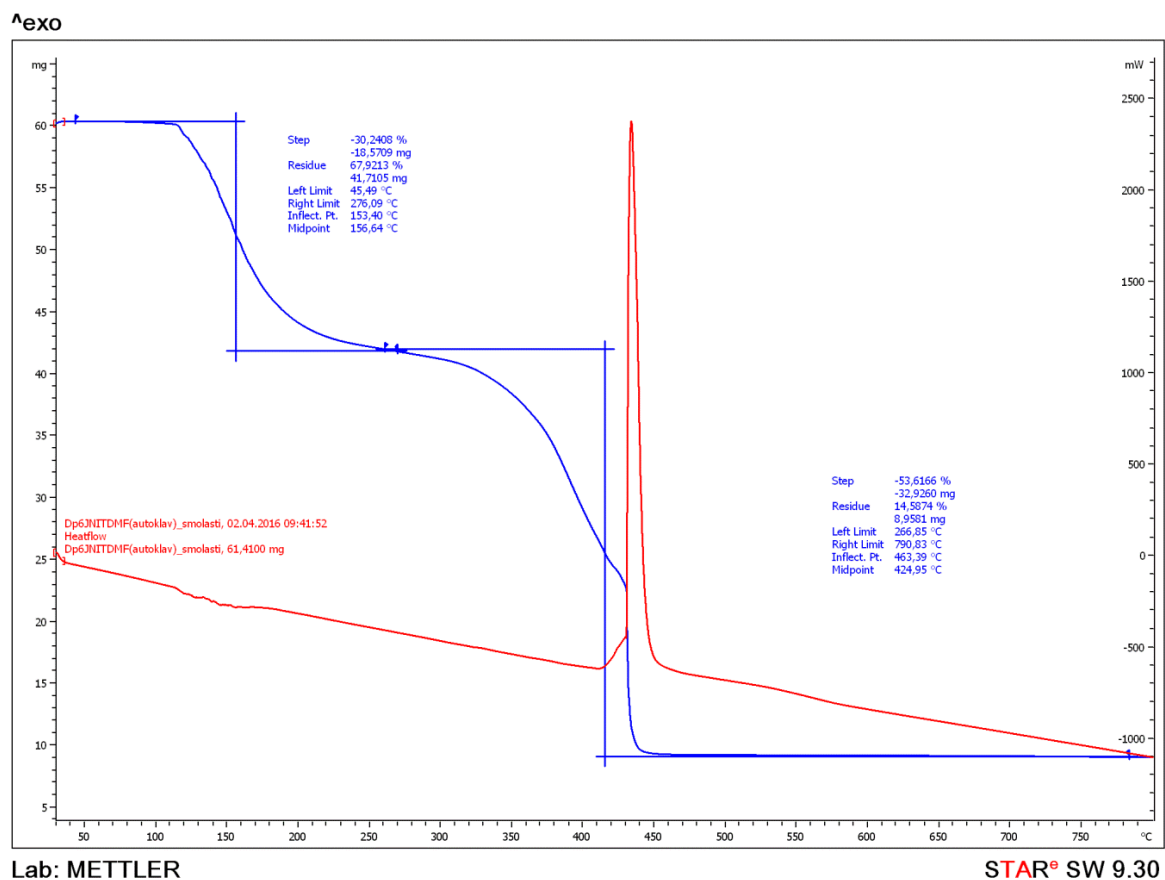


*Slika 20. TGA pripravljenog MOF-a – Dp5JZnNIT (plavo-TG krivulja, crveno-DSC krivulja).*

#### d) Termogravimetrijska analiza pripravljene metaloorganske mreže - Dp6JZnNIT

Termički raspad produkta odvija se u dva koraka (*Slika 21*). Prvi korak se odvija do 153 °C što je pripisano isparavanju molekula DMF-a iz spoja, a drugi do 463 °C. Pretpostavlja se da je 30 % (18,9767 mg) početnog spoja organski ligand, dok je 67 % (41,3080 mg) preostalog udjela ZnO, koji zaostaje nakon termičkog raspada. Oštar maksimum na DSC krivulji pri  $\sim 463$  °C predstavlja termički raspad liganda. Maseni udio cinka u kompleksu je 17,78 %. Na temelju dobivenih rezultata može se pretpostaviti da na

jedan ligand dolazi jedan cinkov ion, odnosno da kiselina koordinira cinkov ion u stehiometrijskom omjeru 1:1 (Tablica 6).



Slika 21. TGA pripravljenog MOF-a – Dp6JZnNIT (plavo-TG krivulja, crveno-DSC krivulja).

Tablica 6. Prikaz stehiometrijskih omjera cinkova iona i vezanog liganda te njihovi maseni udjeli.

|           | w<br>(ligand)/% | m<br>(ligand)/mg | w<br>(ZnO)/% | m<br>(ZnO)/mg | w <sub>ex.</sub><br>(Zn, spoj)/% | omjer<br>liganda i Zn |
|-----------|-----------------|------------------|--------------|---------------|----------------------------------|-----------------------|
| Dp3JZnNIT | 71              | 2,1786           | 27           | 0,8419        | 22,57                            | 1:1,5                 |
| Dp4JZnNIT | 51              | 6,2467           | 47           | 5,6767        | 38,69                            | 1: 2,2                |
| Dp5JZnNIT | 62              | 2,4452           | 32           | 1,2820        | 30,11                            | 1:2                   |
| Dp6JZnNIT | 67              | 41,3080          | 30           | 18,9767       | 17,78                            | 1:1                   |

Prema dobivenim rezultatima na temelju TG analize pretpostavlja se da stabilnost spojeva raste s obzirom na povećanje broja alifatskih grupa u lancima. Dp3JZnNIT zbog termičkog raspada liganda pri temperaturi ~370 °C (Tablica 7) ima najmanju stabilnost, a u

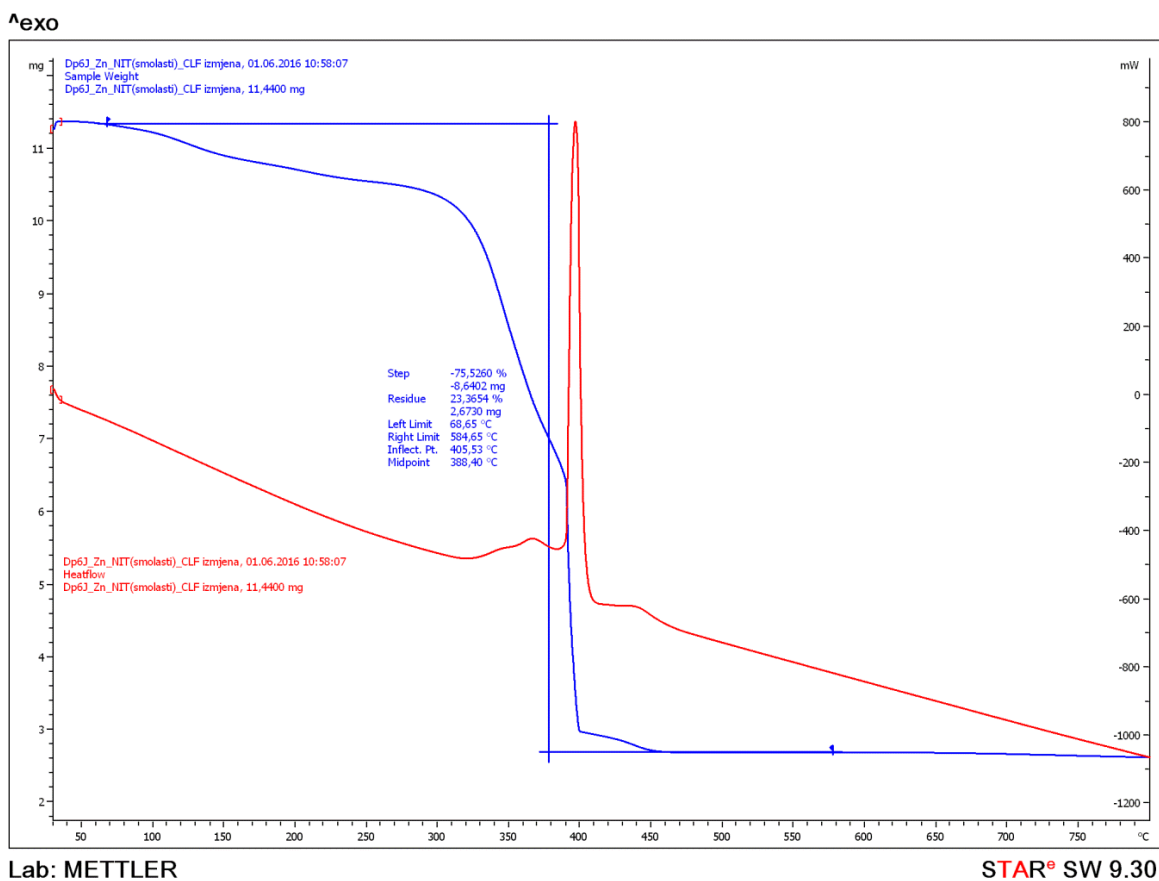
daljnjem nizu povećanja stabilnosti slijedi Dp4JZnNIT (~395 °C), zatim Dp5JZnNIT (~447 °C) te Dp6JZnNIT (~463 °C). Kako je već prije spomenuto, (vidi 2.6.) interpenetracijom se postiže smanjivanje pora u koje se mogu smjestiti molekule otapala. Međutim, interpenetracijom se može postići da se poveća stabilnost spoja, upravo zbog više prožetih mreža, koje se teže mogu urušiti. Bez obzira na smanjeni volumen pora, moguće je da su molekule otapala i dalje zadržane u njima, ali se molekule otapala mogu teže ukloniti ili zamijeniti s nekim drugim otapalom. Pretpostavlja se da se povećanjem termičkog raspada liganda, povećava termička stabilnost spojeva u nizu Dp3JZnNIT < Dp4JZnNIT < Dp5JZnNIT < Dp6JZnNIT, zbog moguće pojave interpenetracije unutar MOF-ova. Kako se broj alifatskih grupa u lancu povećava, tako je moguće i povećanje stupnja interpenetracije što spoj čini manje fleksibilnim, ali znatno stabilnijim.

**Tablica 7.** Povećanjem broja alifatskih grupa u lancu povećava se termički raspad liganda.

|                  | <i>Termički raspad liganda / °C</i> | <i>Broj alifatskih grupa u lancu</i> |
|------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| <i>Dp3JZnNIT</i> | ~370                                | 3                                    |
| <i>Dp4JZnNIT</i> | ~ 395                               | 4                                    |
| <i>Dp5JZnNIT</i> | ~447                                | 5                                    |
| <i>Dp6JZnNIT</i> | ~463                                | 6                                    |

#### **4.4. Termogravimetrijska analiza pripravljene metaloorganske mreže, Dp6JZnNIT, nakon izmjene otapala**

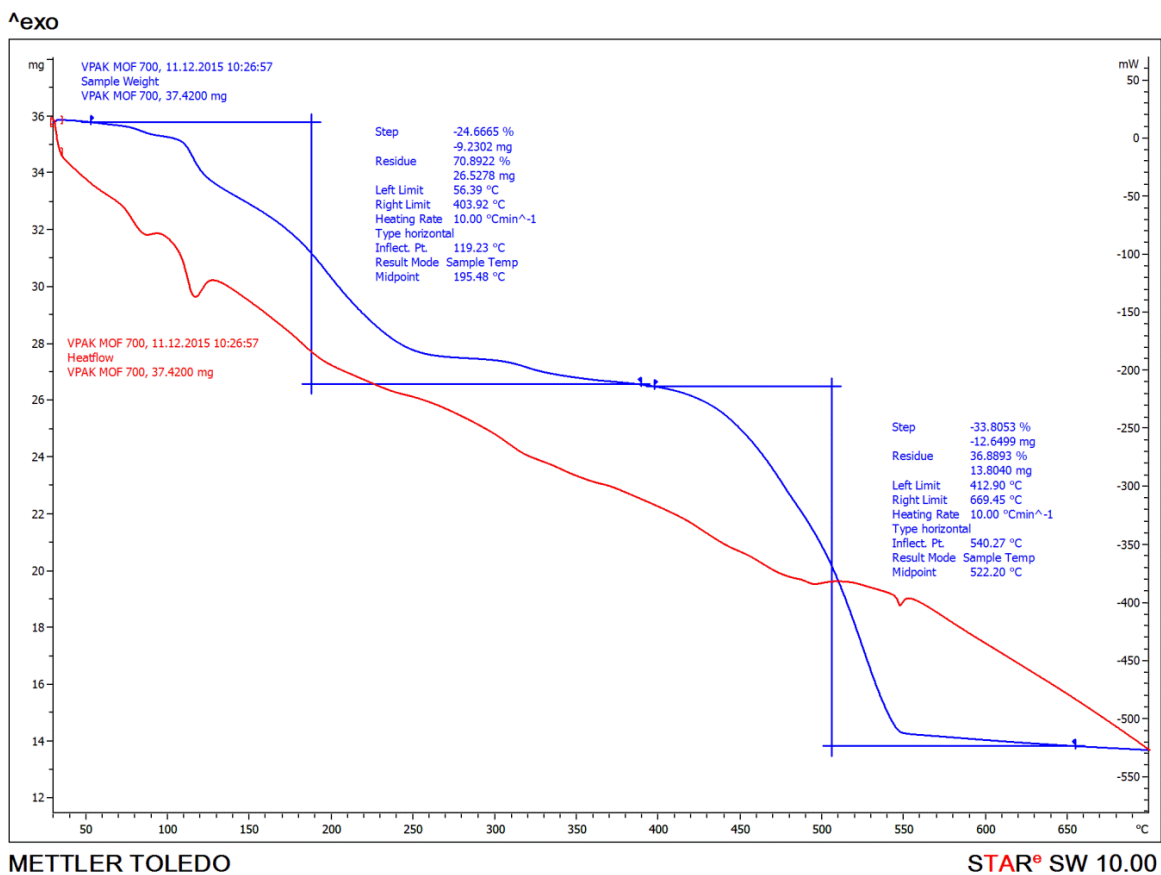
Termički raspad produkta odvija se u jednom koraku do ~405 °C. Na TGA/DSC krivulji nije vidljiva promjena mase pri 150 °C koja bi odgovarala vrelištu DMF-a, što se može uočiti kod drugih pripremljenih MOF-ova. Kako porozni spojevi sadrže pore, u koje se mogu smjestiti molekule otapala, pretpostavlja se da se molekula kloroforma nalazi u porama materijala. Dodatni dokaz predstavlja i bubrenje uzorka. Pretpostavlja se da je 75 % (8,6402 mg) početnog spoja organski ligand, dok je 23 % (2,6730 mg) preostalog udjela ZnO, koji zaostaje nakon termičkog raspada (*Slika 22*). Oštar maksimum na DSC krivulji (~405 °C) ukazuje na termički raspad liganda.



*Slika 22. TGA pripravljenog MOF-a – Dp6JZnNIT nakon zamjene otapala (plavo-TG krivulja, crveno-DSC krivulja).*

#### 4.5. Termogravimetrijska analiza MOF-a-5

Termički raspad liganda odvija se u dva koraka. Prvi korak se odvija do 119 °C, dok drugi do 540 °C. Pretpostavlja se da je 24 % (9,2302 mg) početnog spoja organski ligand, dok je 70 % (26,5278 mg) preostalog udjela ZnO, koji zaostaje nakon termičkog raspada (*Slika 23*). Termički raspad liganda odvija se na temperaturi od ~560 °C.



**Slika 23.** TG analiza MOF-a-5 (plavo-TG krivulja, crveno-DSC krivulja).

Uspoređujući TG analize  $Dp_{(x)}JZnNIT$  ( $x = 3,4,5,6$ ) s MOF-om-5, mogu se uočiti sličnosti: visoka termička stabilnost od 370 do 550 °C, otparavanje molekule DMF-a pri 153 °C, preostala masa nakon termičkog raspada liganda se odnosi na ZnO.

Smolasti produkti vjerojatno sadrže otapala DMF-a u svojoj strukturi koje postepeno isparavaju iz spoja, osim u slučaju  $Dp_6JZnNIT$  gdje su očito vezane jačim interakcijama za molekulu domaćina, pa nastaje host-guest kompleks, što je uočljivo na TG analizi u prvom koraku.



#### 4.6. Elementarna analiza

Rezultati provedene elementarne analiza pripremljenih MOF-ova (Dp5JZnNIT, Dp6JZnNIT) prikazani su tablično (*Tablica 8*):

*Tablica 8. Rezultati elementarne analize te predložene empirijske formule spojeva.*

|  | C / %<br>Izračunato /<br>izmjereno | H / %<br>Izračunato /<br>izmjereno | Računati<br>stehiometrijski<br>omjer<br>(Zn:ligand) | Predložena<br>empirijska<br>formula |
|--|------------------------------------|------------------------------------|---|-------------------------------------|
| <b>Dp3JZnNIT</b>                           | 45,87/44,80                        | 3,17/3,57                          | 1:2   | $C_{17}H_{14}O_6Zn_2$               |
| <b>Dp4JZnNIT</b>                           | n.i.                               | n.i.                               | n.o.  | n.o.                                |
| <b>Dp5JZnNIT</b>                           | 48,23 /47,39                       | 3,83/4,05                          | 1:2   | $C_{19}H_{18}O_6Zn_2$               |
| <b>Dp6JZnNIT</b><br>(izmjena<br>kloroform) | 49,31 /49,75                       | 4,14 /4,05                         | 1:2   | $C_{20}H_{20}O_6Zn_2$               |

\* n.i. – nije izmjereno, n.o. – nije određeno

Elementarnom analizom određen je udio C i H u tri dobivena spoja te je predložen stehiometrijski omjer i empirijska formula. Za spojeve Dp3JZnNIT, Dp5JZnNIT i Dp6JZnNIT utvrđen je stehiometrijski omjer 1:2 koji najbolje odgovara predloženim empirijskim formulama, odnosno rezultatima C i H analize. Zbog premale količine uzorka spoja Dp4JZnNIT nije bilo moguće sa sigurnošću odrediti empirijsku formulu. Rezultati C, H analize za spoj Dp6JZnNIT razlikuju se od rezultata dobivenih termogravimetrijskom analizom (predloženi omjer 1:1). S obzirom da je elementarna analiza napravljena na uzorku kod kojeg je izvršena izmjena otapala kloroformom, može se pretpostaviti da zbog izostanka otapala, DMF-a, dolazi do promjene u molekularnoj građi spoja.

#### 4.7. Završni komentar rezultata i rasprave

Primarni cilj ovog diplomskog rada bila je sinteza poroznih MOF materijala sa cinkovim kationima. Budući da pri sobnoj temperaturi, difuzijom reaktanata te sintezom u autoklavu nisu nastali jedinični kristali, stoga nije moguće sa sigurnošću utvrditi molekularnu i kristalnu strukturu sintetiziranih spojeva. Zbog toga je ponovljena sinteza

dobro poznatog MOF spoja, [11] MOF-a-5 kojemu je poznata kristalna struktura te su uspoređeni rezultati FT-IR spektroskopije i termičke analize s novosintetiziranim spojevima Dp(x)ZnNIT serije. Kao što se može uočiti, rezultati ovih analiza u dobroj mjeri se podudaraju s poznatim spojem MOF-om-5 i stoga se može pretpostaviti da bi i spojevi sintetizirani u ovom diplomskom radu mogli imati sličnu kristalnu i molekulsku građu. Iako ne postoji čvrst dokaz koji upućuje na nastanak poroznih materijala, postoji nekoliko činjenica koje upućuju na pojavu poroznosti u sintetiziranim materijalima:

1. Prilikom sinteze spojeva Dp<sub>x</sub>ZnNIT (x = 3, 4, 5) u autoklavu nastaje materijal smolastog izgleda koji postepeno gubi otapalo te prelazi u žuti praškasti materijal, te je TG analizom utvrđeno da ne sadrži molekule otapala.
2. Spoj Dp<sub>6</sub>ZnNIT dobiven je sintezom s karboksilnom kiselinom koja ima 6 alifatskih skupina, koja je najduža kiselina. Po završetku sinteze ovog spoja nastaje smolasti materijal koji čak i dugotrajnim sušenjem na zraku ne gubi molekule otapala. TG analiza je pokazala da se u materijalu nalazi oko 30 % otapala, tj. DMF-a. Može se reći da nastaje gost-domaćin kompleks. Pokušaj zamjene otapala, DMF-a s kloroformom, rezultirao je nastankom materijala koji ne sadrži molekule otapala u svojim porama. Važno je napomenuti da je termičko ponašanje MOF-a-5 slično kao što je odlazak molekula DMF-a, pri čemu se primjenom istog otapala za zamjenu, tj. kloroforma, dobiju identični rezultati.
3. Provedenim sintezama metaloorganskih mreža uz konstantno miješanje pri sobnoj temperaturi i kratkim zagrijavanjem na magnetskoj miješalici (*vidi 3.1.3*) te konstantnim miješanjem i zagrijavanjem tijekom 2 sata na magnetskoj miješalici pri temperaturi od 90 °C (*vidi 3.1.4*) nisu nastali produkti s velikim iskorištenjima te su karakterizirani samo IR spektroskopijom. Međutim, na IR spektrima pripremljenih MOF-ova (Dp<sub>3</sub>ZnNIT, Dp<sub>4</sub>ZnNIT, Dp<sub>5</sub>ZnNIT i Dp<sub>6</sub>ZnNIT) uočena su slična valna područja kao i u spojevima pripremljenim u autoklavu. IR spektri navedenih sinteza nalaze se u prilogu (*Slika 24-30*).

S obzirom na dobivene rezultate možemo pretpostaviti da se u sva četiri slučaja radi o spojevima kod kojih je karboksilna grupa liganda vezana za cinkov kation premosno te da je u svim slučajevima nastao bazični cinkov klaster koji je pogodan za stvaranje metaloorganskih mreža MOF5 topologije. S obzirom da se radi o vrlo sličnim karboksilnim kiselinama, može se pretpostaviti da su svi spojevi slično građeni iako je bez riješene kristalne strukture nemoguće predvidjeti topologiju MOF-a.

## 5. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE: CINK I NJEGOVI SPOJEVI TE BIOLOŠKA ULOGA CINKA

### 5.1. Priprema za nastavni sat

|  |  |
|--|--|
| <b>SREDNJA ŠKOLA:</b> Opća gimnazija   | <b>Student:</b> Marija Knez  |
| <b>PREDMET:</b> Kemija   | <b>RAZRED:</b> 3. srednje  |
| <b>NASTAVNA CJELINA:</b> Metali  | <b>NASTAVNA JEDINICA/ TIP SATA:</b><br><br>Svojstva i spojevi cinka, te biološka uloga cinka   |
| <b>KLJUČNI POJMOVI:</b><br><br>Cink, amfoternost, cinkov oksid, sfalerit, wurtzit, biološka uloga cinka  |  |
| <b>ISHODI UČENJA:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Opisati svojstva cinka</li> <li>• Pomoću periodnog sustava elemenata isčitati elektronsku konfiguraciju cinka</li> <li>• Navesti neke spojeve cinka</li> <li>• Na temelju izvedenog pokusa opisati svojstva ZnS</li> <li>• Objasniti amfoternost neke tvari na primjeru ZnO</li> <li>• Zapamtiti najčešće koordinacije cinka</li> <li>• Usvojiti razliku između wurtzita i sfalerita</li> <li>• Opisati prisutnost cinka u organizmu</li> <li>• Navesti neke od bioloških uloga cinka i njegovih spojeva</li> </ul> | <b>KORELACIJA:</b><br><br>Biologija – biološka uloga cinka u organizmu, uloga enzima, ribonukleinska kiselina (RNA) i deoksiribonukleinska kiselina (DNA), važnost mikroelemenata u organizmu<br><br>Tjelesna zdravstvena kultura – utjecaj cinka na zdravlje, jačenje kostiju, mišića, nedostatak cinka koji je posljedica nepravilne prehrane i drugih nezdravih životnih navika<br><br><b>POTREBNO PREDZNAJJE:</b><br><br>Svojstva metala |
|  | <b>PITANJA ZA PROVJERU ISHODA:</b><br><br>Sadrži li cink uobičajena metalna svojstva?<br><br>Objasniti amfoternost ZnO.<br><br>Koje su najčešće koordinacije cinka u spojevima koje stvara? Navedi primjere.<br><br>Koja je bitna razlika u strukturi wurtzita i sfalerita?<br><br>Kakvu ulogu ima cink u našem organizmu te je li on mikro- ili makroelement i zašto?   |

| AKTIVNOSTI UČITELJA:  | AKTIVNOSTI UČENIKA:  |
|---|--|
| <b>UVOD (10 min):</b>   |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ponoviti s učenicima svojstva metala</li> </ul>  | - odgovaranje na postavljeno pitanje   |
| <b>GLAVNI DIO (70 min):</b>   |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Opisati svojstva cinka kao dvovalentnog metala</li> </ul>  | - prepisivanje s ploče   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Upitati učenike da usporede svojstva ostalih metala sa cinkom</li> </ul>   |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Upitati učenike da pomoću periodnog sustava elemeneta očitaju elektronsku konfiguraciju cinka</li> </ul>                               | - odgovaranje na postavljeno pitanje   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ukazati na najčešće spojeve cinka</li> </ul>   |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Podijeliti radne listiće</li> </ul>  | - prepisivanje s ploče   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Objasniti i demonstrirati pokuse</li> </ul>  |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Na temelju pokusa 1 „Oksidacija cinka pomoću klorovodične kiseline“ objasniti svojstva cinka i nastalih produkata reakcije.</li> </ul> | - praćenje demonstracije, opažanje, zaključivanje, rješavanje radnog listića |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Na temelju pokusa 2 „Sinteza cinkovog sulfida“ opisati svojstva dobivenog produkta</li> </ul>  |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Izvesti učenika pred ploču da riješi zadatak vezan uz pokus</li> </ul>   | - rješavanje zadatka na ploči  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Objasniti pojam amfoternosti na primjeru ZnO</li> </ul>  |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Objasniti reakcijskim jednažbama amfoternost ZnO</li> </ul>  |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Navesti najčešće koordinacije cinka i primjere</li> </ul>  | - prepisivanje s ploče   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ukazati na razliku wurtzita i sfalerita</li> </ul>   |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Objasniti prisutnost cinka u organizmu</li> </ul>  |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Opisati biološku ulogu cinka u organizmu</li> </ul>  |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Navesti primjenu cinka i njegovih spojeva</li> </ul>   |  |
| <b>ZAVRŠNI DIO (10 min):</b> usmeno ponoviti s učenicima nastavnu jedinicu  | - odgovaranje na postavljeno pitanje   |

|  |  |
|--|--|
| <p><b>NASTAVNA SREDSTVA I POMAGALA:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- računalo</li> <li>- LCD projektor</li> <li>- ploča</li> <li>- kreda</li> </ul> <p>P1: pinceta, balon, menzura, Erlenmeyerova tikvica, komadić cinka, HCl (1 mol / dm<sup>3</sup>)</p> <p>P2: keramička pločica, satno staklo, željezna žica, Bunsenov plamenik, cink u prahu, sumpor u prahu</p>  | <p><b>METODE I OBLICI RADA:</b></p> <p>Usmeno izlaganje</p> <p>Frontalni</p> <p>Demonstracija</p> <p>Crtanje i pisanje</p> <p>Individualni</p> |
| <p><b>MATERIJALI ZA PRIPREMU UČITELJA:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Internet</li> <li>• Milan Sikirica i Karmen Holenda: Kemija istraživanjem 7, Školska knjiga, Zagreb, 2006.</li> </ul>  |  |
| <p><b>UPUTA NASTAVNIKU</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Nastavna jedinica je predviđena za dva sata, odnosno blok sat popraćen dvama pokusima koji će pomoći učenicima utvrditi gradivo. Nastavnik ukazuje na mjere opreza i zaštitu tijekom izvođenja pokusa, pri čemu se potiče na odgovornost učenika. Pokus 1 „Oksidacija cinka pomoću klorovodične kiseline“ izvodi nastavnik tijekom prvog nastavnog sata, dok pokus 2 „Sinteza ZnS“ tijekom drugog nastavnog sata. Praćenjem pokusa u grupi učenici svoja opažanja i objašnjenja uspoređuju s ostalim grupama te nastavnikom. Svojstva cinka i njegovih spojeva učenici zaključuju na temelju pokusa, pri čemu se omogućava bolje shvaćanje odvijanja reakcija na submikroskopskoj razini. Nastavnik obilazi učenike i usmjerava ih pri rješavanju radnog listića. Pri kraju nastavnog sata, nastavnik ukazuje na biološku ulogu cinka: mikroelement, sprečavanje raznih bolesti (hepatitis C, tuberkuloza, upala pluća), esencijalan za funkcioniranje preko 300 enzima (Cu, Zn – superoksid dismutaza, karboksipeptidaza, sudjelovanje u sintezi deoksiribonukleinske kiseline (DNA) i ribonukleinske kiseline (RNA). Korelacija nastavne jedinice „Biološka uloga cinka i njegovi spojevi“ može biti s nastavom biologije i tjelesnom zdravstvenom kulturom, pri čemu se naglašava važnost unošenja cinka u organizam za jačanje kostiju, mišića, zdravije prehrane i jačeg imuniteta.</li> </ul> <p><b>Način rada:</b> frontalni, demonstracija, grupni (4 - 5 učenika)</p> <p><b>Vrednovanje i ocjenjivanje:</b> pismeni ispit</p> |  |

## PLAN PLOČE

Cink i njegovi spojevi te biološka uloga cinka

- elektronska konfiguracija cinka:  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^2$
  - dvovalentni metal
  - agregacijsko stanje pri sobnoj temperaturi: kruto
  - svojstva: plavkastobijeli metal, u prirodi ga nema u elementarnom stanju, da se kovati i valjati u tanke ploče
  - spojevi cinka: cinkov oksid (ZnO), cinkov sulfid (ZnS), cinkov selenid (ZnSe), cinkov nitrat heksahidrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ )
  - pokus 1 „Oksidacija cinka pomoću klorovodične kiseline“
  - pokus 2 „Sinteza cinkovog sulfida“
  - Zadatak 1.
  - ZnO – amfoteran oksid - u reakciji s vodom daje amfoterne hidrokside koji se ponašaju i kao kiseline i kao baze
- $$\text{ZnO (s)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 \text{ (aq)};$$
- $$\text{Zn(OH)}_2 \text{ (aq)} + \text{HCl (aq)} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \text{ (s)} + 2\text{H}_2\text{O (l)};$$
- $$\text{Zn(OH)}_2 \text{ (aq)} + \text{KOH (s)} \rightarrow \text{K}_2[\text{Zn(OH)}_4] \text{ (s)}$$
- koordinacije cinkovih spojeva:
    - tetraedarska (ZnS, ZnSe,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )
    - oktaedarska ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ )
  - ZnO – dvije kristalne modifikacije: sfalerit (kubična) i wurzit (heksagonska)
  - prisutnost cinka u organizmu: 1-2 g; 90% od ukupnog iznosa nalazi se u mišićima i kostima

## RADNI LISTIĆ – Cink i njegovi spojevi te biološka uloga cinka

Treći razred gimnazije

Nastavnik: Marija Knez

Nadnevak:

### POKUS 1: Oksidacija cinka klorovodičnom kiselinom

**Pribor i kemikalije:** pinceta, balon, menzura, Erlenmeyerova tikvica, komadić cinka, HCl (1 mol/dm<sup>3</sup>)

**Postupak:** uliti 5 mL klorovodične kiseline u Erlenmeyerovu tikvicu. U balon staviti 1 komadić cinka. Balon staviti preko otvora Erlenmeyerove tikvice tako da se balon pažljivo podigne prema gore kako bi komadić cinka upao u tikvicu i time započela kemijska reakcija između cinka i klorovodične kiseline. Opiši promjene, opažanja te napiši kemijsku jednadžbu reakcije.

**Opažanja:**

---

---

**Objašnjenje:**

---

---

**Zaključak:**

---

---

## **POKUS 2: Sinteza cinkovog sulfida (ZnS)**

**Pribor i kemikalije:** keramička pločica, satno staklo, željezna žica, Bunsenov plamenik, cink u prahu, sumpor u prahu

**Postupak:** Potrebno je izvagati 3,3 g cinka u prahu i 1,6 g sumпора u prahu. Napraviti smjesu cinka i sumпора stavljanjem i miješanjem smjese na keramičkoj pločici. U šušćećem plamenu Bunsenovog plinskog plamenika užariti jedan kraj željezne žice i užarenim dijelom dotaknuti smjesu cinka i sumпора. Opiši promjene koje se odvijaju i zapiši i opažanja tijekom pokusa te kemijsku jednadžbu reakcije.

**Opazanja:**

---

**Objašnjenje:**

---

---

**Zaključak:**

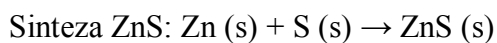
---

---



**Zadatak 1.** U smjesi cinka i sumpora, masa cinka je 3,3 g, dok masa sumpora 1,6 g.

a) U kojem se omjeru nalaze cink i sumpor u smjesi cinkovog sulfida?



$$m(\text{Zn}) = 3,3 \text{ g}$$

$$m(\text{S}) = 1,6 \text{ g}$$

$$M(\text{Zn}) = 65,38 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{S}) = 32,06 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{Zn}) = ?$$

$$n(\text{Zn}) = m(\text{Zn}) / M(\text{Zn}) = 3,3 \text{ g} / 65,38 \text{ g/mol} = 0,0504 \text{ mol}$$

$$n(\text{S}) = m(\text{S}) / M(\text{S}) = 1,6 \text{ g} / 32,06 \text{ g/mol} = 0,049 \text{ mol}$$

$$n(\text{Zn}) : n(\text{S}) = 0,0504 : 0,049 / 0,049$$

$$n(\text{Zn}) : n(\text{S}) = 1,03 : 1; \text{ omjer Zn i S je } 1: 1$$

b) Koliko je puta veći maseni udio cinka s obzirom na maseni udio sumpora u smjesi cinkovog sulfida?

$$m(\text{smjese}) = m(\text{Zn}) + m(\text{S}) = 3,3 \text{ g} + 1,6 \text{ g} = 4,9 \text{ g}$$

$$w(\text{Zn, ZnS}) = m(\text{Zn}) / m(\text{smjese}) \times 100\% = 3,3 \text{ g} / 4,9 \text{ g} \times 100\% = 67,35\%$$

$$w(\text{S, ZnS}) = m(\text{S}) / m(\text{smjese}) \times 100\% = 1,6 \text{ g} / 4,9 \text{ g} \times 100\% = 32,65\%$$

- maseni udio cinka je približno 2 puta veći od masenog udjela sumpora

## 6. ZAKLJUČAK

Metaloorganske mreže zbog svoje velike površine i pora, male gustoće, fleksibilnosti, dinamičnosti i funkcionalnosti sve više se istražuju i primjenjuju u raznim granama prirodnih znanosti. Njihova najveća primjena i dalje se odnosi na skladištenje ili pohranu CO<sub>2</sub>.

Primarni cilj ovoga rada bio je sintetizirati MOF-ove sa cinkovim kationima. Mijenjanjem uvjeta sinteze, primjerice temperature, trajanja reakcije, količina reagensa te volumena dodanog otapala, pripremljeni su spojevi: Dp3JZnNIT, Dp4JZnNIT, Dp5JZnNIT, Dp6JZnNIT. Dvama pristupima u sintezi, zagrijavanjem i miješanjem pri sobnoj temperaturi na magnetskoj miješalici te zagrijavanjem i miješanjem na magnetskoj miješalici tijekom dva sata na temperaturi od 90 °C, sintetizirani su spojevi s niskim iskorištenjima, koji su karakterizirani IR spektroskopijom u valnom području od 1100 do 3000 cm<sup>-1</sup>. Međutim, spojevi sintetizirani u autoklavu imali su dobra iskorištenja (~70 %) te ih je bilo moguće karakterizirati uz IR spektroskopiju, TG i elementarnom analizom. Pomoću IR spektara sintetiziranih spojeva pretpostavljeni su načini vezanja liganda. TG analizom su određeni omjeri vezanog liganda i cinka. Zamjenom otapala u spoju Dp6JZnNIT, ukazano je na mogućnost postojanosti porozne strukture u pripremljenom spoju.

U metodičkom dijelu ovog rada želi se ukazati na važnost cinka i njegovih spojeva u organizmu, na njegovu biološku ulogu, te unos cinka u organizam kao mikroelementa. Biološku ulogu cinka učenici povezuju s biologijom, primjerice uloga enzima u organizmu, DNA i RNA, mikro- i makroelemenata, te zdravstvenom kulturom, primjerice kako nedostatak cinka utječe na organizma, dok radom u grupi učenici stječu socijalne vještine. Tijekom pokusa učenici razvijaju naviku opreza pri izvođenju pokusa, korištenjem zaštitnih rukavica i naočala, opažanja, donošenja zaključaka nakon izvedenih pokusa te kreativnost.

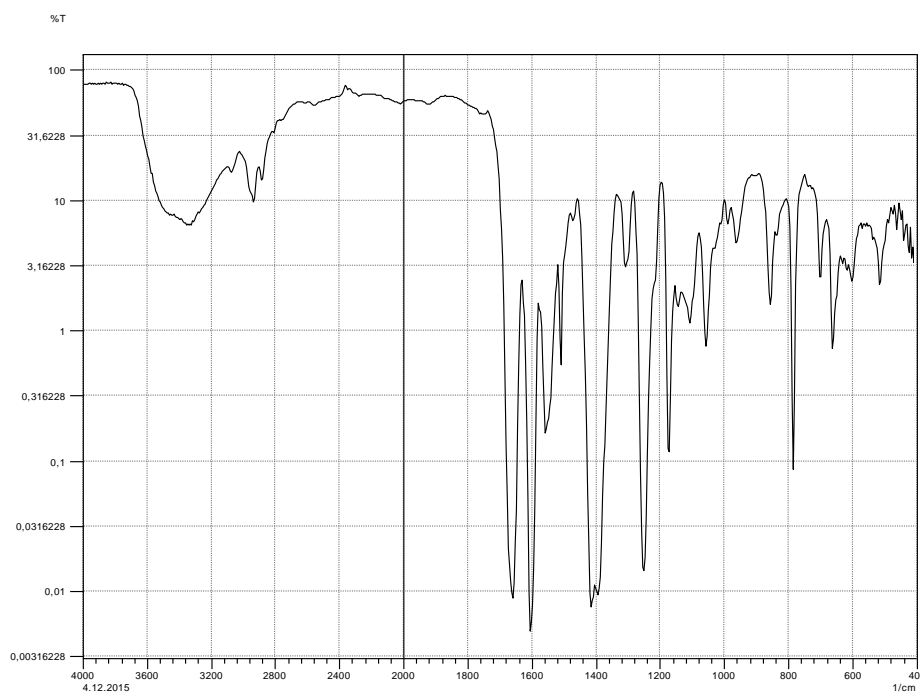
## 7. LITERATURA

- [1] N.G. Connelly, R. M. Hartshorn, T. Damhus, A. T. Hutton: *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, 2005.
- [2] H. A. Favre, H. Warren: *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, 2013.
- [3] S. R. Battea, N. R. Champness, X.M. Chen, J. G. Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk: *Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines*, CrystEngComm, 14 (2012), 3001-3004.
- [4] L. Öhrström: *Let’s Talk about MOFs—Topology and Terminology of Metal-Organic Frameworks and Why We Need Them*, Crystals 5 (2015), 154-162.
- [5] M. Gustafsson: *Metal organic frameworks for heterogenous catalysis*, Doctoral Thesis, Stockholm, 2012.
- [6] J. Heyrovský: *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*, First Edition, 1. Chapter : *Design of Porous Coordination Polymers / Metal – Organic Frameworks: Past, Present and Future*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011.
- [7] X. S. Wang, S. Ma, D. Sun, S. Parkin, H. C. Zhou: *Mesoporous Metal-Organic Framework with Permanent Porosity*, Journal of the American Chemical Society, 128 (2006), 16474-16475.
- [8] M. E. Davis: *Ordered porous materials for emerging applications*, Nature, 417 (2002), 813-821.
- [9] T. Stolar, S. Lukin: *Mehanokemijska sinteza poroznih metaloorganskih mreža*, Rad za rektorovu nagradu, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb, 2014.
- [10] L. Shen: *Synthesis, characterization and application od metalo-organic frameworks*, Doctoral Thesis, University of Illinois at Urbana Champaign, Urbana, Illinois, 2012.
- [11] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi: *Microporous and Mesoporous Materials*, 73 (2004), 3–14.

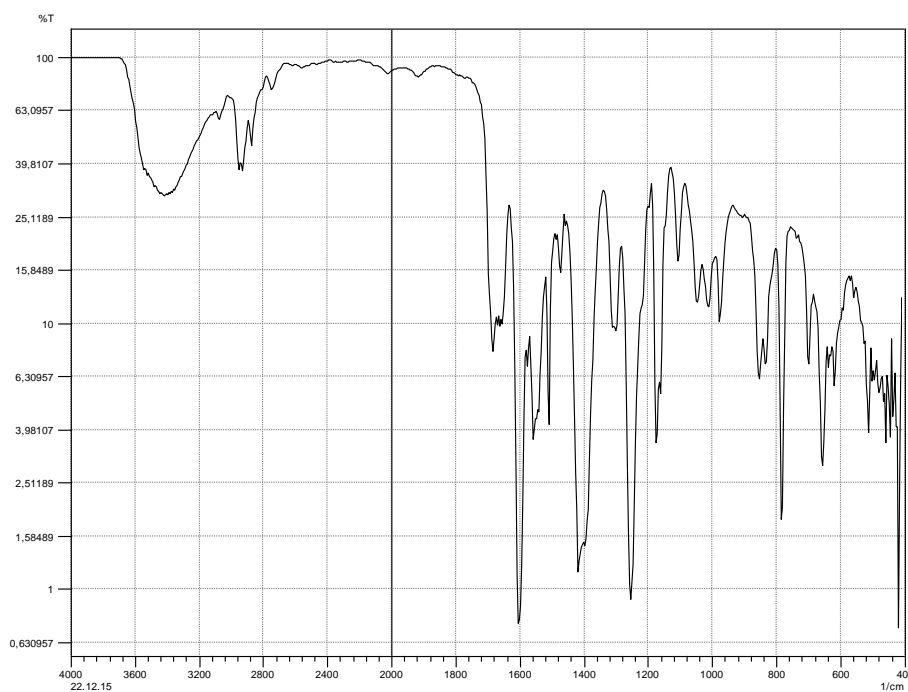
- [12] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keefe, O. M. Yaghi: *Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks*, *Accounts of Chemical Research*, 34 (2001) 319-330.
- [13] <https://www.mems-exchange.org/catalog/P1709/> 25.5.2016.
- [14] [https://www.emsdiasum.com/microscopy/products/equipment/critical\\_point\\_drier.aspx](https://www.emsdiasum.com/microscopy/products/equipment/critical_point_drier.aspx) 25.5.2016.
- [15] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keefe, O. M. Yaghi: *The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks*, *Science*, 341 (2013), 6149.
- [16] M. Bosch, M. Zhang, H.C. Zhou: *Increasing the Stability of Metal-Organic Frameworks*, 2014 (2014), 1-8.
- [17] J. N. A. Tamimi, H. Fei, S. Pullen, S. Ott, S. M. Cohen, M. D. Fayer: *Structural dynamics inside a functionalized metal – organic framework probed by ultrafast 2D IR spectroscopy*, 111 (2014), 18442–18447.
- [18] <https://www.chem.utk.edu/jenkins/research/MOF.html> 2.6.2016.
- [19] H. L. Jianga, T. A. Makala, H. C. Zhoua: *Interpenetration control in metal–organic frameworks for functional applications*, *Coordination Chemistry Reviews*, 257 (2013) 2232– 2249.
- [20] [http://www.nature.com/nmat/journal/v11/n8/fig\\_tab/nmat3343\\_F3.html](http://www.nature.com/nmat/journal/v11/n8/fig_tab/nmat3343_F3.html) 27.5.2016.
- [21] <http://www.tradeindia.com/fp723885/Hydrothermal-Synthesis-Reactor-KH-25-100.html> 28.5.2016.
- [22] <http://www.unc.edu/depts/mtcgroup/litmeetings/sonochemistry.pdf> 28.5.2016.
- [23] [https://www.hielscher.com/sonochem\\_01.htm](https://www.hielscher.com/sonochem_01.htm) 28.5.2016
- [24] <http://www.kurzweilai.net/berkeley-lab-scientists-record-first-inside-look-at-carbon-capture-molecular-structure> 30.5.2016.
- [25] [http://www.tf.unikiel.de/matwis/amat/semitech\\_en/kap\\_2/illustr/i2\\_1\\_2.html](http://www.tf.unikiel.de/matwis/amat/semitech_en/kap_2/illustr/i2_1_2.html) 1.6.2016.

- [26] 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, 37 (2012) 6109-6117.
- [27] <https://www.physik.uni-augsburg.de/chemie/Forschungsgebiete/MOFs/> 1.6.2016.
- [28] Z. Popović: *Infracrvena spektroskopija*, Skripta za internu upotrebu, Prirodoslovno matematički fakultet, Zavod za opću i anorgansku kemiju, 1999.
- [29] M. F. Beeguma, L. Usha Kumaria, B. Harikumarb, H. T. Varghese, C. Yohannan Panicker: *Vibrational wavenumbers and structural determination of dilithium terephthalate*, Rasayaa Journal Of Chemistry, 1 (2008), 117-124.
- [30] C. A. Tellez Soto., E. Hollauer, M. A. Mondragon, V. M. Castano: *Fourier transform infrared and Raman spectra, vibrational assignment and ab initio calculations of terephthalic acid and related compound*, Spectrochimica Acta Part A, 57 (2001) 993–1007.

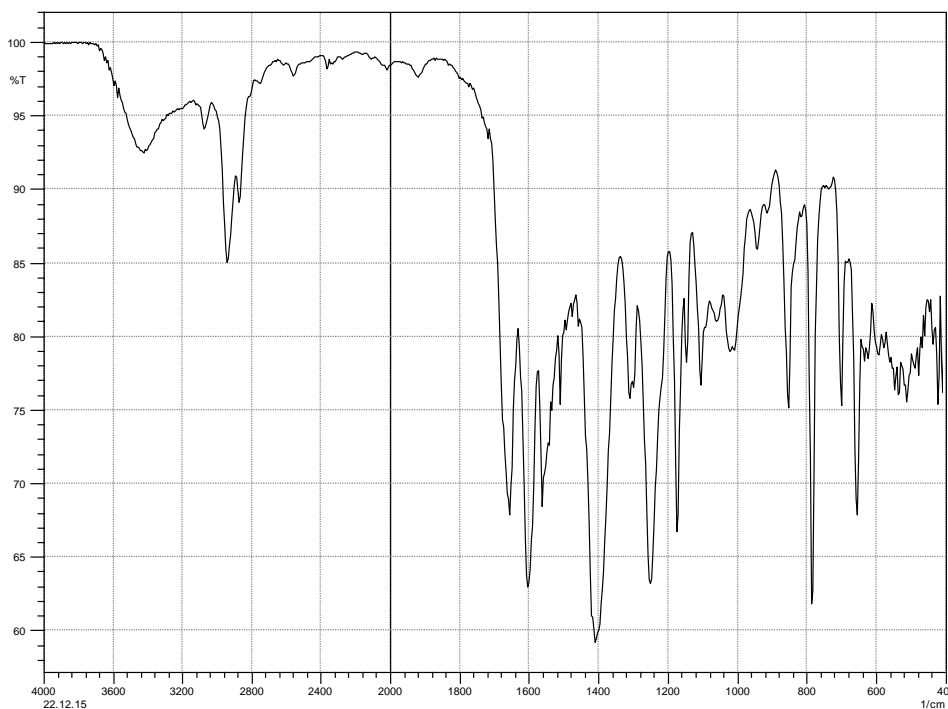
## 8. PRILOZI



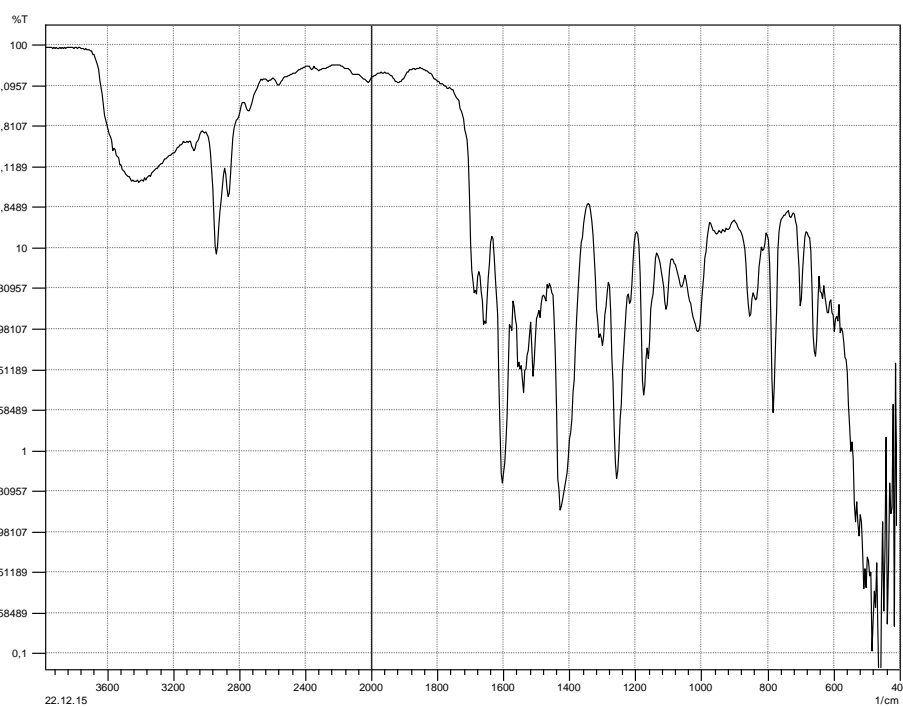
*Slika 24. IR spektar Dp3JZnNIT pripravljen uz konstantno miješanje pri sobnoj temperaturi i kratko zagrijavanje na magnetskoj miješalici.*



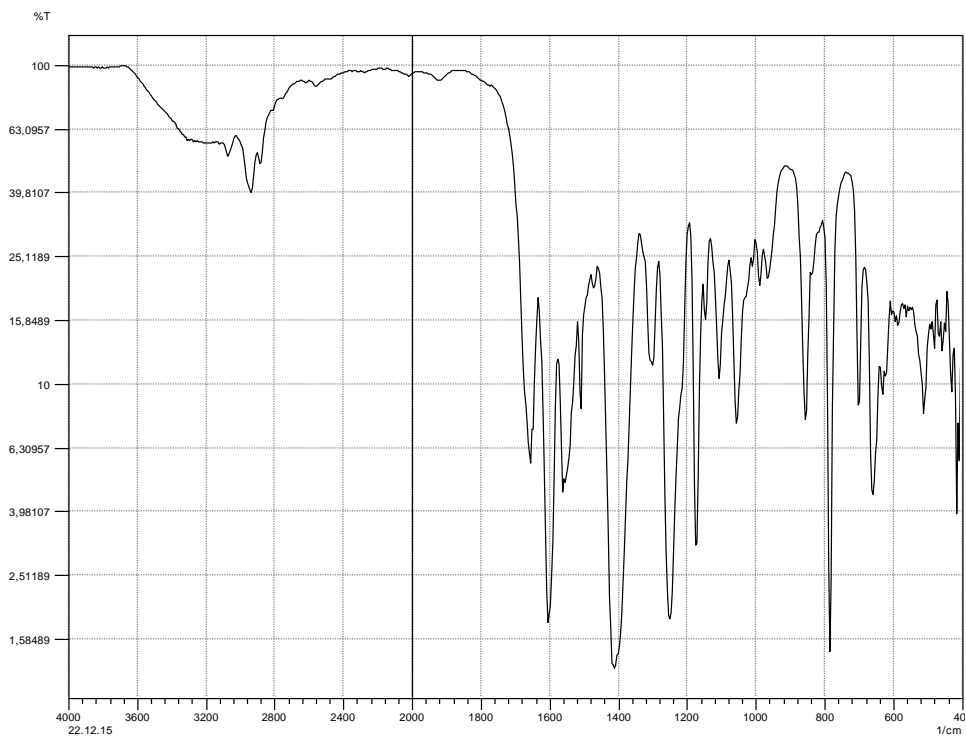
*Slika 25. IR spektar Dp4JZnNIT pripravljen uz konstantno miješanje pri sobnoj temperaturi i kratko zagrijavanje na magnetskoj miješalici.*



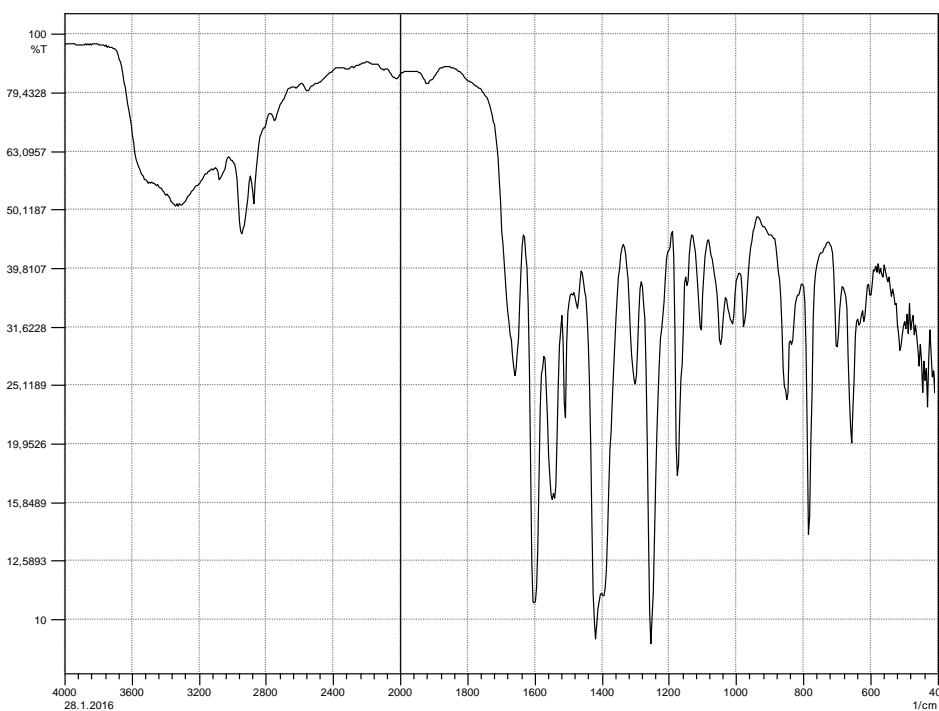
*Slika 26. IR spektar Dp5JZnNIT pripravljen pripravljen uz konstantno miješanje pri sobnoj temperaturi i kratko zagrijavanje na magnetskoj miješalici.*



*Slika 27. IR spektar Dp6JZnNIT pripravljen pripravljen uz konstantno miješanje pri sobnoj temperaturi i kratko zagrijavanje na magnetskoj miješalici.*

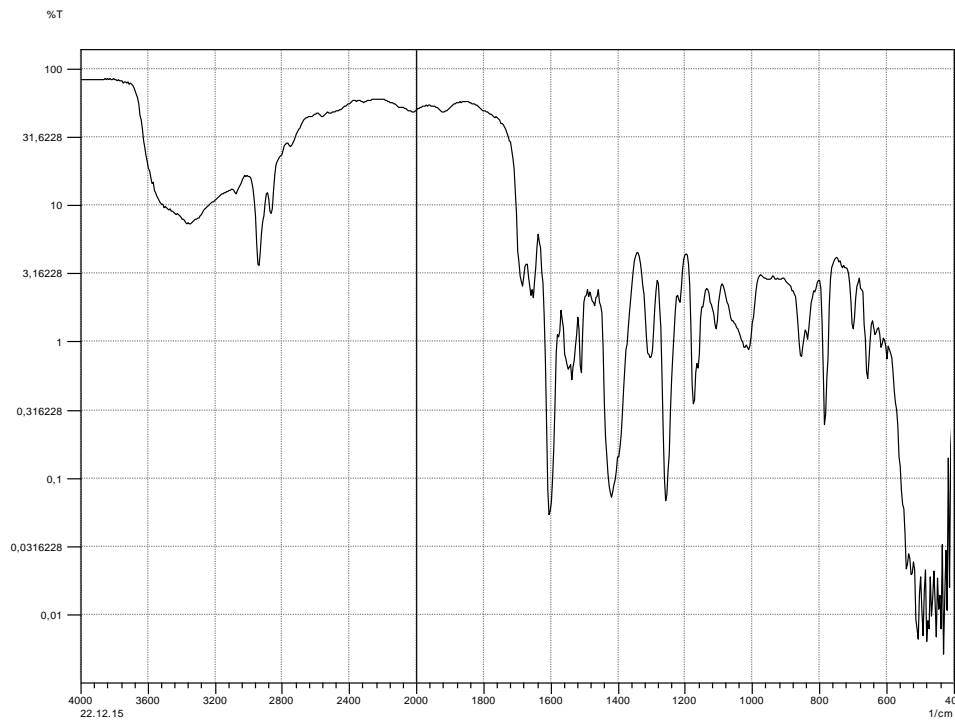


*Slika 28. IR spektar Dp3JZnNIT pripravljen uz konstantno zagrijavanje i miješanje tijekom 2 sata na magnetskoj miješalici pri temperaturi od 90 °C.*



*Slika 29. IR spektar Dp4JZnNIT pripravljen uz konstantno zagrijavanje i miješanje tijekom 2 sata na magnetskoj miješalici pri temperaturi od 90 °C.*





*Slika 30. IR spektar Dp6JZnNIT pripravljen uz konstantno zagrijavanje i miješanje tijekom 2 sata na magnetskoj miješalici pri temperaturi od 90 °C.*

## 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

**Ime i prezime:** Marija Knez

**Adresa:** Kralja Zvonimira 42, Đakovo

**Mail:** [marijaknez91@gmail.com](mailto:marijaknez91@gmail.com)

**Datum rođenja:** 14.10.1991.

### Obrazovanje

**Vrijeme (od do)** 2006.-2010.

**Naziv institucije** Gimnazija Antuna Gustava Matoša, Đakovo

**Vrijeme (od do)** 2010.-2013.

**Naziv institucije** Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Preddiplomski studij kemije

Završni rad: „Antioksidansi“

Mentor: prof. dr. sc. Elizabeta Has-Schön

**Vrijeme od do** 2013.-

**Naziv institucije** Odjel za kemiju,

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Diplomski studij kemije

### Osobne vještine i kompetencije

**Strani jezici** Engleski (aktivno korištenje)

Njemački (pasivno)

**Tehničke vještine** Windows operativni sustavi, Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint), ChemSketch