

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Chemie



Soňa Ondrušová

Produkce singletového kyslíku organokovovými sítěmi
Production of singlet oxygen by metal-organic frameworks

Bakalářská práce

Vedoucí závěrečné práce:
Ing. Kamil Lang, CSc., DSc.

Konzultanti:
RNDr. Jan Demel, Ph.D.
Doc. Jiří Mosinger, Ph.D.

Praha, 2017

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 19.05.2017

Podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému školiteli Ing. Kamilu Langovi, CSc., DSc. a konzultantům RNDr. Janu Demlovi, Ph.D., doc. Jiřímu Mosingerovi, Ph.D. za odbornou pomoc a věnovaný čas. Dále Mgr. Petru Kovářovi, Ph.D. za modelování molekulové dynamiky, RNDr. Petru Bezdičkovi, Dr. za měření práškové difrakce, RNDr. Janu Rohovci, Ph.D. za provedení elementární analýzy, RNDr. Jiřímu Rathouskému, CSc. za měření adsorpčních izoterem a Mgr. Janu Hynkovi a Ing. Danu Bůžkovi za pomoc v laboratoři. V neposlední řadě bych ráda poděkovala své rodině a blízkým za podporu, obzvláště v nejnáročnějších chvílích studia.

Abstrakt

V předkládané bakalářské práci byla organokovová síť (MOF) PCN-222 postsynteticky modifikována difenylfosfinovou kyselinou. Výchozí PCN-222 a modifikované MOFy byly charakterizovány práškovou rentgenovou difrakcí a měřením adsorpčních izoterm. Přítomnost navázané difenylfosfinové kyseliny u modifikovaných MOFů byla zdokumentována pomocí elementární analýzy, infračervené spektroskopie, ^{13}C cross-polarizační NMR a ^{31}P NMR s rotací pod magickým úhlem. U modifikovaných MOFů byla prokázána vyšší stabilita při vysušení z vody a až čtyřikrát větší produkce singletového kyslíku po ozáření, než u výchozího PCN-222.

Klíčová slova: organokovová síť, porfyrin, postsyntetické modifikace, difenylfosfinová kyselina, singletový kyslík, stabilita

Abstract

In the presented thesis, metal-organic framework (MOF) PCN-222 was post-synthetically modified with diphenylphosphinic acid. The parent PCN-222 and modified MOFs were characterized by powder X-ray diffractions and nitrogen adsorption isotherms. The presence of bound diphenylphosphinic acid in the modified MOFs was documented by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, infrared spectroscopy, and ^{13}C and ^{31}P solid-state NMR. The modified MOFs have greater water-drying stability and up to four times higher singlet oxygen productivity under visible light irradiation than the parent PCN-222.

Keywords: metal-organic framework, porphyrin, post-synthetic modifications, diphenylphosphinic acid, singlet oxygen, stability

Seznam zkratek

BDC	tereftalát
BPDC	bifenyl-4,4'-dikarboxylát
BTB	5'-(4-karboxyfenyl)[1,1':3'',1''-terfenyl]-4,4''-dikarboxylát
BTBA	3,3',5,5''-tetrakis(4-karboxyfenylethynyl)bifenyl
BTC	benzen-1,3,5-trikarboxylát
CP	koordinální polymery
CP/NMR	cross-polarizační nukleární magnetická resonance
DPPA	difenylfosfinová kyselina
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
ICP-OES	emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
IRMOF	isostrukturní organokovová síť
MAS	rotace pod magickým úhlem
MOF	organokovová síť
MTBC	tetrakis-(4'-karboxybifenylyl)methan
PCP	porézní koordinální polymer
PCN	porézní koordinální síť
PTBA	1,3,6,8-tetrakis(4-karboxyfenylethynyl) pyren
RTG	prášková rentgenová difrakce
SBU	sekundární stavební jednotka (secondary building unit)
TATB	2,3,6-tris(4-karboxyfenyl)triazin
TDC	2,5-thiofenkarboxylát

TPDC	[1,1':4',1''-terfenyl]-4,4''-dikarboxylát
TPPC	5,10,15,20-tetrakis(4-karboxyfenyl)porfyrin
UiO	název MOFu odvozený od „University in Oslo“
UV/vis	absorpční spektroskopie ve viditelné a blízké ultrafialové oblasti
ZIF	zeolitová imidazolová síť

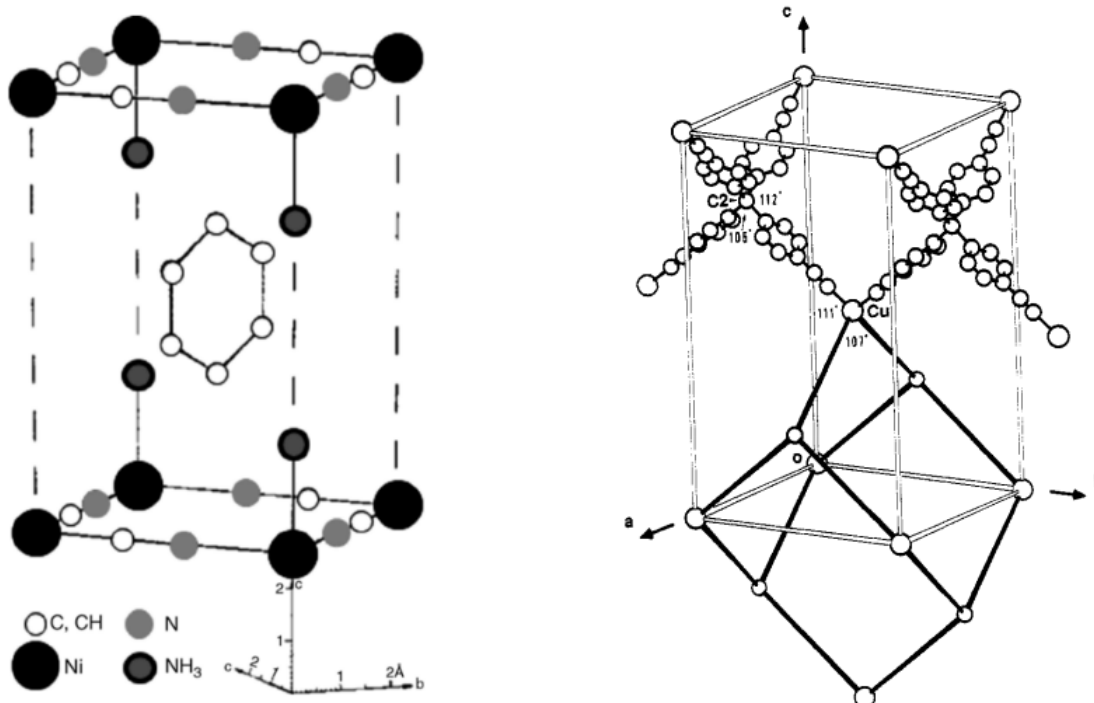
Obsah

Úvod.....	9
Historie organokovových sítí.....	9
Použití MOFů	11
MOFy založené na Zr SBU	12
Ligandy Zr-MOFů	14
Postsyntetická modifikace MOFů	18
Singletový kyslík	19
Cíl práce.....	21
Experimentální část	22
Použité chemikálie:.....	22
Syntéza PCN-222	22
Postsyntetická modifikace PCN-222	22
Test síly vazby DPPA v MOFech-A-D pomocí trifluoroctové kyseliny (TFA)	22
Stanovení fotosenzitizační aktivity.....	23
Přístroje a popis měření	23
Výsledky a diskuze.....	25
Příprava a charakterizace výchozího PCN-222	25
Příprava a charakterizace postsynteticky modifikovaných MOFů	27
Speciální vlastnosti – stabilita při sušení a singletový kyslík.....	36
Shrnutí	40
Použitá literatura	41

Úvod

Historie organokovových sítí

Organokovové sítě (metal-organic frameworks - MOF) jsou porézní koordinační polymery, někdy také označované PCP [1]. Výzkum těchto struktur navázal na výzkum koordinačních polymerů (CP). Jednou z důležitých látek v tomto směru byl Hoffmanův komplex ($\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$), připravený již roku 1897, jehož struktura byla prokázána až roku 1954 s pomocí rentgenové analýzy (Obr. 1). V tomto komplexu dochází ke vzniku paralelních sítí kovových center spojených kyanidovými ligandy, z každé sítě přitom vyčnívají naproti sobě dvě aminoskupiny, které vytváří dutiny pro umístění molekul benzenu. Objev této struktury vedl ke vzniku celé řady komplexů Hoffmanova typu, které si zachovaly topologii původního komplexu, ale lišily se kovovým centrem a ligandy mezi sítěmi [2]. Roku 1989 byl připraven R. Robsonem první komplex, jehož kovová centra byla propojena tetragonálním linkerem (4,4',4'',4'''-tetrakyanotetrafenylmethanem) [3] (Obr. 1). Tento komplex již na rozdíl od předchozích obsahoval síť trojrozměrnou. To vedlo k opuštění komplexů Hoffmanova typu nahrazením kyanidové skupiny alternativními organickými ligandy.

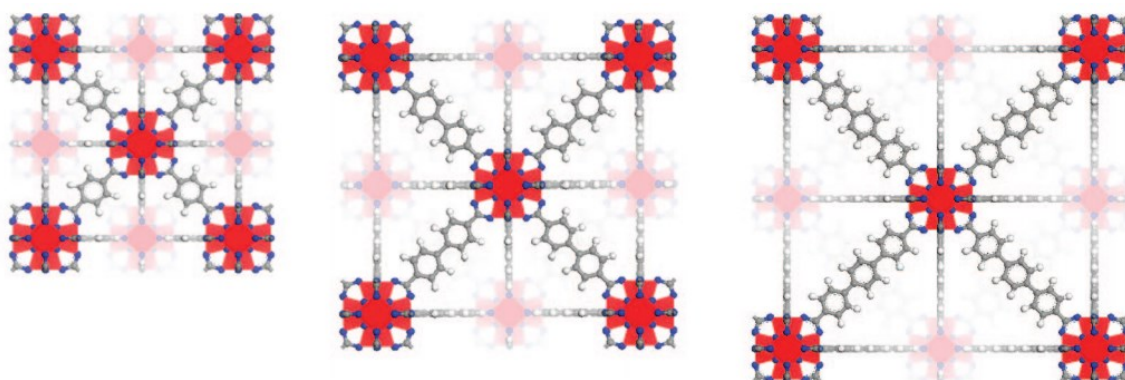


Obr. 1: Hoffmanův komplex (vlevo) [4] a komplex připravený R. Robsonem s linkerem 4,4',4'',4'''-tetrakyanotetrafenylmethanem [3].

Rozmanité struktury vzniklých koordinačních polymerů vedly k myšlence retikulární syntézy porézních materiálů, založené na kovových centrech (sekundární stavební jednotky – secondary building unit - SBU) spojených organickými molekulami (linkery). Kombinací kovových center a organických ligandů lze dosáhnout mnoha různých struktur. Ve většině případů jsou voleny rigidní linkery, které umožňují přípravu MOFů o předem známých topologiích. U ligandu pak především záleží na jeho vaznosti, tvaru a velikosti.

Prvním vysoce porézním materiálem byl MOF-5 ($Zn_4O(BDC)_3$), který v roce 1999 připravili O. Yaghi *et al.* [5]. Tento MOF, s kubickou strukturou, vykazuje 61% porozitu a specifický povrch $2320 \text{ m}^2/\text{g}$, což je výrazně vyšší hodnota než u zeolitů a aktivního uhlí. Od tohoto materiálu je též odvozena řada další MOFů známých pod souhrnným označení IRMOF (isoreticular metal-organic frameworks). Ty vznikly ve snaze o získání ještě většího povrchu a pórů prodloužením lineárních aromatických dikarboxylových ligandů.

Oproti zeolitům trpěly MOFy nízkou stabilitou, zvláště v přítomnosti vody. Mezi MOFy, které vykazují vysokou chemickou stabilitu, patří například materiály označované zkratkou ZIF (zeolitic imidazolate framework). Konkrétně materiál ZIF-8 ($Zn(\text{MeIM})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_3$) může být refluxován v methanolu, benzenu a vodě sedm dní, nebo v koncentrovaném hydroxidu sodném 24 hodin, aniž by to ovlivnilo jeho strukturu [6]. Jinou skupinou vysoce stabilních MOFů jsou materiály založené na Zr(IV) SBU. Prvním zástupcem této skupiny se v roce 2008 stal materiál UiO-66 se sumárním vzorcem $Zr_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{BDC})_6$ [7] (Obr. 2).



Obr. 2: Zleva doprava: UiO-66, UiO-67, UiO-68. Převzato z ref [7].

Použití MOFů

Adsorpce a separace molekul

Porozita a vysoký specifický povrch dělá z MOFů vhodný materiál pro adsorpci a separaci plynů. Toho se využívá například při adsorpci CO₂ [8], H₂ [9] nebo uhlovodíků [10]. Plyny mohou být v MOFech vázány selektivně, čehož se využívá především pro zachycení CO₂ ze směsi plynů. Příkladem takového materiálu je ZIF-69 který je schopný za pokojové teploty a atmosférického tlaku adsorbovat 83 litrů CO₂ na 1 litr MOFu [11]. Díky své vysoké stabilitě ve vodě mohou být Zr-MOFy využity i k adsorpci H₂O [12]. Adsorpční schopnosti MOFů závisí na jejich porositě, která je laděna velikostí linkerů a topologií sítě. Další možností, jak zajistit vyšší adsorpci molekul, je otevření mřížky MOFu. Materiály, v nichž jsou některé molekuly linkeru nahrazeny molekulami rozpouštědla, poskytují více místa pro přijetí dalších molekul. Dále je možné zlepšit vlastnosti MOFů zakotvením funkčních skupin na jejich povrch, což ovšem zároveň může vést ke snížení specifického povrchu a ve výsledku i adsorpční kapacity výsledného materiálu.

Katalyzátory

Velké využití mají MOFy v heterogenní katalýze, neboť mohou sloužit buď jako nosiče aktivní molekuly nebo může být aktivní skupina přímo zakomponovaná do mřížky. V závislosti na přítomné aktivní skupině mohou MOFy sloužit jako katalyzátory acidobazické [13], redoxní [14], fotokatalyzátory [15] nebo enantioselektivní katalyzátory [16]. Vzhledem k nižší stabilitě, než vykazují klasické anorganické katalyzátory (např. zeolity), mohou být MOFy používány pouze za mírnějších podmínek. Ve vodě stabilní Zr-MOFy s dostatečně velkými póry jsou pak atraktivní pro využití v biomimetické katalýze [17], kde díky specifické struktuře mohou pracovat podobně jako enzymy.

Nosiče

MOFy mohou být také využívány k transportu látek. Toho lze využít v medicíně, kde mohou sloužit k přenosu požadovaného léčiva na místo určení (drug delivery). Toho se využívá například při transportu oxidu dusnatého [18] nebo cis-platiny [19].

Senzory

MOFy je dále možné využít jako senzory plynů, což je umožněno díky jejich selektivní reversibilní sorpci a velkému povrchu. Různorodou strukturou lze dosáhnout detekce velkého

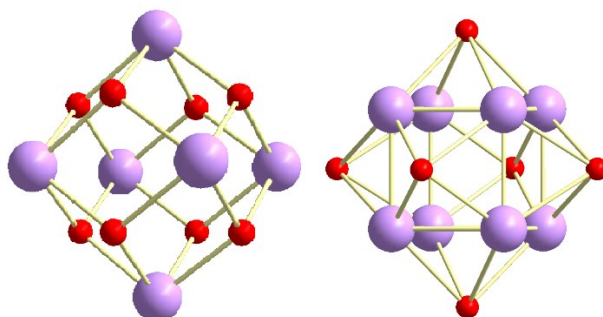
spektra látek, jako jsou výbušniny [20], [21], zbytky střelného prachu [22], též organické látky [23], voda [24] nebo i bakteriální spory [25].

Fotosenzitizátory

V neposlední řadě lze využít MOFů jako fotosenzitizátorů. V případě MOFů, jejichž kovová centra jsou založena na prvcích vzácných zemin, je fotosenzitivní samotné kovové centrum [26]. Častěji pro fotosenzitivní vlastnosti využívá vhodných ligandů. Ty pak často bývají založené na molekulách porfyriu. Ty jsou sami o sobě díky své vysoké citlivosti nejčastěji používanými fotosenzitizátory, ale také jsou schopné vytvářet MOFy o různých strukturách s velkou termální a chemickou stabilitou [27], [28].

MOFy založené na Zr SBU

Přestože odděleně byly připraveny zirkoničité oxometalické klastry obsahující Zr_3 , Zr_4 , Zr_5 , Zr_6 , Zr_8 , Zr_{10} a Zr_{18} v MOFech se vyskytují pouze dva z nich, a to Zr_6O_8 a Zr_8O_6 (Obr. 3). Kromě těchto SBU může jako metalické centrum MOFu sloužit i samotný Zr(IV) ion, například v podobě motivů ZrO_6 , ZrO_7 a ZrO_8 .

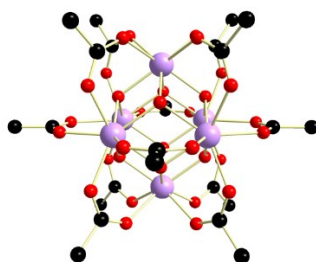


Obr. 3: Zr_6O_8 SBU (vlevo) a Zr_8O_6 SBU (vpravo), Zr atomy jsou vyznačeny fialově, O atomy červeně.

Nejběžnějším klastrem objevujícím se v Zr-MOFech je $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4$ (obsažený také v UiO-66). Ten má oktaedrickou strukturu, kde vrcholy oktaedru tvoří atomy Zr, jehož stěny jsou střídavě koordinovány μ_3-OH a μ_3-O skupinami. Každý atom Zr je koordinovaný celkem osmi atomy kyslíku v čtvercovém antiprizmatickém uspořádání, přičemž kyslíky z klastru tvoří jednu čtvercovou stěnu antiprizmatu a zbylé kyslíky poskytují molekuly ligandu. Při aktivaci vysokou teplotou dochází v tomto klastru ke ztrátě dvou molekul vody, což vede ke vzniku deformovaného $Zr_6(\mu_3-OH)$ klastru. Tento klastr již nemá symetrii T_D

nýbrž D_{3D} a v něm obsažené atomy Zr jsou koordinované sedmi atomy kyslíku. Po vystavení páře tato dehydroxylovaná forma snadno přechází zpět do hydroxylovaného stavu [7].

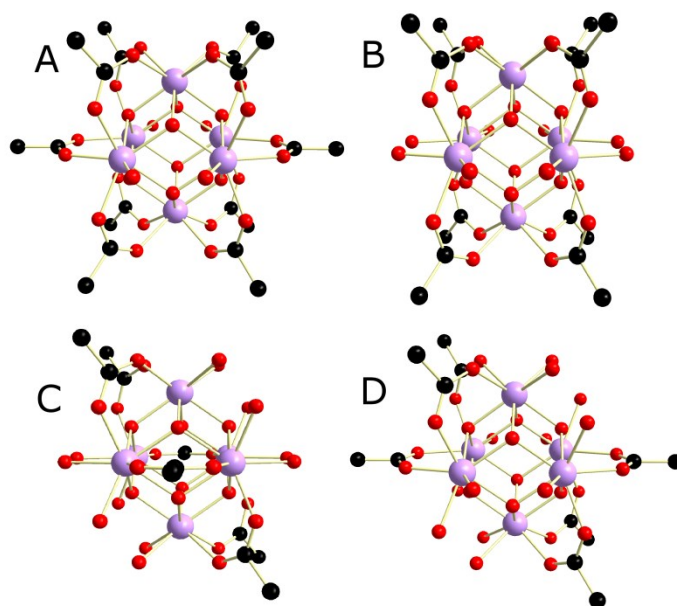
Struktura sítí je významně ovlivňována vazností a symetrií kovových center. V případě, že je $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4$ plně koordinován dvanácti karboxylovými skupinami vzniká $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(CO_2)_{12}$, který má ve většině Zr-MOFů O_h symetrii. Každý atom Zr je zde můstkově spojen přes karboxylové skupiny ligandu se čtyřmi dalšími atomy Zr (Obr. 4). Příkladem takového MOFu je právě UiO-66. Nicméně v případě PCN-223 ($Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(TPPC)_3$) [29] je sice kovové centrum také koordinované dvanácti karboxylovými skupinami, avšak jeho symetrie je D_{6h} . Koordinované karboxylové skupiny v ekvatoriální rovině zde totiž nekoordinují můstkově sousední atomy Zr, ale místo toho jsou oba atomy kyslíku této skupiny koordinované na tentýž atom Zr.



Obr. 4: Zr_6O_8 koordinovaný dvanácti můstkovými karboxylovými skupinami, atomy uhlíku jsou vyznačeny černě.

Zr-klastry nemusí být vždy plně koordinované karboxylovými skupinami. Například v případě materiálu DUT-69 ($Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(TDC)_5(AcO)_2$) [30], je karboxylovými skupinami linkerů obsazeno deset hran oktaedru kovového klastru, zatímco na volná místa se jako terminální ligandy vážou molekuly octanu (Obr. 5-A). V případě PCN-222 ($Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(OH)_4(H_2O)_4(TPPC)_2$) [31] je karboxylovými skupinami linkeru obsazeno osm hran oktaedru, zatímco zbylá vazebná místa v ekvatoriální rovině jsou obsazena hydroxylovými skupinami a výsledná SBU má symetrii D_{4h} (Obr. 5-B). Kromě toho obsahuje osm vázaných karboxylových skupin linkeru i SBU v PCN-225 ($Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(OH)_4(H_2O)_4(TPPC)_2$) [32], kde ovšem dochází k deformaci SBU za snížení symetrie na D_{2d} . Existují i klastry koordinované šesti karboxylovými skupinami linkeru. V případě PCN-224 ($Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(OH)_6(H_2O)_6(TPPC)_{1,5}$) jsou vytvářeny hexagonálně planární SBU

s D_{3D} symetrií [33] (Obr. 5-C), zatímco v případě PCN-777 ($Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(OH)_6(H_2O)_6(TATB)_2$) má vzniklá SBU jednotka symetrii taktéž symetrii D_{3D} [34] (Obr. 5-D), ale pozice dvou karboxylových skupin se liší.



Obr. 5 SBU Zr_6O_8 koordinovaný deseti karboxylovými skupinami (A), osmi (B) a šesti (C a D).

Druhý klastr vyskytující se v Zr-MOFech je $Zr_8(\mu_4-O)_6$. Zde tvoří atomy Zr kubické uspořádání, přičemž každá ze stěn kubanu je koordinována jedním μ_4-O . Každý atom Zr je koordinován celkem šesti atomy kyslíku v oktaedrickém uspořádání, přičemž tři koordinované kyslíky pochází z klastru a tři atomy kyslíku jsou poskytnuty ligandy. Tento typ klastru se vyskytuje v PCN-221 ($Zr_8(\mu_4-O)_6(OH)_8(TPPC)_3$) [35].

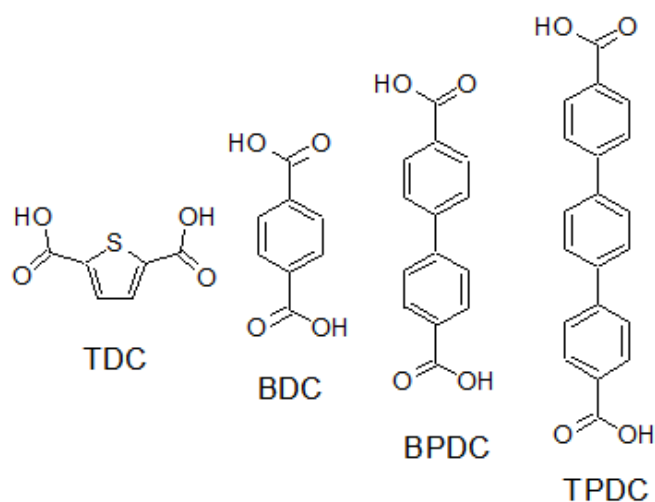
Ligandy Zr-MOFů

Nejčastějšími linkery u Zr-MOFů jsou ligandy s karboxylovými skupinami. To platí především o ligandech obsahujících aromatické jádro a větší počet vazebných míst. Kromě karboxylových ligandů se v Zr-MOFech uplatňují také fosfátové a fenolátové linkery.

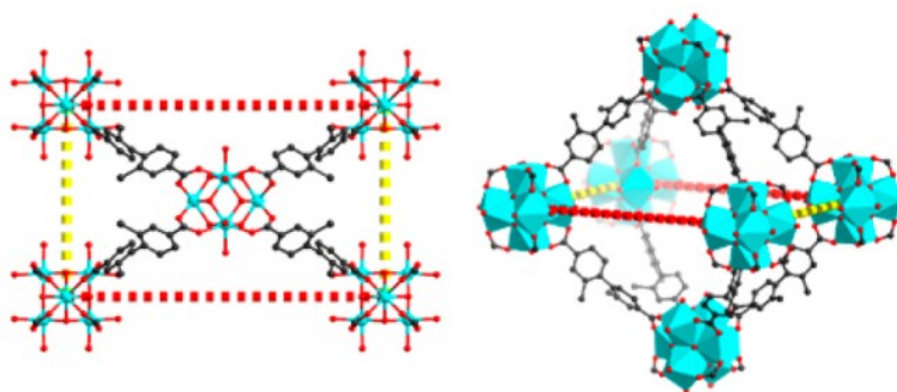
Dvojvazné karboxylové ligandy

U Zr-MOFů se nejčastěji objevují lineární ligandy založené na substituovaném benzenu, naftalenu nebo antracenu. Příkladem takového MOFu je již několikrát zmíněný UiO-66. Od něj odvozené MOFy se pak liší velikostí ligandů a tím pádem i velikostí dutin. Příkladem takových MOFů jsou UiO-67 ($Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(BPDC)_6$) a UiO-68 ($Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-$

$\text{OH})_4(\text{TPDC})_6$) (Obr. 2, Obr. 6). Mezi MOFy založené na lineárních ligandech patří i PCN-700 ($\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{Me}_2\text{-BPDC})_4$) [36] (Obr. 7). Lineárně se také mohou vázat ligandy založené na heterocyklech, které tvoří struktury analogické výše zmíněným ligandům. Dvojvazné karboxylové ligandy nemusí být vždy nutně lineární, lomené linkery byly například využity například v DUT-67 ($\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_6(\mu_3\text{-OH})_2(\text{TDC})_4(\text{AcO})_2$) a DUT-69 ($\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{TDC})_5(\text{AcO})_2$) [30]. Byly připraveny i MOFy s dvojvaznými flexibilními ligandy, jejichž výhodou jsou jejich dynamické vlastnosti, které jsou umožněny reverzibilní změnou struktury v závislosti na vnějším podnětu.



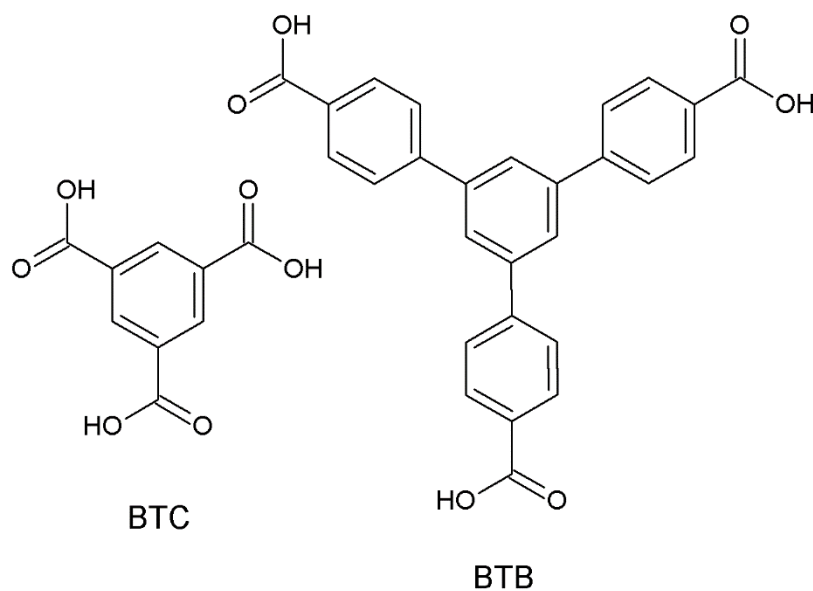
Obr. 6: Příklady dvojvazných ligandů [36].



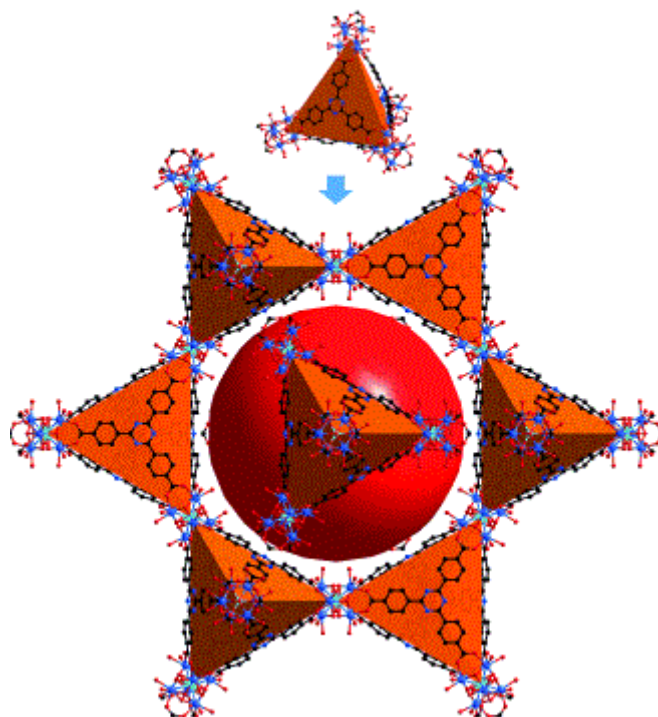
Obr. 7: PCN-700. Převzato z ref [36].

Trojvazné karboxylové ligandy

Jako první MOF s trojvaznými ligandy (Obr. 8) byl syntetizovaný MOF-808 ($Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(BTC)_2(HCO_2)_2$) [12], dalším příkladem může být výše zmíněný PCN-777 (Obr. 9), nebo Zr-BTB ($Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(OH)_6(H_2O)_6(BTB)_2$) [37].



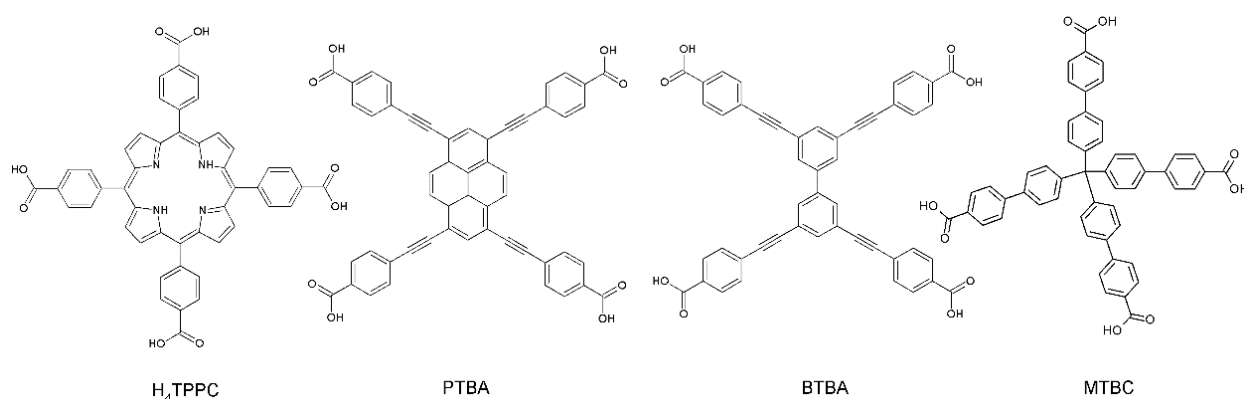
Obr. 8: Příklady trojvazných ligandů



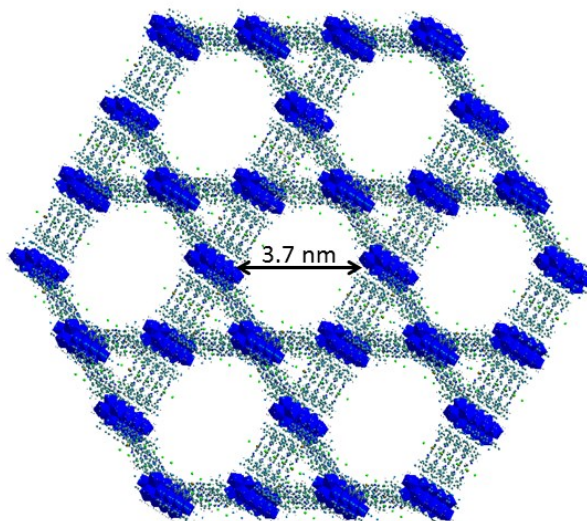
Obr. 9: PCN-777. Převzato z ref [34].

Čtyřvazné karboxylové ligandy

Linkery čtyřvazných karboxylových ligandů lze rozdělit do čtyř skupin (Obr. 10). Velkou skupinu tvoří ligandy založené na porfyrinovém jádře. Nejběžnějším takovým ligandem je pak 5,10,15,20-tetrakis(4-karboxyfenyl)porfyrin (TPPC). Ten se vyskytuje například v řadě PCN-221 až PCN-225 (Obr. 11). Dále mohou být ligandy založeny na planárním pyrenu. Příkladem takového MOFu je Zr-BTBA ($Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(PTBA)_3$) [38]. Další skupinou čtyřvazných linkerů jsou ligandy s konformační flexibilitou. Mezi takové MOFy patří Zr-BTBA ($Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(BTBA)_3$) [38]. Výhodou těchto ligandů oproti planárním je jejich vysoká chemická stabilita v Zr-MOFech, nevykazují však takovou mechanickou stabilitu jako linkery rigidní. Rigidní a flexibilní ligandy je pak možné kombinovat pro vytvoření mechanicky i chemicky stabilních MOFů. Kromě planárních linkerů, mohou kovová centra spojovat i ligandy s T_d symetrií. Jako příklad zde může sloužit PCN-521 ($Zr_6(\mu_3-O)_8(OH)_8(MTBC)_2$). MOFy na nich založené jsou však poměrně vzácné, neboť tyto ligandy nebývají kompatibilní s vysoce symetrickými kovovými centry.



Obr. 10: Příklady čtyřvazných ligandů.



Obr. 11: Struktura PCN-222.

Postsyntetická modifikace MOFů

V posledních letech se studuje postsyntetická modifikace MOFů, tedy chemická změna MOFu po ukončení jeho syntézy. Důraz je kladen, aby při postsyntetické modifikaci byl zachován strukturní motiv MOFu a jeho stabilita, a zároveň měl výsledný materiál dodatečnou funkci. Nejčastějším způsobem postsyntetické modifikace je kovalentní modifikace jejich linkerů [39], nebo náhrada jednoho linkeru za jiný [40]. Všechny tyto postsyntetické modifikace umožňují navázání funkčních skupin, které nelze do MOFu dostat přímou syntézou, a tím poskytují reakční centra umožňující dříve v MOFu nedostupné reakce. Ligandy je možné modifikovat i koordinačně za navázání požadovaných iontů kovů [41]. V případě, že v MOFu chybí skupina, schopná vázat požadovaný kov, musí koordinační modifikaci předcházet modifikace kovalentní [42], [43], další možností je částečná záměna linkerů. Pro zavedení žádaného kovu do MOFu, také mohou být obměněna i původní kovová centra [44]. Dále mohou být MOFy modifikovány nahrazením terminálního ligandu vázaného na SBU za jiný [45], [46].

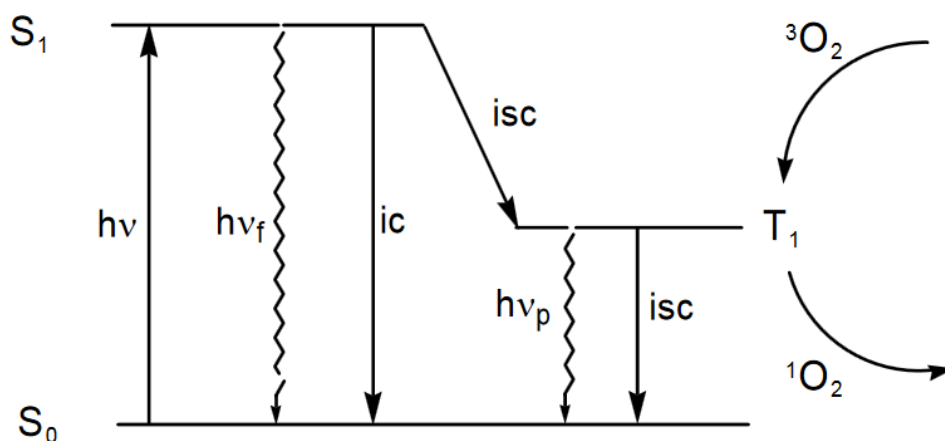
V případě mesoporezních Zr-MOFů obsahujících planární čtyřvazné ligandy (např. PCN-222, NU-1100) dochází často při sušení z vody ke zhroucení struktury, což je způsobené kolapsem pórů řízeným kapilárními silami [47]. Zhroucení struktury lze částečně zabránit právě nahrazením terminálních hydrofilních skupin na Zr_6 SBU hydrofobní skupiny. Jako slibné terminální ligandy se ukázaly sloučeniny obsahující karboxylovou skupinu nebo její

fosfonátový analog. Avšak zatímco terminální ligandy obsahující karboxylovou kyselinu se váží na Zr-MOFy pouze slabě, terminální fosfonáty narušují původní strukturu Zr-MOFů [58]. Z tohoto důvodu je žádoucí nalézt zakotvující skupinu, která by nenarušovala strukturu původního MOFu a zároveň se na něj pevně vážala.

Singletový kyslík

Singletový kyslík je označení pro reaktivní formou O_2 , jehož spinová multiplicita je 1. Na rozdíl od základního tripletového stavu, který je biradikálem, singletový kyslík má všechny elektrony spárované. Singletový stav umožňuje, že probíhají reakce, které jsou pro molekulu O_2 v základním stavu spinově zakázané. Oxidačních schopností singletového kyslíku lze využít například pro degradaci škodlivin [48], fotodynamickou inaktivaci mikroorganismů či fotodynamickou terapii rakovinných nádorů [49], [50]. Singletový kyslík je souhrnné označení pro dva elektronové singletové stavy. Stav $O_2(^1\Sigma_g)$ má vyšší energii. Jeho doba života je velice krátká, a proto je chemicky významný jen stav $O_2(^1\Delta_g)$.

Pro produkci $O_2(^1\Delta_g)$ se nejčastěji využívá fotosenzitizátorů, což jsou sloučeniny schopné absorbovat viditelné záření a přenést takto získanou energii na kyslík v základním stavu. Fotosenzitizátor je excitován do excitovaného singletového stavu, který následně relaxuje na nejnižší excitovaný singletový stav S_1 (Obr. 12). Ten pak přechází zpět na základní stav S_0 vnitřní konverzí (ic), vyzářením energie ve formě fluorescence ($h\nu_f$), nebo může mezisystémovým přechodem (isc) přejít do tripletového stavu T_1 . Fotosenzitizátor v tripletovém stavu pak přenáší energii na kyslík v základním stavu za vzniku $O_2(^1\Delta_g)$.



Obr. 12: Mechanismus fotosenzitované produkce $O_2(^1\Delta_g)$: ic - interní konverze, isc - mezisystémový přechod, $h\nu_f$ - fluorescence, $h\nu_p$ - fosforescence [51].

Mezi často využívané fotosenzitizátory patří porfyriny a jejich deriváty, které obsahují čtyři pyrrolové kruhy spojené methylovými můstky, a jež mají absorpční maximum v červené (Q-pásky) a ve fialové (Soretovy pásky) oblasti spektra. Jako nosiče porfyrinů pak mohou sloužit vrstevnaté hydroxidy [52], MOFy [53] nebo konjugované mikroporózní polymery [54]. Případná přítomnost -OH a -NH skupin v blízkosti porfyrinu v těchto materiálech může způsobovat zhášení vzniklého $O_2(^1\Delta_g)$ a tím i jeho kratší dobu života [55], [56]. Jednou z možností, jak v případě MOFů omezit zhášení vznikajícího $O_2(^1\Delta_g)$ je omezení množství OH skupin na SBU MOFu v blízkosti porfyrinu.

Cíl práce

Cílem této práce bylo prozkoumání možnosti použití fosfinových kyselin k postsyntetické modifikaci Zr-MOFu PCN-222. Jako modelová molekula byla zvolena komerčně dostupná kyselina difenylfosfinová (DPPA). Hlavní důraz byl kladen na:

- Ověření navázání DPPA na MOF.
- Stanovení množství navázané DPPA na MOF.
- Prokázání síly vazby DPPA k MOFu.
- Použití modifikovaných MOFů jako fotosenzitizátorů na produkci $O_2(^1\Delta_g)$.

Experimentální část

Použité chemikálie:

Oktahydrát dichloridu-oxidu zirkoničitého $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 9,10-difenylantracen a difenylfosfinová kyselina (DPPA), trifluoroctová kyselina (vše Sigma-Aldrich), acetonitril (Chromasolv Plus, Sigma-Aldrich), 5,10,15,20-tetrakis(4-karboxyfenyl)porfyrin (TPPC, PorphyChem), *N,N*-dimethyl formamid (DMF) a 98% kyselina mravenčí (oboje Penta) a aceton (Lachner).

Syntéza PCN-222

PCN-222 byl připraven podle modifikovaného dříve publikovaného postupu [57]. 150 mg $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (465 μ mol) bylo rozpuštěno v 40 ml DMF pomocí ultrazvukové lázně (30 min). Následně bylo přidáno 116 mg TPPC (147 μ mol) a roztok byl opět ultrazvukován po dobu deseti minut. Po přidání 20 ml 90% kyseliny mravenčí byl roztok přelit do teflonového autoklávu a zahříván po dobu 72 h při teplotě 130 °C. Vzniklá sraženina byla odstředěna (Hettich Rotina 35, 10 000 ot/min, 10 min), třikrát promyta DMF, třikrát acetonem a následně byla sušena na vzduchu při laboratorní teplotě.

Postsyntetická modifikace PCN-222

100 mg (42 μ mol) PCN-222 bylo přidáno do 15 ml roztoku DPPA ve směsi DMF/voda 2:1. Množství DPPA bylo 16,7, 33,3, 100 a 166,7 mg (76, 151, 458, a 764, μ mol) pro MOF-A, B, C a D. Suspenze byly třepány po dobu 4 hodin při laboratorní teplotě. Poté byly suspenze odstředěny (Hettich Rotina 35, 10 000 ot/min, 10 min), promyty dvakrát DMF, dvakrát vodou a dvakrát acetonem. Vzorky byly následně sušeny na vzduchu za laboratorní teploty.

Test síly vazby DPPA v MOFech-A-D pomocí trifluoroctové kyseliny (TFA)

Stabilita modifikovaných MOFů byla testována, podle již publikované procedury [58]. 10 mg MOF-A až MOF-D bylo suspendováno ve 3 ml 0,2M roztoku TFA a třepáno po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě. Následně byly vzorky odstředěny (Hettich Rotina 35, 10 000 ot/min, 10 min) a promyty třikrát vodou a třikrát acetonem. Vzorky byly následně sušeny na vzduchu za laboratorní teploty.

Stanovení fotosenzitizační aktivity

Fotosenzitizační aktivita byla testována oxidací 9,10-difenylnantracenu *in situ* generovaným $O_2(^1\Delta_g)$. Pro každý experiment bylo naváženo takové množství MOFu, aby množství obsaženého porfyriu bylo vždy stejné (odpovídající množství v 2,5 mg výchozího PCN-222), které bylo suspendováno v 20 ml 10^{-4} M roztoku 9,10-difenylnantracenu v acetonitrilu. Suspenze byly následně za stálého míchání ozařovány Xe lampou (výkon 250 W, bez ozonová, Newport) vybavenou vodním filtrem a skleněným filtrem (hrana 435 nm, Newport) v křemenné kyvetě po dobu tří hodin. V pravidelných intervalech byly odebírány vzorky suspenze, které byly odstředěny (Hettich Rotina 35, 10 000 ot/min, 10 min), přefiltrovány přes 0,2 μ m mikrofiltr a vloženy do 10x10 mm křemenné kyvety, ve které byla změřena příslušná UV/Vis spektra. Byl sledován úbytek absorpce 9,10-difenylnantracenu při vlnové délce 372 nm.

Přístroje a popis měření

Prášková rentgenová difrakce (XRD) byla měřena na přístroji PANalytical X'PertPro vybaveném Cu rentgenovou lampou (napětí 40 kV, proud 30 mA) a lineárně pozičně citlivým detektorem PIXcel v transmisním uspořádání a fokusačním zrcadlem, Sollerovou clonou 0,02 rad, divergenční clonou a protirozptylovou clonou $0,5^\circ$ v primárním svazku. V difraktovaném svazku byla rovněž Sollerova clona 0,02 rad, a protirozptylová clona $0,5^\circ$. Difraktogramy byly měřeny v rozsahu $1-85^\circ 2\theta$ s krokem 0.013° a akvizičním časem 500 s na krok. To představuje celkovou dobu měření cca. 3 hodiny 30 minut. Výsledky XRD byly zpracovány v programu HighScore Plus (PANalytical, Almeo, Nizozemí, verze 3.0) za použití JCPDS PDF-2 databáze [59].

Stanovení porozity materiálů bylo provedeno pomocí měření adsorpčních izoterm N_2 při 77 K na přístroji Micromeritics ASAP 2010. Před adsorpčním experimentem byly vzorky přes noc evakuovány při $80^\circ C$.

UV/Vis absorpční spektra roztoků obsahujících 9,10-difenylnantracen byla měřena na přístroji Perkin Elmer Lambda 35. Měření byla provedena v rozsahu vlnových délek 200 – 800 nm s krokem 1 nm.

Infračervená spektra byla měřena na přístroji Nicolet NEXUS 670-FT za použití KBr tablet v rozsahu 400 – 1800 cm^{-1} .

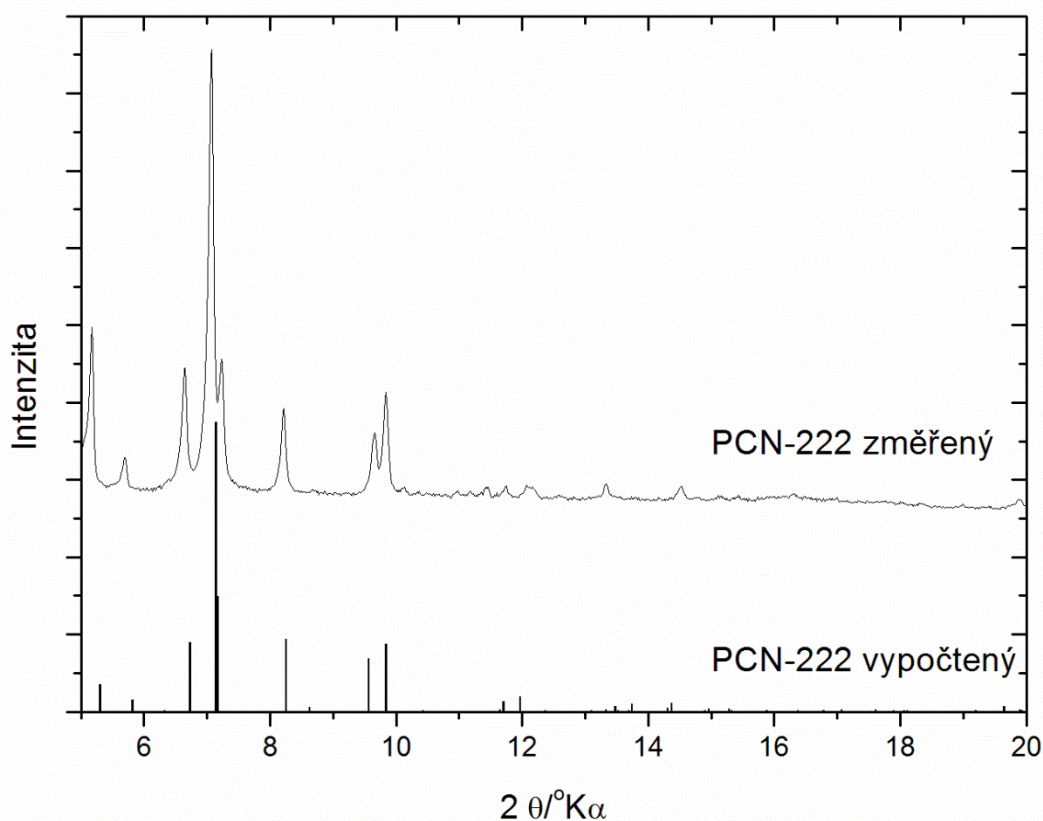
Obsah P a Zr byl stanoven emisní spektroskopií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) na přístroji IRIS Intrepid II, Thermo Electron Corp. vybaveným axiálním plazmovým a ultrazvukovým CETAC rozprašovačem, model U-5000AT+. Vzorky byly mineralizovány mikrovlnným zářením (výkon 250 W, doba 90 min) ve směsi HNO_3 a HF.

^{13}C cross-polarizační (CP) NMR a ^{31}P NMR spektra s rotací pod magickým úhlem (MAS) byla měřena na JEOL 600 MHz NMR spektrometru při rotaci o frekvenci 20 kHz. Při měření ^{13}C CP/MAS spektra byl nastaven kontaktní čas na 10 ms a relaxační prodleva 5 s. Při měření ^{31}P MAS spektra byla relaxační prodleva 60 s.

Výsledky a diskuze

Příprava a charakterizace výchozího PCN-222

Výchozí PCN-222 byl připraven podobně jako v referenci [57] a to zahříváním 150 mg $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ s 116 mg TPPC ve směsi DMF/90% kyselina mravenčí 2:1 při 130 °C po dobu 72 hodin. Produkt byl získán ve formě fialového prášku. Struktura produktu a jeho čistota byly ověřeny pomocí práškové rentgenové difrakce a měření sorpčních izoterem dusíku. Změřený difraktogram vykazuje difrakci při úhlech 2,4°, 4,8°, 5,2°, 6,7°, a 7,1°, intenzita a poloha difrakcí odpovídá hodnotám v literatuře (Obr. 13).

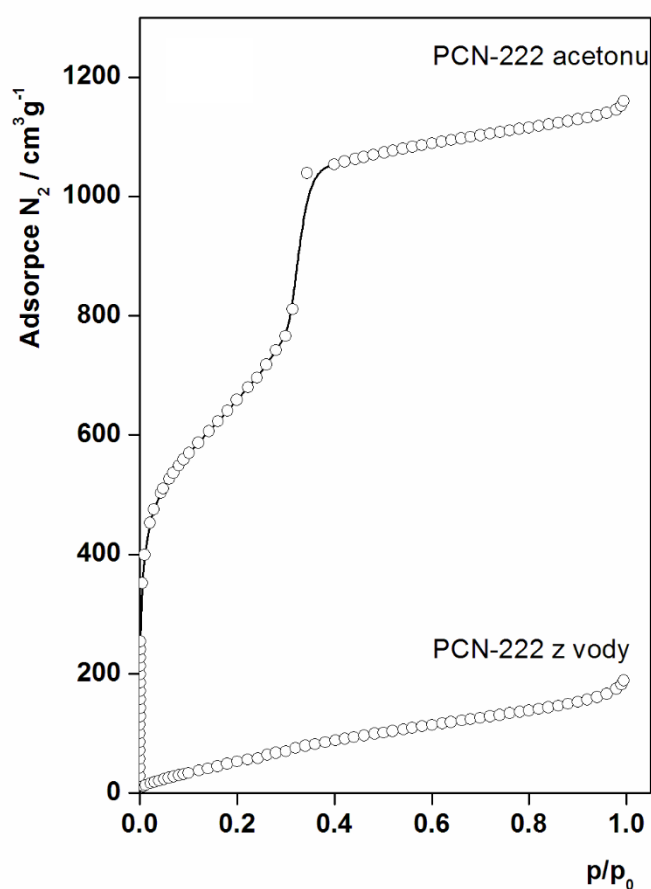


Obr. 13: Porovnání naměřeného a vypočteného difraktogramu PCN-222 [57].

Adsorpční vlastnosti výchozího PCN-222

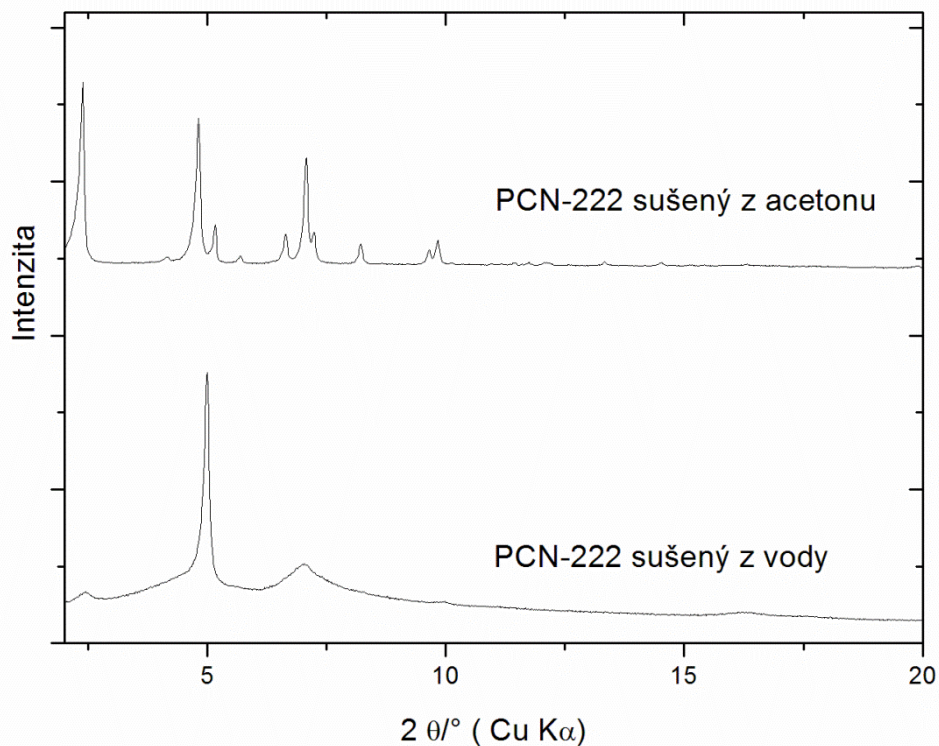
V případě PCN-222 sušeného z acetonu byla získána adsorpční izoterma typu IV, která je typická pro mezoporézní adsorbenty (Obr. 14). V oblasti adsorpce p/p_0 okolo 0,3 dochází

k prudkému nárůstu adsorpce, který je způsoben kapilární kondenzací molekul N_2 v pórech MOFu. Relativní tlak, při kterém ke kapilární kondenzaci dochází, je úměrný průměru póru, a tudíž umožňuje vypočítat distribuci pórů v MOFu. V tomto případě má výchozí MOF úzkou distribuci velikostí pórů s maximem při 3,8 nm. Celková plocha povrchu je $2360 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a vnější plocha povrchu $145 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Tab. 1). Téměř veškerý povrch MOFu tedy tvoří jeho vnitřní póry. V případě PCN-222 sušeného z H_2O poklesla specifická velikost povrchu na $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Tak velká ztráta specifického povrchu indikuje zhroucení struktury kolapsem pórů. To také dokumentuje široká distribuce velikostí pórů PCN-222 sušeného z vody.



Obr. 14: Adsorpční izotermy PCN-222 sušeného z acetonu a vody.

Zhroucení struktury také potvrzuje porovnání difraktogramů výchozího PCN-222 sušeného z acetonu a vody (Obr. 15). U PCN-222 sušeného z vody dochází ke ztrátě celé řady difrakcí vyskytujících se u materiálu sušeného z acetonu.

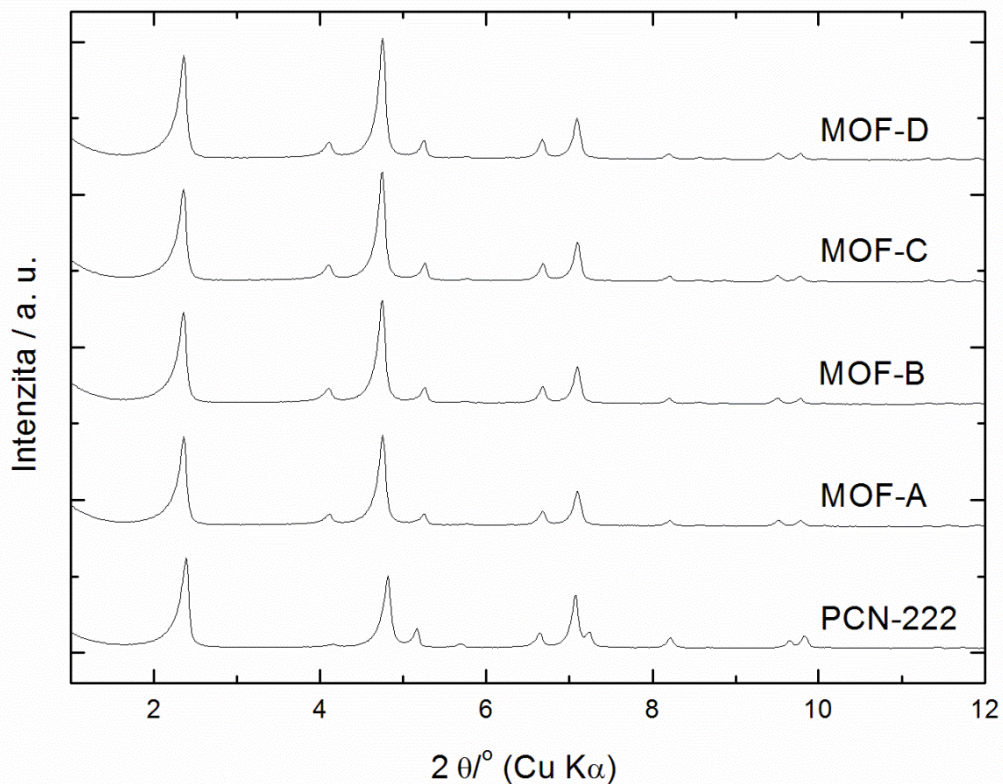


Obr. 15: Porovnání práškových difraktogramů PCN-222 sušeného z acetonu a z vody.

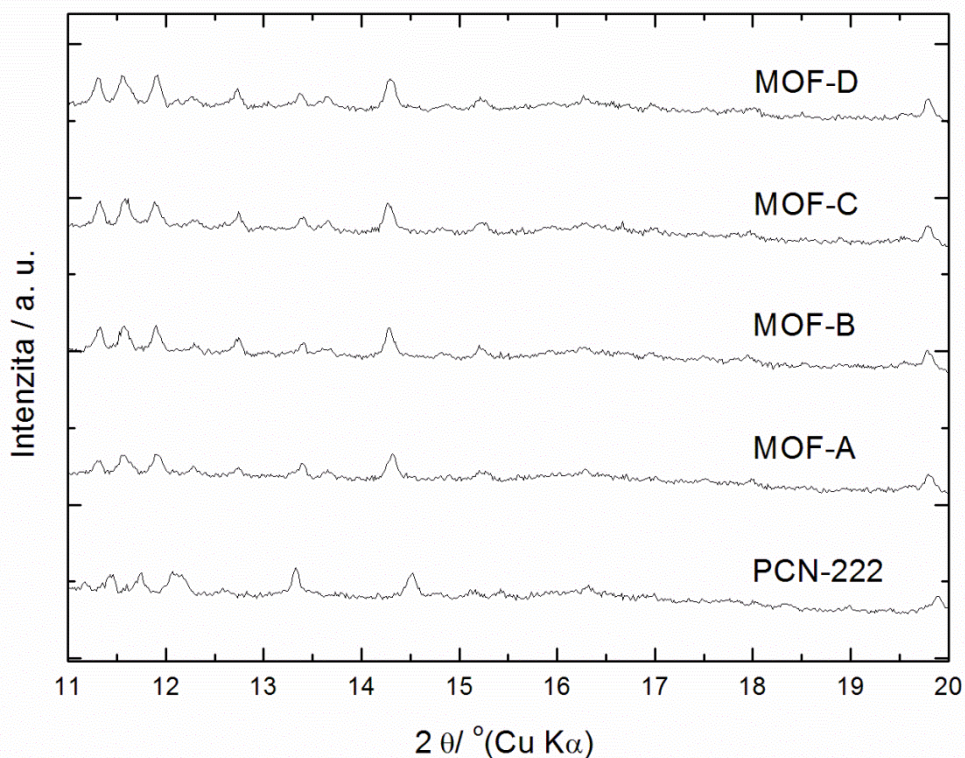
Příprava a charakterizace postsynteticky modifikovaných MOFů

Postsynteticky modifikované MOFy byly připraveny třepáním 100 mg PCN-222 po dobu 4 hodin v roztocích o takových koncentracích DPPA, pro které odpovídal poměr DPPA:Zr₆ 2, 4, 12 a 20 po řadě pro MOF-A, MOF-B, MOF-C a MOF-D. Ani při vyšších koncentracích DPPA přitom nedocházelo k zabarvení promývaných kapalin, které by indikovaly uvolnění TPPC do roztoku a tím i rozklad struktury PCN-222. Pakliže není uvedeno jinak, tak všechny vzorky MOFů byly na závěr promývány acetonem a poté vysušeny. Produkt byl získán ve formě fialovo-hnědého prášku.

Práškové difraktogramy XRD modifikovaných MOFů (Obr. 16, Obr. 17) sušených z acetonu jsou téměř totožné s práškovým difraktogramem výchozího MOFu. Významné difrakce při úhlech $2,4^\circ$, $4,8^\circ$, $5,2^\circ$, $6,7^\circ$, a $7,1^\circ$ byly zachovány, stejně tak i intenzity signálů.



Obr. 16: Difraktogramy MOFů A až D a původního PCN-222 po vysušení z acetonu v rozsahu od 1 do $12^\circ 2\theta$. Difraktogramy jsou vertikálně posunuty pro zamezení překryvů.



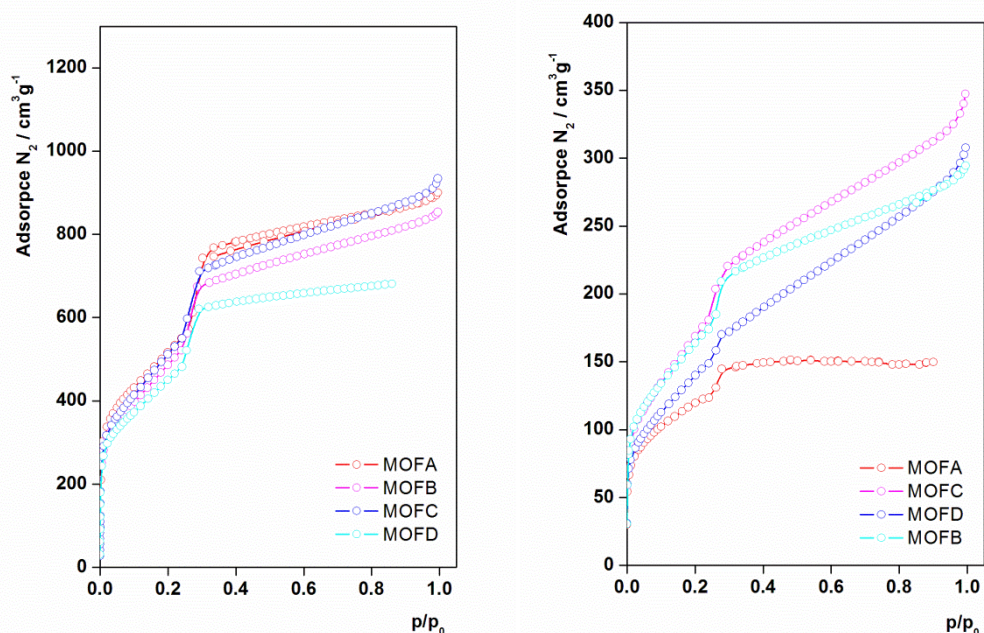
Obr. 17: Difraktogramy MOFů A až D a původního PCN-222 po vysušení z acetonu v rozsahu od 11 do 20 stupňů. Difraktogramy jsou vertikálně posunuty pro zamezení překryvů.

Adsorpční vlastnosti postsynteticky modifikovaných MOFů

Adsorpční izotermy modifikovaných MOFů sušených z acetonu jsou vyjma MOFu-D prakticky totožné (Obr. 18). Jejich specifický povrch se pohybuje v rozsahu 1700-1900 m²g⁻¹ a vnější plocha povrchu u nich dosahuje až 250 m²g⁻¹ s šířkou pórů v rozsahu 3,3-3,5 nm (Tab. 1). Distribuce velikostí pórů je u jednotlivých MOFů úzká. Pouze MOF-D vykazuje menší povrch a velikost pórů. Modifikované MOFy sušené z H₂O vykazují specifický povrch v rozsahu 400-600 m²g⁻¹. Distribuce velikostí pórů je u jednotlivých MOFů opět úzká, v rozsahu 3,2-3,4 nm. Porozita modifikovaných MOFů byla tedy alespoň částečně zachovaná i po vysušení z vody. Navázaná DPPA pomáhá zabraňovat zhroucení struktury, ke kterému jinak dochází.

Tab. 1: Specifický povrch a vlastnosti pórů PCN-222 a modifikovaných MOFů

Vzorek	Sušení z acetonu			Sušení z vody		
	S_{BET} (m^2g^{-1})	$V_{\text{póru}}$ (cm^3g^{-1})	Velikost pórů (nm)	S_{BET} (m^2g^{-1})	$V_{\text{póru}}$ (cm^3g^{-1})	Velikost pórů (nm)
PCN-222	2361	1,57	3,5	251	-	4-20
MOF-A	1883	1,14	3,5	423	-	3,2
MOF-B	1811	0,95	3,4	605	0,29	3,4
MOF-C	1914	1,03	3,4	638	0,28	3,3
MOF-D	1653	0,92	3,3	522	0,21	3,3

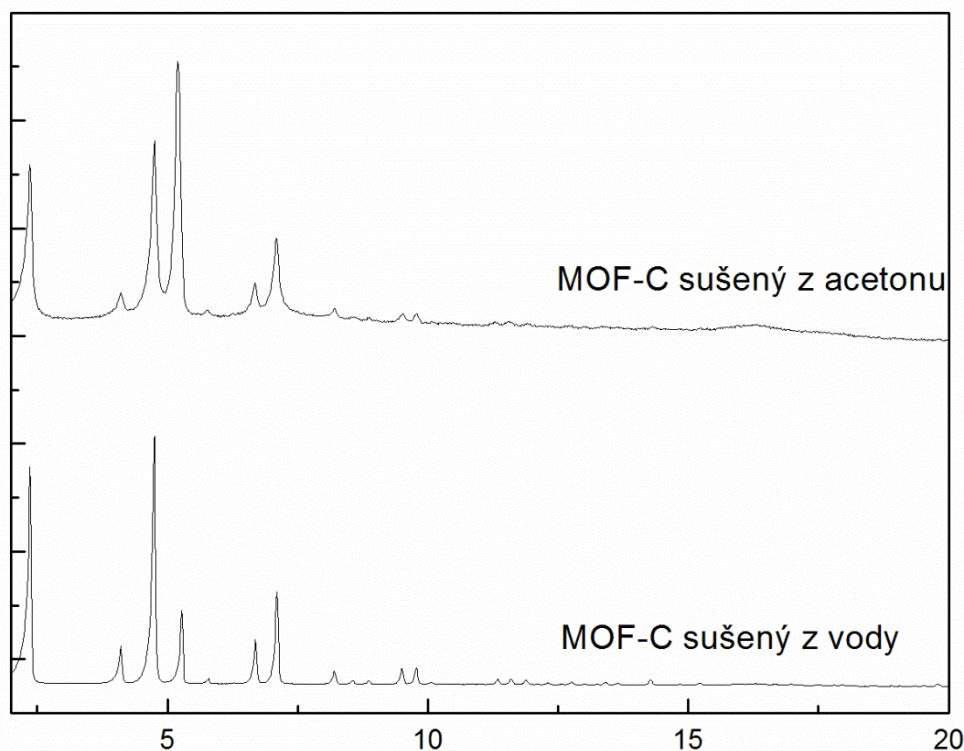


Obr. 18: Adsorpční izotermy MOF-A až MOF-D sušených z acetonu (vlevo) a z vody (vpravo)

Zachování struktury potvrzuje také porovnání difraktogramů modifikovaných MOFů sušeného z acetonu a z vody (Obr. 19). U modifikovaných MOFů jsou veškeré pozorované difrakce i po vysušení z vody zachovány, přestože poměr intenzit jednotlivých signálů je různý.

Navázání DPPA na Zr_6 klastry má za následek výrazně vyšší stabilitu modifikovaných MOFů oproti výchozímu PCN-222 při vysušení z vody. Nedochází u nich k tak velké degradaci struktury, což je provázeno menší ztrátou porozity u těchto MOFů (Tab. 1).

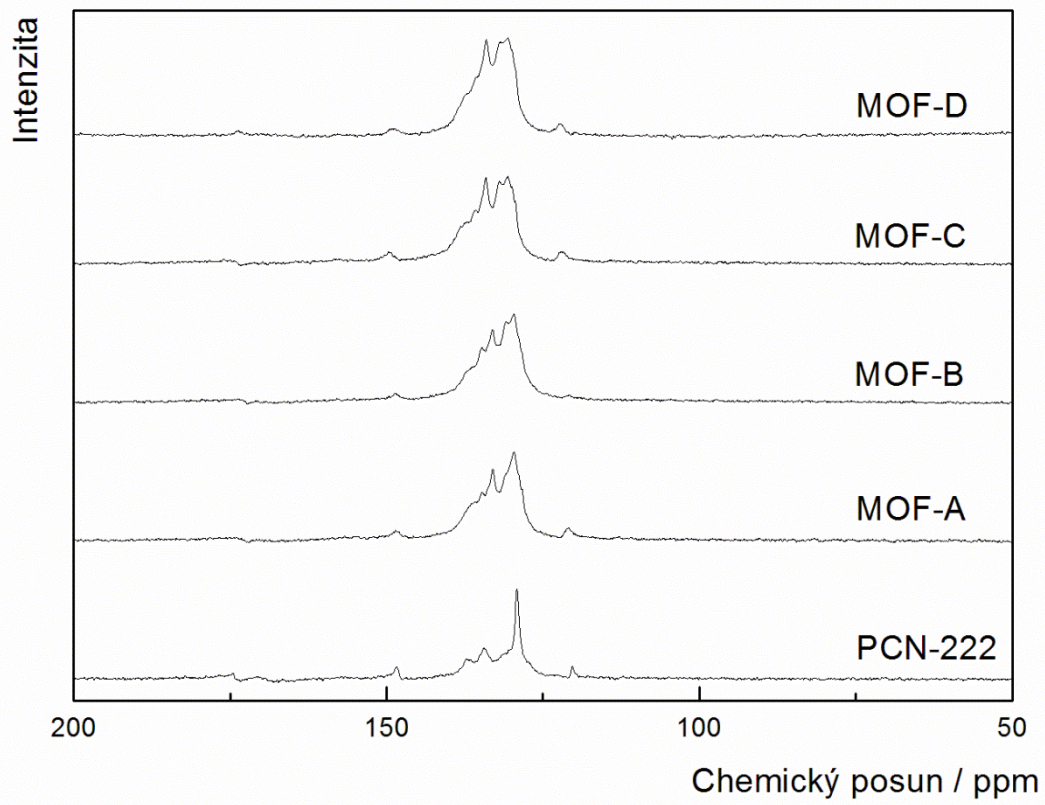
Zachování struktury u modifikovaných MOFů oproti výchozímu také dokumentují změřené difraktogramy těchto látek (Obr. 15), (Obr. 19).



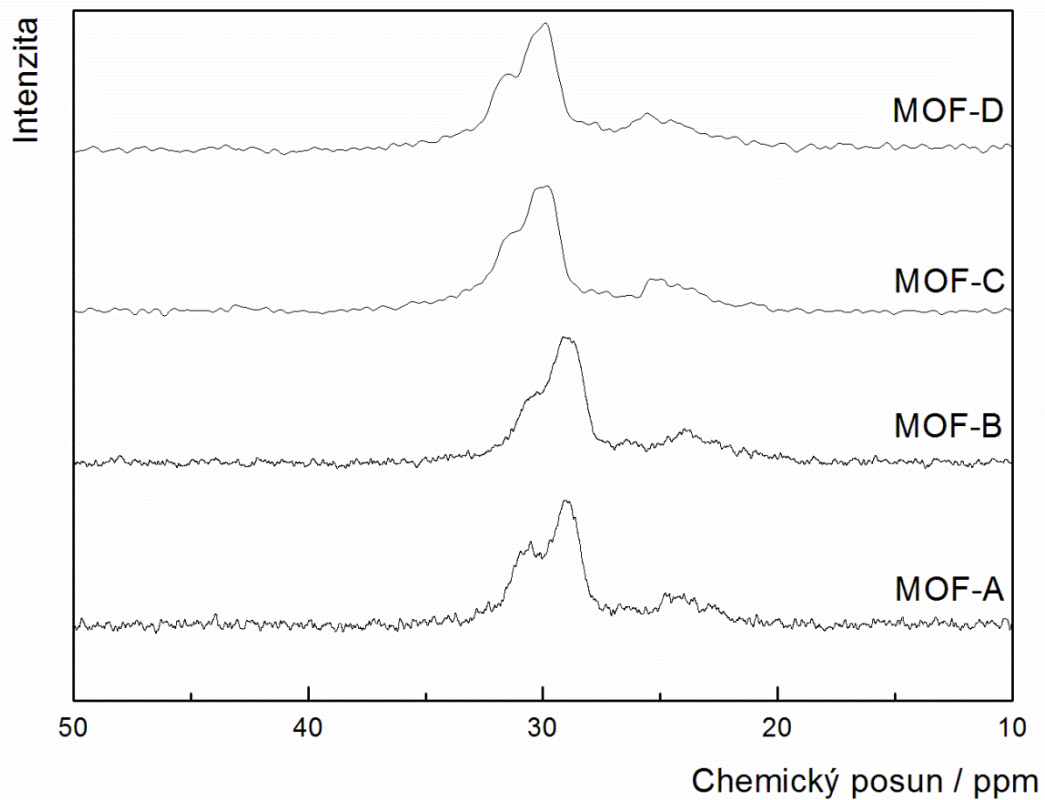
Obr. 19: Porovnání práškových difraktogramů MOF-C sušeného z acetonu a z vody.

Přítomnost DPPA

Přítomnost DPPA v modifikovaných MOFech byla sledována pomocí ^{13}C MAS-NMR (Obr. 20), kde přes překryv signálu s fenylovými kruhy mateřského PCN-222, byly signály DPPA při 131 a 133 ppm rozlišitelné. Intenzita těchto signálů roste se vzrůstajícím obsahem vázané DPPA od MOF-A k MOF-D. Přítomnost DPPA byla rovněž sledována pomocí ^{31}P MAS-NMR spektroskopie (Obr. 21), kde široké signály v rozsahu 27-32 ppm odpovídají navázané DPPA, a nízké signály při 24 ppm odpovídají volné DPPA. Shodný tvar a intenzita signálů spekter pak potvrzuje stejný typ koordinace pro všechny modifikované MOFy.

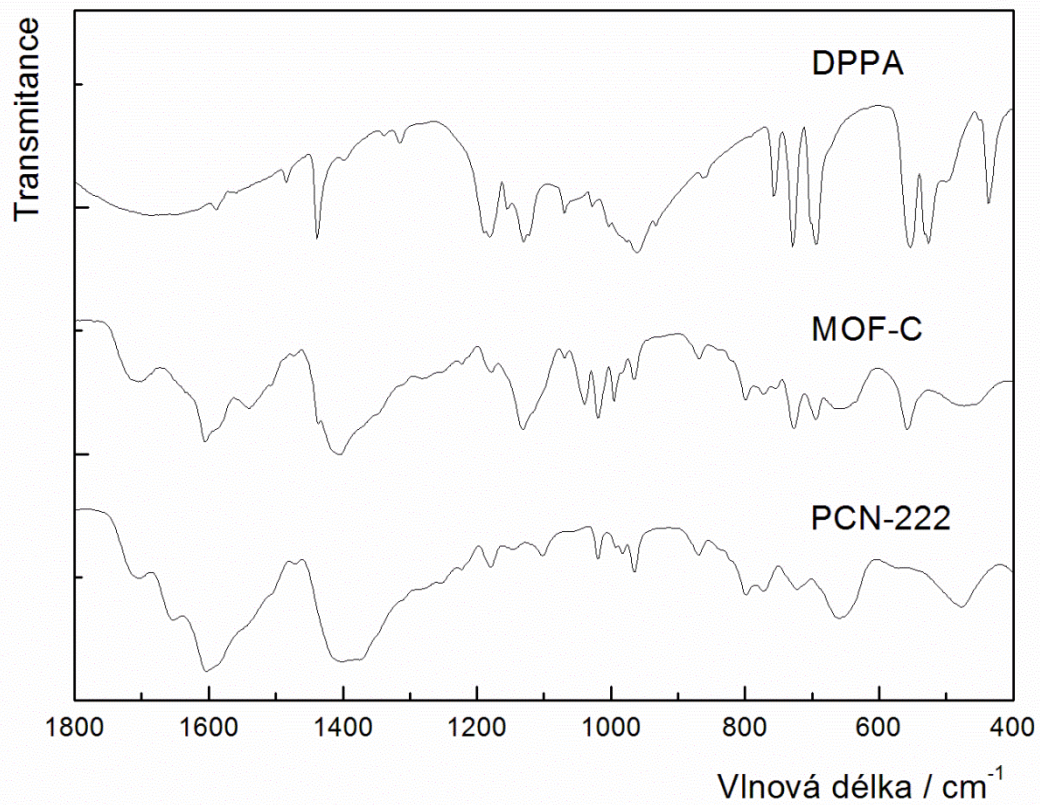


Obr. 20: ^{13}C CP/MAS NMR spektra mateřského PCN-222 a modifikovaných MOFů.

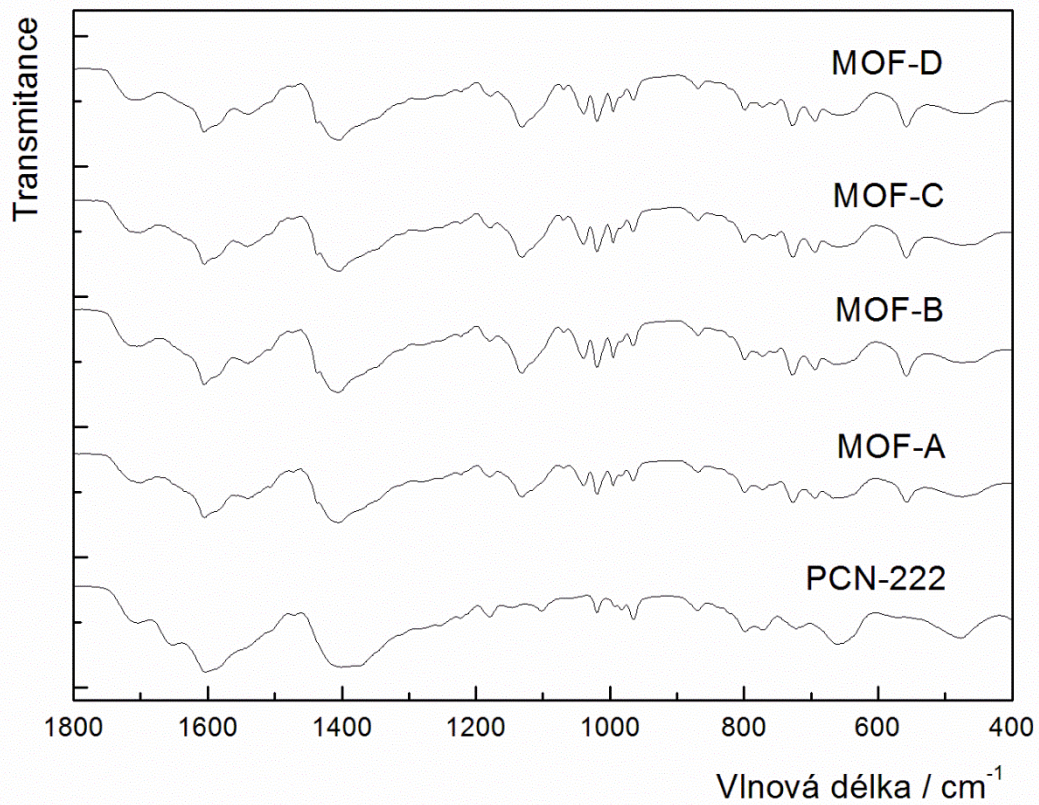


Obr. 21: ^{31}P MAS NMR spektra mateřského a modifikovaných MOFů.

Přítomnost DPPA byla také zdokumentována pomocí FTIR spektroskopie (Obr. 22), kde byly u modifikovaných MOFů pozorovány vibrace při 550, 730 a 1132 cm^{-1} , které patří DPPA. Jinak jsou FTIR spektra MOFů před a po modifikaci prakticky identická (Obr. 23).



Obr. 22: FTIR spektra výchozího PCN-222, MOFu-C a DPPA.



Obr. 23: FTIR spektra výchozího PCN-222 a modifikovaných MOF-A až MOF-D.

Množství Zr a P v MOFech-A-D byl stanoven pomocí emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Tato analýza prokázala nárůst navázané DPPA na SBU $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(OH)_4$ v závislosti na množství přidaného DPPA (Tab. 2). DPPA se nevázala kvantitativně; poměr vázané DPPA ke klastru Zr_6 roste od 1,84 pro MOF-A do 3,14 pro MOF-D.

Tab. 2: Molární poměry P:Zr₆ vycházející z elementární analýzy modifikovaných MOFů: (DPPA/Zr)_{vých} je výchozí poměr v reakční směsi, (DPPA/Zr₆)_{solid} je poměr po v MOFu po modifikaci, (DPPA/Zr)_{TFA} je poměr v MOFu po ošetření TFA.

Vzorek	(DPPA/Zr ₆) _{vých}	(DPPA/Zr ₆) _{solid}	(DPPA/Zr ₆) _{TFA}
MOF-A	2	1,84	2,28
MOF-B	4	2,75	2,28
MOF-C	12	3,07	2,61
MOF-D	20	3,14	2,20

Síla vazby mezi DPPA a SBU Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(OH)₄ byla testována pomocí TFA. Je známo, že TFA je schopná nahradit jednosytné ligandy vázané přes karboxylovou skupinu, zatímco v případě použití fosfonové kyseliny je vytěsnit nedokáže [58]. Elementární analýza MOF-B až MOF-D, vystavených působení TFA (0,2M, 24h), ukázala malý pokles množství navázané DPPA. Poměry DPPA:Zr₆ se v těchto vzorcích pohybovaly v rozmezí od 2,2 do 2,6 bez jakéhokoliv trendu. Vzhledem k těmto hodnotám a výsledkům z molekulové dynamiky lze usuzovat, že navázání prvních dvou molekul DPPA na SBU je pevné, zatímco třetí molekulu DPPA je možné odstranit.

Speciální vlastnosti – stabilita při sušení a singletový kyslík

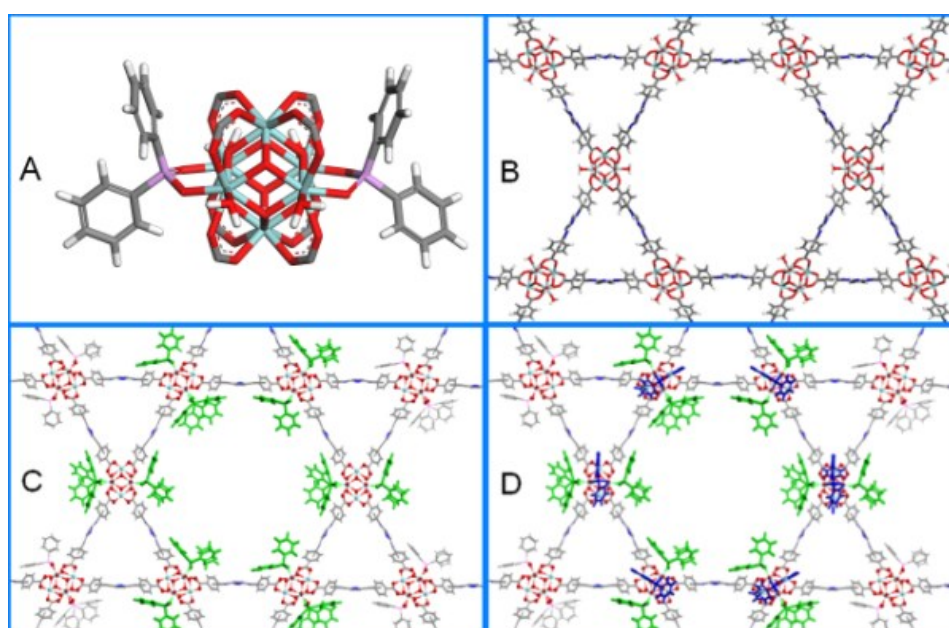
Molekulová dynamika:

Ve spolupráci s kolegou na Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy (Mgr. Petr Kovář, Ph.D.) bylo možné uspořádání DPPA molekul ve struktuře PCN-222 modelováno molekulovou dynamikou. Molekula DPPA se může k SBU teoreticky vázat dvěma způsoby. V jednom případě se může chovat jako můstkový ligand a vázat se každým kyslíkem na jiný atom Zr (Obr. 24-A). Dále se může vázat oběma kyslíky na stejný atom Zr za vzniku chelátového kruhu. Pro rozpoznání, který typ koordinace je pravděpodobnější, byly porovnány celkové energie spočítaných modelů. Můstková koordinace přitom vykazuje výrazně menší hodnoty energie než koordinace chelátová (Tab. 3). Rozdíly mezi těmito modely jsou stejné jak pro vazebné, tak i nevazebné (elektrostatické) interakce. V obou koordinačních módech je celková energie vyšší pro modely obsahující tři molekuly DPPA na SBU než v případě modelů obsahujících pouze dvě molekuly DPPA na SBU. To je v souladu

s výsledky z elementární analýzy MOFů A-D a potvrzuje to fakt, že třetí molekula DPPA se na SBU váže obtížněji. Na Obr. 24 je pohled podél osy *c* na strukturu výchozího PCN-222 (Obr. 24-B), modifikovaného dvěma (Obr. 24-C) a třemi molekulami DPPA na SBU (Obr. 24-D). První dvě DPPA molekuly jsou orientovány dovnitř pórů s velmi malým sterickým bráněním. Třetí molekula DPPA se už musí vázat do prostoru mezi sousedícími SBU, což má za následek její deformaci.

Tab. 3: Vypočtené hodnoty energie

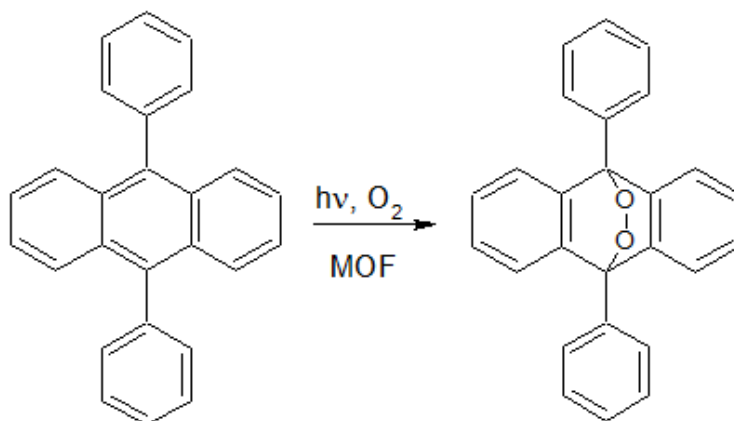
Koordinační mód		$E_{\text{nevazebná}} \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)}$	$E_{\text{vazebná}} \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)}$	$E_{\text{celková}} \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)}$
můstkový	2 DPPA	-4593	-735	3858
	3 DPPA	-4353	1288	5641
chelátový	2 DPPA	-3802	936	4738
	3 DPPA	-3166	3484	6650



Obr. 24: Koordinace DPPA na PCN-222

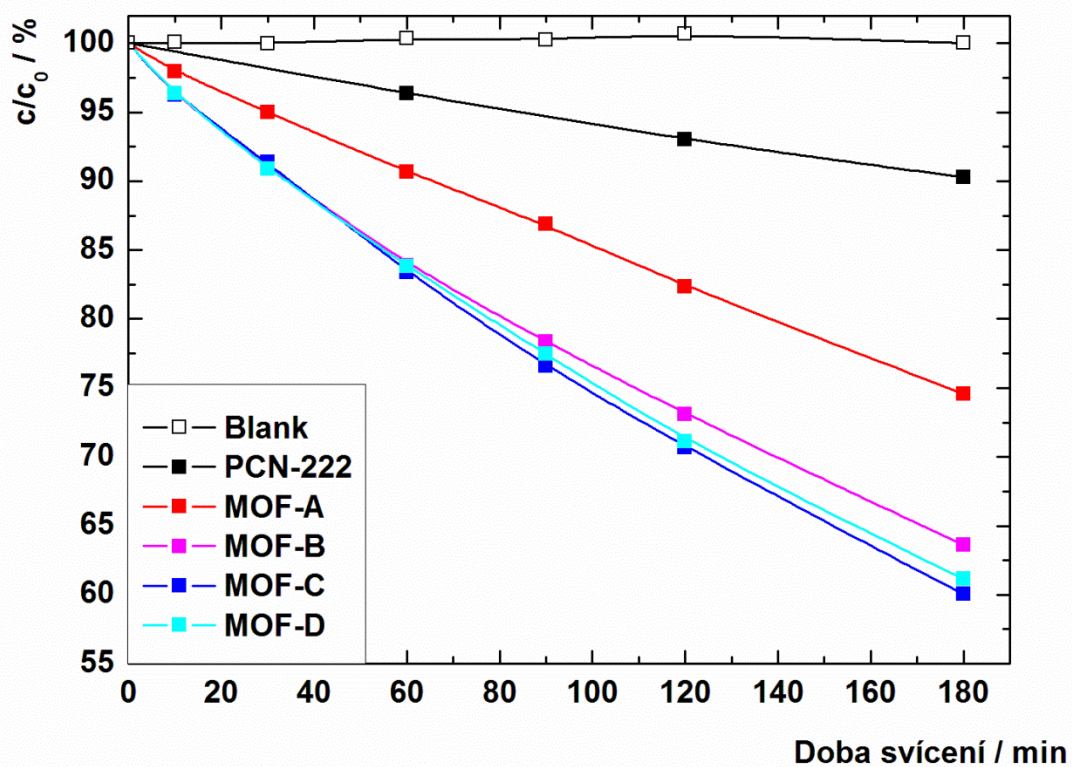
Produkce singletového kyslíku

MOFy založené na porfyrinových linkerech mohou být využity jako fotosenzitizátory. Vznikající $O_2(^1\Delta_g)$ může být využit k fotodegradaci škodlivin či fotodynamickou terapii rakovinných nádorů. Singletový kyslík však bývá zhasen $-OH$ skupinami v blízkosti porfyrinu. Postsyntetické nahrazení terminálního $-OH$ ligandu na SBU za DPPA by toto zhasení měla omezit. Produkce $O_2(^1\Delta_g)$ byla testována 9,10-difenylantracem, který se vznikajícím $O_2(^1\Delta_g)$ reaguje za vzniku odpovídajícího endoperoxidu (Obr. 25). MOF v reakční směsi obsahoval vždy stejné množství fotosenzitizátoru (tj. stejné množství porfyrinu). Pro výpočet požadovaného množství MOFu byly použity hodnoty z ICP-OES.



Obr. 25: Schéma oxidace 9,10-difenylantracenu *in situ* generovaným $O_2(^1\Delta_g)$.

Jak je vidět na obrázku Obr. 26, všechny modifikované MOFy produkují $O_2(^1\Delta_g)$ více než výchozí PCN-222 a jeho množství stoupá se zvyšujícím se množstvím navázaného DPPA. MOF-C a MOF-D dokonce vykazují čtyřikrát větší výtěžek endoperoxidu než výchozí PCN-222. Tento výsledek potvrzuje náš předpoklad, že navázání DPPA na Zr_6 klastr povede ke snížení zhasení singletového kyslíku. To je způsobeno vytěsněním $-OH$ skupin navázaných na klastr.



Obr. 26: Kinetika úbytku 9,10-difenylantracenu v acetonitrilu v důsledku reakce s $O_2(^1\Delta_g)$.

Slepý experiment byl proveden v nepřítomnosti MOFu. Reakční směs byla ozařovaná vlnovými délkami vyššími než 435 nm.

Shrnutí

V rámci bakalářské práce byla použita difenylfosfinová kyselina k postsyntetické modifikaci Zr_6 center MOFu PCN-222. Působení difenylfosfinové kyseliny na PCN-222 nemělo za následek ztrátu krystalinity mateřského MOFu. Síla vazby DPPA na SBU Zr_6 oktaedr byla zdokumentována testem s trifluoroctovou kyselinou. Zde se ukázalo, že dvě DPPA kyseliny jsou pevně navázané na Zr_6 SBU a i po působení trifluoroctové kyseliny zůstaly navázány na MOFu. Vyšší hydrofobicita MOF-A až MOF-D zvýšila stabilitu při vysušení z vody. Navíc navázáním DPPA na místo terminální -OH skupin na Zr_6 SBU se omezilo zhášení $O_2(^1\Delta_g)$ v blízkosti porfyrinových kruhů. Porovnání fotosenzitizované produkce $O_2(^1\Delta_g)$ prokázalo, že DPPA modifikované MOFy mají až čtyřikrát vyšší aktivitu než výchozí MOF PCN-222.

Použitá literatura

- 1 M. Brychtová, P. Doležel, *Chemagazín*, 2010, **4**, 14-17.
- 2 T. Iwamoto, T. Miyoshi, Y. Sasaki, *Acta Cryst. B*, 1974, **30**, 292-295.
- 3 B. F. Hoskins, R. J. Robson, *Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1546-1554.
- 4L. R. MacGillivray: *Metal-Organic Framework: Design and Application* [online], John Wiley and Sons, 2010.
- 5 H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276-279.
- 6 K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *PNAS*, 2006, **103**, 10186-10191.
- 7 J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850-13851.
- 8 A. Millward, O. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17998-17999.
- 9 F. Nouar, J. Eckert, J. F. Eubank, P. Forster, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2864-2870.
- 10 N. Lamia, M. Jorge, M. A. Granato, F. A. Almeida Paz, H. Chevreau, A. E. Rodrigues *Chem. Eng.Sci.*, 2009, **64**, 3246-3259.
- 11 R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. Yaghi, *Science*, 2009, **319**, 939-943.
- 12 H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4369-4381.
- 13 F. Vermoortele, B. Bueken, G. L. Bars, B. V. de Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. V. Speybroeck, C. Kirschhock, D. E. D. Vos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 11465-11468.
- 14 K. Manna, T. Zhang, M. Carboni, C. W. Abney, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 13182-13185.
- 15 C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 13445-13454.
- 16 L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1248-1256.
- 17 Y. Chen, T. Hoang, S. Ma, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 12600-12602.
- 18N. J. Hinks, A. C. McKinlay, P. S. Wheatley, R. E. Morris, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 2010, **129**, 330-334.
- 19 R. C. Huxford, J. D. Rocca, W., *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2010, **14**, 262-268.
- 20 J. H. Lee, J. Jaworski, J. H. Jung, *Nanoscale*, 2013, **5**, 8533-8540.

-
- 21 T. K. Kim, J. H. Lee, D. Moon, H. R. Moon, *Inorg. Chem.*, 2012, **52**, 589–595.
- 22 I. T. Weber, A. J. G. de Melo, M. A. M. Lucena, M. O. Rodrigues, S. Alves Junior, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 4720–4723.
- 23 J.-H. Wang, M. Li, D. Li, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1793–1801.
- 24 Y. Yu, J.-P. Ma, Y.-B. Dong, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 7157–7160.
- 25 H. Xu, X. Rao, J. Gao, J. Yu, Z. Wang, Z. Dou, Y. Cui, Y. Yang, B. Chen, G. Qian, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7377–7379.
- 26 D.-E. Wang, K.-J. Deng, K.-L. Lv, C.-G. Wang, L.-L. Wen, D.-F. Li, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 1442–1450.
- 27 J. Park, Q. Jiang, D. Feng, L. Mao, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, **138**, 3518–3525.
- 28 L. Zhang, J. Lei, F. Ma, P. Ling, J. Liu, H. Ju, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 10831–10834.
- 29 D. Feng, Z.-Y. Gu, Y.-P. Chen, J. Park, Z. Wei, Y. Sun, M. Bosch, S. Yuan, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 17714–17717.
- 30 V. Bon, I. Senkowska, I. A. Baburin, S. Kaskel, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 1231–1237.
- 31 D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang, Z. Wei, H.-C. Zhou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 10307–10310.
- 32 H.-L. Jiang, D. Feng, K. Wang, Z.-Y. Gu, Z. Wei, Y.-P. Chen, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13934–13938.
- 33 D. Feng, W.-C. Chung, Z. Wei, Z.-Y. Gu, H.-L. Jiang, Y.-P. Chen, D. J. Darensbourg, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 17105–17110.
- 34 D. Feng, K. Wang, J. Su, T.-F. Liu, J. Park, Z. Wei, M. Bosch, A. Yakovenko, X. Zou, H.-C. Zhou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 149–154.
- 35 D. Feng, H.-L. Jiang, Y.-P. Chen, Z.-Y. Gu, Z. Wei, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 12661–12667.
- 36 S. Yuan, W. Lu, Y.-P. Chen, Q. Zhang, T.-F. Liu, D. Feng, X. Wang, J. Qin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 3177–3180.
- 37 R. Wang, Z. Wang, Y. Xu, F. Dai, L. Zhang, D. Sun, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 7086–7088.
- 38 S. B. Kalidindi, S. Nayak, M. E. Briggs, S. Jansat, A. P. Katsoulidis, G. J. Miller, J. E. Warren, D. Antypov, F. Corà, B. Slater, M. R. Prestly, C. Martí-Gastaldo, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 221–226.
- 39 H.-L. Jiang, D. Feng, T.-F. Liu, J.-R. Li, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 14690–14693.
- 40 Y. Han, J.-R. Li, Y. Xie, G. Guo, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5952–5981.

-
- 41 T. Toyao, K. Miyahara, M. Fujiwaki, T.-H. Kim, S. Dohshi, Y. Horiuchi, Matsuoka, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 8131–8137.
- 42 S. J. Garibay, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* 2010, **46**, 7700-7702.
- 43 A. M. Rasero-Almansa, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Green Chem.*, 2014, **16**, 3522–3527.
- 44 M. Kim, J. F. Cahill, H. Fei, K. A. Prather, S.M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 18082–18088.
- 45 P. Deria, J. E. Mondloch, E. Tylianakis, P. Ghosh, W. Bury, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 16801–16804.
- 46 P. Deria, W. Bury, J. T. Hupp O. K. Farha, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1965–1968.
- 47 J. E. Mondloch, M. J. Katz, N. Planas, D. Semrouni, L. Gagliardi, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 8944-8946.
- 48 Y. Liu, A. J. Howarth, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 9001-9005
- 49 K. Lu, C. He, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 7600–7603.
- 50 J. Park, Q. Jiang, D. Feng, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 7188–7193.
- 51 K. Lang, J. Mosinger, D. M. Wagnerova, *Chem. Listy*, 2005, **99**, 211-221.
- 52 J. Demel, P. Kubát, I. Jirka, P. Kovář, J. Pospíšil, K. Lang, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 16321-16328.
- 53 J. Demel, P. Kubát, F. Millange, J. Marrot, I. Císařová, K. Lang, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 2779-2786.
- 54 J. Hýnek, J. Rathouský, J. Demel, K. Lang, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 44279-44287.
- 55 M. Jiříčková, J. Demel, P. Kubát, J. Hostomský, F. Kovanda, K. Lang, *J. Phys. Chem. C* 2011, **115**, 21700-21706.
- 56 C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.* 2003, **103**, 1685–1758.
- 57 W. Morris, B. Voloskiy, S. Demir, F. Gándara, P. L. McGrier, H. Furukawa, D. Cascio, F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 6443–6445.
- 58 Deria, W. Bury, I. Hod, C.-W. Kung, O. Karagiari, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 2185-2192.
- 59 JCPDS PDF-2 databáze, International Centre for Diffraction Data, Newtown, Pennsylvania, U.S.A., 2004.