

ÚJ SZERVES-FÉMKOORDINÁCIÓS VÁZSZERKEZETEK

Pekker Sándor,^{1,2} Földes Dávid,^{1,3} Kováts Éva,¹ Bortel Gábor,¹ Jakab Emma⁴

¹MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont, Szilárdtestfizikai Intézet

²Óbudai Egyetem, Rejtő Sándor Környezetmérnöki Kar

³Óbudai Egyetem, Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

⁴MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet

A szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek (Metal Organic Frameworks), közismert angol rövidítéssel MOF-ok, nagy porozitású, kristályos anyagok, kémiai összetételük alapján az átmeneti- és ritkaföldfémek koordinációs polimerjei közé sorolhatók. Különleges tulajdonságaiknak köszönhetően kutatásuk egyre intenzívebb, az elmúlt másfél évtizedben a kémiai anyagtudomány legtöbbet vizsgált anyagcsaládjává váltak [1], amit jól mutat a témában megjelent több mint húszezer tudományos közlemény. Először röviden áttekintjük azokat a jellegzetességeket, amelyeknek az anyagcsalád iránti kitüntetett figyelem köszönhető. Ezt követően összehasonlítjuk az irodalomban leggyakrabban vizsgált, egyszerű köbös topológiájú (pcu) bázisos cink-karboxilát család szerkezeti sajátosságait az általunk a közelmúltban szintetizált, ezekkel analóg kubán-1,4-dikarboxilát származékával. Ismertetjük az új vázszerkezet előállítását és hőstabil-

tását, végül bemutatjuk a szupramolekuláris kölcsönhatások kristályszerkezetre gyakorolt hatását.

A MOF-ok hibrid anyagok, amelyek két fő szerkezeti egységből épülnek fel: a rácspontokat fémtartalmú szeretlen klaszterek alkotják, ezeket szerves molekuláris részekből álló élek kötik össze. Felépítési elvük moduláris, a mintegy százötven különféle csomópont [2] szinte szabadon kombinálható a több ezer lehetséges éllel, óriási számú, finoman hangolható rácsot alkotva.

Legfontosabb tulajdonságuk az, hogy a kristályrácsban a szintézis végén bennmaradó oldószer a szerkezet összeomlása nélkül eltávolítható, így szokatlanul kis térkitöltésű, ugyanakkor nagy stabilitású vázszerkezet alakítható ki, amely alkalmas kisebb molekulák, például H₂ vagy CH₄ tárolására. Belső felületük igen nagy, a Brunauer–Emmett–Teller-izoterma alapján számolt 2000–7000 m²/g értékek meghaladják a hasonló szerkezeti sajátosságokkal rendelkező zeolitokét és pórusos szenekét [1]. A kristályos szerkezet következtében létrejött azonos méretű és alakú pórusokat atomi vastagságú falak választják el egymástól, a pórusok közötti nyílások mérete nagy, ami gázok és kis molekulájú oldott anyagok zeolitokhoz képest 2-3 nagyságrenddel gyorsabb diffúzióját eredményezi [3]. A pórusokba beépült vendégmolekulák a szeretlen csomópontokkal és a szerves élekkel eltérő szupramolekuláris kölcsönhatásokat hoznak létre, ami erősen szelektív abszorpciót, azaz anyagkeverékek MOF-okkal történő szétválasztását teszi lehetővé. Kis pó-

A cikk az Eötvös Loránd Fizikai Társulat szegedi Vándorgyűlésén, 2016. augusztus 25-én elhangzott előadás [17] írott változata.



Pekker Sándor, az MTA doktora 1978-ban végzett az ELTE TTK vegyész szakán. Az MTA Wigner FK SZFI tudományos tanácsadója, valamint az Óbudai Egyetem Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskolájának tisztagja. Fő szakmai érdeklődése a molekulakristályok és polimerok szilárdtestkémiaja, ezen belül fullerének és szén-nanocsövek tanulmányozása. Jelenlegi kutatási tevékenysége új szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek tervezése és szerkezetvizsgálata.



Földes Dávid 2015-ben végzett az ELTE TTK vegyész MSc szakán, jelenleg az MTA Wigner FK SZFI Szerkezetkutató Laboratóriumának munkatársa és az Óbudai Egyetem Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola PhD hallgatója. Szintetikus vegyészként szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek előállításával foglalkozik.



Kováts Éva az ELTE TTK-n szerzett vegyész végzettséget, majd PhD-fokozatot is 2007-ben. 2002 óta az MTA SZFKI, majd az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont munkatársa. Szilárdtestkémia és kémiai krisztallográfia a fő érdeklődési köre.



Bortel Gábor 1993-ban végzett az ELTE TTK fizikus szakán, 1998 óta a fizikai tudomány kandidátusa. Az amerikai APS szinkrotronnál töltött kétéves időszakot leszámítva, az MTA SZFKI, jelenleg az MTA Wigner FK Szerkezetkutató Laboratóriumának munkatársa. A klasszikus diffrakció alkalmazásán túl kutatási tevékenységét az anyag és röntgensugárzás kölcsönhatásán alapuló új szerkezetvizsgáló módszerek fejlesztése és kísérleti megvalósítása jellemzi.



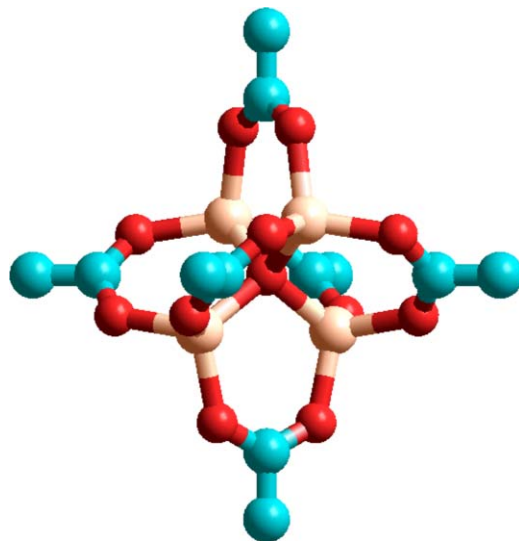
Jakab Emma 1978-ban végzett az ELTE TTK vegyész szakán. 1996-ban kapta meg a kémiai tudomány kandidátusa címet. Két évet dolgozott az Amerikai Egyesült Államokban a Utahi Egyetemen, először poszt-doktori ösztöndíjasként, majd vendégkutatóként. Jelenleg tudományos főmunkatárs az MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézetében. Kutatási területe különböző szerves anyagok, elsősorban természetes és szintetikus polimerok hőbomlási reakcióinak vizsgálata.

rusméretű vázakban még H₂/D₂ keverékek is szétválaszthatók [4]. A szelektív szétválasztás egyik leglátványosabb demonstrációja történt a közelmúltban: egy körülbelül 1 mm hosszú MOF-kristályon áthaladó színes anyagkeverék komponensei szín szerint elkülönültek [5]. Ez a jelenség, mikrofluidikával kombinálva, forradalmasíthatja a kromatográfiai módszereket. Reaktív vendégmolekulák elreagálhatnak az éleken lévő szerves csoportokkal, így az eredeti vázak utólagosan módosíthatók [6] (poszt szintetikus átalakítás). A csomópontok fématomjainak *d*-pályái, valamint az élek többségében előforduló π -elektronok egyaránt kémiai reakciókat katalizálhatnak [7].

A fenti gazda-vendég típusú kölcsönhatások mellett vendég-vendég típusú reakciók is végbe mehetnek. Ez utóbbiak jelentőségét a vázak topokémiai hatása adja: a méret és irány szerint korlátolt belső térben a rendezett módon beépülő molekulák csak meghatározott irányokból támadhatók, ami esetenként jelentősen lecsökkenti a reakció során képződő izomer termékek számát [9]. Polimerizációs reakcióknál két figyelemre méltó topokémiai hatást sikerült kimutatni: i) oldatban térhálót képző többfunkciós monomerekből MOF-kristály üregeiben lineáris polimer képződött, ii) inhibitor segítségével elérték, hogy a reakció csak az üregekben folyjon, így a képződő termék polimerizációfoka a MOF-kristályok méretétől függött [8].

A váz szerkezet építőelemei különleges optikai (például lumineszcens) vagy mágneses fragmenseket tartalmazhatnak, amelyek tulajdonságai a vendégmolekulákkal történő kölcsönhatás miatt tovább szélesednek [10, 11]. Krisztallográfiai szempontból rendkívül ígéretes alkalmazási lehetőségnek tűnik, hogy egyes nem kristályosítható molekulák szerkezetét MOF-okban történő rendezett abszorpció révén röntgendiffrakcióval meghatározható [12].

A Wigner FK SZFI-ben pár éve foglalkozunk új szerves-fémkoordinációs váz szerkezetek előállításával, szerkezetmeghatározásával, valamint szupramolekuláris és optikai tulajdonságaik tanulmányozásával. Elsődleges célkitűzésünk az volt, hogy az egyik legismertebb váz szerkezetben, a MOF-5 néven ismert bázisos cink-tereftalátban a tereftalát éleket a korábban nem vizsgált kubán-1,4-dikarboxiláttal helyettesítve, hasonló geometriájú, de eltérő kémiai tulajdonságú módosulatot állítsuk elő. A két váz geometriai hasonlóságát a tereftalát és a kubán-dikarboxilát-ionok hasonló mérete alapján várhatjuk: ezek mindössze 1 pm-rel térnek el egymástól (2. ábra). A kémiai különbségek pedig abból adódnak, hogy míg a tereftalát-ion delokalizált π -elektronrendszerű aromás szerkezet, addig a kubán-dikarboxilát lokalizált σ -elektronokból felépülő aliciklusos molekula. Kísérleteink egyrészt igazolták eredeti elképzeléseinket, másrészt azokon túlmutatnak: legfontosabb eredményünk az, hogy a MOF-5-tel analóg köbös váz szerkezetet sikerült előállítanunk. Ugyanakkor ez az anyag jelentős mértékű szerkezeti rendezetlenséget mutat. A kubán-származékok polimorfira való erős hajlama egyrészt rontotta a reprodukálhatóságot, másrészt – jelenleg

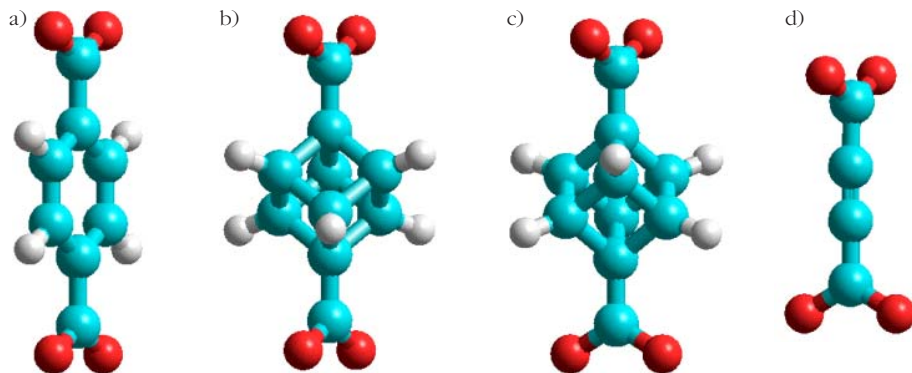


1. ábra. A bázisos cink-acetát szerkezetének H-atomok nélküli egység megegyezik a kapcsolódási irányokkal kiegészített, oktaédres csatlakozású bázisos cink-karboxilát összetett csomópontokkal (SBU).

hat különböző szerkezetű anyagból álló – család kifejlesztését eredményezte. Az új anyagok között a MOF-5-tel analóg nagypórusú váz szerkezet mellett a legérdekesebb egy újszerű topológiájú kettősréteg és egy három, egymáson kölcsönösen áthatoló (interpenetrált) gyémánttopológiájú rács. A továbbiakban a szakirodalomból ismert IRMOF-család példáján bemutatjuk a MOF-ok fontosabb szerkezeti jellemzőit és ezeket összevetjük az általunk szintetizált köbös kubán-dikarboxilát származék tulajdonságaival.

A MOF-szerkezetek kutatásában bekövetkezett ugrásszerű növekedést *Omar Yaghi* és munkatársai indították el, miután 1999-ben szintetizálták az általuk MOF-5 névvel illetett bázisos cink-tereftalátot [13], majd a rokon szerkezetű anyagok tervezésére és előállítására kidolgozták a retikuláris kémia (hálózatok kémiaja) koncepcióját [14]. A MOF elnevezés is tőlük származik: vele az új anyagok néhány sajátosságát, mint például a nagy termodinamikai stabilitást, az ezzel járó merev váz szerkezetet, a nagy pórusméretet és a többnyire összetett klaszterszerkezetű csomópontokat próbálták kihangsúlyozni. A hagyományos koordinációs polimerektől való ilyen megkülönböztetést sokan indokolatlannak tartják, ennek ellenére az elnevezés átment a köztudatba [15]. A magyar szóhasználatban további nehézséget jelent, hogy a nyilvánvalónak tűnő „fémorganikus hálózat” kifejezés nem használható, mert a fémorganikus szó fém-szén kötést tartalmazó vegyületcsaládot jelent, ami a MOF-okban, mint koordinációs vegyületekben, definíció szerint kizárt. Az ellentmondás feloldására mi a szerves-fémkoordinációs váz szerkezet/hálózat kifejezést használjuk, a nemzetközileg elterjedt MOF rövidítés megtartásával.

Az anyagcsalád archetípusának tekinthető MOF-5 pcu ráctopológiájú váz, amelynek csomópontjait oktaédres csatlakozású, négyágú, bázisos cink-karboxilát klaszterek alkotják (1. ábra). Az ehhez hason-



2. ábra. Merev dikarboxilát-ionok konformációi: koplánaris tereftalát (a); kubán-1,4-dikarboxilát koplánaris (b) és merőleges (c) karboxilátokkal; acetilén-dikarboxilát merőleges karboxilátokkal (d).

ben valósul meg. A MOF-5 sikeres előállítását követően Yaghi csoportja kifejlesztett egy kezdetben 16 tagból álló, később tovább bővített családot, amelynek csomópontjai bázisos cink-karboxilát, élei pedig aromás dikarboxilát egységekből állnak [16]. Az azonos ráctopológiájú, úgynevezett izoretikuláris sorozat (IRMOF) cellamérete tág határok között változik, látványosan bizonyítva az anyagcsalád moduláris építési elvét. A

szorozat legkisebb rácsállandójú tagja az acetilén-dikarboxilát (2.d ábra) éleket tartalmazó IRMOF-0. Merev távtartó egységeket nem csak konjugált π -kötésű, hanem feszített gyűrűs aliciklusos molekulákból is létre lehet hozni. Elsősorban ez motivált bennünket abban, hogy az intenzív kutatások ellenére elhanyagolt kubán-1,4-dikarboxilátot (2.b és c ábra) beépítsük a bázisos cink-karboxilát alapú vázszerkezetbe. A merev kubán-dikarboxilát és a tereftalát-ionok hasonló mérete és eltérő kémiai tulajdonságai alapján a MOF-5-höz hasonló pórusméretű, de újszerű szupramolekuláris sajátságokkal rendelkező kristályos váz képződését vártuk. Az új anyagokat a szakirodalomból ismert szolvotermális módszerrel állítottuk elő, zárt reaktoredényben, a légkörinél valamivel nagyobb nyomáson, az oldószer forráspontjához közeli hőmérsékleten. A kristályos vázszerkezetek a dikarbonsav és cink-nitrát kémiai reakciója során képződtek bázisos oldószerben, mint például az N-metilpirrolidon (NMP), vagy az N,N-dimetilformamid (DMF). A kiindulási anyagok maradékát és az esetleges melléktermékeket oldószeres mosással távolítottuk el a kristályok belsejéből, majd inert atmoszférában történő szárítás után megkaptuk a primer terméket, amelyeken a további vizsgálatokat végeztük.

lő többmagvú (több fématomot tartalmazó) összetett csomópontokat a szakirodalomban másodlagos építőelemeknek (secondary building block, SBU) is nevezik. Ez az elnevezés megkülönbözteti őket az egyszerű koordinációs vegyületektől, amelyek primer építőelemekből, azaz fémionokból és hozzájuk kapcsolódó ligandumokból épülnek fel. A bázisos cink-karboxilát SBU-monomerekben is előfordul, alaptípusa a bázisos cink-acetát (1. ábra). A szerkezet egy központi O-ion köré épül fel. Ehhez tetraédesen négy Zn-ion kapcsolódik. A karboxilát-ionok mindkét oxigénjükkel egy-egy cinkhez koordinálnak (kétszer egyfogú kapcsolódás), ezáltal a Zn-ionok is energetikailag kedvező tetraédes koordinációjuk lesznek. A klaszter kívülről a karboxilátok C-atomjai zárják. Ez utóbbiak a tetraéder éleinek felezőpontjai irányában egy oktaédert határoznak meg. Ezekhez az úgynevezett csatlakozási pontokhoz kapcsolódnak axiális irányokban a szerves építőelemek. Az SBU töltéssemleges, és a monomer módosulatok a koordinációs kötések ionos jellege ellenére zárt molekulákat képeznek, az acetát és a benzoát például toluolban jól oldódik.

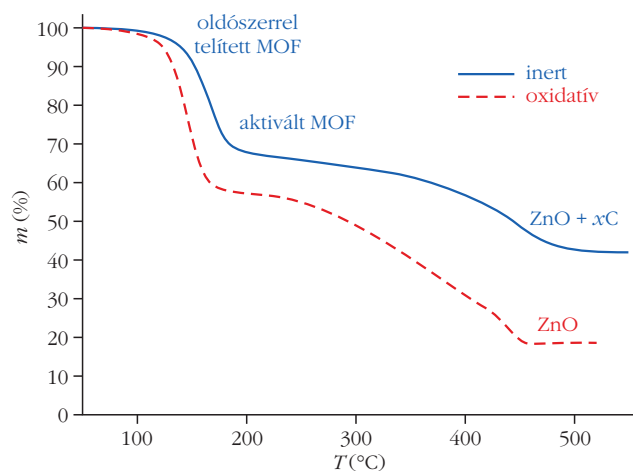
Vázszerkezeteket úgy kaphatunk, hogy az egyszeres kapcsolódású monokarboxilát egységek helyett dikarboxilátokat építünk be. Az alaptípus MOF-5-ben a szerves komponens a tereftalát (2.a ábra). Mivel a tereftalát – és hasonlóképpen más dikarboxilátok – két csomópontot kötnek össze a rács topológiájának megváltoztatása nélkül, ezeket a szerkezeti elemeket éleknek nevezik. Az SBU-k és az élek nem képeznek diszjunkt rendszert, a COO-egységek mindkettőhöz hozzátartoznak. Emiatt néha az él helyett a karboxilátokhoz kapcsolódó diszjunkt molekulafragmenst tekintik önálló építőelemnek és ezt távtartó egységnek (spacer) nevezik. A tereftalát esetében a parafenilén egység a távtartó elem.

A bázisos cink-karboxilát SBU oktaédes csatlakozási irányai egyszerű köbös topológiájú rácsot határoznak meg. Ez a topológia nem csak a MOF-5 esetében valósul meg, ez várható valamennyi olyan dikarboxilát-származéknál, amelyekben a COO-egységek a molekula ellentétes végein helyezkednek el. A kristályos váz kialakulásának további fontos előfeltétele, hogy a távtartó molekulafragmens merev legyen. Ez a feltétel leggyakrabban aromás dikarbonsavak eseté-

ben valósul meg. A MOF-5 sikeres előállítását követően Yaghi csoportja kifejlesztett egy kezdetben 16 tagból álló, később tovább bővített családot, amelynek csomópontjai bázisos cink-karboxilát, élei pedig aromás dikarboxilát egységekből állnak [16]. Az azonos ráctopológiájú, úgynevezett izoretikuláris sorozat (IRMOF) cellamérete tág határok között változik, látványosan bizonyítva az anyagcsalád moduláris építési elvét. A

szorozat legkisebb rácsállandójú tagja az acetilén-dikarboxilát (2.d ábra) éleket tartalmazó IRMOF-0. Merev távtartó egységeket nem csak konjugált π -kötésű, hanem feszített gyűrűs aliciklusos molekulákból is létre lehet hozni. Elsősorban ez motivált bennünket abban, hogy az intenzív kutatások ellenére elhanyagolt kubán-1,4-dikarboxilátot (2.b és c ábra) beépítsük a bázisos cink-karboxilát alapú vázszerkezetbe. A merev kubán-dikarboxilát és a tereftalát-ionok hasonló mérete és eltérő kémiai tulajdonságai alapján a MOF-5-höz hasonló pórusméretű, de újszerű szupramolekuláris sajátságokkal rendelkező kristályos váz képződését vártuk. Az új anyagokat a szakirodalomból ismert szolvotermális módszerrel állítottuk elő, zárt reaktoredényben, a légkörinél valamivel nagyobb nyomáson, az oldószer forráspontjához közeli hőmérsékleten. A kristályos vázszerkezetek a dikarbonsav és cink-nitrát kémiai reakciója során képződtek bázisos oldószerben, mint például az N-metilpirrolidon (NMP), vagy az N,N-dimetilformamid (DMF). A kiindulási anyagok maradékát és az esetleges melléktermékeket oldószeres mosással távolítottuk el a kristályok belsejéből, majd inert atmoszférában történő szárítás után megkaptuk a primer terméket, amelyeken a további vizsgálatokat végeztük.

A kémiai összetételt és a hőstabilitást termogravimetriás módszerrel határoztuk meg. A néhány mgnyi mintát termomérlegben fűtöttük, miközben a tömegét mértük. A 3. ábra a nagy pórustérfogatú vázszerkezet inert és oxidatív atmoszférában felvett termogravimetriás görbéit mutatja. A kiindulási anyag mindkét esetben oldószerrel telített MOF, mivel a kis illékonyaságú oldószer (NMP) szobahőmérsékleten nem párolog el. A bomlás két jellegzetes lépésben történik. Inert atmoszférában először kvantitatív módon az NMP a 120–200 °C tartományban távozik a pórusokból, majd ettől jól elkülönülve, a 350–500 °C tartományban elbomlik az anyag, cink-oxid és szén keverékére. A 200 °C körüli plató az oldószermentes, más szóval aktivált MOF-nak felel meg. Oxidatív körülmények között az oldószer eltávozásakor már a váz bomlása is megkezdődik, ezért az első plató nem alkalmas az oldószer mennyiségének meghatározására. Ugyanakkor a minta széntartalma fokozatosan oxidálódik, így 500 °C-on a végtermék tiszta cink-



3. ábra. A bázisos cink-kubán-1,4-dikarboxilát oldószer-mentesítése (aktiválás), és kémiai összetételének meghatározása redukzív és oxidatív termogravimetriával. Az aktivált váz csak redukzív, a stabil ZnO bomlástermék pedig csak oxidatív körülmények között képződik.

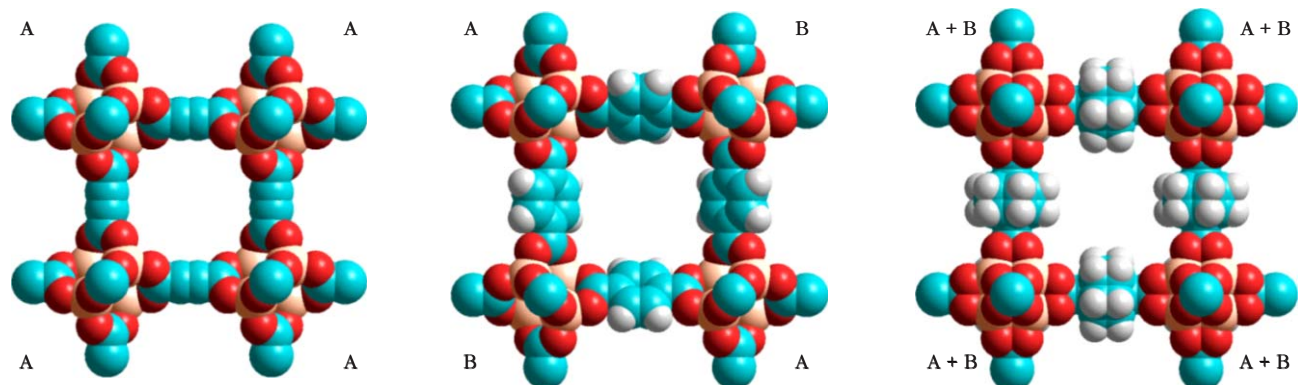
oxid. A két együttes mérésből a beépült oldószer mennyisége és a tiszta anyag sztöchiometriája megkapható. Esetünkben ez $\text{Zn}_4\text{O}[\text{C}_8\text{H}_6(\text{CO}_2)_2]_3(\text{NMP})_6$ -nak adódott.

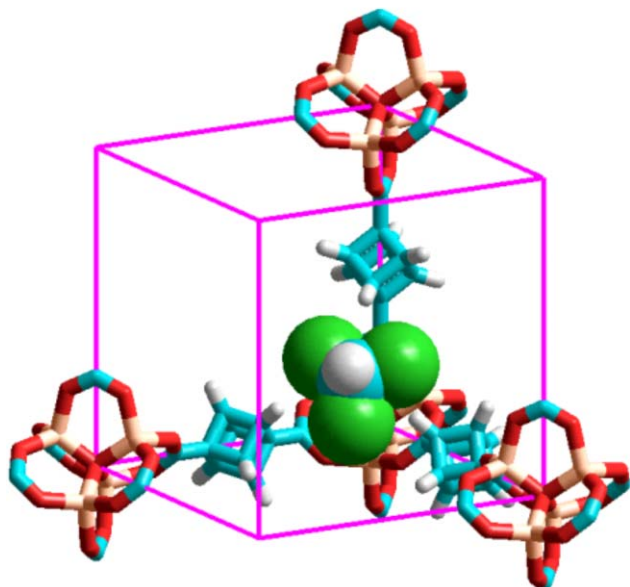
Jó minőségű egykristályokat sikerült előállítani, amelyek szerkezetét röntgendiffrakcióval határoztuk meg. A méréseket Agilent Supernova egykristály-diffraktométerrel végeztük, a szerkezet megoldásához és finomításához a SHELX programcsomagot használtunk. A továbbiakban az egyes szerkezetek felépítési elveit elemezzük. A közös pcu rácstopológia csak annyit jelent, hogy az IRMOF-*n* sorozat, beleértve az általunk szintetizált kubánszármazékot is, köbös rácsot alkot. Ezen belül a tércsoport függ a csomópontok és az élek szimmetriatulajdonságaitól és azok orientációjától. Az oktaédes kapcsolódású csomópontok (1. ábra) akkor képeznek köbös rácsot, ha a három egymásra merőleges kapcsolódási irány valamennyi csomópont esetében párhuzamos az elemi cella élével. Mivel az összetett csomópont tetraédes szimmetriájú, ez a feltétel két orientáció, A és B (4. ábra) esetén valósulhat meg, amelyek a tengelyek körüli 90° -os elforgatással egymásba vihetők. Ha az éleknek nincs orientáló hatása, akkor a szomszédos

csomópontok egymáshoz legközelebb eső karboxil-csoportjai, azaz az élek két végcsoportja között fellépő elektrosztatikus taszítás határozza meg az orientációt. Energiaminimum a két COO^- -ion merőleges konformációja esetén valósul meg, mert az oxigének közti távolság ekkor a legnagyobb. Ennek felel meg az acetilén-dikarboxilát-ion szerkezete (2.d ábra). A töltésemlegesség miatt a karboxilátok dipól-dipól jellegű kölcsönhatása gyenge, erősebb kompetitív kölcsönhatások könnyen túlkompensálják. Ez történik a tereftalát-ionban (2.a ábra) és általában az aromás dikarboxilátokban: a konjugált π -elektronok kölcsönhatása síkalkatú molekulák esetében a leghatékonyabb. A konjugáció a karboxil-csoportokra is kiterjed, azokat is a molekula síkjába kényszeríti, mivel az ebből származó energianyereség mellett a COO^- -egységek kissé erősebb taszítása elhanyagolható. A σ -kötésű kubán-dikarboxilát energiaminimuma az acetilén-dikarboxiláthoz hasonlóan a merőleges COO^- -konformációnál valósul meg (2.c ábra), de az azonos töltésű ionok nagyobb távolsága és az ellenionok semlegesítő hatása miatt a taszítás annyira gyenge, hogy a tereftaláthoz hasonló párhuzamos konformációk is létrejöhetnek (2.b ábra). További rendezetlenséget okoz a molekula közepén elhelyezkedő kubánegység változó orientációja, ez feltehetően szabadon foroghat a molekula tengelye, a kubán kitüntetett testátlója körül.

A karboxil-csoportok fenti konformációi meghatározzák a csomópontok orientációját, egyben a kialakult kristályrács tércsoportját. Az egyes szerkezetek – a kristallográfiai *a* irányra merőleges síkban – a 4. ábrán láthatók. Az acetilén-dikarboxilát merőleges karboxil-konformációja akkor valósul meg, ha az összes csomópont orientációja azonos. Ez $P4_3m$ tércsoportot eredményez (4. ábra bal oldala). Ezzel szemben a koplánaris tereftalát megköveteli a hozzá csatlakozó csomópontok alternáló orientációját, ami a cella mindhárom irányban történő duplázódását és $Fm\bar{3}m$ tércsoport kialakulását eredményezi (4. ábra középső része). A csomópontok a lapcentrált köbös rács tetraédes pozícióiban találhatóak. A rácspontokban és az oktaédes pozíciókban lévő üregek kissé különböznek egymástól, mivel a p-fenilén egységek egyik eset-

4. ábra. Csomópontok és élek elhelyezkedése bázisos cink-karboxilát vázszerkezetekben. Balról jobbra acetilén-dikarboxilát, tereftalát és kubán-1,4-dikarboxilát származékok.





5. ábra. Kloroform rendezett beépülése a kubán-1,4-dikarboxilát származék elemi cellájába.

ben az élükkel, a másikban pedig a lapjukkal határolják az üreget. A kubán-dikarboxilát származékban a többféle rendezetlenség miatt röntgendiffrakcióval a 4. ábra jobb oldalán látható, $Pm\bar{3}m$ tércsoportú átlagos vázszerkezetet lehet megfigyelni. A csomópontokban a tetraédres szimmetriájú SBU-k két orientációjának szuperpozíciója nagyobb szimmetriájú, oktaédres alakzatot eredményez. A rendezetlen kubánegységeket két, 180° -kal elforgatott molekula szuperpozíciójával szemléltetjük. Az eddigi kísérletekből sem a kubánok valódi orientációja, sem pedig a rendezetlenség statikus vagy dinamikus jellege nem határozható meg. A csomópontok és az élek rendezetlensége a szerkezet alapvető sajátossága. Ez a további alkalmazhatóságot nem befolyásolja, ugyanakkor megnehezíti a szerkezet meghatározását.

A kristályrács üregeiben lévő hat NMP-molekula orientációja szintén rendezetlen, ezért ezek eltávolítása nem csak a további alkalmazhatóság, hanem a szerkezet pontosabb meghatározása szempontjából is fontos. Az oldószer eltávolításának, azaz a MOF aktiválásának egyik módja a hőkezelés, ami a 3. ábrán látható. Inert atmoszférában 200°C -on az összes NMP eltávozik az üregekből. A 200°C feletti tartományban megfigyelhető enyhe tömegcsökkenés arra utal, hogy ezen a hőmérsékleten már a vázszerkezet kis mértékű bomlása is megkezdődik. Ezt elkerülendő inkább oldószercserét végeztünk. Kloroformban történő áztatás hatására az NMP vagy a DMF kioldódik, helyettük az illékony kloroform molekulái épülnek az üregekbe. Ez utóbbiak – alacsonyabb forrás-

pontjuk miatt – a későbbi felhasználás során könnyen lecserélhetők a kívánt vendégmolekulákra, vagy vákuumban eltávolíthatók. A kloroformmal telített kristályok szerkezetvizsgálatánál – meglepő módon – a diffrakciós csúcsok jelentős élesedését tapasztaltuk. Ezt a jelenséget a kloroform molekuláinak az 5. ábrán látható rendezett beépülésével értelmeztük. A C_{3v} szimmetriájú CHCl_3 molekulák a csomópontok közelében helyezkednek el oly módon, hogy háromfogású tengelyük egybeesik a csomóponton átmenő térátlóval. Ez az orientáció azonban a klóratomok nagy mérete miatt csak úgy tud megvalósulni, hogy közben a kubánegységek is rendeződnek, ezáltal biztosítva a maximális helyet a klóratomok számára. A rendezett kubánegységek egy-egy hidrogénje szorosan illeszkedik két klórhoz (5. ábra). Ez a rendeződés erősen emlékeztet a Fujita és munkatársai által leírt „molekuláris szivacsokra” [12], és talán később alkalmas lehet kis vendégmolekulák szerkezetmeghatározására. A kialakult szerkezet természetesen nem lesz teljesen rendezett, mert egyrészt megmarad a csomópontok két véletlen orientációja, másrészt a nagy méretű üregek közepében rendezetlen kloroform-molekulák is lehetnek.

Irodalom

1. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* 341 (2013) 1230.444 1–12.
2. D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1257–1283.
3. U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 626–636.
4. J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1477–1504.
5. S. Han, Y. Wei, C. Valente, I. Lagzi, J. J. Gassensmith, A. Coskun, J. Fraser Stoddart, B. A. Grzybowski, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 16358–16361.
6. Z. Wang, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1315–1329.
7. J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. B. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1450–1459.
8. T. Uemura, N. Yanaia, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1228–1236.
9. Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nature Chem.* 3 (2011) 349–358.
10. M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1330–1352.
11. M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1353–1379.
12. Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature* 495 (2013) 461–467.
13. H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* 402 (2013) 276–279.
14. O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* 423 (2003) 705–714.
15. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Cryst-EngComm* 14 (2012) 3001–3004.
16. M. Eddaoudi, J. N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* 295 (2002) 469–472.
17. http://titan.physx.u-szeged.hu/fizikus_vandorgyules_2016

Szerkesztőség: 1092 Budapest, Ráday utca 18. földszint III., Eötvös Loránd Fizikai Társulat. Telefon/fax: (1) 201-8682

A Társulat Internet honlapja <http://www.elft.hu>, e-postacímje: elft@elft.hu

Kiadja az Eötvös Loránd Fizikai Társulat, felelős kiadó Groma István főtűtárk, felelős szerkesztő Lendvai János főszerkesztő.

Kéziratokat nem őrzünk meg és nem küldünk vissza. A szerzőknek tiszteletpéldányt küldünk.

Nyomdai előkészítés: Kármán Stúdió, nyomdai munkálatok: OOK-PRESS Kft., felelős vezető: Szathmáry Attila ügyvezető igazgató.

Terjeszti az Eötvös Loránd Fizikai Társulat, előfizethető a Társulatnál vagy postautalványon a 10200830-32310274-00000000 számú egyzámlán.

Megjelenik havonta (nyáron duplaszámmal), egyes szám ára: 900.- Ft (duplaszámé 1800.- Ft) + postaköltség.

HU ISSN 0015–3257 (nyomtatott) és HU ISSN 1588–0540 (online)