

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Marjetka M. Savić Biserčić

**Sinteza i karakterizacija kompozita
polianilina i metalo-organskih mrežnih struktura
na bazi Zn(II)-oksidikarboksilata**

Doktorska disertacija

Beograd, 2021.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Marjetka M. Savić Biserčić

**Synthesis and characterization of composites of
polyaniline and metal/organic frameworks based
on Zn(II)-oxydicarboxylates**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2021.

Mentor:

dr Gordana Ćirić-Marjanović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju.

Članovi komisije:

1. **dr Gordana Ćirić-Marjanović**, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju.

2. **dr Maja Milojević-Rakić**, docent
Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju.

3. **dr Aleksandra Janošević Ležaić**, docent
Univerzitet u Beogradu - Farmaceutski fakultet.

Datum odbrane doktorske disertacije: _____

Najveći deo doktorske disertacije je urađen je na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Deo fizičko-hemijske karakterizacije materijala je urađen u Laboratoriji za termodinamiku i permanentno obrazovanje, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu. Takođe, deo karakterizacije je rađen na Rudarsko-geološkom fakultetu i Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, kao i na Institutu makromolekulske hemije, Akademije nauka Republike Češke u Pragu.

Najveću zahvalnost dugujem mentoru dr Gordani Ćirić-Marjanović, redovnom profesoru i Dekanu Fakulteta za fizičku hemiju, na ukazanom poverenju, podršci, idejama i pomoći pri izradi ove disertacije.

Zahvaljujem se članovima komisije dr Maji Milojević-Rakić, docentu Fakulteta za Fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu i dr Aleksandri Janošević Ležaić, docentu na Farmaceutskom fakultetu Univerziteta u Beogradu na dragocenim i korisnim sugestijama u toku pisanja disertacije.

Izuzetnu zahvalnost dugujem dr Budimiru Marjanoviću na korisnim savetima, idejama i nesebičnoj pomoći tokom realizacije eksperimentalnog dela ove disertacije.

Veliko hvala dr Draganu Rankoviću, asistentu na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu na podršci i pomoći u eksperimentalnom radu.

Zahvalnost dugujem dr Danici Bajuk-Bogdanović, višem naučnom saradniku Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu na pomoći u realizaciji eksperimentalnih merenja vezanih za ramansku i infracrvenu spektroskopiju.

Zahvaljujem se mojim prijateljima i kolegama iz Laboratorije za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici na podršci i razumevanju.

Sinteza i karakterizacija kompozita polianilina i metalo-organskih mrežnih struktura na bazi Zn(II)-oksidikarboksilata

U ovoj tezi po prvi put su sintetisani kompoziti MOF-5, tipičnog predstavnika metalo-organskih mrežnih struktura (MOF), i polianilina (PANI), jednog od najvažnijih elektroprovodnih polimera. MOF-5 je mikroporozni, kristalni, elektroneprovodan materijal, velike specifične površine i poroznosti, koji se sastoji od Zn_4O jedinica povezanih 1,4-benzendikarboksilatnim linkerima. PANI je konjugovani polimer koji egzistira u različitim kiselinsko-baznim i redoks oblicima i pokazuje visoku električnu provodljivost, ali ima malu specifičnu površinu.

U prvom delu teze razvijena je efikasna sinteza čiste faze MOF-5, bazirana na korišćenju anhidrovanog cink acetata kao prekursora. Dodavanjem vode za *in situ* formiranje različitih cink acetata hidrata i karakterizacijom produkata nađeno je da optimalna količina vode za sintezu čistog kubičnog MOF-5 iznosi 0,25–0,5 molova vode po molu Zn^{2+} . MOF-5 sintetisan pri molskom odnosu $H_2O/Zn^{2+} = 0,5$ pokazivao je najveću specifičnu površinu S_{BET} ($1937\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) i korišćen je za sinteze kompozita. PANI je sintetisan oksidativnom polimerizacijom anilina u prisustvu HCl i bez dodate kiseline. Kompoziti su okarakterisani brojnim fizičko-hemijskim tehnikama. Sintetičkim postupkom, u kome je neprovodni oblik PANI rastvoren u DMF mešan sa MOF-5 u različitim masenim odnosima, dobijeni su mikroporozni kompoziti veoma velike S_{BET} (najveća $2700\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) i niske električne provodljivosti. Postupkom mehaničko-hemijske sinteze, u kome su elektroprovodni oblik PANI i MOF-5 mehanički sitnjeni u različitim masenim odnosima u prisustvu male količine hloroforma, dobijeni su mikroporozni kompoziti koji su pokazivali i elektroprovodljivost (najveća $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ Scm}^{-1}$) i velike S_{BET} (najveća $850\text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Kompoziti MOF-5/PANI predstavljaju obećavajuće kandidate za niz primena.

Ključne reči: MOF-5, provodni polimeri, polianilin, kompoziti, specifična površina, električna provodljivost, sinteza.

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala, Fizička hemija makromolekula

UDK broj: 544,2

Synthesis and characterization of composites of
polyaniline and metal-organic frameworks
based on Zn(II)-oxydicarboxylates

In this thesis, for the first time, composites of MOF-5, a typical representative of metal-organic network structures (MOF), and polyaniline (PANI), one of the most important electrically conductive polymers, were synthesized. MOF-5 is a microporous, crystalline, non-conductive material, with a large specific surface area and porosity, consisting of Zn_4O units connected by 1,4-benzenedicarboxylate linkers. PANI is a conjugated polymer that exist in various acid-base and redox forms and exhibits high electrical conductivity, but has small specific surface.

In the first part of the thesis, efficient synthesis of pure phase MOF-5 was developed, based on the use of anhydrous zinc acetate as a precursor. By adding water for *in situ* formation of various zinc acetate hydrates and by characterization of the products it was found that the optimal amount of water for the synthesis of pure cubic MOF-5 is 0.25–0.5 moles of water per mole of Zn^{2+} . MOF-5 synthesized at the $H_2O / Zn^{2+} = 0.5$ molar ratio showed the highest specific surface area S_{BET} of $1937 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and was used for composite syntheses. PANI was synthesized by the oxidative polymerization of aniline in the presence of HCl and without added acid. Composites are characterized by a number of physicochemical techniques. Synthetic process in which the non-conductive form of PANI dissolved in DMF was mixed with MOF-5 in different mass ratios led to microporous composites of very high S_{BET} (maximum $2700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) and low electrical conductivity. The process of mechano-chemical synthesis, in which the conductive form PANI and MOF-5 were mechanically crushed in different mass ratios in the presence of a small amount of chloroform, led to microporous composites that showed both electrical conductivity (maximum $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) and large values of S_{BET} (maximum $850 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). MOF-5/PANI composites are promising candidates for a range of applications.

Key words: MOF/5, conducting polymers, polianiline, composites, specific surface, electrical conductivity, synthesis

Scientific field: Physical Chemistry

Specialized scientific field: Physical Chemistry of Materials, Physical Chemistry of Macromolecules

UDC number: 544.2

SPISAK SKRAĆENICA

Skraćenica	Značenje
<i>AAS</i>	atomska apsorpciona spektroskopija
<i>2-ADPA</i>	2-aminodifenilamin
<i>4-ADPA</i>	4-aminodifenilamin
<i>ANI</i>	anilin
<i>APS</i>	amonijum peroksidisulfat
<i>BDP</i>	1,4-benzendi(4' pirazolil)
<i>bpy</i>	4,4-bipiridin
<i>BTC</i>	benzen-1,3,5-trikarboksilna kiselina
<i>BTEC</i>	1,2,4,5-benzentetrakaboksilna kiselina
<i>BTP</i>	1,3,5-tris(1H-pirazol-4-il) benzen
<i>CMOF-5</i>	karbonizovani MOF-5
<i>dabco</i>	diazobiciklooktan
<i>DAH</i>	1,6-diaminoheksan
<i>DBSA</i>	dodecil-benzen sulfonska kiselina
<i>DMF</i>	N,N-dimetilformamid
<i>DSA</i>	dekstran sulfat
<i>EB</i>	emeraldin baza
<i>ES</i>	emeraldin so
<i>FTIR</i>	infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
<i>GO</i>	grafen oksid
<i>HAF</i>	2-hidroksietilamonijumformat
<i>H₂BDC</i>	1,4-benzendikarboksilna kiselina (tereftalna kiselina)
<i>HSAB</i>	jaka-slaba-kiselina-baza (engl. hard-soft-acid-base)
<i>IL</i>	jonska tečnost (engl. ionic liquid)
<i>IRMOF</i>	Izoretikularne metalo-organske mrežne strukture
<i>LBL</i>	sloj po sloj (engl. layer by layer)
<i>LE</i>	leukoemeraldin
<i>MOF</i>	metalo-organske mrežne strukture (engl. metal-organic-framework)
<i>MOF-5/PANI</i>	kompoziti sačinjeni od MOF-5 i PANI
<i>MOF-5/EB(H₂O)</i>	kompoziti sačinjeni od MOF-5 i emeraldin baze
<i>MOF-5/ES(H₂O)</i>	kompoziti sačinjeni od MOF-5 i emeraldin soli bez dodatka kiseline
<i>MOF-5/ES(HCl)</i>	kompoziti sačinjeni od MOF-5 i emeraldin soli sa dodatkom HCl
<i>NMP</i>	N-metil-2-pirolidon
<i>ndc</i>	naftalendikarboksilat
<i>OBQI</i>	N-fenil-1,2-benzohinondiimin
<i>PANI</i>	polianilin
<i>PANI-EB</i>	polianilin u obliku emeraldin baze
<i>PANI-ES</i>	polianilin u obliku emeraldin soli
<i>PANI-ES(H₂O)</i>	emeraldin so sintetisana bez dodatka kiseline
<i>PANI-EB(H₂O)</i>	emeraldin baza sintetisana bez dodatka kiseline
<i>PANI-ES(HCl)</i>	emeraldin so sintetisana pri dodavanju HCl

<i>PANI-EB(HCl)</i>	emeraldin baza sintetisana pri dodavanju HCl
<i>PBQI</i>	N-fenil-1,4-benzohinondiimin
<i>PE</i>	pernigranilin
<i>PEDOT</i>	poli-3,4-etilendioktifen
<i>PPy</i>	polipirol
<i>PSS</i>	polistiren sulfonska kiselina
<i>PVDF</i>	poliviniliden fluorid
<i>SBU</i>	sekundarne gradivne jedinice (engl. secondary building units)
<i>SDS</i>	natrijum-dodecil-sulfat
<i>SEM</i>	skenirajuća elektronska mikroskopija
<i>S_{BET}</i>	BET specifična površina
<i>V_{mic}</i>	zapremina mikropora
<i>S_{mic}</i>	površina mikropora
<i>TCA</i>	trikarboksi-trifenilamin
<i>TGA</i>	termogravimetrijska analiza
<i>THF</i>	tetrahidrofuran
<i>XRPD</i>	difrakcija X-zraka na prahu

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. METALO-ORGANSKE MREŽNE STRUKTURE	2
1.1.1. Metalni joni/klasteri	3
1.1.2. Organski molekuli - ligandi	6
1.1.3. Nomenklatura metalo-organskih mrežnih struktura	9
1.1.4. Sinteza metalo-organskih mrežnih struktura	9
1.1.5. Postsintetički tretman	12
1.1.6. Primena metalo-organskih mrežnih struktura	12
1.1.7. Metalo-organske mrežne strukture sa jonima cinka	13
1.1.8. MOF-5 (IRMOF-1)	16
1.2. PROVODNI POLIMERI - POLIANILIN	21
1.2.1. Strukturne karakteristike polianilina	22
1.2.2. Sinteza polianilina	25
1.2.3. Rastvorljivost polianilina	29
1.3. KOMPOZITI MOF SA PANI I DRUGIM PROVODNIM POLIMERIMA	30
2. CILJ RADA	35
3. EKSPERIMENTALNI DEO	37
3.1. HEMIKALIJE	37
3.2. POSTUPCI SINTEZE	37
3.2.1. Sinteza MOF-5 korišćenjem cink acetat-dihidrata	37
3.2.2. Sinteza MOF-5 korišćenjem in situ formiranih različitih hidrata cink acetata	40
3.2.3. Sinteza cink 1,4-benzendikarboksilata / cink hidrogen 1,4-benzendikarboksilata korišćenjem anhidrovanog cink acetata	41
3.2.4. Sinteze polianilina	42
3.2.5. Sinteza kompozita MOF-5/EB(H ₂ O) u DMF	43
3.2.6. Mehaničko-hemijska sinteza kompozita MOF-5/ES(H ₂ O)	44
3.2.7. Mehaničko-hemijska sinteza kompozita MOF-5/ES(HCl)	46
3.3. UREĐAJI I METODE KARAKTERIZACIJE	48
4. REZULTATI I DISKUSIJA	51
4.1. KARAKTERIZACIJA MOF-5	51

4.1.1. Prinos sinteza MOF-5	51
4.1.2. Rendgenostruktorna karakterizacija	53
4.1.3. Morfologija sintetisanih uzoraka MOF-5	55
4.1.4. FTIR spektri uzoraka MOF-5	57
4.1.5. Ramanski spektri uzoraka MOF-5	59
4.1.6. BET izoterme i teksturalne karakteristike uzoraka MOF-5	61
4.1.7. Termogravimetrijska analiza uzoraka MOF-5	63
4.2. KARAKTERIZACIJA POLIANILINA	65
4.2.1 FTIR spektri uzoraka PANI	65
4.3. KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA MOF-5/EB(H ₂ O)	67
4.3.1. Mase sintetisanih uzoraka kompozita MOF-5/EB(H ₂ O)	67
4.3.2. Sadržaj cinka u KOMPOZITIMA MOF-5/EB(H ₂ O).....	67
4.3.3. Rendgenostruktorna analiza kompozita MOF-5/EB(H ₂ O).....	69
4.3.4. Morfologija kompozita MOF-5/EB(H ₂ O)	71
4.3.5. FTIR spektri kompozita MOF-5/EB(H ₂ O).....	72
4.3.6. Ramanski spektri kompozita MOF-5/EB(H ₂ O)	74
4.3.7. BET izoterme i teksturalne karakteristike kompozita MOF-5/EB(H ₂ O)	77
4.3.8. Električna provodljivost kompozita MOF-5/EB(H ₂ O).....	78
4.4. KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA MOF-5/ES(H ₂ O)	79
4.4.1. Mase sintetisanih uzoraka kompozita MOF-5/ES(H ₂ O)	79
4.4.2. Sadržaj cinka u kompozitima MOF-5/ES(H ₂ O).....	79
4.4.3. Rendgenostruktorna karakterizacija kompozita MOF-5/ES(H ₂ O).....	80
4.4.4. Morfologija kompozita MOF-5/ES(H ₂ O).....	82
4.4.5. FTIR spektri kompozita MOF-5/ES(H ₂ O)	83
4.4.6. Ramanski spektri kompozita MOF-5/ES(H ₂ O).....	85
4.4.7. BET izoterme i teksturalne karakteristike uzoraka MOF-5/ES(H ₂ O).....	87
4.4.8. Električna provodljivost kompozita MOF-5/ES(H ₂ O)	89
4.5. KARAKTERIZACIJA MOF-5/ES(HCl)	90
4.5.1. Mase sintetisanih uzoraka kompozita MOF-5/ES(HCl).....	90
4.5.2. Sadržaj cinka u kompozitima MOF-5/ES(HCl)	90
4.5.3. Rendgenostruktorna analiza kompozita MOF-5/ES(HCl).....	91
4.5.4. Morfologija kompozita MOF-5/ES(HCl)	93
4.5.5. FTIR spektri kompozita MOF-5/ES(HCl)	94

<i>4.5.6. Ramanski spektri kompozita MOF-5/ES(HCl)</i>	96
<i>4.5.7. BET izoterme i teksturalne karakteristike uzoraka MOF-5/ES(HCl)</i>	99
<i>4.5.8. Električna provodljivost kompozita MOF-5/ES(HCl)</i>	101
5. ZAKLJUČAK	102
6. LITERATURA	105

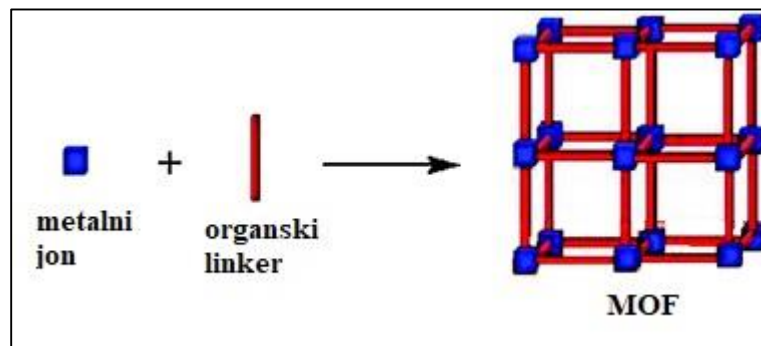
1. UVOD

Porozni čvrsti materijali su poslednjih decenija veoma istraživani, pre svega zbog velike mogućnosti primene u različitim oblastima. Od ranije su poznati zeoliti, kristalni aluminosilikati, koji predstavljaju tipičan primer mikroporoznih materijala. Obično se javljaju u vidu prirodnih minerala, ali postoji i veliki broj sintetisanih zeolita koji, pre svega zbog značajne sposobnosti izmene jona, imaju mogućnost primene u brojnim poljima. Mnogi materijali, slični zeolitima, se dobijaju odnedavno, uključujući: aluminofosfate, cink fosfate i arsenate [1]. Početkom 2000. godine sintetisan je materijal koji se po svojim izuzetnim karakteristikama izdvojio od dotadašnjih postojećih poroznih kristalnih materijala i pripada klasi relativno novih jedinjenja pod nazivom metalo-organske mrežne strukture (*engl. metal-organic framework (MOF)*) [2]. Danas su *MOF* vodeći u raznovrsnosti i brojnosti u odnosu na sve druge klase poroznih materijala. Sastoje se od neorganskih (metalni jon/klaster) i organskih (linker) komponenti, a mogućnost njihovog kombinovanja diktira strukturu i samim tim osobine ovih jedinjenja. Osim vrlo velike poroznosti i male gustine, ove materijale karakteriše izuzetno velika specifična površina, a mnoge i izuzetna hemijska stabilnost i strukturna uređenost. Usled toga, *MOF* imaju široku primenu kod skladištenja i razdvajanja gasova (vodonik, metan), u katalizi organskih reakcija, pri vibracionoj aktivaciji malih molekula (vode, vodonika, metana) u smislu transformisanja relativno jednostavnih entiteta u proizvode sa dodatnom funkcionalnošću, usled interakcije sa *MOF* u luminescenciji, dostavljanju lekova i drugih aktivnih supstanci u biomedicinskom projektovanju, kao i u protonskoj, elektronskoj i jonskoj provodljivosti. Sa druge strane, neke *MOF* ipak odlikuje slabija hemijska stabilnost što značajno umanjuje potencijal primene, pa je potrebno na izvestan način popraviti ove osobine i povećati im funkcionalnost. Takav je, dobro poznat i među prvima sintetisan visoko kristalinični, veoma porozni *MOF-5*, osetljiv na vlagu, što u mnogome ograničava njegovu primenu. Takođe, ovi materijali su najčešće neprovodni, što je nedostatak (kod određenih primena) koji se može prevazići sintezom kompozita sa elektroprovodnim polimerima. Jedan od najproučavanijih provodnih polimera je polianilin (*PANI*), koji zbog svojih izuzetnih osobina (specifične hemije dopiranja/dedopiranja, visoke provodljivosti, velike stabilnosti) ima veoma široku primenu, između ostalog: kod punjivih baterija, elektrohemijskih kondenzatora, senzora, katalizatora itd.

U okviru ove doktorske disertacije istražena je optimalna količina vode, neophodno prisutne u sintezi, za dobijanje čiste kristalne faze *MOF-5*, koja je iziskivala modifikaciju jedne od opšteprihvaćenih procedura za sintezu *MOF-5*. Ovako dobijen *MOF-5* je dalje u tezi korišćen pri različitim sintezama novih kompozita sa *PANI*, (*MOF-5/PANI*), koji su potom okarakterisani velikim brojem fizičko-hemijskih metoda i pokazano je da se određenim sintetičkim putevima mogu dobiti unapređeni kompoziti koji poseduju istovremeno i dobru električnu provodljivost i veliku specifičnu površinu, mnogo veću od one koju pokazuje čist *PANI*.

1.1. METALO-ORGANSKE MREŽNE STRUKTURE

Metalo-organske mrežne strukture (*MOF*) su klasa poroznih kristalnih materijala koja u svom sastavu poseduju dve glavne komponente: metalni jon ili grupu metalnih jona (klaster), koji se ponašaju kao koordinacioni centri, koji su međusobno povezani različitim poliatomskim organskim ligandima, tzv. linkerima (povezivačima) [2]. Neorganska komponenta - metalni jon/klaster predstavlja čvor koji je tačka spajanja organskih molekula – linkera, pri čemu mogu nastati različite 3D mrežne strukture (**Slika 1.**).



Slika 1. Shematski prikaz sastava i strukture MOF.

MOF su kristalne strukture sa tipičnom poroznošću većom od 50 % od sopstvene zapremine. Specifična površina *MOF* se kreće od 1000 do 10000 m²/g, što premašuje površinu tradicionalnih poroznih materijala, kao što su zeoliti [3]. Danas su *MOF* vodeći u brojnosti i raznovrsnosti u odnosu na sve druge klase poroznih materijala.

Za sintezu *MOF* se koriste dobro rastvorne neorganske soli kao izvor metala (nitrati, sulfati ili acetati metala). Organske komponente najčešće su mono-, di-, tri- i tetrakarboksilne kiseline u polarnom organskom rastvaraču, tipa amin (trietilamin) ili amid (dietilformamid, dimetilformamid). Kombinovanjem neorganskih i organskih jedinjenja pri stalnom mešanju formiraju se metalo-organske mrežne strukture bez upotrebe šablona (engl. *template*), u opsegu temperatura sinteze od sobne do solvotermalnih uslova na 200 °C, za nekoliko sati [3]. Osnovni cilj kod stvaranja ovih materijala je dobijanje uslova koji vode sintezi neorganskih gradivnih blokova bez raspadanja organskih linkera. Istovremeno, kinetika kristalizacije mora biti takva da omogućava nukleaciju i rast željene faze [4].

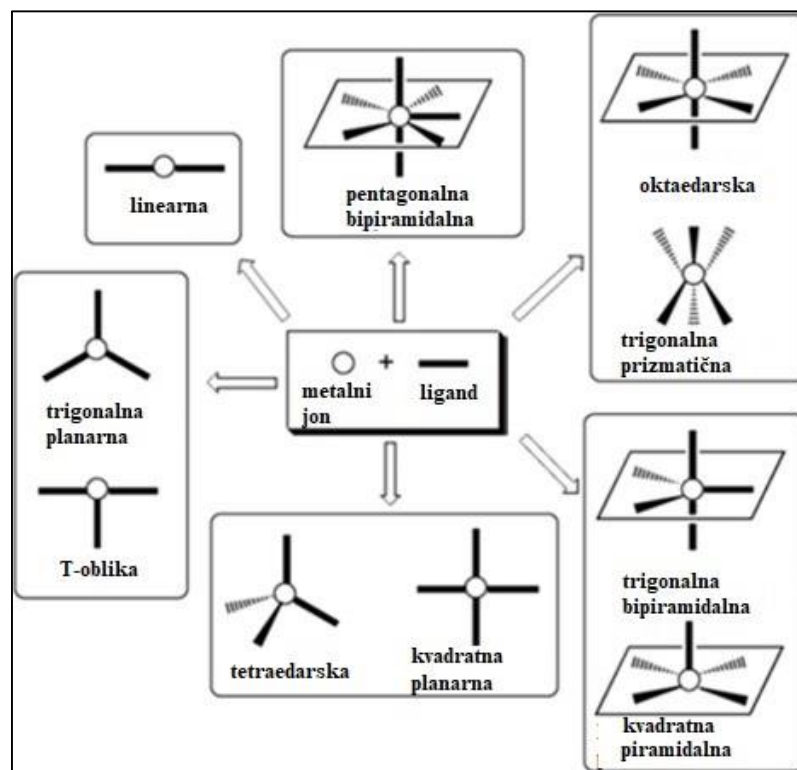
Mogućnost variranja veličine i strukture *MOF* bez promene osnovne topologije je dovela do pojave *izoretikularnog principa* i njegove primene pri dobijanju *MOF* sa najvećim porama (0,98 nm) i najmanjom gustinom (0,13 g/cm³). Ovo je uključilo selektivnu inkluziju velikih molekula (npr. vitamina B₁₂) i proteina, kao i korišćenje pora kao reakcionih sudova. Termalna i hemijska stabilnost mnogih *MOF* omogućava postsintetičku kovalentnu organsku i metal-kompleksnu funkcionalizaciju što poboljšava skladištenje gasova u *MOF* i dovodi do njihovog korišćenja, između ostalog u katalizi organskih reakcija, aktivaciji malih molekula (vode, vodonika, metana), kao i skladištenju i razdvajanju gasova [3,5,6].

1.1.1. METALNI JONI/KLASTERI

Sekundarne gradivne jedinice (*engl. secondary building units (SBU)*) sadrže metalni jon i atome kiseonika i povezane su organskim jedinicama, najčešće u vidu karboksilata ili sličnih negativno naelektrisanih molekula. Zapravo, povezivanje *SBU* na odgovarajući način u mrežu umogome je odgovorno za osobine *MOF* [7]. Najčešće, prilikom postupka sinteze, *SBU* nastaju *in situ*, pod određenim hemijskim uslovima. Pošto su metalni joni zaključani od strane karboksilata, *SBU* su dovoljno rigidne da proizvedu produžene mreže velike strukturne stabilnosti. Na osnovu predložene klasifikacije, koordinacioni broj *SBU* može varirati od 3 do 66 [8].

S obzirom da je na osnovu linkera i metalnog jona/klastera nemoguće predvideti geometriju *MOF*, koncept *SBU* se pokazao korisnim u dizajniranju struktura *MOF*, jer je omogućena sinteza ovih gradivnih jedinica različitih geometrija, sa mogućnošću kontrolisanja koordinacionog broja, što je ključni faktor za predviđanje različitih geometrijskih oblika koji formiraju mrežu [9].

Najčešće se kao neorganska komponenta u strukturi *MOF* koriste prelazni metali. Oni daju različitu geometriju ovih materijala, kao što su: linearna, *T*- ili *Y*- oblika, tetraedarska, kvadratna planarna, kvadratna piramidalna, trigonalna bipiramidalna, oktaedarska, trigonalna prizmatična i pentagonalna bipiramidalna (**Slika 2.**) [9].



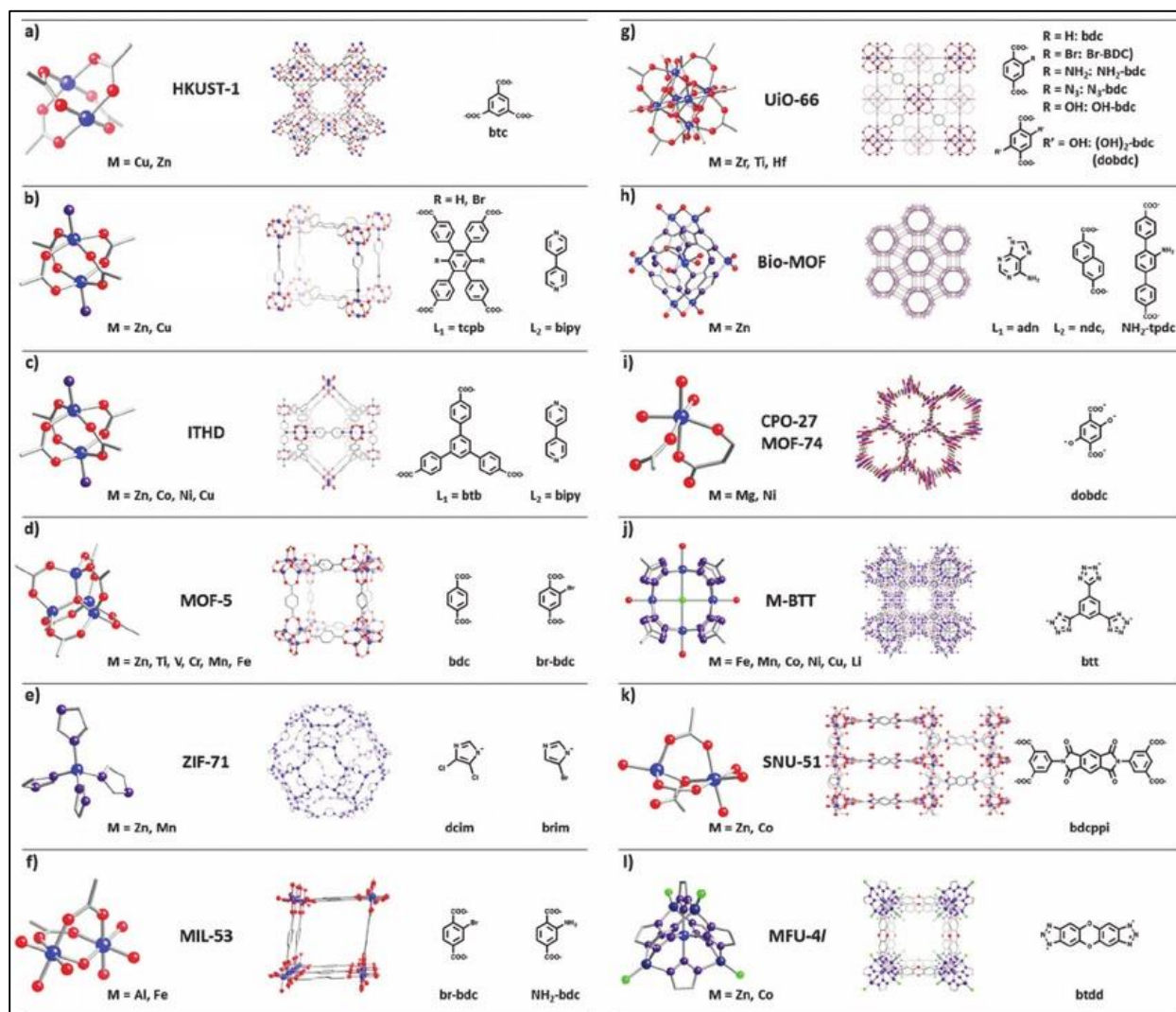
Slika 2. Koordinacione geometrije prelaznih metala. Slika je preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz *Inorganica Chimica Acta*, A review on contemporary Metal-Organic Framework materials, autora K.K. Gangu et al, 446, 61-74, Copyright (2016) Elsevier [9].

Pri sintezi različitih *MOF* često je *SBU* kvadratni, u vidu bimetalne elise sintetisane *in situ* kombinovanjem dva katjona metala sa četiri karboksilatna jona, od kojih je svaki „zatvoren” slabo

vezanim molekulom rastvarača. Ovi katjoni su najčešće: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mo^{2+} , Fe^{2+} i ostali joni prelaznih metala [10].

Osim prelaznih metala, u manjoj meri se u sintezi *MOF* koriste joni lantanoida koji imaju velike koordinacione brojeve (7-10) i fleksibilnu koordinacionu geometriju, usled čega formiraju porozne materijale sa Luisovim kiselinama i poseduju izvestan broj koordinaciono nezasićenih mesta. Zbog tih karakteristika imaju veliku primenu u katalizi i luminescenciji [10]. *MOF* sa lantanoidima može posedovati i paramagnetne osobine, pri čemu se koristi kao kontrast prilikom snimanja tkiva magnetnom rezonancom [11].

Na *Slici 3.* su prikazani primeri *SBU* nastalih korišćenjem različitih metala tokom sinteze.

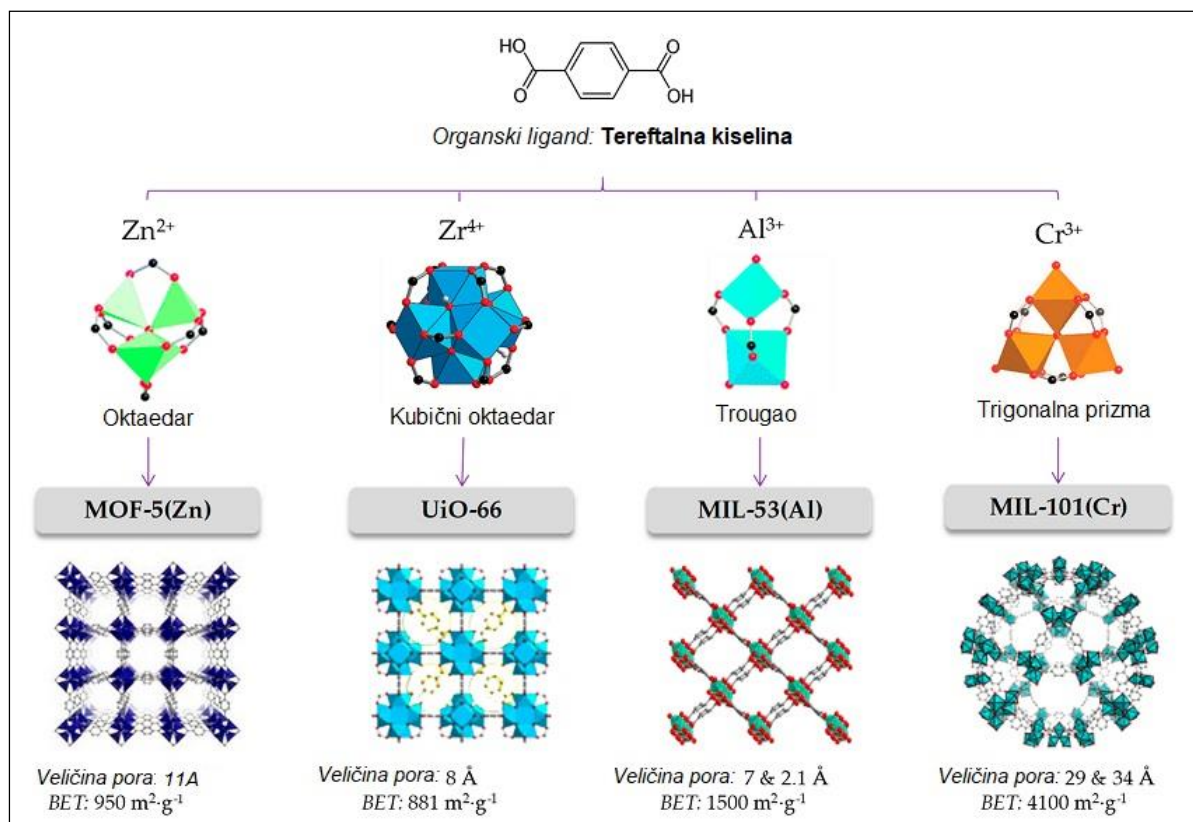


Slika 3. Strukture kristalne rešetke (u sredini) i odgovarajuće *SBU* (levo) i organski linkeri (desno) različitih *MOF*. (Metal – plava boja, kiseonik – crvena boja, azot – ljubičasta boja, ugljenik – siva boja, hlor – zelena). Slika je preuzeta sa dozvolom iz *Chemical Society Reviews*, Beyond post-synthesis modifications: Evolution of metal-organic frameworks via building block replacement, autora P. Deria et al, 43, 5896-5912, Copyright (2014) RSC [12].

U poređenju sa prelaznim metalima i lantanoidima, *MOF* se veoma retko sintetišu sa alkalnim metalima i metalima *S*-bloka. Dobijen je 3D Na-*MOF* sa velikom termalnom stabilnošću i specifičnom površinom 187 m²/g [13]. *MOF* ostalih metala (od Li⁺ do Cs⁺) sa tetrakarboksilnom kiselinom, predstavljali su neporozne 2D strukture [14].

Samo do 2007. godine je zabeležena 131 različita geometrija *SBU* u *Kristalografskom centru* u Kembridžu, pri čemu se kod svake od ovih geometrija *SBU* centralni metalni atom može zameniti nekim drugim, što dramatično povećava broj *SBU* geometrija [15–17].

Na *Slici 4*, je prikazan jedan od prvih sintetisanih *MOF*, *MOF-5*, koji se sastoji od tetraedarskih ZnO₄ kao *SBU* koji su deo kubične rešetke i međusobno su povezani benzen dikarboksilatnim (engl. benzene dicarboxylate (*BDC*)) linkerima – tereftalatnim dianjonima. Na *Slici 4*, su takođe prikazani i drugi *MOF* (*UiO-66*, *MIL-53* i *MIL-101*) sa različitim centralnim metalnim jonima u *SBU*: Zr⁴⁺, Al³⁺ i Cr³⁺, međusobno povezanim *BDC* linkerima, pri čemu su dobijene kristalne rešetke različite topologije.



Slika 4. Strukture različitih *MOF* sa tereftalatnim dianjonom kao linkerom.

Prikazana je poliedarska koordinacija kiseonika oko atoma metala u *SBU*, kao i opšti oblik jezgra klastera određen rasporedom atoma ugljenika. Broj liganada koji se može vezati za klaster je određen koordinacionim brojem, pri čemu se dobija topologija kristalne rešetke, određena veličinom pora i specifičnom površinom. Slika je preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz *Separations, Metal-organic frameworks in green analytical chemistry*, autora P. Rocio-Bautista et al, 6, 1-21, Copyright (2019) MDPI [16].

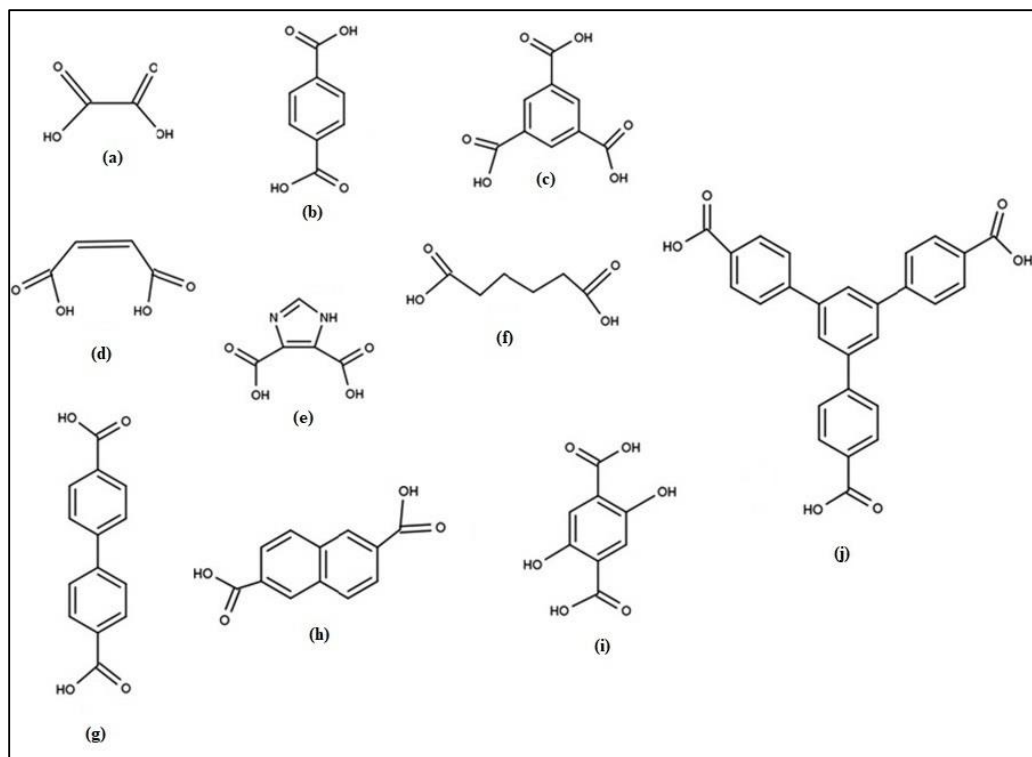
1.1.2. ORGANSKI MOLEKULI - LIGANDI

Organski ligandi u velikoj meri doprinose funkcionalnosti *MOF* koja može poticati od njihove hemijske reaktivnosti, sposobnosti da učestvuju u specifičnim (ili nespecifičnim) nekovalentnim interakcijama ili jednostavno od njihovih fizičkih osobina [5]. Na primer, visoko hidrofobni ligandi se mogu koristiti za odbijanje molekula vode, dok istovremeno zadržavaju sposobnost vezivanja nepolarnih vrsta [5,18,19].

U početnim sintezama se koristila benzen-1,4-dikarboksilna kiselina (tereftalna kiselina), da bi se kasnije nastavilo sa dobijanjem raznovrsnih *MOF* sa najrazličitijim funkcionalnim organskim ligandima. *Stoddart* je sa saradnicima sintetisao *MOF* na bazi ugljovodnika koji sadrži γ -ciklodekstrin, koji je primer jednog od najkompleksnijih organskih funkcionalnih materijala [20]. Široka primena *MOF* se tako može pripisati osobinama koje ovi materijali dobijaju od različitih liganada prisutnih u svom sastavu (hemijaska reaktivnost, luminescencija, hiralnost...) [21,22]. Poznato je da *MOF* pokazuju mikroporozni karakter (pore dimenzija < 2 nm) gde veličina pora može da se podešava od 0,1 do nekoliko nanometara kontrolisanjem dužine rigidnih organskih linkera.

Najbolje odabrani linker je onaj koji će, usled sopstvene rigidnosti, doprineti stabilnosti strukture *MOF*. Ukoliko su ligandi fleksibilni, znači da imaju više mogućih konformacija i da je samim tim moguće dobiti iznenadne i nepredvidive strukture mreže. Upravo rigidnost linkera je odgovorna za mogućnost dobijanja predviđene geometrije *MOF* i za održavanje strukture otvorenih pora nakon uklanjanja rastvarača koji je učesnik u sintezi.

Uglavnom se pri dobijanju *MOF* koriste multidentatni povezujući ligandi koji sadrže atome N i O. Oni poseduju raznovrsna mesta ili donorske atome sa velikom jačinom vezivanja i usmerenošću liganda koja je jedinstvena za njegovu strukturu [23]. Organski linkeri mogu biti elektroneutralni, katjonski i anjonski. U velikom broju sinteza su korišćeni neutralni organski linkeri pirazin i 4,4'-bipiridin (*bpy*) koji služe kao stubovi u konstrukciji slojeva u 3D strukturi *MOF* [11]. Najviše korišćeni anjonski linkeri su karboksilati, jer formiraju stabilnije mrežne strukture, usled sposobnosti da grupišu metalne jone u klastere [3]. Usled slabog afiniteta ka pozitivno naelektrisanim metalnim jonima, katjonski organski ligandi se ređe koriste u sintezi *MOF*. Neki od najčešće korišćenih linkera su prikazani na *Slici 5*.



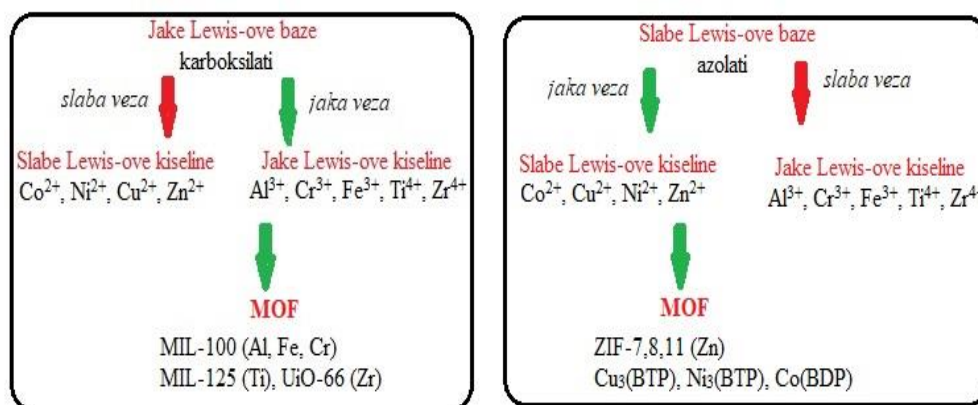
Slika 5. Neke organske kiseline najčešće korišćene kao linkeri u strukturi MOF. (a) oksalna kiselina, (b) tereftalna kiselina, (c) trimezinska kiselina, (d) fumarna kiselina, (e) 4,5-imidazol-dikarboksilna kiselina, (f) 1,4-butan-dikarboksilna kiselina, (g) 4,4' bifenil-dikarboksilna kiselina, (h) naftalen-dikarboksilna kiselina, (i) 2,5-dihidroksi-tereftalna kiselina, (j) benzen-tribenzoeva kiselina. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz *Inorganica Chimica Acta*, A review on contemporary Metal-Organic Framework materials, autora K. K. Gangu et al, 446, 61-74, Copyright (2016) Elsevier [9].

Promenom linkera može doći do promene simetrije *MOF* usled delovanja različitih funkcionalnih grupa liganda, pri čemu je ubacivanje brojnih supstituenata ili funkcionalnih grupa u linker odgovorno za dodatnu selektivnost i jedinstvene osobine pora [24–26]. Međutim, ukoliko se produžava ugljenični niz organskog linkera ili se povećava broj benzenovih prstenova u njemu, inicijalna topologija se zadržava, što omogućava sintezu materijala koji imaju sličnu strukturu i simetriju, ali različitu veličinu pora (**Slika 6.**).



Slika 6. Zadržavanje simetrije MOF sa porastom dužine lanca organskog linkera. Linkeri su: tereftalatni dianjon u UiO-66, bifenil 4,4'-dikarboksilatni dianjon u UiO-67 i terfenil 4,4'-dikarboksilatni dianjon u UiO-68. Slika preuzeta sa dozvolom iz *Journal of American Chemical Society*, A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, autora J.H. Cavka et al, 130, 13850-13851. Copyright (2008) ACS [27].

Stabilnost MOF je određena termodinamičkim i kinetičkim faktorima u konkretnoj sredini u kojoj se nalaze. Termodinamički faktori su uglavnom u vezi sa jačinom metal/ligand koordinacionog vezivanja. Jačina ove veze može se predvideti *Pirsons HSAB* jaka-slaba-kiselina–baza teorijom (*HSAB – engl. hard soft acid base*) [28,29]. Prema ovoj teoriji, interakcija između jakih Luisovih kiselina i baza ili slabih Luisovih kiselina i baza će biti mnogo jača od interakcije između jake kiseline i slabe baze ili jake Luisove baze i slabe kiseline. U *de novo* sintezama MOF, ligandi sa relativno velikom *pKa* (azoli) lako grade snažnu rešetku sa metalnim jonima niske valence, dok se linkeri sa relativno niskom vrednošću *pKa* (karboksilne kiseline) vezuju sa metalnim jonima visoke valence, da bi se dobile stabilne mrežne strukture. Na ovaj način je dobijen veliki broj veoma stabilnih MOF, što je prikazano na **Slici 7** [29,30].



Slika 7. Shematski prikaz strategije za dobijanje stabilnih MOF, oslanjajući se na HSAB teoriju. BTP i BDP su 1,3,5-tris(1H-pirazol-4-il) benzen i 1,4-benzendi(4'pirazolil), respektivno.

Inertnost metalnih klastera utiče na dobijanje stabilnih MOF, što je potvrđeno u više radova. Takav je npr. *MIL-101*(Cr) [31]. Međutim, čak i sa istim metalnim klasterima i topologijom mrežne strukture, stabilnost nekih MOF opada sa porastom dužine linkera i sa povećanjem veličine

pora [27]. Uzrok su faktori kinetičke prirode koji su vezani, između ostalog, za rigidnost linkera, koordinacioni broj i hidrofobnost linkera.

Rigidne mrežne strukture nastaju od gustih, čvrsto povezanih rigidnih *SBU*. Površinska hidrofobnost onemogućava prodiranje molekula vode u pore i/ili kondenzaciju vodene pare oko metalnog klastera, čime se umnogome popravlja stabilnost *MOF* u prisustvu vlage [32].

Može se zaključiti da neki *MOF*, kao *MOF-5*, imaju lošiju stabilnost jer su sačinjeni od metalnog jona niske valence (Zn^{2+}) i linkera sa relativno niskom vrednošću *pKa* (*pKa* tereftalne kiseline iznosi 3,58).

1.1.3. NOMENKLATURA METALO-ORGANSKIH MREŽNIH STRUKTURA

Termin *MOF* upućuje na postojanje ne samo porozne strukture, već i jakih veza koje su odgovorne za rigidnost mrežne strukture sa dobro definisanom geometrijom u kojoj strukturne jedinice mogu biti zamenjene tokom sinteze [7]. Sam naziv *MOF* se odnosi na klasu jedinjenja, ali ukoliko je praćen rednim brojem, označava individualni, određeni *MOF* (na primer *MOF-2*, *MOF-74*, *MOF-253*). Neki sintetisani *MOF* poseduju istu simetriju i imaju nazive od *IRMOF-1* (*MOF-5*) do *IRMOF-16*, koji potiču od naziva *izoretikularni MOF*. Mnogi *MOF* imaju imena koja se odnose na mesto gde su nastali: *UiO* (*Univerzitetet i Oslo*), *MIL* (*Materials of Institut Lavoisier*), *HKUST-1* (*MOF-199*) (*Hong Kong University of Science and Technology*). Još jedna velika familija *MOF* ima topologiju zeolita. Metalni joni (Fe, Co, Cu, Zn,...) okruženi tetraedrom sačinjenim od N atoma i povezani preko imidazolskog prstena, čine posebnu grupu *MOF* i označavaju se sa *ZIF* (*Zeolite Imidazolate Framework*) i dodatim brojem. Postoje i brojni *MOF* čije nazive određuje grupa koja ih izgrađuje, kao i neke karakteristike vezane za konkretan materijal: *CPL* (*Coordination Polymer with pillared Layered structure*), *MOP* (*Metal Organic Polyhedra*) [15].

1.1.4. SINTEZA METALO-ORGANSKIH MREŽNIH STRUKTURA

Relativno novo polje proučavanja sinteza *MOF* se razvilo iz koordinacione hemije i hemije čvrstog stanja/zeolita. Godine 1964. su zabeležene prve publikacije na polju koordinacionih polimera, s obzirom da se formiraju povezivanjem metalnih jona i organskih liganadaka linkera. Porozni koordinacioni polimeri počinju da izazivaju interesovanje tek 1990-ih. *Hoskins* i *Robson* su postavili temelj za dobijanje *MOF* u budućnosti [33]. Termin *MOF* je popularizovao *Yaghi* sa saradnicima, kada su oko 1995. godine sintetisali slojeviti Co-trimezat koji je pokazivao osobine reverzibilne sorpcije [34]. Prvi 3D *MOF* je 1997. godine sintetisao *Kitagawa* sa saradnicima, primenivši ga u sorpciji gasova na sobnoj temperaturi, da bi 1999. godine *Yaghi* dobio *MOF-5* i *HKUST-1*, koji su poslednjih decenija, sve do danas, najproučavaniji tipovi *MOF* [35].

Različiti načini sinteze vode dobijanju *MOF* drugačijih fizičkih osobina, topologija i morfologija. Ista početna reakciona smeša može dovesti do stvaranja različitih *MOF*, kao finalnih proizvoda, primenom raznih postupaka sinteze [6]. *MOF* se tradicionalno dobija hidrotermalnom ili solvotermalnom metodom, uz zagrevanje reakcione smeše koja se sastoji od organskog linkera i soli metala u sistemu rastvarača, do temperature od najviše 200 °C. Ove reakcije su relativno spore (ponekad traju danima). Alternativni načini sinteze su uvedeni radi skraćivanja reakcionog vremena i kako bi se dobili što manji kristali uniformnih veličina.

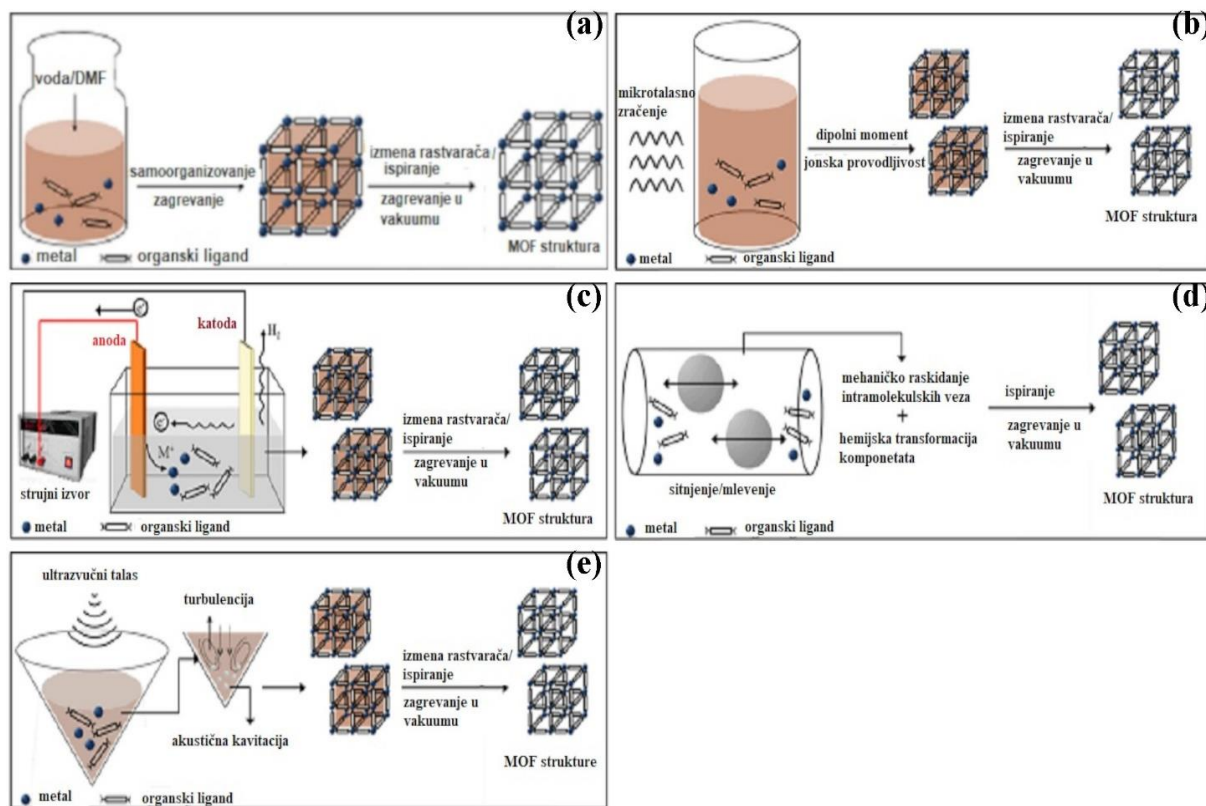
Do sada je opisano više načina za dobijanje *MOF*, a neki od najčešćih, prikazani na *Slici 8*. su:

- Tradicionalna (hidro/solvotermalna) sinteza
- Sinteza potpomognuta mikrotalasnim zračenjem

- Elektrohemijska sinteza
- Mehanohemijska sinteza
- Sinteza potpomognuta ultrazvukom.

HIDRO/SOLVOTERMALNA METODA

Hidro/solvotermalna metoda sinteze *MOF* podrazumeva zagrevanje smeše organskog linkera i soli metala u sistemu rastvarača, obično do iznad njegove temperature ključanja. Najčešće se vrši u autoklavu u uslovima kontrolisanog pritiska, nekoliko sati do nekoliko dana. Ukoliko se kao rastvarač koristi voda, u pitanju je hidrotermalna sinteza. Primenom ovih efikasnih i jednostavnih uslova sinteze omogućeno je dobijanje nanokristala precizno kontrolisane veličine i oblika [3][36]. Nedostaci ove metode su sporost reakcije i neodgovarajući uslovi pri korišćenju termalno osetljivih početnih supstanci. Izborom pogodnih reagenasa može se uticati na dobijanje nanokristalnih čestica određenog oblika, dok odgovarajući rastvarač utiče na mehanizam reakcije kojom se dobija ciljani molekul *MOF* [37]. Rast kristala *MOF* se može unaprediti podešavanjem temperature i pritiska. Povećavanje ovih termodinamičkih parametara utiče na poboljšanje rastvorljivosti reaktanata u rastvaraču [4]. Hidro/solvotermalni proces sinteze *MOF* je prikazan na *Slici 8a*.



Slika 8. Načini sinteze MOF: (a) hidro/solvotermalna metoda, (b) sinteza potpomognuta mikrotalasnim zračenjem (c) elektrohemijska sinteza, (d) mehanohemijska sinteza, (e) sinteza potpomognuta ultrazvukom. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz *Chemical Methodologies, Metal Organic Frameworks (MOFs): Recent Advances in Synthetic Methodologies and Some Applications*, autora A. Anumah et al, 3, 283-305. Copyright (2019) SPC [38].

SINTEZA POTPOMOGNUTA MIKROTALASNIM ZRAČENJEM

Mikrotalasnim zračenjem potpomognuta sinteza podrazumeva brzo dobijanje nanoporoznih materijala u uslovima sličnim hidrotermalnim. Reaktanti sa odgovarajućim rastvaračem se smeštaju u odgovarajući teflonski sud koji se zatvara i unosi u mikrotalasni digester. Unapred vremenski programirani pritisak i temperatura su preduslov za dobijanje *MOF* željenih karakteristika. Ovakav tip sinteze baziran je na interakciji elektromagnetnih talasa i nosioca naelektrisanja u reakcionom rastvoru (polarni molekuli rastvarača ili prisutni joni) [39]. Kvalitet na ovaj način dobijenih čestica kristala *MOF* je sličan onima dobijenim tradicionalnim solvotermalnim putem, ali je postupak sinteze drastično ubrzan. Dobijeni prinos je veći, a čestice su unofornije u pogledu veličine i morfologije [40,41]. Proces sinteze *MOF* potpomognute mikrotalasnim zračenjem je prikazan na *Slici 8b*.

ELEKTROHEMIJSKA SINTEZA MOF

Elektrohemijska sinteza podrazumeva dobijanje *MOF* u dvoelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji. So metala se ne dodaje u rastvor direktno, već anodnim rastvaranjem metal dospeva u reakcionu smešu koja sadrži organski linker i elektrolit (*Slika 8c*). Taloženje metala, koje bi imalo negativan uticaj u sintezi, je sprečeno izborom odgovarajućeg protičnog rastvarača, pri čemu se oslobađa vodonik [42]. Elektrohemijски метод dobijanja *MOF* je povoljan jer je vreme sinteze kratko, a neophodni uslovi za odvijanje reakcije su umereni [43]. Ova metoda omogućava kontrolu odvijanja reakcije, pri čemu se na tok sinteze utiče neposredno u toku trajanja samog procesa. Prednost elektrohemijske metode dobijanja se ogleda i u mogućnosti formiranja veoma tankih filmova *MOF*, usled lokalizacije reakcije koja se odvija na elektrodi. Umerene temperature sprečavaju pucanje takvog filma, što je često slučaj kod hidro/solvotermalne sinteze [43].

MEHANIČKO-HEMIJSKA SINTEZA MOF

Mehaničko-hemijska sinteza bazira se na primeni mehaničke sile koja omogućava izmenu komponenata i odvijanje hemijskih reakcija između njih, bez prisustva organskog rastvarača, što je ekološki veoma pogodno [44]. Prilikom mlevenja (mehaničkog sitnjenja) dolazi do raskidanja postojećih intramolekulskih veza i do hemijskih transformacija koje vode stvaranju *MOF*. Prednosti ovog načina sinteze su veći prinos dobijenog materijala sa većim specifičnim površinama i jako sitnim česticama koji se može dobiti u kratkom vremenskom roku (od 10 do 60 minuta). Ukoliko se koristi mala količina organskog rastvarača, proces sinteze je još efikasniji [45]. U nekim slučajevima, soli metala, kao početne komponente, se mogu zameniti oksidima metala što dovodi do oslobađanja vode, kao jedinog sporednog produkta reakcije [44]. Princip mehaničko-hemijske sinteze je prikazan na *Slici 8d*.

SINTEZA POTPOMOGNUTA ULTRAZVUKOM

Sintetisanjem *MOF* korišćenjem ultrazvučnih talasa, proces nukleacije je ubrzan i u velikoj meri uniforman, pa se kristalizacija odvija brže, a dobijene čestice su znatno manjih dimenzija u odnosu na one sintetisane solvotermalnim putem. Reakcioni rastvor (so metala, organski linker i odgovarajući rastvarač) se postavljaju u odgovarajući sud koji se izlaže ultrazvučnom zračenju (*Slika 8e*). Čitav proces je baziran na akustičnoj kavitaciji, koja podrazumeva formiranje i kolaps balončića nastalih u reakcionim rastvoru, nakon sonifikacije. Ovo dovodi do lokalnog porasta temperature (~ 5000 K) i pritiska (~ 1000 bar) i jako velike brzine zagrevanja i hlađenja ($> 10^{10}$ K/s), pri čemu, kao posledica, nastaju fini sitni kristali *MOF* [46,47]. Visokokvalitetni kristali

MOF-5, veličine 5-25 μm , su dobijeni sonifikacijom za 30 min, korišćenjem *NMP* (1-metil-2-pirolidon) u ulozi rastvarača. Karakteristike sintetisanog materijala su se poklapale sa onim koje pokazuje analogni *MOF* dobijen konvencionalnim putem [48].

1.1.5. POSTSINTETIČKI TRETMAN

S obzirom da *MOF* uobičajeno kristališe iz rastvora, voda i organski rastvarači ulaze tokom sinteze u pore zajedno sa neizreagovalim ostacima početnih reaktanata. Pošto su strukture veće gustine termodinamički stabilnije, ugrađivanje stranih molekula u porozne strukture, kao i formiranje neorganskih jedinica, igra ključnu ulogu pri dobijanju *MOF*. Usled toga, veoma je važan postsintetički tretman *MOF*, koji podrazumeva prečišćavanje i aktivaciju materijala [15,49].

Prečišćavanje je ključno kod katalitičke primene *MOF*, jer nečistoće koje potiču od sporednih produkata reakcije mogu značajno pogoršati sposobnost adsorpcije. Zbog toga se ovakav materijal najčešće obilno tretira rastvaračem, ponekad na povišenoj temperaturi.

Aktivacija materijala podrazumeva pražnjenje pora od nečistoća koje potiču od ugradnje neizreagovalih ostataka početnih reaktanata sa molekulima rastvarača koji se koristi u procesu sinteze, što može predstavljati problem, s obzirom da se uklanjanje inkluzija vrši na visokim temperaturama, koje mogu dovesti do kolapsa mrežne strukture, naročito ukoliko su molekuli u porama vezani jakim vezama. Da bi se pojednostavila aktivacija, najčešće se vrši zamena organskog rastvarača koji se koristi u sintezi, nekim isparljivijim, pri čemu je moguće aktivirati *MOF* na nižim temperaturama. U tom slučaju, pore bivaju ispražnjene, a mrežna struktura očuvana [49].

1.1.6. PRIMENA METALO-ORGANSKIH MREŽNIH STRUKTURA

Struktura *MOF* materijala je pogodna za prečišćavanje vazduha od toksičnih gasova. Tako se uklanjanje amonijaka i vodonik sulfida može vršiti hemisorpcijom na koordinaciono nezasićenim aktivnim mestima *MOF*, što često dovodi do kolapsa njegove mrežne strukture ili formiranjem vodoničnih veza sa funkcionalnim grupama organskih linkera. Za adsorbovanje hlora, sumpor i azot dioksida, u najvećem broju slučajeva je potrebno izvršiti funkcionalizaciju pora, da bi se izbegla ozbiljna strukturna degradacija materijala [15]. Na primer, uklanjanje hlora iz vazduha vršeno je elektrofilnom aromatičnom supstitucijom pomoću *MOF* funkcionalizovanog aminom [50].

Za prečišćavanje vodenih rastvora, neophodno je da *MOF* budu otporni na vlagu. Mrežne strukture sa velikim kapacitetom i afinitetom ka $\text{C}_6 - \text{C}_8$ ugljovodonicima se koriste za uklanjanje izlivenih nafte, pa se tako fluorisana mrežna struktura *F-MOF-1* koristi za reverzibilnu adsorpciju *n*-heksana, cikloheksana, benzena i toluena, pri čemu ne adsorbuje vodu, pri blizu 100% vlažnosti [51].

Neki *MOF* se koriste za fotokatalitičko dobijanje vodonika. Na primer, *MIL-101* sam po sebi nije poluprovodni fotokatalizator dobijanja vodonika, ali je korišćen za ovu svrhu u kombinaciji sa nanočesticama CdS dopiranim sa 0,5% Pt. Ugradnjom 5 i 10 % CdS u *MOF* povećava se stopa nastanka vodonika od nule do 22 i 150 mol/h [52].

Pored samih gradivnih blokova *MOF* i katalitičkog potencijala usled osobina koje poseduju (veličina i oblik pora, velika specifična površina, Lewis-ovi kiseli metalni centri i organokatalitičke grupe) mrežne strukture mogu biti podvrgnute post-sintetičkoj modifikaciji ili metalaciji radi povećanja katalitičke funkcionalnosti. Među ovim metodama se ističu brojni načini ugradnje različitih organokatalitičkih jedinica u vidu liganada ili taloženje atomskog sloja u *MOF*, kao i razmena strukturnih linkera uz pomoć rastvarača, pri čemu se može povećati broj homogenih

katalitičkih centara [53]. Mogućnost manipulisanja veličinom i oblikom pora unutar mreže dodatni je podsticaj za razvoj mreže pora koja bi služila za razlikovanje reagenasa ili za direktnu reaktivnost. Velike specifične površine nude veliku gustinu aktivnih centara i potencijalno efikasnije katalizatore [54].

Porozna struktura *MOF* se koristi i kao membrana koja omogućava transfer naelektrisanja sa katode na anodu u gorivnim ćelijama [55]. Elektronske osobine *MOF* se mogu podešavati variranjem dužine organskog linkera, što je naročito važno pri dobijanju novih poluprovodnih *MOF* na bazi Zn [56].

Za razliku od mnogih drugih materijala, protonska provodljivost *MOF* se može relativno lako kontrolisati podešavanjem hidrofilnosti i kiselosti površine njihove strukture. S obzirom na lako otpuštanje protona od strane jakih kiselina, kao što je H_2SO_4 , $UiO-66(SH)_2$ je oksidovan pomoću H_2O_2 da bi se dobio $UiO-66(SO_3H)_2$ sa SO_3H grupama, kovalentno vezanim za mrežnu strukturu, što omogućava protonsku provodljivost. Na $80\text{ }^\circ\text{C}$ je dobijena protonska provodljivost $8.4 \cdot 10^{-2}\text{ Scm}^{-1}$, sa nepromenjenom stabilnošću do 96 h [57].

MOF su materijali koji se često koriste kao matriks (osnova) za sintezu metalnih oksida [58], kvantnih tačaka [59] i ugljeničnih kompozita sa velikom specifičnom površinom [60].

Stabilni i/ili hidrofobni *MOF* materijali mogu biti snažni adsorbenti za uklanjanje korozivnih gasova, kao i ciljanih jedinjenja u vodenim rastvorima [61].

U medicini se *MOF* primenjuju usled sposobnosti kontrolisane adsorpcije i desorpcije lekova. Potrebno je da kristali budu što manji, po mogućnosti nano dimenzija, kao i da hemijska stabilnost ovih materijala bude izuzetna. Trebalo bi da budu otporni na hidrolizu u fiziološkoj sredini u kojoj se očekuje da funkcionišu (npr. kiselost u želucu, alkalna sredina creva). Prvi put je pomoću fleksibilnih *MIL-53(Cr)* i *MIL-53(Fe)* dostavljen ibuprofen. Veoma sporo i potpuno oslobađanje ovog leka trajalo je tri nedelje [62].

Ovi materijali se koriste i kao biosenzori, gde je dobar primer *Cu-TCA* koji je sintetisan od $Cu_2(O_2CR)_4$ gradivnih jedinica, koje su međusobno povezane trikarboksi-trifenil amin (*TCA*) linkerima. Dodavanjem NO i usled interakcije sa $Cu(II)$ kompleksima, Cu^{2+} jon se redukuje do Cu^+ jona, pri čemu dolazi do luminescencije *Cu-TCA* u vodenim rastvorima. Jačina emisije *Cu-TCA* čini ga odličnim kandidatom za biološki imidžing (oslikavanje) NO u živim ćelijama [63].

Magnetne osobine *MOF* su takođe veoma zanimljive, jer su paramagnetni joni metala povezani sa dijamagnetnim organskim ligandima i usled toga se može zaključiti da magnetne osobine *MOF* zavise od osobina metalnih jona i linkera, ali i strukturne organizacije rezultujuće mreže. Uglavnom su paramagnetni centri prelazni metali prvog reda (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu), ali se često koriste i lantanoidi. Spinski kvantni broj i magnetna anizotropija su važni parametri ovih metalnih jona [64]. Jače magnetne interakcije daju ligandi kao što su okso-, cijano- i azido-mostovi kako bi metalni centri bili snažno spojeni [65]. Polikarboksilni ligandi su fleksibilni i veoma često se koriste u ovu svrhu. Magnetna svojstva se mogu dobiti i kod nemagnetnih *MOF*, ubacivanjem drugih, adekvatnih molekula u mrežnu strukturu [64].

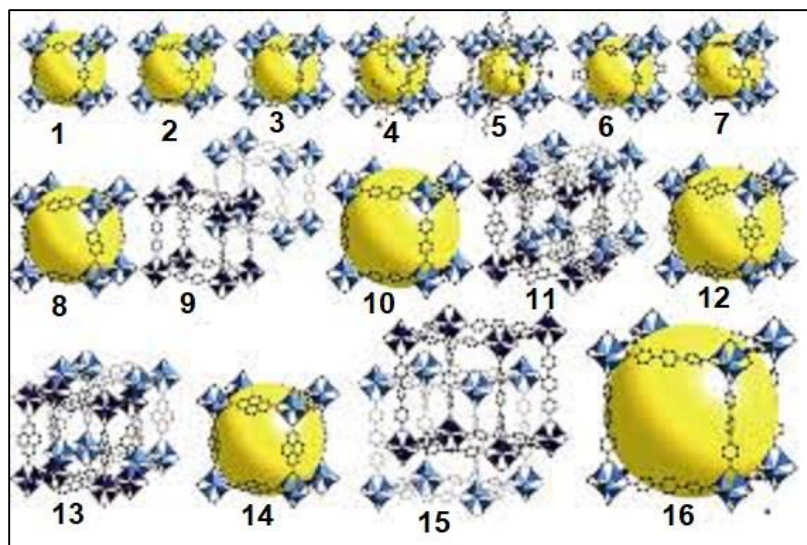
1.1.7. METALO-ORGANSKE MREŽNE STRUKTURE SA JONIMA CINKA

Joni Zn^{2+} su endogeni slabo toksični joni prelaznog metala cinka, koji imaju široku primenu u dermatologiji pri hidrataciji kože, sa antiinflamatornim i antibakterijskim dejstvom. Usled ovih osobina, ističe se praktična biološka primena *MOF* baziranih na Zn na polju dostave lekova i netoksičnih biokompatibilnih terapijskih sredstava. Veliki broj *MOF* se od samog početka sinteze ovih jedinjenja bazira na gradivnim blokovima koji sadrže Zn^{2+} . Osnovna pogodnost *MOF* je mogućnost podešavanja strukture i funkcionalnosti tokom same procedure

sinteze u kojoj se gostujući molekuli vezuju i interaguju na dostupnim slobodnim pozicijama (nezasićena metalna mesta). Kod retikularne sinteze, izborom odgovarajućih izgrađivačkih blokova, mogu se formirati šupljine određenog oblika. *MOF* na bazi Zn su pogodni kandidati za korišćenje u biomedicinske svrhe, kao netoksični nosači [66].

Najpoznatiji, ujedno i prvi sintetisani *MOF* (1999. godine) je *MOF-5*, koji se sastoji od Zn_4O jedinica koje su međusobno povezane 1,4-benzendikarboksilatnim linkerima, pri čemu se formira kubična rešetka.

Različite *IRMOF* strukture su dobijene kombinovanjem cink oksid oktaedarskih klastera $Zn_4O(CO)_2$, kao metalnih čvorova povezanih organskim dikarboksilatnim linkerima, pri čemu nastaju različite 3D kubične mreže. Njihova struktura je bazirana na skeletu *MOF-5*, dok se funkcionalnost i veličina pora mogu varirati bez promene originalne kubične topologije, što je prikazano na *Slici 9*. Međutim, korišćenje raznih organskih linkera ne samo da utiče na promenu finalne veličine pora, već i na dobijanje materijala sa različitim afinitetom ka gostujućim molekulima [66]. Ova velika serija izoretikularnih *MOF* deli hemijsku formulu $Zn_4O(L)_3$, gde je *L* rigidni linearni dikarboksilat [7].



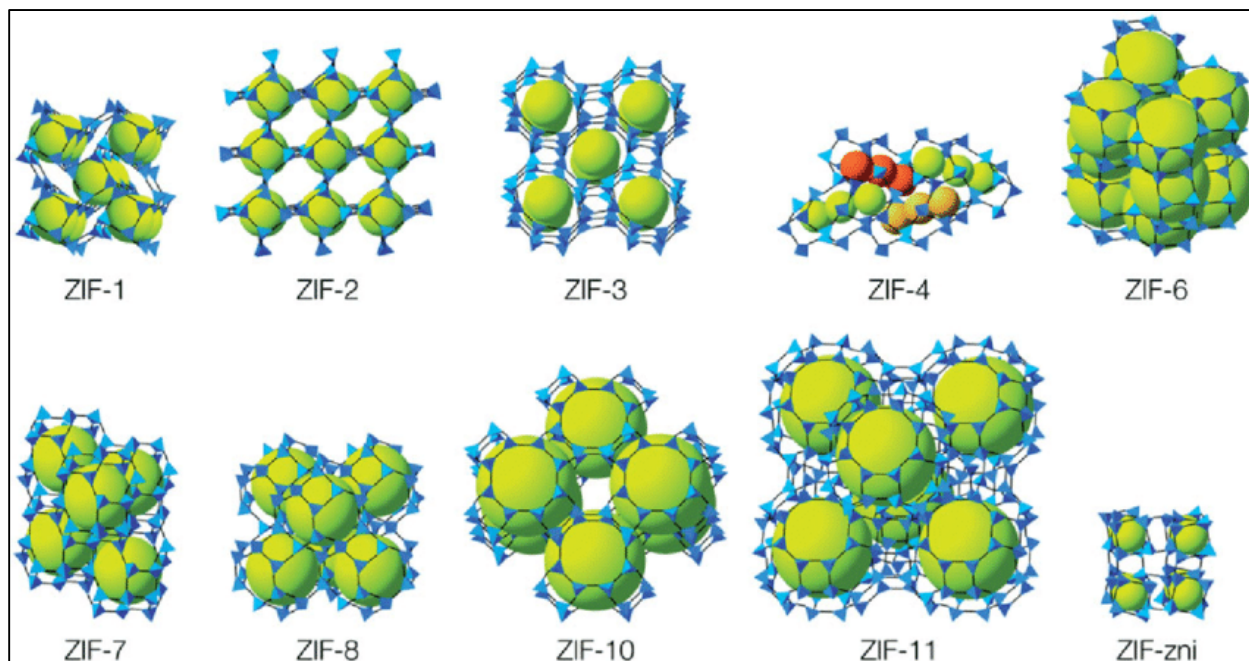
Slika 9. Velika serija izoretikularnih *MOF* (*IRMOF*) na bazi Zn, u kojoj svaki član ima istu kubičnu topologiju. Svaki je sintetisan korišćenjem odgovarajućeg organskog linkera za formiranje oktaedarske *SBU*. *IRMOF* 1-7 se razlikuju po funkcionalnim grupama, dok se *IRMOF* 8-16 razlikuju po dužini linkera. Produžavanje linkera direktno utiče na povećanje pora. Slika preuzeta sa dozvolom iz *Microporous and Mesoporous Materials, Metal-organic frameworks: A new class of porous materials*, autora J. L. C. Rowsell et al, 73, 3-14. Copyright (2004) Elsevier [7].

Mrežna struktura ovih jedinjenja je nastala kada su oktaedarski klasteri $Zn_4O(CO_2)_6$ povezani duž međusobno normalnih osa pomoću fenilenskih (disupstituisanih benzenovih) prstenova (*Slika 9*). Sinteza se vrši reakcijom između rastvora soli Zn^{2+} i 1,4-dikarboksilne kiseline pod određenim uslovima, pri čemu nastaje tetracink klaster *in situ* [7]. Nakon identifikacije odgovarajućih uslova sinteze za dobijanje osnovne *SBU*, omogućeno je kreiranje mrežne strukture na razne načine. Tako

je nastala grupa od 16 izoretikularnih metalo-organskih mrežnih struktura (*IRMOF*) u kristalnom obliku, međusobno različitih po polaritetu, reaktivnosti i prisutnim funkcionalnim grupama [7].

MOF na bazi Zn sa ligandima koji sadrže azot pokazali su bolju stabilnost u vlažnoj sredini od onih sa karboksilnim kiselinama. Jedna od podgrupa *MOF* su zeolit imidazolati mrežne strukture (*ZIF*) u kojima su metalni joni povezani imidazolatnim jedinicama, kao što je prikazano na *Slici 10*. Zbog specifične snažne veze između jona metala u sredini i atoma azota u ligandima, ovi *MOF* pokazuju visoku toplotnu, kao i hemijsku stabilnost u raznim organskim rastvaračima. Npr. *ZIF-8* koji se sastoji od ZnN_4 tetraedara povezanih imidazolatnim anjonima, poseduje potpunu stabilnost u rastvoru fosfatnog pufera na *pH* 7.4 na 37 °C tokom 7 dana [66].

ZBTEC-1 je mikroporozni *MOF* sintetisan na bazi Zn^{2+} jona ($ZnCl_2$) i 1,2,4,5-benzentetrakarboksilne kiseline (*BTEC*) u prisustvu 1,6-diaminoheksana (*DAH*). Velika sposobnost sorpcije vodonika u kriogenim uslovima, ukazuje na mogućnost primene ovog materijala za skladištenje H_2 [67].



Slika 10. Reprzentativne kristalne strukture *ZIF* sa različitim poroznošću. Zelene loptice i plave konekcije prikazuju poroznost i ZnN_4 tetraedarsku strukturu, respektivno. Slika preuzeta sa dozvolom iz *Drug Metabolism Reviews*, Zinc-based metal-organic frameworks as nontoxic and biodegradable platforms for biomedical applications: review study, autora S. Bahrani et al, 51, 356-377. Copyright (2019) Taylor & Francis [66].

Postoji veliki broj novih *MOF* koji sadrže Zn^{2+} kao metalni jon i različite veoma dugačke ligande kao mostove koji ih povezuju, na primer piridinmetanol-karboksilatni konjugovani ligandi, pri čemu se dobijaju *1D* i *3D* *MOF*. Prisustvo alkoholne $-OH$ grupe omogućava jako intramolekulsko i intermolekulsko građenje vodonične veze, pri čemu se ovakvi *MOF* mogu koristiti u katalizi, kao i kod senzora [68].

Različiti biomolekulski ligandi, uključujući aminokiseline, peptide i nukleobaze, korišćeni su za dobijanje *bioMOF* jedinjenja. *Zhang* je sa saradnicima sintetisao prvi ovakav *MOF*, nazvavši ga *bio-MOF-1*. Korišćeni su Zn adeninatni oktaedarski kavezi međusobno povezani bifenildikarboksilnim kiselinama kao linkerima. Ovakav *MOF* je uspešno korišćen za dostavljanje citostatika u organizmu [68].

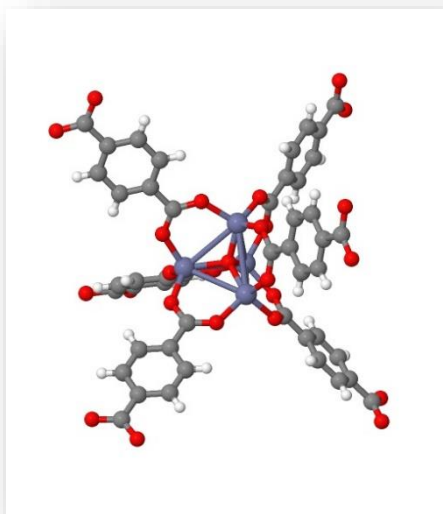
Bio-MIL-5 je *MOF* koji je dobijen kombinovanjem Zn^{2+} jona na mestu neorganskih čvorova i azaleične kiseline u ulozi organskog linkera, pri čemu je dobijen materijal koji poseduje značajne antibakterijske i dermatološke osobine [69].

Navedeni *MOF* na bazi Zn predstavljaju samo mali broj, jer postoji mnoštvo ovakvih jedinjenja sa raznovrsnim linkerima koji su u neprekidnoj ekspanziji i imaju široku primenu na najrazličitijim poljima, npr. kod biosenzora, kao kontrast za *MRI* snimanja, u elektrohemiji, kao katalizatori u različitim procesima i za skladištenje i razdvajanje gasova.

1.1.8. *MOF-5 (IRMOF-1)*

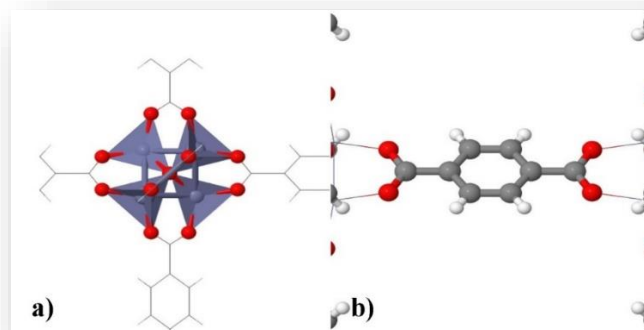
SINTEZA I STRUKTURNE KARAKTERISTIKE *MOF-5*

MOF-5 je prvi *MOF*, koga su sintetisali 1999. godine *Yaghi* i saradnici. Njegova *SBU* se sastoji od centralnog tetraedarskog kiseonika okruženog sa četiri tetraedarski koordinisana Zn^{2+} jona koja su kooordinisana sa ukupno šest povezujućih karboksilatnih grupa ($-COO$), tako da su Zn_4O jedinice povezane linearnim 1,4-benzendikarboksilatnim podupiračima, za dobijanje kubične mrežne strukture [70]. Glavni strukturni element koji se ponavlja u prostoru je prikazan na *Slici 11*. Sastoji se od Zn_4O čvora (*Slika 12a*) i tereftalne kiseline kao linkera između čvorova (*Slika 12b*).



Slika 11. Glavi strukturni element *MOF-5* (siva - C atomi, crvena – O atomi, plava - Zn atomi, bela – H atomi).

Naziv *MOF-5* mu je dat kao podsećanje na čuveni zeolit *ZSM-5* [70].

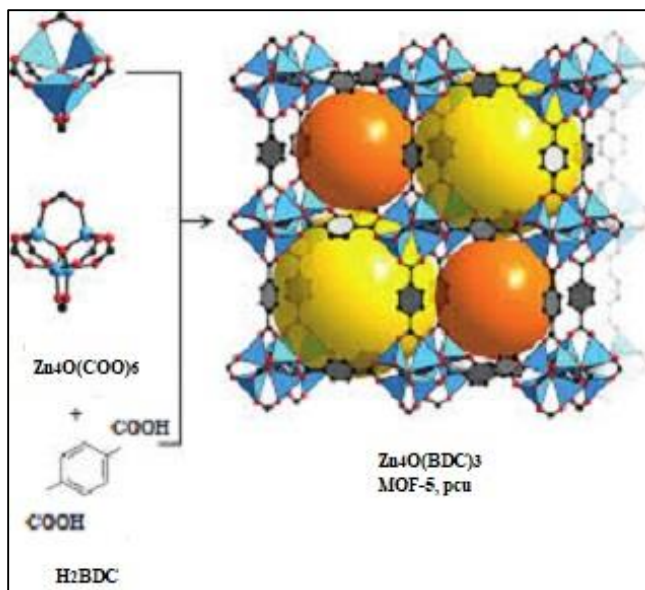


Slika 12. a) Zn_4O čvor, **b)** 1,4-benzendikarboksilatni linker.

MOF-5 je dobijen solvotermalnom reakcijom između cink-nitrat-tetrahidrata i 1,4-benzendikarboksilne kiseline (H_2BDC) u rastvoru N,N-dimetilformamida (DMF) i hlorobenzena. Dobijena struktura je posedovala šupljine ispunjene molekulima rastvarača koje je kasnije bilo moguće izmeniti hloroformom, koji je napuštao pore materijala na sobnoj temperaturi u vakuumu. Ovako dobijeni desolvatisani kristali su potpuno zadržali svoj integritet i osobine koje su prevazilazile konvencionalne porozne materijale (zeolite, silikate), pri čemu je Langmirova specifična površina iznosila $2900 \text{ m}^2/\text{g}$, a zapremina pora je bila $1,04 \text{ cm}^3/\text{g}$ [70].

Nekoliko izoretikularnih *MOF* je sintetisano sa istom kubičnom konstrukcijom kao *MOF-5*, poznatijih kao *IRMOF*, sa različitim veličinama pora, usled različite dužine i funkcionalnosti organskih linkera korišćenih u sintezi. Zamenom tereftalne kiseline (H_2BDC) različitim ditopičnim ligandima i vezivanjem sa solima Zn, pri sličnim reakcionim uslovima, dobijena je serija od 12 različitih *IRMOF*. *MOF-5* se ponekad naziva *IRMOF-1*.

Na **Slici 13.** se vidi struktura *MOF-5* kristala nastalog od $Zn_4O(-COO)_6$ SBU povezanih preko *BDC* linkera. Kao dominantno mikroporozan materijal, *MOF-5* ima malu gustinu i veliku poroznost. Prikazana je i veličina pora u strukturi *MOF-5*. Reverzibilna adsorpcija gasova ga je učinila jednim od najzanimljivijih i najproučavanijih materijala ovog tipa.

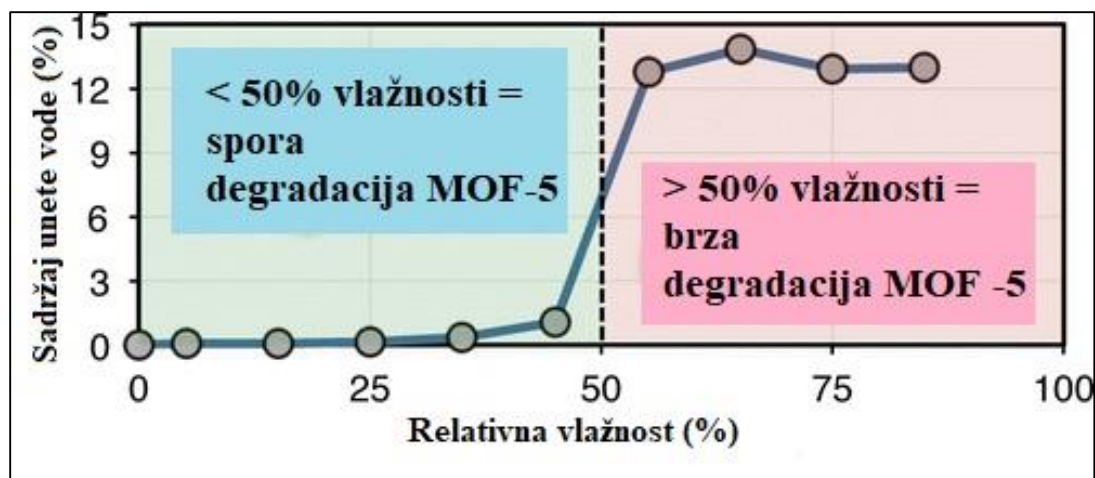


Slika 13. Struktura MOF-5 kristala nastalog od $Zn_4O(-COO)_6$ SBU povezanih preko BDC. Veličina pora u strukturi MOF-5 (Sferama je predstavljena zapremina pora koja se koristi za skladištenje gasova). Veća šupljina (žuta sfera) i manja šupljina (narandžasta sfera) su zastupljene naizmenično u mrežnoj strukturi. (crno boja – C, crvena – O, plavi tetraedri – Zn). Slika preuzeta sa dozvolom iz *Journal of Physical Chemistry C*, Role of cation-water disorder during cation exchange in small-pore zeolite sodium natrolite, autora Y. Lee et al, 117, 16119-16126. Copyright (2013) ACS [70].

Uobičajeno se za sintezu MOF-5 koristi Zn acetat-dihidrat, kao izvor metalnih jona, koji reaguje sa H_2BDC , kao linkerom, u *DMF*, gde se trietilamin obično dodaje kao baza koja dovodi do deprotonizacije tereftalne kiseline radi lakšeg vezivanja za Zn^{2+} jone. Najčešće je kubična struktura MOF-5, $Zn_4O(BDC)_3$, dobijana solvotermalnim putem, mada je taj postupak moguće izvesti i na sobnoj temperaturi [71].

STABILNOST MOF-5 U VODI

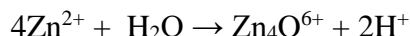
Izuzetne karakteristike MOF-5 (velika poroznost, velika specifična površina) ne mogu u potpunosti biti iskorišćene usled ograničene stabilnosti ovog materijala u prisustvu vlage. Degradacija, pri izlaganju MOF-5 vlažnom vazduhu je u velikoj meri proučavana. Utvrđeno je da je količina od 8% vode prag koji dovodi do ireverzibilnog razaranja njegove mrežne strukture [72]. Stabilnost MOF zavisi od sastava i geometrije metalnog klastera. Do sada je pokazano da kod MOF-5 postoji nagli porast unete vode pri izlaganju vazduhu koji sadrži 50 i više % vlage, pri čemu MOF-5 postaje potpuno nestabilan [73]. Primećeno je da ukoliko u vazduhu ima manje od 50% vlage, ovaj materijal satima može ostati nepromenjen, što ukazuje na činjenicu da je stabilniji nego što se pretpostavljalo u uslovima umerene vlažnosti. Međutim, pri dostizanju navedenog praga i daljem porastu vlažnosti vazduha, MOF nepovratno gubi svoje specifične osobine u roku od nekoliko minuta, što je prikazano na **Slici 14.** [73].



Slika 14. Zavisnost sadržaja unete vode u MOF-5 od relativne vlažnosti vazduha. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Langmuir, Kinetic stability of MOF-5 in humid environments: Impact of powder densification, humidity level, and exposure time, autora Y. Ming et al, 31, 4988-4995, Copyright (2015) ACS [73].

Termodinamika umetanja molekula vode u MOF-5 zavisi od prekrivenosti mrežne strukture vodom. Samo kada se kritičan broj molekula vode (četiri ili više) adsorbuje u vidu relativno kompaktnog klastera na istu Zn₄O SBU, prodiranje vode postaje termodinamički povoljno. Zato je hidroliza spora pri maloj količini vode i prethodi joj period inkubacije koji je verovatno posledica procesa nukleacije i dostizanja određene veličine klastera vode na datom SBU. Jednom kada se pređe kritična količina vlage, dolazi do raskidanje Zn-O veze, gde se ubacuju molekuli vode [74].

Pri sintezi MOF-5, negativan uticaj vode koja neminovno postoji u prekursorima koji se koriste kao izvor Zn (soli Zn u vidu dihidrata ili heksahidrata) se izbegava velikim razblaživanjem rastvora organskim rastvaračima. Koncentracija vode 0,5 mol/dm³ je do sada uobičajeno korišćena pri sintezama ovog MOF [75]. Važno je napomenuti da je korišćenje kristalnih hidratiranih soli pogodno jer je 1/4 mol H₂O po molu soli Zn neophodna za formiranje Zn₄O jedinice, prema sledećoj jednačini:



Ova količina vode predstavlja teorijski maksimum neophodan za sintezu čistog MOF-5.

Stabilnost MOF-5 može se značajno popraviti ukoliko se materijal komprimuje u pastilu, što je jedan od načina tretiranja MOF-5, radi veće primene u različitim oblastima, mada izlaganje ovog materijala velikom pritisku takođe može dovesti do destrukcije mrežne strukture.

PRIMENA MOF-5

Usled izuzetnih strukturnih karakteristika MOF-5, velike specifične površine i poroznosti, istraživanje primene ovog materijala na različitim poljima je veoma aktuelno tokom poslednje decenije.

Vodonik, kao alternativni izvor energije, zahteva odgovarajući efikasan i isplativ način skladištenja. Kao najlakši element, vodoniku je neophodna velika zapremina za skladištenje male mase. Često se skladišti u vidu tečnog vodonik peroksida ili u komprimovanom obliku u vidu

hidrida, kao i putem adsorpcije na poroznim nosačima. Pokazano je da se *MOF-5* može uspešno koristiti u adsorpciji gasova, pa tako i kod CO_2 i H_2 [76]. Ispitivanjem kinetike adsorpcije CO_2 korišćenjem *MOF-5*, pokazano je da se nivo saturacije postiže oko 5 puta brže nego upotrebom zeolita [77]. Pri povišenom pritisku *MOF-5* je pokazao bolje adsorpcione karakteristike za gasove CO_2 , N_2O i CH_4 od zeolita, međutim u ambijentalnim uslovima zeolit je bio bolji adsorbens [77]. Moguće je primeniti *MOF-5* za uklanjanje molekula CO_2 , N_2O i CH_4 iz vazduha, kao i za razdvajanje gasova CO_2 i CH_4 [77]. Mnogo je različitih pokušaja unapređenja interakcije *IRMOF-1* (*MOF-5*) sa H_2 . Jedan od njih je modifikovanjem površine pora pomoću $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [78]. Reakcija $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sa fenilnim prstenovima u *IRMOF-1* na $160\text{ }^\circ\text{C}$ dovodi do formiranja odgovarajućeg kompleksa unutar mrežne strukture, pri čemu ne dolazi do narušavanja poroznosti. Njegovim ozračivanjem *UV* zračenjem u atmosferi vodonika, jedna karbonilna grupa može biti zamenjena molekulima H_2 . Na ovaj način omogućeno je direktno hemijsko vezivanje H_2 za upražnjene metalne centre. U atmosferi azota molekuli vodonika mogu biti izmenjeni molekulima N_2 . Obzirom da je molekulski kompleks $\text{Cr} - \text{N}_2$ veoma nestabilan, unutar mrežne strukture *IRMOF-1* ova veza je veoma stabilna. Time je pokazano korišćenje *MOF-5* kao pogodnog matriksa za stabilizaciju aktivnih vrsta. [78].

MOF-5 se koristi u ulozi fotokatalizatora. *MOF-5* ima apsorpcioni spektar do 400 nm i podleže fotohemijskim procesima usled pobuđivanja organskog linkera [79]. Ovaj materijal je korišćen kao fotokatalizator u reakciji sa rastvorom metilen-plavog u prisustvu svetlosti. Metilen-plavo je ne samo uspešno obezbojeno, već je došlo i do degradacije i mineralizacije ove boje, pa se može zaključiti da se *MOF-5* može uspešno koristiti kao fotokatalizator za degradaciju različitih boja [79]. *MOF-5* dobijen elektrohemijskim putem u prisustvu jonske tečnosti (*IL*) vodi do formiranja proizvoda veće kristaliničnosti i termalne stabilnosti. Eksperimenti bazirani na degradaciji metil-oranža pokazali su da jedinstvena struktura *MOF-5(IL)* može poboljšati fotokatalitičku aktivnost bizmut oksihlida, BiOBr , pri čemu se obično u ovoj ulozi nalaze plemeniti metali [80].

Deponovanjem nanočestica Ni ($2\text{-}6\text{ nm}$) na *MOF-5* dobija se *Ni@MOF-5* koji poseduje izuzetnu katalitičku aktivnost (veću od industrijski dobijenog Ni/SiO_2) za hidrogenaciju $\text{C}=\text{C}$ veze [81]. Osim toga, ovaj katalizator se može koristiti više puta sa nepromenjenom strukturom *MOF-5* [81].

Za elektrohemijske primene korišćene su elektrode od karbonizovanog *MOF-5* (*CMOF-5*) dobijene isparavanjem rastvarača i uz korišćenje poliviniliden fluorida (*PVDF*) kao poveziivača [82]. Jako porozne ugljenične nanočestice dobro prijanjaju na *PVDF* membranu, što rezultira povećanom aktivnom površinom elektrode od $847\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [82].

Ugljenična elektroda modifikovana *MOF-5* je korišćena za određivanje koncentracije jona teških metala [83]. Pravilnom optimizacijom eksperimentalnih uslova, ova elektroda poseduje zadovoljavajuće elektroanalitičke performanse u kiseloj sredini. Koristi se za kvantitativno određivanje olova sa dobrom osetljivošću i reproduktivnošću. Ovakva elektroda može biti modifikovana dodavanjem aditiva, omogućavajući pripremu mnogo kompleksnijih senzora i biosenzora [83].

1.2. **PROVODNI POLIMERI - POLIANILIN**

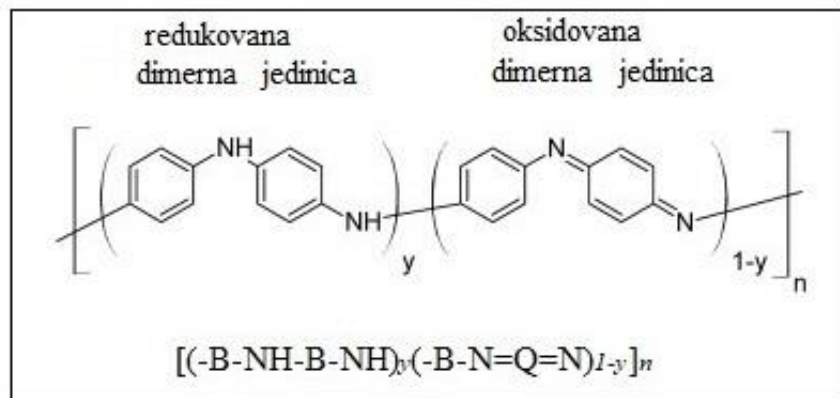
Makromolekuli, velike molekulske mase, koji su sačinjeni od velikog broja ponavljajućih, gradivnih jedinica (monomera), međusobno povezanih kovalentnim vezama u dugačke lance, nazivaju se polimeri. Postoje polimeri koji se javljaju u prirodi kao posledica delovanja bioloških procesa, koji se nazivaju biopolimeri (proteini, skrob, vuna, keratin, kolagen, *DNK*, guma, celuloza). Veliki broj biopolimera ima ključnu ulogu u organizmu, kao npr., strukturni i funkcionalni proteini, nukleinske kiseline, polisaharidi i dr. Drugu grupu čine sintetički polimeri, koji nastaju hemijskim reakcijama povezivanja monomera koje dizajnira i sprovodi čovek u laboratorijskim/industrijskim uslovima. U najvećoj meri se proizvode komercijalno. Imaju različite osobine, pa samim tim i širok spektar primene u brojnim oblastima. Neki od njih su: najlon, *PVC*, sintetička guma, silikon, neopren, akril, teflon i dr.

Posebnu podvrstu sintetičkih polimera čine provodni polimeri. Njihova elektronska provodljivost je osobina koja se javlja kao posledica specifične građe osnovnog lanca polimera u kome se smenjuju jednostuka i dvostruka veza - produžene π elektronske konjugacije. Provodni polimeri su otkriveni 1970. godine kada je provodljivost poluprovodnog poliacetilena naglo porasla oko milion puta prilikom oksidacije parama joda [84,85]. Ovaj fenomen, poznat kao dopiranje, od najvećeg je značaja za provodljivost provodnih polimera. Za otkriće i razvoj provodnih polimera su *McDiarmid*, *Shirakawa* i *Heeger* dobili Nobelovu nagradu za hemiju 2000. godine [85]. Mehanička i hemijska svojstva provodnih polimera se mogu podešavati adekvatnim izborom sinteze i mogućom promenom hemijske strukture polimera.

Jedan od najproučavanijih provodnih (konjugovanih) polimera je polianilin (*PANI*). Zbog relativno jednostavne sinteze i specifične hemije dopiranja/dedopiranja, redoks aktivnosti, niske cene i visoke provodljivosti *PANI* ima široku primenu u različitim oblastima. Njegov π elektronski sistem je jako podložan hemijskoj i elektrohemijskoj oksidaciji ili redukciji, čime se menjaju električne i optičke osobine *PANI*. Kontrolisanjem oksido-redukcionih procesa moguće je dobiti materijal odgovarajućih karakteristika [85]. Električna provodljivost i druga svojstva *PANI* (redoks aktivnost, elektrohromizam, reverzibilno dopiranje i dedopiranje, mogućnost izmene kontrajona i dr.) omogućavaju širok spektar primene u vidu elektrohromnih uređaja [86], punjivih baterija [87], fotovoltaičnih ćelija [88], u proizvodnji dioda za emisiju svetlosti [89], u elektrokatalizi [90], a primenjuju se i u oblasti senzora, za biosenzore [91] i hemijske senzore [92]. *PANI* se koristi i kao zaštita od elektromagnetnih interferencija, kod materijala koji apsorbuju mikrotalasno i radarsko zračenje, kod elektromehaničkih aktuatora, kao i kod antistatičkih i antikorozivnih premaza [93,94].

1.2.1. STRUKTURNE KARAKTERISTIKE POLIANILINA

U zavisnosti od oksidacionog stanja polimernog lanca, *PANI* može imati različite hemijske strukture. Opšta formula baznih formi *PANI* je prikazana na *Slici 15*.



Slika 15. Opšta molekulska formula baznih formi *PANI* (*B* – benzenoidni prsten, *Q* – hinonoidni prsten u lancu).

Oksido-redukcione i kiselo-bazne forme *PANI* određene su brojem benzenoidnih (*B*) i hinonoidnih (*Q*) prstenova u lancu. Redukovana dimerna jedinica (4-aminodifenilamin) i oksidovana dimerna jedinica (N-fenil-1,4-benzohinondiimin) se smenjuju, a u kojoj meri, zavisi od veličine vrednosti *y* u opštoj molekularnoj formuli (*Slika 15*). Na ovaj način nastaju različiti oblici *PANI*, sa različitim karakteristikama:

$y = 0$ – potpuno oksidovana forma - *PERNIGRANILIN*

$y = 0,25$ – 75 % oksidovana forma – *NIGRANILIN*

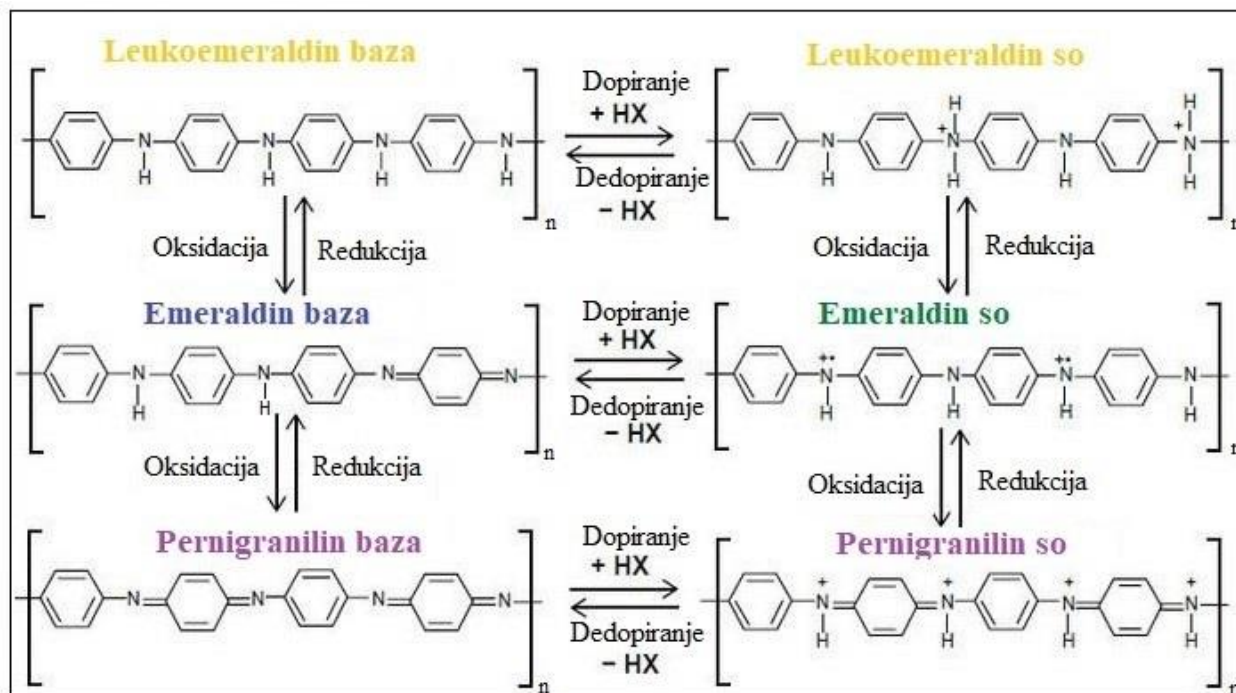
$y = 0,50$ – 50 % oksidovana forma – *EMERALDIN*

$y = 1$ – potpuno redukovana forma – *LEUKOEMERALDIN*

Osobine po kojima se *PANI* ističe u odnosu na druge provodne polimere su njegova elektroprovodljivost i apsorpcija elektromagnetnog zračenja, koje pre svega zavise od redoks stanja u kome se nalazi. *PANI* može da postoji u potpuno redukovanom obliku – leukoemeraldin, koji je svetlo žut; poluoksidovanoj formi – tamno zeleni emeraldin i potpuno oksidovanom obliku – pernigranilin, ljubičaste boje [95].

Poluoksidovani protonovani oblik *PANI*, poznat kao emeraldin so (*Slika 16*), jedini može biti elektroprovodan, usled dodatnog protonovanja, koje se vrši dopiranjem odgovarajućim kiselinama. Ova forma *PANI* ima karakterističnu tamno zelenu boju.

Sam proces dopiranja/dedopiranja je relativno jednostavan i moguće oksido-redukcione forme *PANI* koje nastaju tom prilikom su prikazane na *Slici 16*.

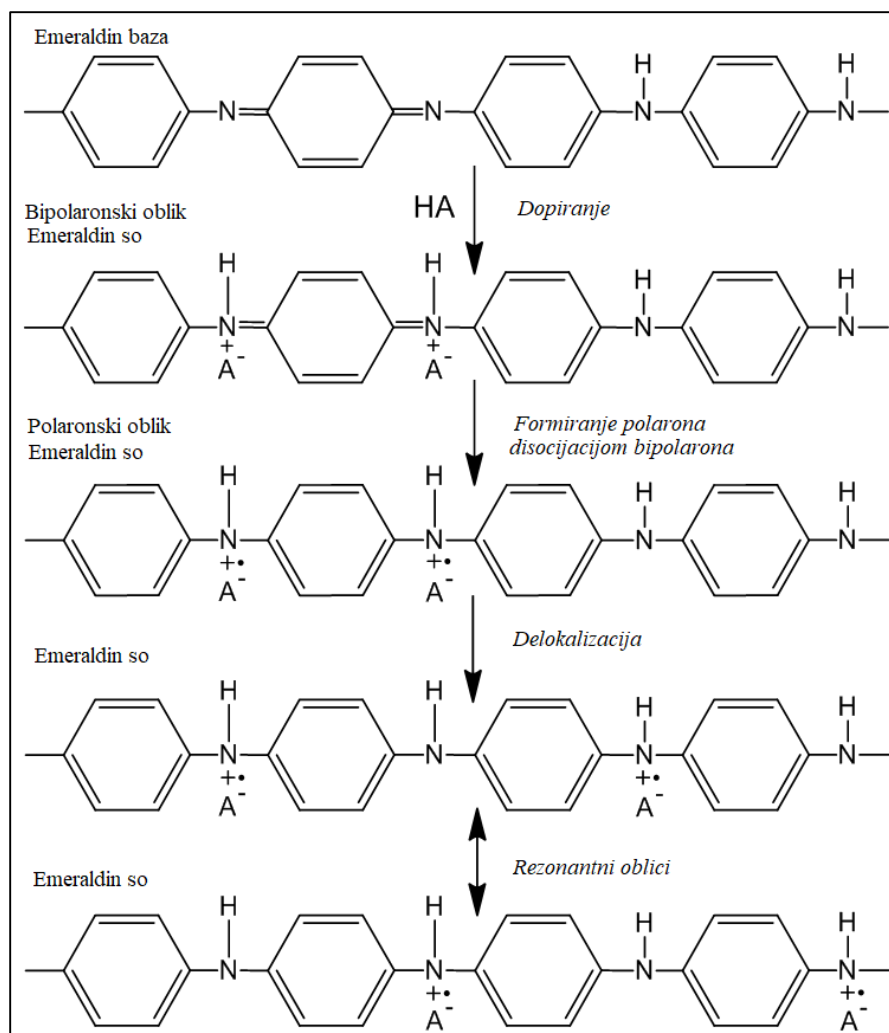


Slika 16. Različite oksido-redukционе forme PANI i njihovo dopiranje/dedopiranje.

Emeraldin baza (EB) se smatra najstabilnijim oblikom PANI na sobnoj temperaturi, a veoma se lako može prevesti u elektroprovodni oblik – emeraldin so (ES), dopiranjem u kiseloj sredini. Leukoemeraldin (LE) se lako oksiduje, dok pernigranilin (PE) oksidativno degradira [96].

EB forma se sastoji od naizmeničnih amino (-NH-) i imino (=N-) grupa. Bipolaronski (dikatjonski) oblik ES se dobija protonovanjem iminskih grupa EB pomoću odgovarajuće kiseline (HA), nakon čega bipolaronska forma podleže daljem preuređivanju u polaronski (radikal-katjonski) oblik ES, čijom se delokalizacijom duž lanca polimera formira delokalizovana polaronska rešetka, kao što je prikazano na **Slici 17**. Provodljivost ES može biti i do 100 Scm^{-1} , što je nekoliko redova veličine više od tipičnih polimera ($< 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$), ali je manje od provodljivosti metala ($> 10^4 \text{ S cm}^{-1}$) [97].

Provodljivost PANI, pored nivoa dopiranja, koji predstavlja broj vezanih dopant jona po monomernoj jedinici, zavisi i od vrste dopanta. Može se povećati procesom dopiranja protonskim jakim kiselinama, kao što su hlorovodonična i sumporna, pri čemu dolazi do smanjenja zabranjene zone između valentne i provodne trake kod π - π^* prelaza, usled prisustva protona, čime se olakšava prelazak elektrona i povećava električna provodljivost polimera.



Slika 17. Dopiranje EB protonima do elektroprovodne forme ES (polaronska rešetka). A^- predstavlja dopant anjon (kontra-jon). Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz *American Journal of Material Science*, Effect of various dopant HCl concentration on Electrical Conductivity of Pani-Cellulose Composite with Cellulose Isolated from Reed Plant (*Imperatocy Lindrica (L.)*) autora L.M.Yuningsih et al, 7, 59-63. Copyright (2017) SAP [98].

Procesi oksidacije i redukcije takođe utiču na porast provodljivosti, pri čemu se, za razliku od dopiranja, povećava ukupan broj nosilaca naelektrisanja. *ES* spada u poluprovodnike *p*-tipa, gde su nosioci naelektrisanja šupljine koje se kreću u delokalizovanim π trakama. π - π^* prelazi postaju lakši sa smanjivanjem širine zabranjene zone između ovih traka, pri čemu se provodljivost polimera povećava [99]. Za provodljivost kod polaronske rešetke odgovorne su šupljine i elektroni koji se kreću u suprotnim smerovima tako što radikal-katjon jednog atoma N (šupljina) biva popunjen elektronom sa susednog N atoma, pri čemu postaje nenaelektrisan [97].

Pri oksidaciji *PANI*, dolazi do uklanjanja elektrona iz valentne trake i stvaranja pozitivnog naelektrisanja $-NH^{+\bullet}$ za koje se elektrostatičkim privlačenjem vezuju anjoni kao kontra-joni (npr. HSO_4^- , Cl^-) radi elektroneutralizacije lanca *PANI*. Ovo je anjonsko dopiranje ili dopiranje *p*-tipa. Prilikom redukcije lanca, dolazi do katjonskog dopiranja ili dopiranja *n*-tipa. Tada se lancu dodaju

elektroni, a kao kontrajoni se vezuju odgovarajući katjoni [100]. Proces dopiranja je reverzibilan, pa je tako moguće dedopiranje emeraldin soli u emeraldin bazu, tretiranjem odgovarajućom bazom (amonijak, natrijum hidroksid). Dodavanjem kiseline ili baze dolazi do protonovanja, odnosno deprotonovanja ($-NH-$) mesta.

1.2.2. SINTEZA POLIANILINA

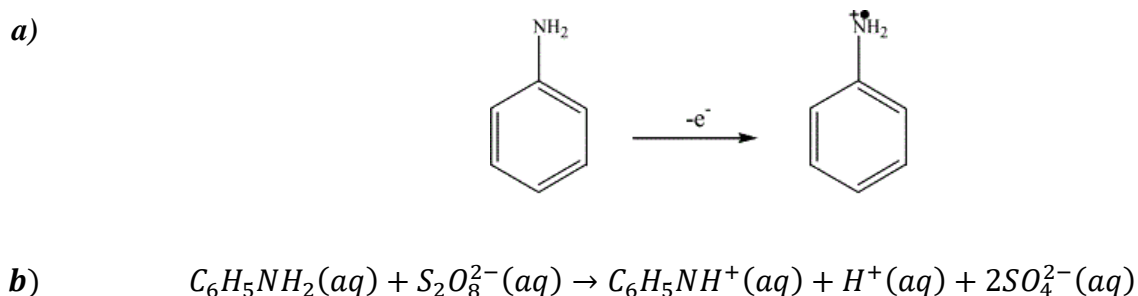
Pored brojnih drugih načina (polimerizacija u plazmi, fotohemijska polimerizacija, enzimski katalizovana polimerizacija), dva su osnovna i najčešće korišćena načina sinteze *PANI*:

- **Elektrohemijska anodna polimerizacija** predstavlja metodu kojom se manja količina emeraldin soli deponuje u vidu tankog filma na provodnoj elektrodi, u kontrolisanim uslovima sinteze, tokom trajanja elektrohemijske reakcije oksidacije monomera, anilina, primenom određenog potencijala. Mehanizam radikalske polimerizacije anilina se odvija u jako kiselim vodenim rastvorima elektrolita čime je omogućeno dobijanje anilinjum radikal-katjona oksidacijom anilina na elektrodi [101]. Moguće je željenom brzinom dobiti *PANI* film određene debljine odgovarajućih karakteristika, pravilnim izborom parametara sinteze: pH, gustine struje, prirode i koncentracije elektrolita...
- **Oksidativna hemijska polimerizacija** je najčešće korišćena metoda kojom se dobijaju veće količine emeraldin soli. Kao prekursor se koristi monomer anilina ili njegove soli, pri čemu do inicijacije reakcije dolazi njegovim izlaganjem dejstvu oksidacionog sredstva. Najčešće se koristi amonijum peroksidisulfat ($(NH_4)_2S_2O_8$, APS), ali su zastupljeni i drugi oksidansi: gvožđe(III) hlorid ($FeCl_3$) [102], vodonik peroksid (H_2O_2), kalijum tiosulfat ($K_2S_2O_3$), kalijum dihromat ($K_2Cr_2O_7$) [103].

MEHANIZAM HEMIJSKE OKSIDATIVNE POLIMERIZACIJE ANILINA – UTICAJ POLAZNOG PH

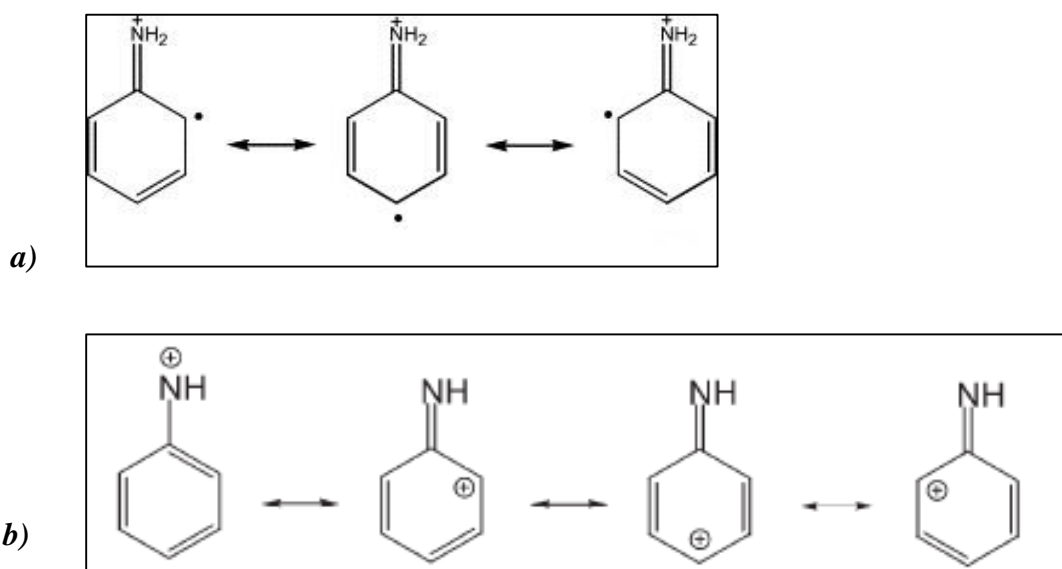
Mehanizam hemijske oksidativne polimerizacije anilina je složen, zavisi od početnog pH polimerizacije i tipa korišćenog oksidacionog sredstva (jednoelektronsko, dvoelektronsko...) i nije do danas potpuno razjašnjen [94,104–107]. Generalno to je lančana reakcija koja se odvija u tri faze: inicijacija, propagacija lanca i terminacija, a u cilju formiranja stabilnog intermedijera mora postojati rezonancija. Reakcija polimerizacije je egzotermna i u zavisnosti od koncentracije i tipa reaktanata u početnom rastvoru, početna pH vrednost može biti različita, a samim tim i dalji tok odnosno mehanizam reakcije.

Na samom početku polimerizacije, u fazi inicijacije, dolazi do oksidacije monomera anilina, korišćenjem odgovarajućeg oksidacionog sredstva čime se inicira rast polimera. U slučaju jednoelektronskog oksidacionog sredstva ($FeCl_3$) oksidacijom anilina nastaje anilin radikal katjon, $C_6H_5NH_2^{\bullet}$ (*Slika 18a*), dok u slučaju dvoelektronskog oksidacionog sredstva (APS) nastaje nitrenijum katjon anilina, $C_6H_5NH^+$ (*Slika 18b*). Ovaj korak je najsporiji u reakciji, pa samim tim određuje ukupnu brzinu polimerizacije. Najviše zavisi od izbora oksidacionog sredstva.



Slika 18. Inicijacija - Oksidacija monomera anilina: a) nastanak radikal katjona, b) nastanak nitrenijum katjona.

Rezonantni oblici radikal katjona i nitrenijum katjona anilina prikazani su na **Slici 19**.



Slika 19. Rezonantni oblici a) radikal katjona anilina b) nitrenijum katjona anilina.

Nakon inicijacije, sledi propagacija, kao nastavak reakcije hemijske oksidativne polimerizacije anilina. **Slika 20.** predstavlja detaljan shematski prikaz mehanizma ranih faza polimerizacije anilinijum katjona i anilina sa APS u vodenom rastvoru, do nastanka tetramera anilina [106]. Kao sporedni produkt reakcije polimerizacije nastaje sumporna kiselina koja povećava kiselost reakcione smeše.

Polimerizacija anilina u vodi bez dodate kiseline. U slučaju polimerizacije anilina u vodenoj sredini, bez dodavanja kiseline, početna pH vrednost je oko 7-8. Tokom reakcije se javljaju dva egzotermna pika, sa atermalnom fazom između njih. U početnoj fazi, neutralni molekuli anilina preovlađuju u odnosu na anilinijum katjone, pa oni budući elektrofilna vrsta, gotovo trenutno reaguju sa molekulima anilina. U anilinu je amino grupa odgovorna za *para*- ili *orto*- supstituciju

U daljem toku polimerizacije, *PBQI* reaguje sa molekulom anilina gradeći linearne trimere (*Slika 20., desno*), dok u redoks reakciji *OBQI* sa anilinom nastaju razgranate trimerne strukture. Do trimerizacije dolazi i pri reakciji anilin nitrenijum katjona sa *4-ADPA* i *2-ADPA*, pri čemu u oba slučaja nastaju razgranati trimeri anilina [106,107].

Sa leve strane na *Slici 20.* se može uočiti stvaranje razgranatog trimera u reakciji nitrenijum katjona anilina sa *4-ADPA*, što indikuje grananje u daljem toku oligomerizacije, jer oksidacijom ovakvih trimera (poseduju 1,2- i 1,2,4- supstituisane benzenove prstenove) i intramolekulskom ciklizacijom, dolazi do građenja supstituisanih fenazina (pseudomauvein). Smatra se da su fenazinske jedinice odgovorne za rast nanotuba *PANI* [107]. To je alternativni put oksidacije anilina u vodenom rastvoru bez dodatka kiseline, koji vodi formiranju supstituisanih fenazina putem N-C *orto*- kuplovanih trimera i tetramera anilinskih jedinica [106].

Posle prvog temperaturnog skoka, koncentracija *APS* je značajno opala, pri čemu je porast kiselosti (pH = 4,5) uticao na konverziju > 90% neprotonovanog anilina u manje reaktivan anilinjum katjon, pri čemu se proces oksidacije usporava [106]. Tokom atermalnog perioda oksidacije anilina, poznatog kao indukcion period, dolazi do laganog rasta lanca usled redoks procesa koji se odvija između neprotonovanih oligoanilina (nalik pernigranilinu), koji imaju osobine slabog oksidacionog sredstva [106].

Na pH < 2,5 dolazi do drugog temperaturnog maksimuma usled protonovanja potpuno oksidovanih oligoanilina. Protonovani oligoanilini nalik pernigranilinu su mnogo jača oksidaciona sredstva i mogu lako oksidovati preostale anilinjum katjone i ugraditi ih u rastuće polimerne lance u kojima je dominantno vezivanje N-C4 monomera, a *PANI* je u obliku emeraldinske soli [94,106,107]. Na ovoj pH vrednosti nastaju hidrogensulfatni anjoni usled protonovanja sulfatnih anjona, koji se ravnomerno raspoređuju duž polimernog lanca indukujući razdvajanje polarona [104,106,107].

Polimerizacija anilina iz jako kisele sredine (uz dodatak kiseline). Kada je na početku reakcije anilin prisutan u vidu anilinjum katjona, kao preovlađujuće vrste u jako kiselom polaznom vodenom rastvoru (*Slika 20. desno*), početna oksidacija anilina sa *APS* je sporija. Kada pH reakcione smeše padne na < 2,5 dolazi do egzotermnog skoka i porasta temperature reakcije. Brzina polimerizacije zavisi od brojnih faktora, kao što su temperatura i kiselost sistema [108]. Na nižim početnim temperaturama, reakcija inicijacije teče sporije. Samim tim reakciji polimerizacije, s obzirom da je egzotermna, treba više vremena da se odigra. Sa druge strane, sa porastom kiselosti reakcionog rastvora, povećava se brzina cele reakcije [109]. Krajni proizvod oksidacije anilina u vodenom rastvoru jake kiseline dovodi do dominantnog para-kuplovanja izgrađivačkih jedinica i dobijanja emeraldinske forme *PANI* granularne morfologije.

Prestanak procesa rasta polimernog lanca će se dogoditi u finalnom koraku reakcije. Uzok tome je nestanak jednog od reaktanata: monomera ili oksidansa. Stanje u kome postoji *PANI* nakon završetka reakcije zavisi od međusobnog odnosa reaktanata i od jačine oksidansa. Ukoliko je jak oksidans u višku, dobijeni *PANI* je u vidu pernigranilina, međutim ako se reakcija izvodi u stehiometrijskim uslovima ili je anilin prisutan u višku, na kraju reakcije se pernigranilin redukuje do emeraldina. Eksperimentalno je dokazano da tokom sinteze *PANI* krajnje imino grupe polimera hidrolizuju, pri čemu se ne može dodati monomer. Na ovaj način se blokira rast lanca i reakcija se završava [110,111].

1.2.3. RASTVORLJIVOST POLIANILINA

Osim što je relativno slabe mehaničke čvrstoće i nerazgradiv, jedan od glavnih nedostataka PANI je njegova nerastvorljivost u vodenoj sredini kao i ograničena rastvorljivost u organskim rastvaračima, što mu donekle ograničava potencijalnu primenu.

Princip dobijanja PANI sa povećanom rastvorljivošću u organskim rastvaračima, najčešće podrazumeva polimerizaciju anilina oksidacijom u rastvoru organske sulfonske kiseline. Korišćenjem protonskih kiselina i anjonskih površinski aktivnih supstanci, kao što su natrijum-dodecil-sulfat (*SDS*) [112], dodecil-benzen sulfonska kiselina (*DBSA*) [113], dekstran sulfat (*DSA*) [114], modifikovane su osobine PANI. Povećana rastvorljivost PANI u acetonu, tetrahidrofuranu (*THF*), *DMF* i *NMP* dobijena je dodavanjem nove jonske tečnosti, 2-hidroksietilamonijumformat (*HAF*) u ulozi rastvarača u procesu polimerizacije anilinjum-hlorida sa *APS*-om [115]. Pitanja očuvanja životne sredine su dovela do smanjenog korišćenja zagađujućih organskih rastvarača, pa su mnoga istraživanja fokusirana na pokušaj rastvaranja i obrade PANI u vodenim rastvorima. Jedan od načina za poboljšanje rastvorljivosti je bio i sintetisanje PANI oksidativnom hemijskom polimerizacijom uz dodavanje sternog stabilizatora (npr. metil-celuloza), u vidu polimera rastvorljivog u vodi [116]. Na taj način se dobijaju provodni elektroaktivni koloidni rastvori i mada je provodljivost koloida manja od provodljivosti standardno dobijenih filmova, ipak je značajna (10 Scm^{-1}). Drugi način je funkcionalizacija monomera anilina alkil ili alkoksi grupama (povećanje rastvorljivosti u organskim rastvaračima) ili sulfonatnim i karboksilatnim grupama (za povećanje rastvorljivosti u vodi). Treći način je emulziona polimerizacija uz specifične dopante [117]. Da bi do rastvaranja polimera u nekom rastvaraču došlo, potrebno je da polimer-polimer interakcije budu zamenjene polimer-rastvarač interakcijama. To se kod standardno sintetisanih PANI ne događa, zbog jakih interakcija između lanaca u polimeru [118].

Polimeri imaju mnogo veći površinski napon od materijala male molekulske mase, jer su intramolekulske sile, koje podrazumevaju postojanje svih veza unutar molekula, jače i samim tim rastvorljivost je manja. Tako i *EB*, kao nedopirani oblik PANI, pokazuje jake polarne interakcije, kao i građenje vodonične veze sa molekulima organskih rastvarača [118].

Smatra se da zapravo provodni polimeri formiraju disperzije sa pogodnim rastvaračima [119]. Za razliku od rastvora, disperzije nisu u termodinamičkoj ravnoteži, zbog nesposobnosti rastvarača da savlada intramolekulske sile, što potvrđuju brojni eksperimentalni podaci. Sa druge strane, eksperimentalni dokazi za efikasno solvatisane pojedinačne lance nisu zabeleženi. Posmatrano sa termodinamičke tačke gledišta, površinski napon provodnih polimera, pa i PANI, je jako visok zbog jakih intramolekulskih sila usled veza između monomera, tako da će njihove čestice imati molekule vode ili molekule organskog rastvarača adsorbovane na površini, radi smanjenja površinske energije [119].

Može se smatrati da je rastvor polimera uniformna molekulska disperzija polimera u rastvaraču koji ima obično mnogo manju molekulska masu. Proces rastvaranja čistog PANI počinje difuzijom molekula rastvarača u polimer, usled čega polimerni lanci blizu površine bubre. Individualni polimerni molekuli se mogu osloboditi i difundovati u rastvarač. Sistem će vremenom postati homogen ukoliko nije premašena granica rastvorljivosti, koja zavisi od hemijske prirode polimera i rastvarača, kao i od molekulske mase polimera (sa porastom molekulske mase PANI rastvorljivost opada) i temperature (sa porastom temperature rastvorljivost raste). Rastvorljivost je moguća samo ukoliko postoji interakcija molekula rastvarača sa svim segmentima lanaca.

Razgranati polimeri se teže rastvaraju, ali kada su prisutne kratke grane koje sprečavaju gusto pakovanje lanaca, polimer se može lakše rastvoriti, jer molekuli rastvarača više difunduju. Svi polimerni lanci su međusobno povezani hemijskim vezama u mreži, pri čemu molekuli rastvarača mogu upasti u tu mrežu, nakon čega ona nabubri. Sa druge strane, umreženi polimerni lanci se ne mogu osloboditi u rastvarač. U saturaciji, nabubrela polimer ne može da prihvati dodatne molekule rastvarača, pa sistem postaje dvofazan i sadrži polimerni gel u saturaciji i višak rastvarača, odnosno disperziju koja je sačinjena od određenog dela polimera koji je usled manje umreženosti uspeo da difunduje u rastvarač.

1.3. KOMPOZITI MOF SA PANI I DRUGIM PROVODNIM POLIMERIMA

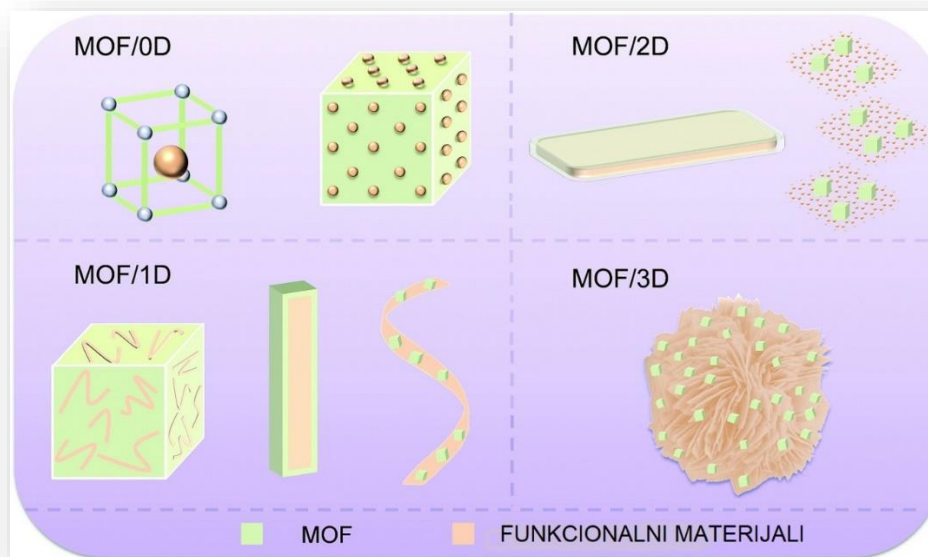
Jedno od glavnih ograničenja kod primene većine *MOF* je drastično smanjenje specifične površine i kapaciteta adsorpcije pri izlaganju vlazi. Osim toga, većina *MOF* ima veoma slabu električnu provodljivost, a vrlo često uske mikropore ograničavaju brzo difundovanje gasova unutar njih. Da bi se uklonili ovi nedostaci, odnedavno se *MOF* kombinuju sa raznim funkcionalnim materijalima, kako bi se dobili kompoziti što savršenijih osobina. Ovi kompoziti mogu posedovati izvanredne karakteristike, usled sinergističkog dejstva komponenata koje ga čine, a koje same, neudružene, ne poseduju. *MOF* kompozitni materijali se mogu koristiti kao originalni inovacioni materijali ili kao prekursori za dobijanje novih neorganskih čvrstih materijala sa mogućnošću primene u oblasti skladištenja i razdvajanja gasova, heterogene katalize, kod baterija i senzora itd.

U zavisnosti od dimenzionalnosti strukture, kompozitni materijali sa *MOF* mogu se podeliti u četiri grupe: *MOF/0D*, *MOF/1D*, *MOF/2D* i *MOF/3D* [120].

0D kompoziti su materijali male veličine i velike površinske energije. Mogu se sintetisati na više načina, ali podrazumevaju inkapsuliranje nanočestica u *MOF* ili *MOF* služi kao šablon za dobijanje nanočestica na njegovoj spoljašnjoj površini. Princip je shematski prikazan na *Slici 21*. Izuzetne su prednosti ovakvih kompozita, zbog omogućenog izbora sastava, podešive veličine pora i omotača, pri čemu multifunkcionalna jezgra i omotači čine odličnu priliku za podešavanje osobina dobijenog materijala na nanometarskoj skali. Hidrotermalnom metodom je postignuta velika efikasnost sinteze kompozita *MOF*, na primer sintetisani su kompoziti *UiO/66/67/68* koji sadrže *Zr* sa nanočesticama *Pt*, koji se mogu koristiti u elektrokatalizi [121]. Inkapsulirane metalne nanočestice u porama *MOF* imaju pristup reaktantima za određenu hemijsku transformaciju. Umetanje ovih nanočestica, sa velikim odnosom površina/zapremina, u pore *MOF*, ne samo da rezultira mogućnošću skladištenja gasova/različitih molekula, već može da učestvuje u procesima u kojima heterogeni katalizatori imaju prednost u kontrolisanju rasta nanočestica, što dovodi do vrlo aktivnih mesta i poboljšanih katalitičkih performansi. *MOF* mogu imati značajnu ulogu u raspršivanju i stabilizaciji kvantnih tačaka, specijalnih poluprovodničkih nanokristala, veličine 2-10 nm. Posebne karakteristike *MOF* u kombinaciji sa fotofizičkim i fotohemijskim svojstvima kvantnih tačaka, rezultuju zadovoljavajućim optoelektronskim osobinama, sposobnošću sakupljanja svetlosti i fluorescencijom, usled čega ovi kompozitni materijali imaju značajnu primenu u fotokatalizi, superkondenzatorima i sensorima [120].

MOF/1D kompoziti se javljaju u vidu nanocevi, nanotuba i nanotraka i podrazumevaju da su *MOF* obmotani oko *1D* materijala, da su *1D* materijali na spoljašnjoj površini *MOF*, kao i rast *MOF* sa trakastim nanočesticama na ugljeničnoj tkanini (*Slika 21*). Inkapsulacija nanocevi *ZnO* u *ZIF-8* matriks, spontanom izdvajanjem faza, je poboljšao apsorpciju *UV* zračenja i fotokatalitičku

aktivnost nanocevi ZnO. U ovom procesu nanocevi ZnO služe kao kalup i poseduju Zn^{2+} jone za formiranje *ZIF-8* [122].

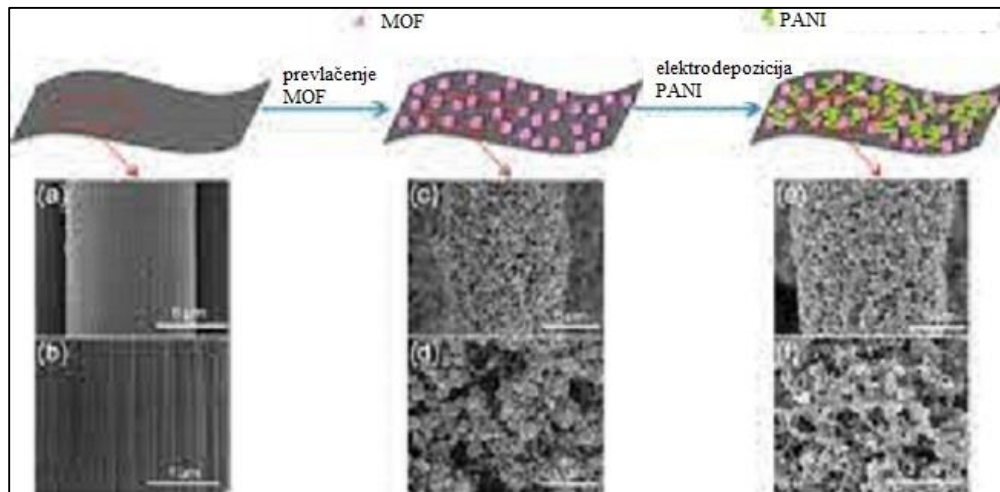


Slika 21. Ilustracija kompozita MOF sa funkcionalnim materijalima, prema dimenzionalnosti strukture: MOF/0D, MOF/1D, MOF/2D i MOF/3D. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz *Journal of Material Chemistry A*, Metal-organic framework composites and their electrochemical applications, autora Y. Xue et al, 7,7301-7327, Copyright (2019) RSC [120].

Reakcije koje se odvijaju u porama MOF omogućavaju kontrolisanje uređenosti strukture polimera do subnano dimenzija. Sintetisan je nanostrukturni elektroprovodni polimer, poli-3,4-etilendioksitiofen (*PEDOT*) u porama MOF $Zn_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{dabco})$ [ndc-1,4 naftalendikarboksilat; dabco-1,4 diazabiciklooktan], pri čemu je MOF poslužio kao kalup koji je kasnije uklonjen sekvencijalnim dvostepenim kiselinsko-baznim tretmanom. Na taj način su dobijene stabilne strukture makrodimenzijskog ovog provodnog polimera sa velikim stepenom uređenosti na nano skali. Utvrđeno je da je električna provodljivost kompozita *MOF-PEDOT* bila za red veličine veća od provodljivosti čistog MOF, dok je nanostrukturni *PEDOT* imao istu provodljivost kao klasično sintetisan *PEDOT* [123].

Patterson sa saradnicima je sintetisao kompozite tri različita MOF (*CPO-27-Ni*, *CPO-27-Co* i *HKUST-1*) sa polipirolom (*PPy*), poznatim elektroprovodnim polimerom, ne bi li prevazišao vrlo nisku provodljivost MOF i dobio superkondenzatore zadovoljavajućih karakteristika. Solvotermalnom metodom sintetisani MOF su potopljeni u sveže destilovan rastvor monomera pirola, prođuvani azotom i zatvoreni. Nakon 24 h na sniženoj temperaturi, višak pirola je uklonjen, a jod u rastvoru heksana je dodat kao oksidaciono sredstvo za inicijaciju polimerizacije pirola. Nakon 72 h na 5 °C, finalni proizvod je filtriran i ispran heksanom. Karakterizacijom kompozita je pokazano da se *PPy* našao na površini kristala MOF, kao i u unutrašnjosti pora. Iako je količina polimera mala, pokazala se kao dovoljna za dobijanje superkondenzatora. Elektrohemijaska merenja su pokazala da je specifični kapacitet od 0,2 Fg⁻¹ kod čistog MOF porastao na 185 Fg⁻¹ [124].

Wang i saradnici su predložili metod za dobijanje kompozita nastalih preplitanjem kristala *MOF* i *PANI*, nanetih na površinu ugljenične tkanine elektrohemijским metodama, da bi se postigle dobre performanse superkondenzatora, smanjio električni otpor i izbegle izolacione karakteristike *MOF* [125]. Wang-ova grupa je 2015. godine sintetisala kristale *MOF* na bazi Co (*ZIF-67*) na ugljeničnoj tkanini (*CC*) nakon čega su obloženi elektrohemijским polimerizovanim *PANI* za dobijanje fleksibilne provodne elektrode (*PANI-ZIF-67-CC*), bez promene osnovne strukture *MOF* (Slika 22). Postignuta je velika površinska kapacitansa 2146 mF cm^{-2} , pri 10 mV s^{-1} , što je vrednost za superkondenzatore na bazi *MOF* koja prevazilazi većinu vrednosti dobijenih kod superkondenzatora na bazi grafena, provodnih polimera, metalnih oksida i ugljeničnih nanotuba [125].



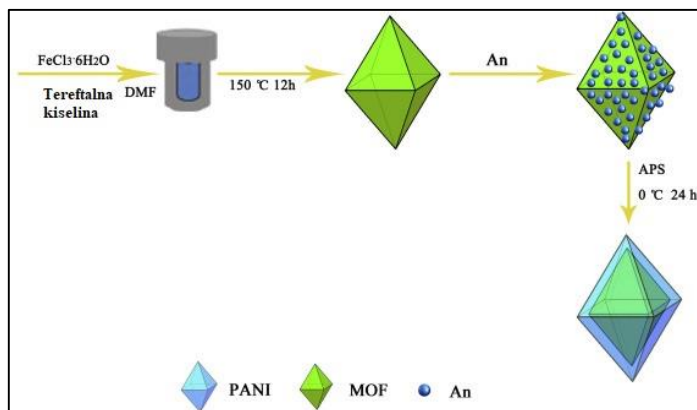
Slika 22. Shematski prikaz dvostepenog nastanka kompozita *PANI-ZIF-67-CC* i SEM fotografije (a,b) vlakana ugljenične tkanine, (c,d) vlakana ugljenične tkanine nakon prevlačenja *ZIF-67*, (e,f) elektropolimerizacije *PANI*. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz *Journal of American Chemical Society*, Flexible solid-state supercapacitor based on a metal-organic framework interwoven by electrochemically-deposited *PANI*, autora L.Wang et al, 137, 4920-4923, Copyright (2015) ACS [125].

2D nanokompoziti su pre svega nanoploče (nanoravni) u koje spada kombinacija *MOF* sa grafen oksidnim materijalima (*GO*). Inkorporacija 2D nanomaterijala u *MOF*, najčešće solvotermalnim putem, proširuje potencijalnu primenu kompozita u oblasti katalize, konverzije uskladištene energije i uređaja za skladištenje informacija [120]. Na Slici 21. je prikazano da je osim navedenog načina sinteze nanokompozita, moguće ostvariti rast *MOF* na 2D nanopločastim materijalima. Često se koristi metoda potpomognuta ultrazvukom, koja pojednostavljuje odvijanje hemijskih reakcija i omogućava dobijanje uniformnijeg finalnog proizvoda. Zhou et al. je pokazao da je moguće dobiti nanokompozite odličnih elektrohemijških svojstava koja se pripisuju sinergističkom delovanju *Ni-MOF* i *GO* nanoploča sa jedinstvenom cvetnom strukturom [126]. Petit i saradnici su sintetisali kompozite *Cu-MOF/GO* koji su stabilni u prisustvu vode, pri čemu je omogućena njihova primena u vlažnoj sredini [127].

MOF/3D kompoziti su najčešće jezgro-omotač kompoziti i kubični kompoziti. Različite postupne strategije, poznate kao *LBL* (layer by layer) – sloj po sloj, koje mogu da kontrolišu debljinu omotača *MOF*, daju 3D jezgro-omotač kompozite, gde jezgro predstavlja površinu na kojoj se odvija reakcija, a porozni omotač ima ulogu barijere koja sprečava agregaciju sa

susednim jezgrom. Tako je sintetisan kompozit *MOF* sa Fe_3O_4 , pri čemu je dobijena nova porozna jezgro-omotač struktura sa magnetnim jezgrom i *MOF* omotačem [120].

Wang je hidrotermalnom tehnikom dobio *MOF* i *in-situ* polimerizacijom anilina sintetisao jezgro-omotač nanokompozit kod koga je *MOF(Fe)* pridružen *PANI* [128].



Slika 23. Ilustracija sinteze nanokompozita *MOF(Fe)/PANI*. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz *Synthetic Metals*, Conducting polymer coated metal-organic framework nanoparticles: Facile synthesis and enhanced electromagnetic absorption properties, autora Y. Wang et al, 228, 18-24, Copyright (2017) Elsevier [128].

Kao što je shematski prikazano na **Slici 23.**, prvenstveno dobijene poliedarske čestice *MOF(Fe)* su, tokom procesa oksidativne polimerizacije anilina, obmotane slojem *PANI* koji se sintetisao oko njih. Ovaj materijal je pokazao značajno veću apsorpciju elektromagnetnog zračenja u mikrotalasnoj oblasti u poređenju sa čistim *MOF(Fe)* [128].

Novi senzorski trofazni kompozitni materijal koji se sastoji od: *Cu-MOF* prevučenog slojem SiO_2 , monosloja grafena i anilina je dobijen od strane *Bhardwai* i saradnika. U prisustvu *APS* kao oksidansa, anilin polimerizuje do *PANI* koji povezuje grafen i *Cu-MOF* u kompozitu. Poroznost sintetisanog materijala potiče od *MOF*, dok se velika provodljivost pripisuje grafenu i *PANI*. Inkluzija *Cu-MOF* čestica u matriksu je omogućila dobijanje elektrohemijski aktivnog senzorskog materijala sa velikom specifičnom površinom, oko $756 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [129].

F. Wang i saradnici su se bavili fotokatalitičkom degradacijom, kao efikasnim i ekonomičnim načinom da se organske boje raspadnu na manje toksične komponente, pri čemu su koristili *MOF-1* koji pokazuje selektivnu osetljivost za detektovanje anilinskih polutanata u vodenoj sredini i u pari, usled snažne fluorescentne emisije i mikroporozne strukture. Fotokatalitička aktivnost *MOF-1* i kompozita *PANI/MOF-1* je ispitivana putem razgradnje Rodamina B u vodenom rastvoru. Ozračen vidljivom svetlošću tokom 8 h, *MOF-1* poseduje fotokatalitičku aktivnost, pri čemu se raspadne 47,9 % Rodamina B. Fotokatalitička efikasnost novog materijala *PANI/MOF-1* je znatno veća, oko 81,8 %, nakon 8 h izloženosti zračenju u vidljivom delu spektra [130].

Bhardwaj je sa saradnicima naneo film SiO_2 modifikovanog *MOF* na bazi *Cu* ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2@ \text{SiO}_2$, *BTC*-benzen-1,3,5-trikarboksilna kiselina na provodni supstrat: 2-aminobenzen-1,4-dikarboksilnom kiselinom (*NH₂-BDC*) dopiran *PANI*. Dobijeni su tanki elektroprovodni kompozitni filmovi, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2@ \text{SiO}_2/\text{BDC-PANI}$, koji su spojeni sa

antiatrazinskim antitelima za stvaranje nove imunosenzorske platforme. Postignuta je visoka osetljivost konduktometrijske detekcije atrazina u prisustvu različitih pesticida [131].

Kompozitni filmovi, sintetisani od strane *C.C.Lin* i saradnika, *MOF(Zr)/PANI/PSS* pokazuju odlična termoelektrična svojstva. Dobijeni su kontrolisanom polimerizacijom anilina u prisustvu *MOF* na bazi *Zr* i polistiren sulfonske kiseline (*PSS*) kao dopanta. Kristaliničnost *PANI* se poboljšava prodiranjem polimernih lanaca u *MOF(Zr)*, čime se povećava električna provodljivost. Sa druge strane, poroznost *MOF(Zr)* onemogućava porast termalne provodljivosti, pri čemu veliki negativan *Sibekov* koeficijent ukazuje na izuzetne termoelektrične osobine ovog materijala [132].

MOF-2/PANI nanokompozit elektrodeponovan na žicu od nerđajućeg čelika, korišćen je kao vlaknasta prevlaka kod mikroekstrakcije u čvrstoj fazi za određivanje tragova aromatičnih jedinjenja u vodenim uzorcima [133]. *MOF-2/PANI* (*MOF-2 = Cd(ndc)(DMF)*, *ndc*: 2,6-naftalen dikarboksilat) nanokompozit se pokazao superiorniji od čiste *PANI* vlaknaste prevlake, jer je visoko stabilan pri temperaturnim, hemijskim i mehaničkim varijacijama i ima dug vek trajanja [133].

Iako je veliki napredak postignut pri sintetisanju kompozita koji sadrže *MOF* i u primeni istih, pre svega u elektrohemiji, postoje i dalje brojne prepreke koje treba savladati.

Kompozitni materijali *PANI* i *MOF* su tek od skoro počeli da se sintetišu i proučavaju, sa ciljem dobijanja novih materijala, koji bi posedovali posebne karakteristike pogodne za primene na različitim poljima. Usled toga, do sada je u literaturi dostupno malo podataka.

2. CILJ RADA

Dosadašnja istraživanja su pokazala da metalo-organske mrežne strukture (*MOF*) kao visoko porozni kristalni materijali imaju veliku mogućnost praktične primene: u katalizi, kod senzora, u razdvajanju i skladištenju gasova itd. Da bi se u potpunosti razumela uloga *MOF* u brojnim primenama i da bi se iskoristile sve prednosti koje poseduje, istraživanja su velikim delom usmerena na način sinteze radi dobijanja novih materijala određenih fizičkih i hemijskih karakteristika, kao i na sintetisanje već postojećih *MOF* poboljšanih osobina.

U velikom broju slučajeva *MOF* se sintetišu solvotermalnom metodom baziranom na zagrevanju smeše određenih metalnih soli i organskih linkera u sistemu rastvarača, od kojih je jedan često *DMF*. Ovaj proces je relativno spor i onemogućava primenu termalno osetljivih prekursora. Dobro poznat *MOF-5* sastoji se od Zn_4O jedinica, povezanih linearnim 1,4-benzendikarboksilatnim (*BDC*) strukturnim jedinicama u kubičnu metalo-organsku mrežnu strukturu ($Zn_4O(BDC)_3$) koja predstavlja mikroporozni materijal sa velikom specifičnom površinom i velikom zapreminom pora. Negativan efekat vode na stabilnost *MOF-5* je poznat od ranije. Međutim bez obzira na tu činjenicu, kao prekursori su se uvek koristile hidratizane soli Zn, pri čemu se sam degradirajući uticaj vode tokom sinteze izbegavao korišćenjem vrlo razblaženih reakcionih rastvora. Međutim, na ovaj način je u sistem unošena značajno veća količina vode od teorijski neophodnog maksimuma, što je $1/4$ mol H_2O po molu soli Zn. U svim dosadašnjim objavljenim sintezama *MOF-5* i sličnih *MOF*, ova bitna činjenica je konstantno zanemarivana. Istraživanja su do sada uglavnom bila fokusirana na uticaj molskog odnosa $H_2O/Zn^{2+} \geq 2$, karakterističnog za korišćenje dihidrata do heksahidrata kristalne soli Zn. Tako je *Jiang* sa saradnicima ispitivao uticaj vode na sintezu *MOF-5* korišćenjem Zn-nitrat-heksahidrata kao prekursora u prisustvu različitih količina dodate vode, pri $H_2O/Zn^{2+} \geq 6$ [134].

Deo istraživanja u okviru ove doktorske disertacije odnosi se na proučavanje uticaja vode na sintezu *MOF-5* pri molskom odnosu $H_2O/Zn^{2+} \leq 2$, koji do sada nije istraživan, **sa ciljem pronalaženja optimalne količine vode neophodne za najefikasniju sintezu čistog kristalnog *MOF-5*** iz cink acetata i 1,4-benzendikarbonske kiseline kao prekursora. Kao osnov je korišćena ranije poznata procedura sinteze *MOF-5*, koju je uveo *Yaghi* sa saradnicima [71]. Unete modifikacije ove procedure u našim istraživanjima odnose se na korišćenje anhidrovanog cink acetata, umesto u prethodnim radovima uobičajeno korišćenog komercijalno dostupnog cink acetat-dihidrata, bez dodatka baze (trietilamina), a uz dodavanje tačno određenih, različitih količina vode, da bi se postigli različiti molski odnosi vode i jona Zn^{2+} pri čemu je $H_2O/Zn^{2+} \leq 2$. Radi poređenja, reakcija je vršena sa anhidrovanim cink acetatom i u potpunom odsustvu vode, kao i sa komercijalnim cink acetat dihidratom ($H_2O/Zn^{2+}=2$).

Istraživanja pokazuju da je kombinovanjem *MOF* i provodnih polimera u kompozitni materijal moguće značajno poboljšati pojedina svojstva i karakteristike kod mnogih primena, kod kojih ova jedinjenja i samostalno pokazuju niz interesantnih i povoljnih osobina. Iako je do sada relativno malo istraživana, oblast kompozita na bazi *MOF* i elektroprovodnih polimera je veoma obećavajuća i aktuelna. Na gore opisan način dobijen, potpuno čist kristalni *MOF-5* je dalje korišćen u tezi za sintezu kompozita sa *PANI*, što predstavlja drugi deo istraživanja koje je predmet ove teze. Pre našeg rada [128] u literaturi nije zabeleženo združivanje ovog materijala u kompozit sa provodnim polimerom, a najverovatniji razlog je osetljivost *MOF-5* na vlagu. Osim toga, odsustvo električne provodljivosti kod *MOF-5* kao i većine drugih *MOF* [135] je dodatni veliki

nedostatak koji umanjuje iskorišćenost ovih materijala, a koji se može prevazići kompozitima sa elektroprovodnim materijalima, kakav je *PANI*. Sa druge strane, *PANI* ima malu specifičnu površinu, koja se može uvećati udruživanjem sa *MOF*.

Da bi se izbegao negativan uticaj vlage i struktura *MOF-5* očuvala tokom sinteze, kompoziti su sintetisani na dva načina kojima je izbegnuto prisustvo vlage. Prvi način podrazumeva mešanje rastvorenog dela neprovodne forme *PANI* – emeraldin baze (*PANI-EB*) u organskom rastvaraču, *DMF*, sa *MOF-5* u različitim masenim odnosima, dok druga procedura podrazumeva mehaničko-hemijsku sintezu kompozita, korišćenjem elektroprovodnog oblika *PANI* – emeraldin soli (*PANI-ES*) i *MOF-5* u čvrstom stanju, energično mešanih/usitnjavanih u maloj zapremini hloroforma u različitim masenim odnosima.

Kao i kod sintetisanog *MOF-5*, cilj teze je i sveobuhvatna karakterizacija sintetisanih kompozita, pri čemu su primenjene brojne fizičko-hemijske metode: skenirajuća elektronska mikroskopija (*SEM*), infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (*FTIR*), ramanska spektroskopija, merenje električne provodljivosti, rendgeno strukturalna analiza (*XRD*), termijska analiza (*TGA*), atomska apsorpciona spektrometrija (*AAS*), dok su podaci o specifičnoj površini, veličini i zapremini pora dobijeni sorpcijom azota i snimanjem *BET* adsorpcione izoterme. Glavni cilj ove doktorske disertacije je bio dobijanje kompozitnog materijala *MOF-5/PANI* koji će zadržati prednosti obe komponente pojedinačno - veliku specifičnu površinu koja potiče od *MOF-5* i električnu provodljivost *PANI*. Cilj je bio da dobijeni novi kompoziti, *MOF-5/PANI*, predstavljaju dobre kandidate za primene na različitim poljima u budućnosti: za skladištenje i konverziju energije, u katalizi, kod senzora, za skladištenje/razdvajanje gasova i kao adsorbenata.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. HEMIKALIJE

Osnovne hemikalije korišćene za sintezu *MOF-5* su komercijalno dostupne: benzen-1,4-dikarboksilna kiselina (tereftalna kiselina, *H₂BDC* p.a., > 98%, *Biochem Chemopharma*, Francuska) kao organski linker i cink acetat dihidrat ($\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p.a., > 99%, *Centrohem*, Srbija) koji je služio kao izvor Zn. Sredinu u kojoj se reakcija sinteze odvijala činili su organski rastvarači: N,N-dimetilformamid (*DMF*, p.a., > 99,5%, *Centrohem*, Srbija) i hloroform (CHCl_3 , p.a., > 99%, *Centrohem*, Srbija).

Pri dobijanju kompozita prethodno je sintetisan *PANI*. U tu svrhu je korišćen anilin ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, p.a., > 99,5%, *Centrohem*, Srbija) koji je pre toga destilovan pri sniženom pritisku i čuvan u inertnoj atmosferi argona. Za oksidaciju anilina je poslužio korišćen amonijum peroksidisulfat – *APS* ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, p.a., > 98%, *Centrohem*, Srbija). Reakcija polimerizacije se odvijala u destilovanoj vodi. Za dopiranje *PANI* korišćena je hlorovodonična kiselina (HCl , p.a., > 36,5%, *Centrohem*, Srbija). Dobijeni talog *PANI* je ispiran etanolom ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, extra pure, 96%, *Centrohem*, Srbija). Dedopiranje *PANI* emeraldin soli vršeno je korišćenjem amonijum hidroksida (NH_4OH , p.a., > 25%, *Centrohem*, Srbija). Prilikom određivanja koncentracije cinka u kompozitima snimana je kalibraciona kriva razblaživanjem standardnog rastvora Zn u vidu cink nitrata (Merck, Nemačka), koncentracije 1000 mg dm^{-3} .

Anhidrovani cink acetat (Zn(OAc)_2) je pripremljen sušenjem $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na $110 \text{ }^\circ\text{C}$ u sušnici u trajanju od 4 h.

3.2. POSTUPCI SINTEZE

3.2.1. SINTEZA *MOF-5* KORIŠĆENJEM CINK ACETAT DIHIDRATA

Sinteza *MOF-5* sa cink acetat dihidratom $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kao izvorom jona Zn^{2+} i tereftalnom kiselinom (*H₂BDC*) kao linkerom vršena je u *DMF*, bez dodavanja baze. Obe supstance se pojedinačno rastvaraju u navedenom organskom rastvaraču, a zatim se rastvor soli cinka veoma sporo dodaje u rastvor tereftalne kiseline uz konstantno mešanje na sobnoj temperaturi. Posle dodatnih sat vremena mešanja na magnetnoj mešalici, reakcioni rastvor je profiltriran, a izdvojeni talog prebačen u *DMF*. Aktivacija *MOF-5* je vršena izmenom *DMF* isparljivijim rastvaračem - hloroformom (drugi, treći i sedmi dan), nakon čega je na ovaj način tretiran talog sušen u vakuumu, na sobnoj temperaturi 4 h, a zatim na $120 \text{ }^\circ\text{C}$, takođe u vakuumu, dodatnih 6 h. Nakon sprašivanja ovako dobijenog *MOF-5* u avanu, uzorak je prebačen u odgovarajuću bočicu i produvan argonom, a zatim odložen u eksikator. Ovaj uzorak označen je sa: $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$, što se odnosi na prisustvo molekula vode tokom sinteze. Detaljna procedura ove sinteze opisana je niže.

POSTUPAK SINTEZE MOF-5 KORIŠĆENJEM CINK ACETAT DIHIDRATA

Sinteza *MOF-5* sa cink acetat dihidratom se odvija prema poznatoj *Yaghi*-jevoj proceduri [71], pri čemu se odigrava hemijska reakcija (1):



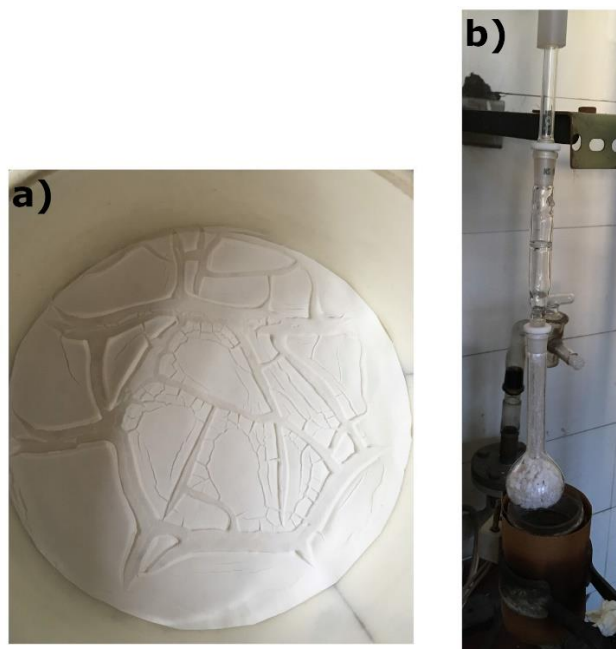
Tereftalna kiselina (5,065 g; 30,5 mmol) je rastvorena u 400 ml organskog rastvarača, *DMF*.

Cink acetat dihidrat (16,99 g; 77,4 mmol) je takođe rastvoren u 500 ml *DMF*. Na ovaj način pripremljen rastvor soli cinka je postepeno ukapavan u rastvor tereftalne kiseline tokom 15 minuta, uz konstantno mešanje. Izdvajanje belog taloga počinje veoma brzo u toku ovog sporog procesa dodavanja rastvora $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*Slika 24.*).



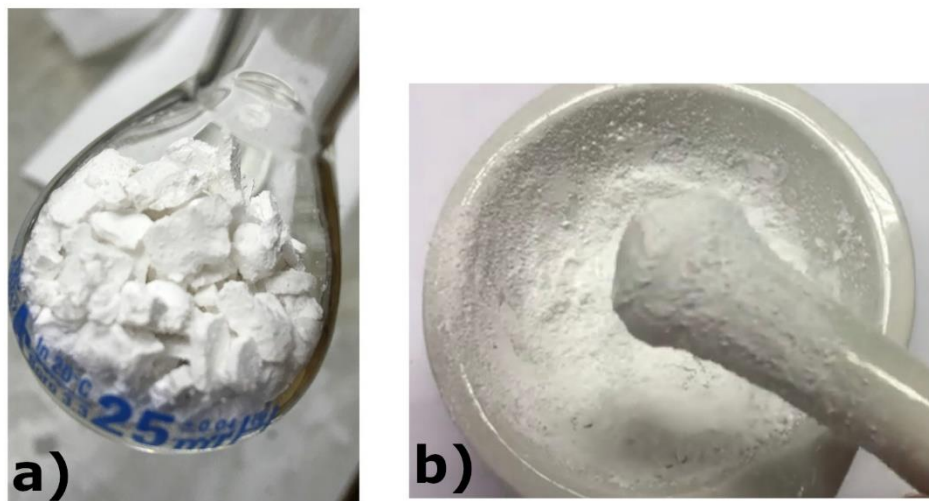
Slika 24. Sinteza *MOF-5*: a) Postepeno dodavanje rastvora $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rastvoru tereftalne kiseline u *DMF* i stvaranje taloga *MOF-5*. b) Filtriranje reakcione smeše.

Posle toga je reakcioni rastvor ostavljen na sobnoj temperaturi, na magnetnoj mešalici, dodatnih sat vremena, nakon čega je profiltriran pomoću vakuumpumpe korišćenjem filter papira (plava traka, veličina pora 1-2 μm). Izdvojeni talog je prebačen u 250 ml *DMF* i ostavljen da stoji preko noći. Aktivacija *MOF-5* je izvršena izmenom *DMF* isparljivijim rastvaračem - hloroformom, a zatim sušenjem u vakuumu. U tu svrhu je, nakon filtriranja, talog potopljen u 350 ml hloroforma i ostavljen određeno vreme i zatim filtriran. Postupak potapanja taloga u hloroform i filtriranje je tokom sedam dana ponovljen tri puta: drugog, trećeg i sedmog dana, kada je konačno talog dobijen filtriranjem iz rastvora hloroforma sušen u vakuumu na sobnoj temperaturi 4 h i zatim aktiviran u vakuumu na 120 °C tokom dodatnih 6 h (*Slika 25.*).



Slika 25. a) Izdvojeni talog MOF-5 nakon filtriranja na filter papiru. **b)** Aktiviranje MOF-5 na sobnoj, a zatim na povišenoj temperaturi u vakuumu.

Ovako sintetisan uzorak - $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/H_2BDC$ je sprашen u avanu i prebačen u bočicu, koja je pre zatvaranja prođuvana argonom, a zatim smeštena u eksikator. Uzorak je fini sitnozrni beli prah, lagan, sa tendencijom „letenja“ i raznošenja svuda uokolo, što se kasnije pokazalo kao karakteristika svih MOF-5 koji su bili sintetisani u prisustvu određene količine vode (**Slika 26.**).



Slika 26. a) Sintetisani MOF-5 nakon aktiviranja. **b)** Sprашen „leteći“ beli prah MOF-5.

3.2.2. SINTEZA MOF-5 KORIŠĆENJEM IN SITU FORMIRANIH RAZLIČITIH HIDRATA CINK ACETATA

Kontrolisana količina vode unete u sistem tokom sinteze je dodavana anhidrovanom cink acetatu, pri čemu su dobijeni *MOF-5* sa različitim cink acetat hidratima. Određena količina destilovane vode koja odgovara 0,25, 0,5 i 1,0 molova vode po molu Zn je dodata rastvoru anhidrovanog cink acetata za *in situ* sintezu sledećih cink acetat hidrata: $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Posle postepenog uvođenja soli cinka u rastvor tereftalne kiseline u *DMF*-u i ostavljanja sat vremena na magnetnoj mešalici, talog svakog od ovih uzoraka je profiltriran i zatim potopljen u *DMF*, a zatim u hloroform koji je menjan tri puta tokom sedam dana. Po završetku izmene rastvarača, dobijeni talozi su sušeni u vakuumu na sobnoj temperaturi 4 h, a zatim aktivirani dodatnih 6 h na 120 °C, takođe u vakuumu. Posle spršavanja u avanu i smeštanja u odgovarajuće bočice, svi uzorci su prođuvani inertnim argonom, da bi se što više umanjio kontakt sa vlagom iz vazduha, а затем су смештене у ексикатор. Dobijeni uzorci imaju oznake: $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ i $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ u zavisnosti od količine vode dodate tokom sinteze, tj., od hidrata koji se *in situ* nagradio. Detaljna procedura ovih sinteza opisana je niže.

POSTUPAK SINTEZE MOF-5 KORIŠĆENJEM IN SITU FORMIRANIH RAZLIČITIH HIDRATA CINK ACETATA

Uzorci *MOF-5* sa različitim, tačno određenim količinama dodate destilovane vode su sintetisani prema sledećoj proceduri.

U 400 ml *DMF* rastvoreno je 5,065 g odnosno 30,5 mmol H_2BDC . Kao izvor Zn služio je anhidrovani cink acetat. U 500 ml *DMF* rastvoreno je 14,2 g odnosno 77,4 mmol anhidrovanog $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

Tačno određena količina destilovane vode (0,35 ml, 0,7 ml i 1,40 ml), koja odgovara 0,25, 0,5 i 1,0 molova vode po molu Zn^{2+} , respektivno, je dodata rastvoru anhidrovanog $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ za *in situ* sintezu sledećih cink acetat hidrata: $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ostatak procedure se poklapao sa procedurom za dobijanje *MOF-5* opisanom u poglavlju 3.2.1. Rastvor anhidrovanog cink acetata u *DMF* sa tačno određenom količinom destilovane vode postepeno je dodavan u rastvor tereftalne kiseline. Rastvori tereftalne kiseline kod sva tri uzorka su postajali beličasti, vrlo brzo po početku laganog ukapavanja rastvora soli cink acetata. Nakon završetka reakcije, sva tri uzorka su ostavljena preko noći u po 250 ml *DMF*. Nakon filtriranja, talog je potopljen u 350 ml hloroforma, ostavljen određeno vreme i zatim filtriran. Postupak potapanja taloga u hloroform i filtriranje je tokom sedam dana ponovljen tri puta: drugog, trećeg i sedmog dana, kada je konačno talog dobijen filtriranjem iz rastvora hloroforma sušen u vakuumu na sobnoj temperaturi 4 h i zatim aktiviran u vakuumu na 120 °C tokom dodatnih 6 h.

Sintetisani uzorci su označeni sa: $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ i $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$. Sva tri uzorka su nakon sušenja fino spršena i po izgledu su sitan, lagani beli prah. Skloni su „letenju" i raznošenju uokolo, ali u različitoj meri.

3.2.3. SINTEZA CINK 1,4-BENZENDIKARBOKSILATA/CINK HIDROGEN 1,4-BENZENDIKARBOKSILATA KORIŠĆENJEM ANHIDROVANOG CINK ACETATA

Tačno odmerene količine anhidrovanog cink acetata i tereftalne kiseline su zasebno rastvorene u određenim zapreminama *DMF*. Ostatak procedure se poklapa sa prethodnim sintezama. Posle postepenog dodavanja anhidrovane soli cinka u rastvor tereftalne kiseline i dodatnog jednočasovnog mešanja, vršena je izmena rastvarača (*DMF* je izmenjen hloroformom). Sintetisani talog je, kao i u prethodno opisanim slučajevima, aktiviran sušenjem u vakuumu, prvo na sobnoj temperaturi 4 h, a zatim na 120 °C poslednjih 6 h. Po sprušivanju i smeštanju u bočice, talog je produvan argonom i stavljen u eksikator.

Sinteze cink 1,4-benzendikarboksilata (cink tereftalata, ZnBDC) i cink hidrogen 1,4-hidrogenbenzendikarboksilata (cink hidrogen tereftalata, Zn(HBDC)₂) se odvijaju prema reakcijama (2) i (3):



U 400 ml *DMF* je rastvoreno 5,065 g odnosno 30,5 mmol H₂BDC. Anhidrovani cink acetat, Zn(OAc)₂ je odmeren (14,2 g; 77,4 mmol) i rastvoren u 500 ml *DMF*. U ovom slučaju destilovana voda nije dodavana. Posle postepenog dodavanja anhidrovane soli cinka u rastvor tereftalne kiseline i dodatnog jednočasovnog mešanja, vršena je izmena rastvarača (*DMF* je izmenjen hloroformom). Nakon završetka reakcije, sva tri uzorka su ostavljena preko noći u po 250 ml *DMF*. Nakon filtriranja, talog je potopljen u 350 ml hloroforma, ostavljen određeno vreme i zatim filtriran. Postupak potapanja taloga u hloroform i filtriranje je tokom sedam dana ponovljen tri puta: drugog, trećeg i sedmog dana, kada je krajnji talog dobijen filtriranjem iz rastvora hloroforma sušen u vakuumu na sobnoj temperaturi 4 h i zatim aktiviran u vakuumu na 120 °C tokom dodatnih 6 h.

Ovako sintetisan uzorak je označen kao Zn(OAc)₂/H₂BDC. Ovaj uzorak nije lagan i nema tendenciju „letenja“, za razliku od ostalih sintetisanih u prisustvu određene količine destilovane vode.

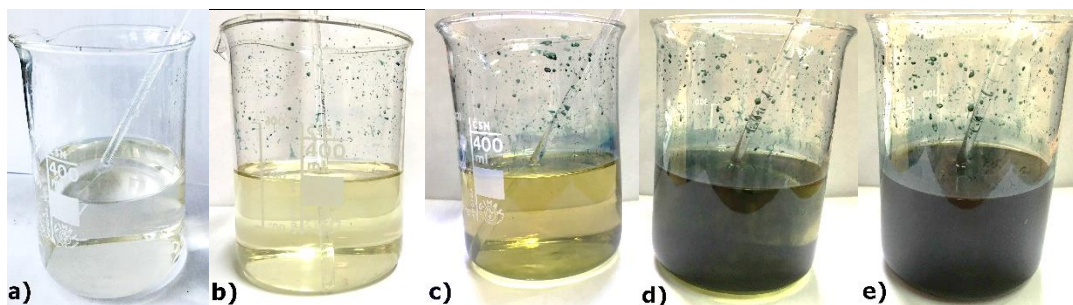
3.2.4. SINTEZE POLIANILINA

Osim za sintezu kompozita sa *MOF-5*, uzorci čistog *PANI* su služili i kao referentni uzorci pri poređenju karakteristika kompozita sa uzorcima samog polimera. U tu svrhu je sintetisan *PANI* na dva načina oksidativnom polimerizacijom anilina u vodenoj sredini, bez dodate kiseline i uz dodatak *HCl*.

SINTEZA PANI-ES(H₂O)

Prvim načinom *PANI* je sintetisan oksidativnom polimerizacijom anilina korišćenjem *APS* kao oksidacionog sredstva, u vodenom rastvoru bez dodavanja kiseline, na sobnoj temperaturi.

Vodeni rastvor *APS* koncentracije 0,25 M je naglo dodat u 0,20 M vodenu disperziju anilina i snažno mešan oko 3 min staklenim štapićem, nakon čega je reakciona smeša ostavljena da miruje oko 45 minuta, do pojave karakteristične tamno zelenkaste boje *ES*, što je prikazano na *Slici 27*. Posle filtriranja reakcionog rastvora, dobijeni talog je ispran tri puta sa po 100 ml destilovane vode, pa zatim tri puta sa po 50 ml etanola, a zatim ostavljen da se suši oko 48 h na vazduhu, na sobnoj temperaturi. Nakon ovoga, uzorak je sprasen i sušen 3 h na 60 °C u vakuumu. Dobijeni prah tamne, crno-zelene boje je označen kao *PANI-ES(H₂O)*.



Slika 27.(a-e) Promena boje reakcionog rastvora pri polimerizaciji anilina APS-om u vodenoj sredini bez dodatka kiseline- sinteza PANI-ES(H₂O).

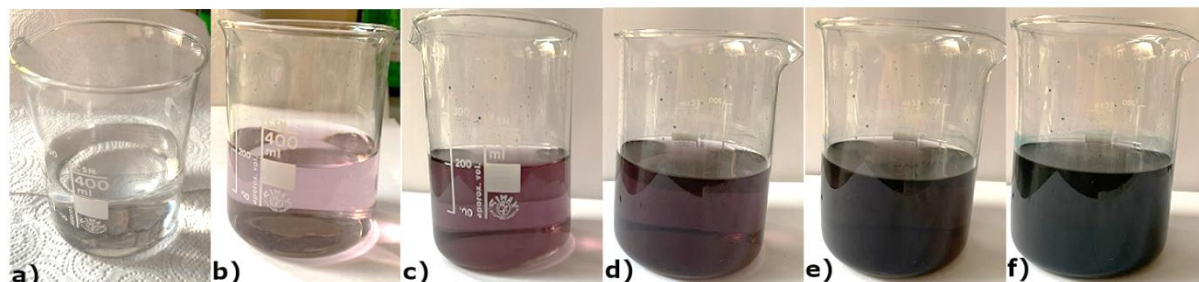
DEDOPIRANJE PANI-ES(H₂O) I DOBIJANJE PANI-EB(H₂O)

Sintetisani crno-zeleni prah uzorka *PANI-ES(H₂O)* je deprotonovan sa 5 % *NH₄OH* u višku, za dobijanje *PANI-EB(H₂O)* oblika. Na 1 g *ES* je korišćeno 100 ml vodenog rastvora amonijaka za proces dedopiranja u trajanju od 2h, pri čemu je rastvor povremeno mešan staklenim štapićem. Posle filtriranja, talog je ispran tri puta sa po 20 ml 5% *NH₄OH*. Na ovaj način se dobija taman, crno-teget prah koji je najpre sušen na vazduhu, na sobnoj temperaturi, a zatim 3 h u vakuumu na 60 °C.

SINTEZA PANI-ES(HCL)

Drugim načinom sintetisan je *PANI-ES(HCl)*, oksidacijom 0,20 M anilin hidrohlorida, koji se dobija dispergovanjem anilina u destilovanoj vodi i dodavanjem potrebne količine 36,5 % *HCl*. Vodeni rastvor 0,25 M *APS* se dodaje naglo u rastvor anilin hidrohlorida uz energično mešanje staklenim štapićem 3 min. Nakon toga, reakcioni rastvor je ostavljen da stoji oko 45 minuta na sobnoj temperaturi. Boja rastvora se menja tokom reakcije od blede ljubičaste, preko svetlo plave,

do tamno zelene, što je karakteristična boja provodnog oblika *PANI-ES*, kao što je prikazano na **Slici 28**. Nakon filtracije na vodenom vakuumu talog je ispran tri puta sa po 100 ml destilovane vode, a zatim tri puta sa po 50 ml etanola. Kao i ostali uzorci *PANI*, posle sušenja na vazduhu na sobnoj temperaturi, *PANI-ES(HCl)* je sušen u vakuumu na 60 °C, tri sata.



Slika 28. Promena boje reakcionog rastvora pri polimerizaciji anilina APS-om u vodenoj sredini sa dodatkom hlorovodonične kiseline- sinteza *PANI-ES(HCl)*.

3.2.5. SINTEZA KOMPOZITA *MOF-5/EB(H₂O)* U *DMF*

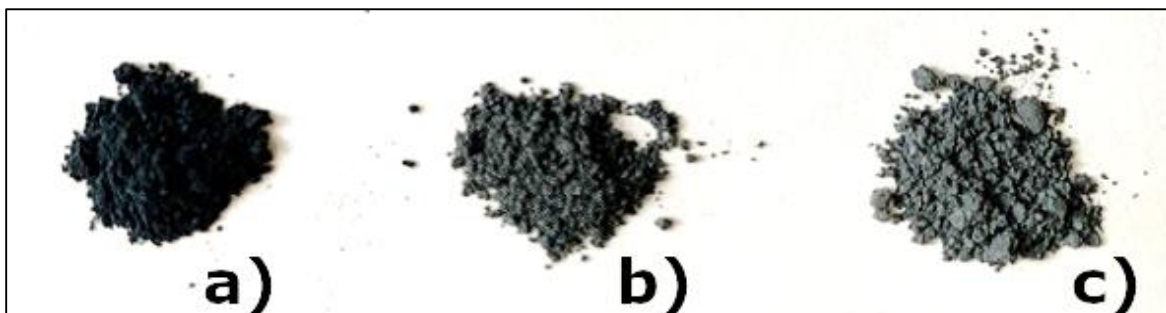
U svim sintezama kompozita (mehaničko-hemijske sinteze i u organskom rastvaraču, *DMF*) korišćen je uzorak *MOF-5* za koji se metodama karakterizacije (*XRD*, *FTIR*, *SEM*, sorpcija azota) pokazalo da ima najbolje karakteristike, $Zn(OAc)_2 \cdot 0,5H_2O/H_2BDC$.

Za dobijanje kompozita tipa *MOF-5/EB(H₂O)*, samo deo *PANI-EB(H₂O)* koji se rastvara u *DMF* je korišćen. Određena količina *PANI-EB(H₂O)* je potopljena u *DMF* (1 g *PANI-EB(H₂O)* : 100 ml *DMF*). Da bi se povećala rastvorljivost *PANI*, ova tamna (skoro crna) disperzija je ultrazvučno tretirana 20 minuta, na sobnoj temperaturi, nakon čega je profiltrirana. Talog na filter papiru je ispran tri puta sa po 50 ml hloroforma i zatim tri puta sa po 50 ml etanola, da bi se isprao *DMF*. Nerastvoreni ostatak je sušen 3 h na 60 °C u vakuumu. Nakon merenja mase osušenog precipitata, izračunato je da je $\approx 40\%$ *PANI-EB(H₂O)* rastvoreno u *DMF*.

Kompoziti rastvorenog dela *PANI-EB(H₂O)* u *DMF* i sintetisanog *MOF-5* ($Zn(OAc)_2 \cdot 0,5H_2O/H_2BDC$) su pripremljeni u različitim masenim odnosima *MOF-5/EB(H₂O)*. Za njihovu pripremu, tačno odmerene mase *MOF-5*, prikazane u **Tabeli 1.**, su potopljene u malu količinu *DMF* i ultrazvučno tretirane oko 5 minuta, na sobnoj temperaturi. Prema proporciji, određena masa rastvorenog *PANI-EB(H₂O)* u *DMF* mora biti prisutna u sistemu za svaki od kompozita. U tu svrhu disperzije *PANI-EB(H₂O)* u *DMF* sa polaznim masama *PANI-EB(H₂O)* od 6,25 g, 4,17 g i 2,1 g su ultrazvučno tretirane 20 min i filtrirane, tako da su dobijeni rastvori koji su sadržavali odgovarajuće mase rastvorenog *PANI-EB(H₂O)* u *DMF*: 2,50 g, 1,67 g i 0,84 g, potrebne za dobijanje kompozita sa masenim udelom *MOF-5* od 25 %, 50 % i 75 %, respektivno (**Tabela 1**). Disperzija *MOF-5* u *DMF* naglo je dodata u rastvor *PANI-EB(H₂O)* u *DMF* i finalna reakciona smeša je ostavljena 3 h na magnetnoj mešalici. Ukupna reakciona zapremina za sva tri kompozita je bila ista i iznosila je 650 ml. Nakon filtriranja, precipitat kompozita je potopljen u 250 ml hloroforma i ostavljen da stoji preko noći. Posle isteka ovog vremena i ponovnog filtriranja, talog je dodatno ispran tri puta sa po 50 ml hloroforma. Konačno, na ovaj način dobijeni kompoziti su sušeni 4 h u vakuumu na sobnoj temperaturi, a zatim aktivirani u vakuumu na 120 °C još 6 h.

U zavisnosti od masenog udela MOF-5 dobijeni su kompoziti: **25%MOF-5/EB(H₂O)**, **50%MOF-5/EB(H₂O)** i **75%MOF-5/EB(H₂O)**.

Uzorci kompozita imaju tendenciju „letenja“, što je prvi pokazatelj održane strukture MOF-5 u kompozitu. Sprašeni su u fini prah sive boje koja postepeno postaje svetlija sa porastom količine prisutnog MOF-5, što je prikazano na *Slici 29*.



Slika 29. Sintetisani kompoziti: a) 25%MOF-5/EB(H₂O), b) 50%MOF-5/EB(H₂O) i c) 75%MOF-5/EB(H₂O).

Izmerena je masa uzoraka MOF-5/EB(H₂O) kompozita, nakon čega su prebačeni u odgovarajuće bočice, prođuvani argonom kako bi što manje bili u dodiru sa vazduhom i smešteni u eksikator.

Tabela 1. Uslovi sinteze kompozita serije MOF-5/PANI-EB: korišćena masa MOF-5, masa rastvorenog PANI-EB(H₂O) u DMF, i ukupna zapremina DMF u reakcionom sistemu

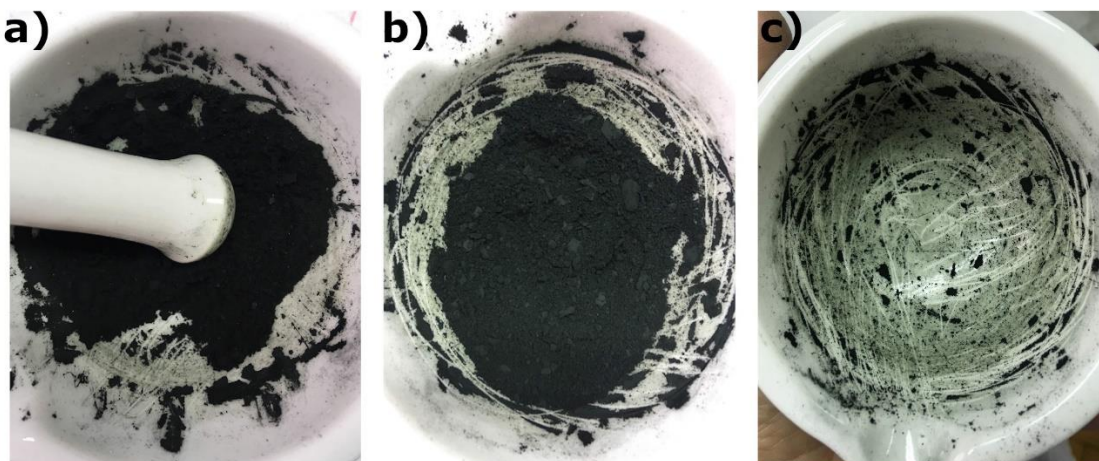
<i>uzorak</i>	<i>Masa MOF-5 (g)</i>	<i>Masa rastvorenog PANI-EB(H₂O) (g)</i>	<i>Zapremina DMF (cm³)</i>
<i>25%MOF-5/EB(H₂O)</i>	0,84	2,50	650
<i>50%MOF-5/EB(H₂O)</i>	1,67	1,67	650
<i>75%MOF-5/EB(H₂O)</i>	2,50	0,84	650

3.2.6. MEHANIČKO-HEMIJSKA SINTEZA KOMPOZITA MOF-5/ES(H₂O)

Kompoziti sintetisanog MOF-5 (Zn(OAc)₂ · 0,5H₂O/H₂BDC) i PANI u formi emeraldin soli, PANI-ES(H₂O), koji je dobijen na način opisan u *Poglavlju 3.2.4.*, u vodenoj sredini bez dodatka kiseline, su sintetisani snažnim drobljenjem i mešanjem komponenti u avanu u prisustvu male količine hloroforma.

Uzorci pripremljeni na ovaj način, u zavisnosti od masenog procenta MOF-5 su označeni kao: **25%MOF-5/ES(H₂O)**, **50% MOF-5/ES(H₂O)** i **75%MOF-5/ES(H₂O)**.

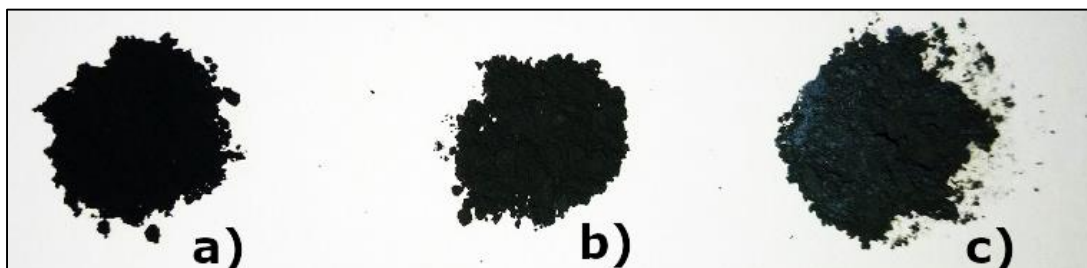
Za sintezu ovih kompozita, izmerene mase *MOF-5* i *PANI-ES(H₂O)*, prikazane u **Tabeli 2.**, su smeštene u avanu u koji je dodato 5 ml hloroforma radi boljeg povezivanja komponenata. Smeša je snažno mrvljena i mešana tučkom do potpunog isparavanja organskog rastvarača i do dobijanja homogenog tamno sivog praha ovih kompozita, kao što je prikazano na **Slici 30.**



Slika 30. Postupak mehanohemijske sinteze kompozita 25%MOF/ES(H₂O) **a)** mešanje komponenata u avanu u prisustvu hloroforma. **b)** Nakon homogenizacije komponenata tučkom i potpunog isparavanja hloroforma. **c)** Trag u avanu karakteristične, za PANI-ES, zelenkaste boje, nakon presipanja uzorka kompozita u drugi sud.

Uzorci su zatim sušeni na sobnoj temperaturi u vakuumu 4 h, a po isteku ovog vremena temperatura je podignuta na 120 °C dodatnih 6 h u vakuumu. Nakon prebacivanja u odgovarajuće bočice, kompoziti su prođuvani argonom i smešteni u eksikator.

Skoro crn prah je nakon sušenja poticao od uzorka sa najmanjim masenim udelom MOF-5 od 25 %, dok su kompoziti sa 50 % i 75 % MOF-5 bili tamno sivi, s tim što je uzorak sa najviše MOF-5 bio najsvetliji (**Slika 31.**).



Slika 31. Prahovi kompozita dobijeni mehanohemijskim putem: **a)** 25%MOF-5/ES(H₂O), **b)** 50%MOF-5/ES(H₂O) i **c)** 75%MOF-5/ES(H₂O).

Kod ovih uzoraka tendencija ka „letenju“ je smanjena u odnosu na kompozite dobijene u DMF. Dobijene mase sintetisanih uzoraka su prikazane u **Tabeli 2.**

Tabela 2. Uslovi sinteze kompozita serije MOF-5/ES(H₂O)

<i>Uzorak</i>	<i>MOF-5, (g)</i>	<i>PANI-ES(H₂O), (g)</i>	<i>V (CHCl₃), (ml)</i>
25%MOF-5/ES(H₂O)	0,67	2,00	5
50%MOF-5/ES(H₂O)	1,33	1,33	5
75%MOF-5/ES(H₂O)	2,00	0,67	5

3.2.7. MEHANIČKO-HEMIJSKA SINTEZA KOMPOZITA MOF-5/ES(HCl)

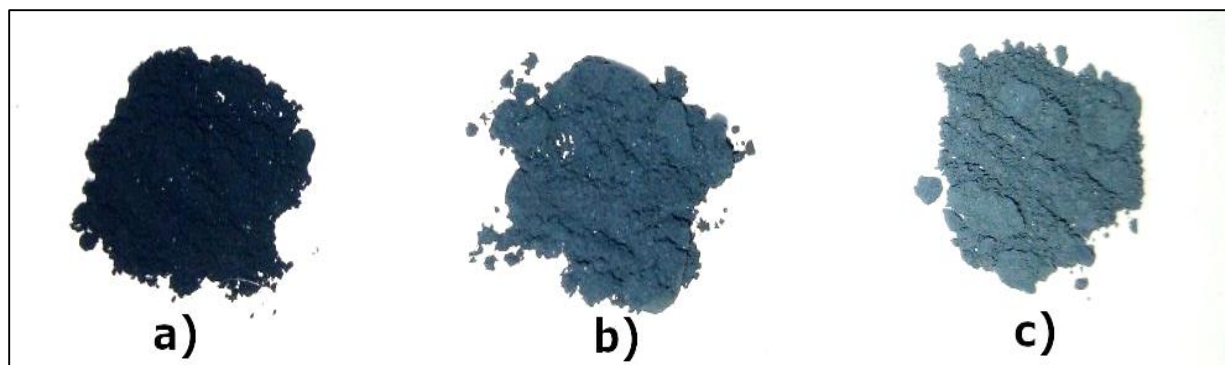
Kompoziti čistog MOF-5 (Zn(OAc)₂ · 0.5H₂O/H₂BDC) sintetisanog na način opisan u Poglavlju 3.2.2. i PANI u formi ES, PANI-ES(HCl), koji je sintetisan u vodenoj sredini uz dodatak HCl (Poglavlje 3.2.4.), su pripremljeni mehanohemijski mrvljenjem i sprašivanjem i energičnim mešanjem u avanu tučkom do potpune homogenizacije ove dve komponente prisutne u tačno određenom odnosu, uz dodatak 5ml hloroforma, radi boljeg povezivanja komponenata. Mehanička homogenizacija je vršena sve do potpunog isparavanja ovog rastvarača. Količine komponenti korišćene pri sintezi su prikazane u **Tabeli 3.**

Ovi uzorci su u zavisnosti od udela MOF-5 označeni sa: **25%MOF-5/ES(HCl)**, **50%MOF-5/ES(HCl)** i **75%MOF-5/ES(HCl)**.

Tabela 3. Uslovi sinteze kompozita serije MOF-5/PANI-ES(HCl)

<i>Uzorak</i>	<i>MOF-5, (g)</i>	<i>PANI-ES(HCl), (g)</i>	<i>V (CHCl₃), (ml)</i>
25%MOF-5/ES(HCl)	0,67	2,00	5
50%MOF-5/ES(HCl)	1,33	1,33	5
75%MOF-5/ES(HCl)	2,00	0,67	5

Svi su tamno sive boje, sa primesama zelene koja je karakteristična za prisustvo PANI-ES(HCl), ali je kod njih najizraženiji postepeni prelaz od skoro crne sa najviše PANI-ES(HCl), do svetlije sive sa nijansom sivo-zelene kod uzorka koji poseduje najviše MOF-5, 75%MOF-5/ES(HCl). Izgled prahova dobijenih kompozita serije MOF-5/ES(HCl) su prikazani na **Slici 32.**



Slika 32. Prahovi kompozita dobijeni mehanohemijским putem: a) 25%MOF-5/ES(HCl), b) 50%MOF-5/ES(HCl) i c) 75%MOF-5/ES(HCl).

Svi, na ovaj način sintetisani, kompoziti su aktivirani sušenjem u vakuumu sve vreme, najpre na sobnoj temperaturi 4 h, a zatim još 6 h na 120 °C. Po smeštanju u odgovarajuće bočice, uzorci su nakon prodivavanja argonom smešteni u eksikator.

Svi prahovi poseduju tendenciju ka “letenju”. Veoma su lagani i imaju relativno veliku zapreminu, što ukazuje na zadržavanje mrežne strukture MOF-5 u ovim kompozitima.

3.3. UREĐAJI I METODE KARAKTERIZACIJE

➤ **Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR).**

Struktura svih sintetisanih uzoraka (različitih formi *PANI*, *MOF-5* i kompozita *MOF-5/PANI*), je ispitivana infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom. Uzorci pomešani sa KBr su komprimovani (presovani) i u vidu pastila snimani na uređaju *Avatar 370 FTIR Spectrometer (Thermo Nicolet, USA)* sa 2 cm^{-1} rezolucije u opsegu talasnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} sa 64 skana po spektru.

➤ **Ramanska spektroskopija.**

Sintetisani uzorci su podvrgnuti ramanskoj spektroskopskoj analizi radi proučavanja molekulske i kristalne strukture. Uređaj koji je korišćen je *Thermo Scientific DXR Raman microscope*, sa *Olympus* konfokalnim optičkim mikroskopom i *CCD* detektorom. Korišćen je diodni laser ekscitacione talasne dužine 532 nm .

Kod uzoraka *MOF-5*, laserski snop je fokusiran na uzorak u *xy* ravni pomoću objektiva sa uvećanjem 50 puta. Broj ekspozicija je bio 10, a vreme trajanja jedne ekspozicije bilo je 10s. Primenjena snaga lasera je bila 10 mW , dok je rešetka spektrografa sa 900 ureza/mm služila za razlaganje ramanski rasejanog zračenja. Opseg talasnih brojeva u kome su snimani ramanski spektri je iznosio $3500\text{--}50\text{ cm}^{-1}$.

Uzorci kompozita *MOF-5/PANI-EB* i *MOF-5/PANI-ES* su snimani pri istim uslovima, ali je snaga lasera iznosila 1 mW .

➤ **Termogravimetrijska analiza (TGA)**

Uzorci *MOF-5* su izloženi termogravimetrijskoj analizi kako bi se ispitala termalna stabilnost ovih uzoraka, korišćenjem uređaja *SDT 2960 (TA Instruments, USA)* sa platinskim tasovima za uzorak od $90\text{ }\mu\text{l}$. Programirana brzina zagrevanja je bila $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, od sobne temperature do $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Merenja su vršena u dinamičkoj atmosferi vazduha i N_2 visoke čistoće ($99,99999\%$), brzine protoka $80\text{ ml}/\text{min}$.

➤ **Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)**

Karakterisanje morfologije svih sintetisanih uzoraka (*MOF-5*, *PANI* i njihovih kompozita) je vršeno metodom skenirajuće elektronske mikroskopije korišćenjem uređaja *JEOL JSM 6610 LV (JEOL, Japan)*. Pre snimanja, sprašeni uzorci su naneti na ugljenične trake postavljene na nosač i na njih je neparavanjem nanet tanak sloj zlata, pomoću *Leica EM SCD005* neparivača.

➤ **Rendgeno strukturna analiza (XRPD)**

Kristalna struktura sintetisanih uzoraka *MOF-5* je proučavana difrakcijom rendgenskog zračenja pomoću *Philips PW-1710* automatskog difraktometra, korišćenjem *Cu* cevi (40 kV , 30 mA). Instrument je opremljen grafitnim monohromatorom sa zakrivljenim difrakcionim snopom i proporcionalnim brojačem sa ksenonom. Intenzitet difrakcije meren je u opsegu ugla 2θ od 5 do 40° , sa korakom merenja od $0,02^{\circ}$ i vremenom kolektovanja 1 s . Za računanje parametara jedinične ćelije, korišćen je *FullProof softver*.

Rendgeno strukturna analiza uzoraka kompozita *MOF-5* i *PANI* je izvedena na *Rigaku Ultima IV* difraktogramu u Brag-Brentano geometriji, sa Ni filtriranim Cu K α zračenjem ($\lambda = 0,154178$ nm, 40 kV, 40 mA). Podaci o difrakciji su prikupljeni u opsegu ugla 2θ od 5 do 40 °, sa korakom sakupljanja od 0,02 ° i brzina sakupljanja podataka od 1 °/s.

➤ ***Brunauer-Emet-Teler (BET) izoterma***

Na bazi višeslojne fizičke adsorpcije azota na sintetisanim *MOF-5* i njihovim kompozitima sa *PANI*, urađena su snimanja *BET* izoterma i dobijeni podaci o specifičnoj površini uzoraka, kao i zapremini i površini mikropora dobijenih iz t-krive, na instrumentu *Gemini VII 2390* (*Micromeritics, Instruments corporation, Norcross, USA*). Svi uzorci *MOF-5* su prethodno sušeni 72 h na 25 °C u vakuumu. Prilikom merenja je uzeto da je gustina *MOF-5* iznosila $\rho = 0,6$ gcm⁻³. Pri dobijanju *BET* izoterme i pomenutih parametara kompozita *PANI/MOF-5*, priprema uzoraka se razlikovala. Svi kompozitni uzorci su sušeni u vakuumu na 145 °C u trajanju od 50 h, pri čemu su korišćeni podaci o gustinama: 1,03 gcm⁻³, 0,83 gcm⁻³ i 0,70 gcm⁻³ za inicijalno korišćen maseni procenat *MOF-5*: 25 %, 50 % i 75 %, respektivno.

➤ ***Merenje električne provodljivosti***

Električna provodljivost sprasanih uzoraka, komprimovanih između dva klipa od nerđajućeg čelika pod pritiskom, merena je korišćenjem *LCR* metra, model *LCR – 6100* (*GW Instek, Taiwan*), na sobnoj temperaturi, pri fiksnoj frekvenciji od 1,0 kHz. Korišćenjem manuelne hidraulične prese, pastile su konstantno bile izložene pritisku od ~ 4 MPa, tokom merenja.

Specifična provodljivost – κ , komprimovanih uzoraka je računata pomoću izraza:

$$\kappa = \frac{l}{RS}$$

pri čemu su: l – debljina tablete, R – električni otpor tablete, S – poprečni presek kalupa.

➤ ***Atomska apsorpciona spektrometrija – plamena tehnika (FAAS)***

Sadržaj cinka u kompozitima *MOF-5/PANI* je određen tehnikom plamene atomske apsorpcione spektrometrije korišćenjem uređaja *Perkin-Elmer Analyst 700, USA*. Za određivanje ukupne koncentracije cinka, uzorci tačno odmerenih masa su termički tretirani na 600 °C u peći, na vazduhu, u trajanju od 3 h. Temperatura termičkog tretmana uzoraka je izabrana korišćenjem prethodnih rezultata *TGA*. *TGA* krive za *MOF-5* u vazduhu pokazuju da je on termički stabilan do ~ 450 °C a na višim temperaturama se dešava razlaganje organskog linkera, koje se završava na oko 500 °C [126] kada se *MOF-5* potpuno transformiše u ZnO [136]. Sa druge strane, *PANI* u vazduhu potpuno sagoreva na temperaturi od oko 600 °C [137]. Inicijalno tamni prah kompozita je nakon termičkog tretmana postao bež. Nakon termičkog tretmana dodata je određena zapremina koncentrovane azotne kiseline pri čemu je ovaj rastvor zagrevan na rešou oko 15 minuta. Sav praškasti materijal se rastvorio, nakon čega je rastvor ohlađen do sobne temperature i razblažen destilovanom vodom. Ovako pripremljeni rastvori ostataka kompozita, koji sadrže predominantno ZnO, su korišćeni za određivanje koncentracije ukupnog Zn u uzorcima pomoću plamene AAS korišćenjem kalibracione krive, snimljene korišćenjem standardnog rastvora Zn (1000 mgdm⁻³). Korišćena je lampa sa

šupljom katodom za Zn (Perkin Elmer, USA), a snimanje je vršeno na analitičkoj liniji talasne dužine $\lambda = 213,9$ nm.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 KARAKTERIZACIJA MOF-5

4.1.1. PRINOS SINTEZA MOF-5

Radi preglednosti, osnovni uslovi sinteze, kao i izmerene mase i izračunati prinosi uzoraka sintetisanih postupcima opisanim u podpoglavljima 3.2.1, 3.2.2 i 3.2.3 su prikazani u **Tabeli 4**.

Tabela 4. Uslovi sinteze, mase i prinosi sintetisanih uzoraka $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/H_2BDC$, $Zn(OAc)_2 \cdot 0,25H_2O/H_2BDC$, $Zn(OAc)_2 \cdot 0,5H_2O/H_2BDC$, $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O/H_2BDC$ i $Zn(OAc)_2/H_2BDC$.

	UZORAK				
	$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/H_2BDC$	$Zn(OAc)_2 \cdot 0.25H_2O/H_2BDC$	$Zn(OAc)_2 \cdot 0.50H_2O/H_2BDC$	$Zn(OAc)_2 \cdot H_2O/H_2BDC$	$Zn(OAc)_2/H_2BDC$
$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (g)	16,99	-	-	-	-
$Zn(OAc)_2$ (g)	-	14,20	14,20	14,20	14,20
H_2BDC (g)	5,056	5,065	5,065	5,065	5,065
ukupno DMF (ml)	900	900	900	900	900
dodata voda (ml)	-	0,35	0,70	1,40	-
izmerena masa uzorka (g)	3,8302	4,3724	3,0241	4,1277	5,7636
prinos (%)	49,0	55,9	38,7	52,8	82,3

Uočava se da je najveći dobijeni prinos (82,3 %) kod uzorka koji je sintetisan sa anhidrovanim cink acetatom, bez dodavanja vode tokom sinteze. Ovaj uzorak ne pokazuje osobine *MOF-5*.

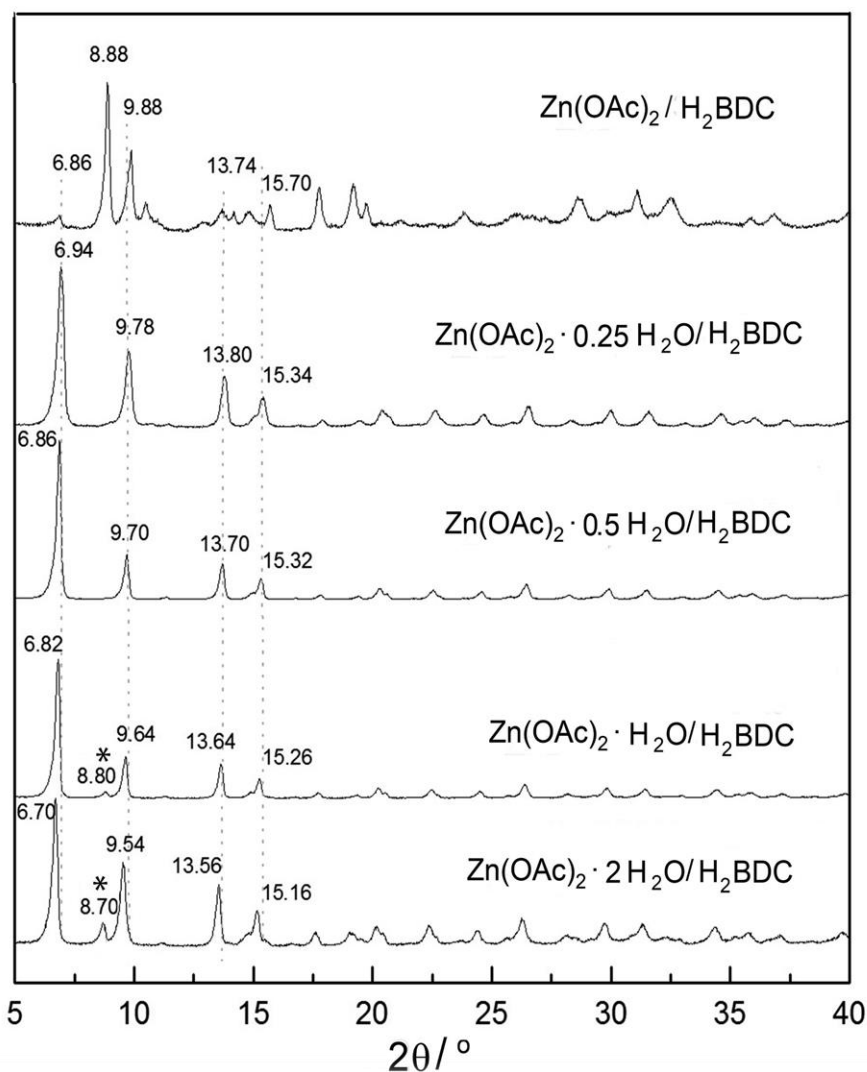
Kod uzorka dobijenog sa komercijalno dostupnim $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, prinos dobijenog *MOF-5* je 49,0 %.

Može se videti rast prinosa na 52,8 % i 55,9 % kod uzoraka $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O/H_2BDC$ i $Zn(OAc)_2 \cdot 0.25H_2O/H_2BDC$, respektivno, sintetisanih pri dodavanju određene količine destilovane vode tokom sinteze.

Kod uzorka $Zn(OAc)_2 \cdot 0.5H_2O/H_2BDC$, dobijenog dodavanjem 0,5 mol vode po molu Zn, dobijena je čista kristalna faza *MOF-5*, bez primesa soli Zn, tereftalata i/ili hidrogen tereftalata, sa najvećom specifičnom površinom i zapreminom mikropora. Prinos ovog uzorka, 38,7 %, je najmanji od svih. Zapremina ovog uzorka je приметно veća u odnosu na druge uzorke i on je vrlo lagan.

4.1.2. RENDGENOSTRUKTURNA KARAKTERIZACIJA

Kristalna struktura sintetisanih uzoraka *MOF* je detaljno analizirana pomoću difrakcije X-zraka (*XRPD* tehnikom). Difraktogrami su prikazani na *Slici 33*. Gradivne jedinice *MOF-5* su sačinjene od centralnog tetraedarskog kiseonika okruženog sa četiri tetraedarski koordinisana Zn^{2+} jona, koja su koordinisana sa ukupno šest povezujućih karboksilatnih grupa ($-\text{COO}^-$). Idealan *MOF-5* ima strukturu koja se sastoji od klastera $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ povezanih oktaedarskim nizom *BDC* grupa, koji zajedno formiraju visokoporoznu mrežnu strukturu [75]. Ova struktura je u idealnom slučaju kubična, ali u izvesnoj meri može doći do pojave distorzije koja vodi do stvaranja tetragonalne simetrije [138].



Slika 33. Difraktogram X-zračenja uzoraka $\text{Zn}(\text{OAc})_2 / \text{H}_2\text{BDC}$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{BDC}$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{BDC}$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{BDC}$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{BDC}$.

Svi uzorci sintetisani u prisustvu različitih količina vode imaju četiri istaknute refleksije na $2\theta \approx 6,9^\circ, 9,7^\circ, 13,7^\circ$ i $15,3^\circ$. One potiču od kristalne faze *MOF-5* i Bragovi uglovi se poklapaju sa poznatim podacima iz literature za *MOF-5* [138]. Refleksija na $2\theta \approx 6,9^\circ$ potiče od ravni kristalne rešetke (200), dok se refleksija na $2\theta \approx 9,7^\circ$ može pripisati ravni rešetke (220). Sva četiri navedena uzorka imaju (200) refleksiju dosta intenzivniju od (220), što je prvi pokazatelj da je sintetisan *MOF-5* sa kubičnom kristalnom strukturom, pre nego sa tetragonalnom [138].

XRPD podaci ukazuju da se uzorak $Zn(OAc)_2 \cdot 0,5 H_2O / H_2BDC$ sastoji iz čiste kristalne faze *MOF-5*, uzorak $Zn(OAc)_2 \cdot 0,25 H_2O / H_2BDC$ je veoma čist *MOF-5*, dok su ostala dva uzorka, sintetisana sa većim količinama vode, $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O / H_2BDC$ i $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O / H_2BDC$ kristalisala sa *MOF-5* kao dominantnom fazom, ali njihovi difraktogrami jasno pokazuju prisustvo još neke faze pojavom dodatnih difrakcionih pikova. Najintenzivnija dodatna refleksija se javlja na $2\theta \approx 8,8^\circ$ u difraktogramima uzoraka $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O / H_2BDC$ i $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O / H_2BDC$ (označena zvezdicom na *Slici 33.*). Prisustvo ove refleksije indikuje da u određenoj meri dolazi do hidrolize, odnosno raspadanja mrežne stukture i/ili se javlja distorzija rešetke tokom procesa sinteze kod uzoraka sa većim molskim odnosima H_2O/Zn^{2+} , 1 i 2 [139,140]. Ovo je slično ranijim zapažanjima iz literature, da se refleksija na $8,8^\circ$ javljala zbog degradacije mrežne strukture *MOF-5*, usled vlažnosti ambijentalnog vazduha [139,141] ili usled nestabilnosti ovog materijala u vodenoj sredini, što je vodilo pojavi nove faze koja je sačinjena od distorzijom izmenjene, delimično hidrolizovane mrežne strukture *MOF-5* i cink tereftalat dihidrata [141]. Ovaj dodatni difrakcioni pik na $2\theta \approx 8,8^\circ$ se ne pojavljuje u difraktogramima uzoraka sintetisanih sa nižim molskim odnosima $H_2O/Zn^{2+} = 0,25$ i $0,5$ (*Slika 33.*), što ukazuje na njihovu stabilnu i pravilnu strukturu. Greathouse i saradnici su predložili mehanizam po kome voda dovodi do raskidanja perifernih Zn-O veza i distorzije mrežne strukture [142]. Najintenzivnija refleksija u difraktogramu uzorka sintetisanog u odsustvu vode, $Zn(OAc)_2/H_2BDC$, je upravo na $2\theta \approx 8,9^\circ$. Difraktogram uzorka $Zn(OAc)_2/H_2BDC$ razlikuje se od difraktograma ostalih uzoraka sintetisanih sa različitim količinom vode. Mnoštvo novih refleksija ukazuje da ovaj uzorak nije čista faza. Postoje neke karakteristike *MOF-5* faze, ali dominantno je prisustvo neke druge faze, najverovatnije *ZnBDC* (cink tereftalata), koji nastaje prema *Reakciji 2* (Poglavlje 4.1.1.) i/ili *Zn(HBDC)₂* (cink hidrogen tereftalata), čija je sinteza prikazana u *Reakciji 3* (Poglavlje 4.1.1.).

Primenom La Bailovog fitovanja *XRPD* rezultata za uzorke koji predstavljaju čistu kristalnu fazu *MOF-5*, $Zn(OAc)_2 \cdot 0,25H_2O/H_2BDC$ i $Zn(OAc)_2 \cdot 0,5H_2O/H_2BDC$, proračun je pokazao prisustvo tačno određene prostorne grupe - kubične *Fm3m*. Izračunati parametri jedinične ćelije su $25,906(2)$ Å za $Zn(OAc)_2 \cdot 0,5H_2O/H_2BDC$ i $25,901(4)$ Å za $Zn(OAc)_2 \cdot 0,25H_2O/H_2BDC$, što je u dobrom slaganju sa vrednostima objavljenim u literaturi za *MOF-5* [35,138,142].

Najvažniji zaključak proistekao iz analize *XRPD* rezultata je da je **za sintezu *MOF-5* neophodna određena količina vode u reakcionom sistemu i da optimalno ona iznosi 0,25 – 0,5 mol vode po mol Zn^{2+} za dobijanje čiste kristalne faze *MOF-5*.**

Bragg-ovi uglovi za četiri najintenzivnije refleksije *MOF-5* su dati u *Tabeli 5*. Inerentan je trend pomeranja Bragg-ovog ugla ka većim vrednostima sa smanjenjem količine vode u uzorcima, uočen za sve četiri karakteristične refleksije *MOF-5*, (200), (220), (400) i (420). Poznato je za kubičnu kristalnu rešetku da parametar jedinične ćelije opada kada Bragg-ov ugao raste. Tako se, iz dobijenih rezultata, može zaključiti da **sa porastom količine vode tokom sinteze raste parametar kristalne rešetke *MOF-5*.**

Tabela 5. Vrednosti Bragg-ovog ugla izabranih karakterističnih refleksija uzoraka MOF-5 sintetisanih sa različitim početnim molskim odnosom H_2O/Zn^{2+} .

Molski odnos H_2O/Zn^{2+}	Bragg-ov ugao			
	(200)	(220)	(400)	(420)
2	6,70	9,54	13,56	15,16
1	6,80	9,64	13,64	15,26
0,50	6,86	9,70	13,70	15,32
0,25	6,94	9,78	13,76	15,40

4.1.3. MORFOLOGIJA SINTETISANIH UZORAKA MOF-5

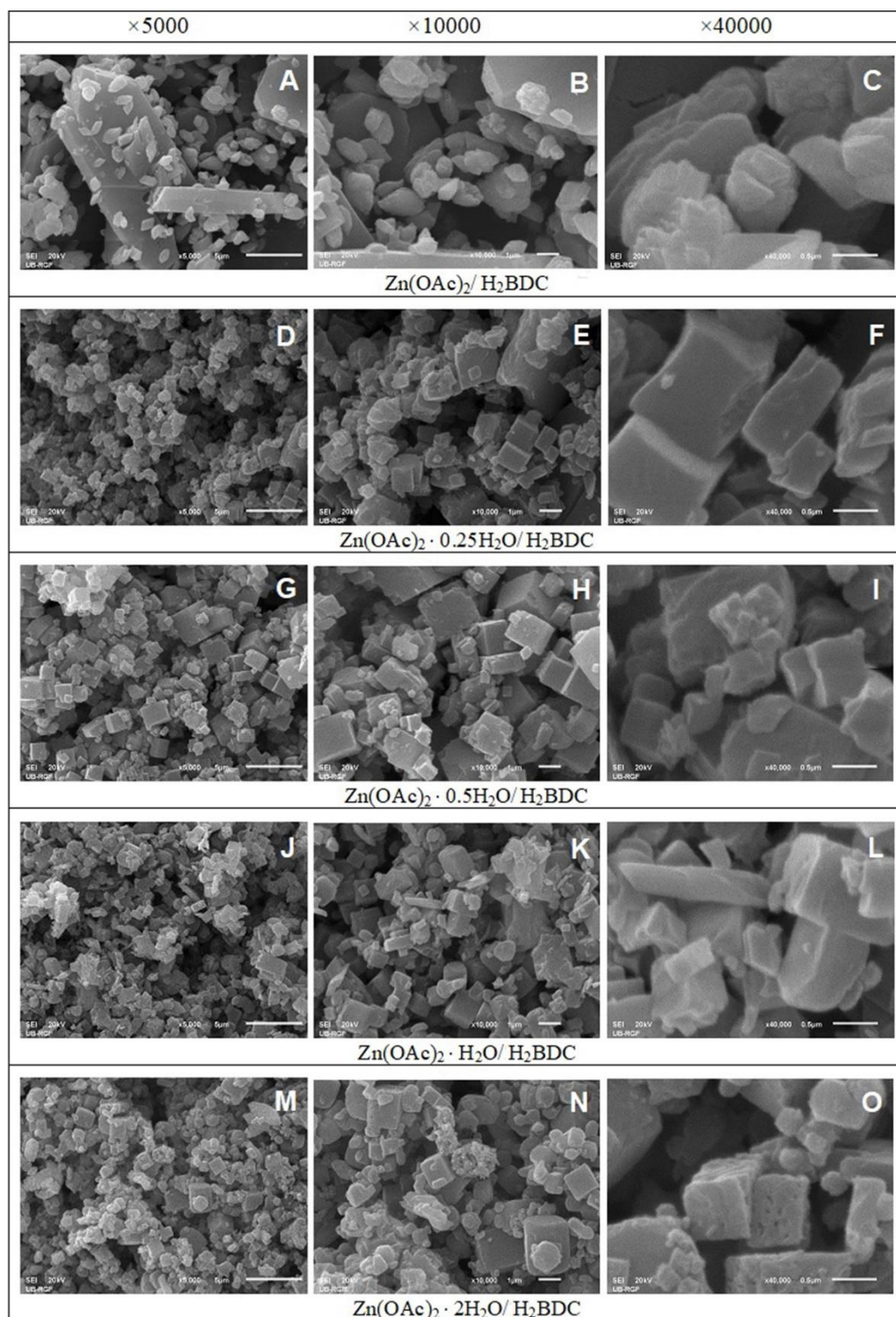
SEM fotografije svih sintetisanih uzoraka su prikazane na *Slici 34*. Može se zaključiti da se morfologija uzoraka pripremljenih u prisustvu vode u najvećoj meri sastoji od kubičnih submikro- i mikrokristala, što je indicacija postojanja kristalne faze MOF-5, prema podacima iz literature [139].

Uzorak $Zn(OAc)_2/H_2BDC$, sintetisan bez dodavanja vode ima drugačiju morfologiju. Kod njega se ne uočavaju pravilni kockasti kristali (*Slika 34. A, B i C*).

Uzorci $Zn(OAc)_2 \cdot 0,25H_2O/H_2BDC$ (*Slika 34. D, E i F*) i $Zn(OAc)_2 \cdot 0,5H_2O/H_2BDC$ (*Slika 28. G, H i I*) sa potpuno čistom MOF-5 fazom sadrže pravilno oblikovane kockaste čestice.

Uzorci sintetisani sa većim količinama vode $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O/H_2BDC$ (*Slika 34. J, K i L*) i $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/H_2BDC$ (*Slika 34. M, N i O*) imaju morfologiju sa visokim sadržajem pravilnih kubičnih čestica, ali poseduju i znatnu količinu čestica različitih dimenzija i morfologija (granularnu, izduženu, kao i različite nepravilne morfologije), što ukazuje na prisustvo neke dodatne faze, drugačije od MOF-5.

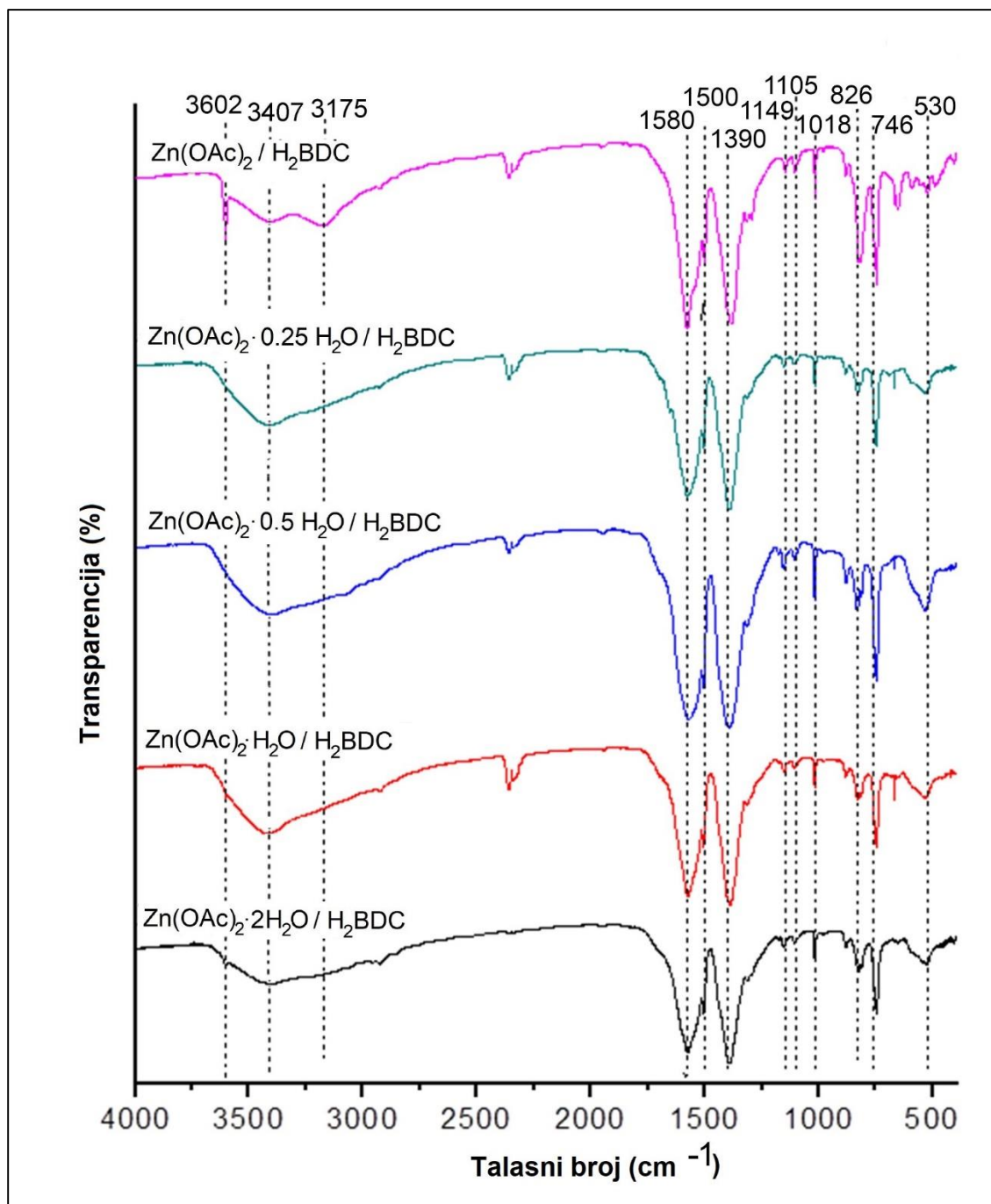
Ovakva morfologija sintetisanih uzoraka, snimljena skenirajućim elektronskim mikroskopom, potvrđuje zaključke proistekle analiziranjem difraktograma X-zračenja, da se potpuno čista kristalna faza MOF-5 kubične strukture može dobiti samo ukoliko se reakcionoj smeši doda optimalna količina destilovane vode, tako da molski odnos H_2O/Zn^{2+} bude 0,25 i 0,5.



Slika 34. SEM fotografije uzoraka $\text{Zn(OAc)}_2/\text{H}_2\text{BDC}$ (A, B, C), $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ (D, E, F), $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ (G, H, I), $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ (J, K, L), $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ (M, N, O), snimljene pri uvećanjima 5000, 10000 i 40000 puta.

4.1.4. FTIR SPEKTRI UZORAKA MOF-5

FTIR spektri svih uzoraka sintetisanih u prisustvu određene količine vode potvrđuju formiranje MOF-5 faze [141]. Prikazani su na *Slici 35.*, gde se uočava međusobna sličnost njihovih spektara, ali su primetne i neke fine razlike.



Slika 35. FTIR spektri uzoraka Zn(OAc)₂/H₂BDC, Zn(OAc)₂·0,25H₂O/H₂BDC, Zn(OAc)₂·0,5H₂O/H₂BDC, Zn(OAc)₂·H₂O/H₂BDC i Zn(OAc)₂·2H₂O/H₂BDC.

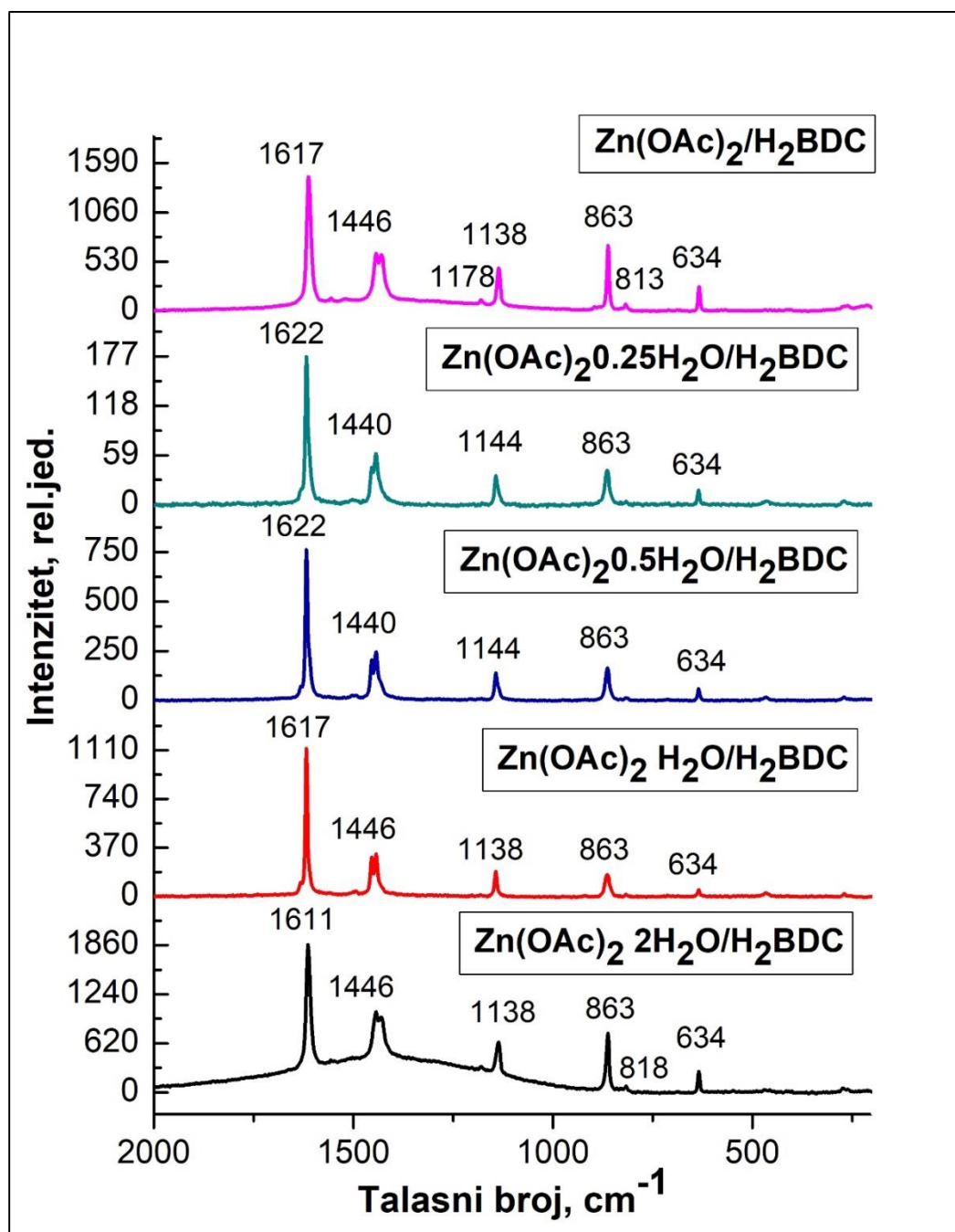
Dve karakteristične jake trake na oko 1580 i 1390 cm^{-1} potiču od asimetričnih i simetričnih istežućih vibracija karboksilatnog anjona $-\text{COO}^-$, respektivno [83,139,143]. Ovaj anjon je sastavni deo *BDC* linkera. Oštar pik na oko 1506 cm^{-1} odgovara $\text{C}=\text{C}$ istežućim vibracijama aromatičnog prstena u *BDC*, $\nu(\text{C}=\text{C})$ [143]. Trake na oko 826 cm^{-1} i 744 cm^{-1} mogu se pripisati aromatičnim $\text{C}-\text{H}$ deformacionim vibracijama van ravni, $\gamma(\text{C}-\text{H})$ u 1,4-disupstituisanim prstenovima *BDC* linkera [143]; traka na 744 cm^{-1} je dosta jača od trake na 826 cm^{-1} , što je karakteristika FTIR spektara *MOF-5* u literaturi [141]. U poređenju sa spektrima drugih uzoraka, sintetisanih u prisustvu vode, spektar uzorka $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ ima najveće relativne intenzitete traka na talasnim brojevima 1506, 744 i 533 cm^{-1} (u odnosu na traku na 826 cm^{-1}). Trake koje potiču od *BDC*, a koje se pripisuju $\text{C}-\text{H}$ deformacionim vibracijama u ravni, se mogu videti u spektrima svih uzoraka na talasnim brojevima 1150, 1018 i 1105 cm^{-1} [143]. Slab oštar pik na 667 cm^{-1} se javlja u spektrima svih uzoraka, osim kod $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$.

FTIR spektar uzorka sintetisanog bez dodavanja vode, $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{BDC}$, primetno se razlikuje od spektara ostalih uzoraka, sintetisanih u prisustvu određene količine vode (*Slika 35*). Ovaj spektar poseduje dodatne trake koje se u ostalim spektrima ne pojavljuju: slabe trake na 550, 521 i 494 cm^{-1} i široka traka na 3175 cm^{-1} . Traka $\gamma(\text{C}-\text{H})$ vibracije na 826 cm^{-1} ima intenzitet uporediv sa intenzitetom trake na 744 cm^{-1} , što nije slučaj u spektrima uzoraka sintetisanih uz prisustvo vode. Traka na 1580 cm^{-1} je uža kod uzorka $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{BDC}$ sa izraženom pojavom ramena na 1540 cm^{-1} . Spektar $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{BDC}$ poseduje traku srednjeg intenziteta na 653 cm^{-1} , koja se ne uočava u spektrima $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ i $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$, dok se kao veoma slaba i slaba pojavljuje u spektrima uzoraka $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ i $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$, respektivno. Na 1501 cm^{-1} se u spektru uzorka $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{BDC}$ pojavljuje traka koja se pripisuje $\nu(\text{C}=\text{C})$ vibraciji. U spektrima svih uzoraka koji su sintetisani sa vodom, ova traka je pomerena ka većim talasnim brojevima, $\approx 1506 \text{ cm}^{-1}$. U spektru $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{BDC}$, dva pika sličnih intenziteta su uočljiva na 1320 i 1290 cm^{-1} i pripisuju se $\text{C}-\text{O}$ istežućim vibracijama u *BDC* [144]. U spektrima ostalih uzoraka, pik na 1314 cm^{-1} je dobro uočljiv (najjači je kod $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$), dok je pik na 1290 cm^{-1} teže primetan. Spektar uzorka $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{BDC}$ poseduje oštru i relativno jaku traku na 3602 cm^{-1} , koja se može pripisati istežućoj vibraciji vodonično vezane OH grupe [143], dok ove trake nema u spektrima $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ i $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$. U spektrima $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ i $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ se ova traka javlja kao slaba. Moguće objašnjenje za postojanje ove trake je pojava $\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ vodonične veze između jednog atoma kiseonika deprotonovanih $-\text{COO}^-$ grupa i atoma vodonika preostalih $-\text{COOH}$ grupa u susednim tereftalnim jedinicama, pri čemu se formiraju poli(hidrogen-tereftalat) lančane strukture [145].

Sva opisana *FTIR* spektralna svojstva potvrđuju ključne činjenice dobijene prethodnim analiziranjem difraktograma X-zračenja. Zaključuje se da su uzorci sintetisani sa 0,25 i 0,5 molova vode po molu Zn^{2+} čist *MOF-5*, dok uzorci sintetisani sa 1 i 2 mola vode po molu Zn^{2+} sadrže malu količinu neke druge faze, pri čemu je *MOF-5* prisutan kao dominantna faza. Uzorak $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{BDC}$, koji je dobijen u odsustvu vode nije *MOF-5*, već uglavnom zink tereftalat i/ili zink hidrogen tereftalat.

4.1.5. RAMANSKI SPEKTRI UZORAKA MOF-5

Ramanski spektri svih uzoraka MOF-5, sintetisanih sa različitim količinama vode, su prikazani na Slici 36.



Slika 36. Ramanski spektri uzoraka Zn(OAc)₂/H₂BDC, Zn(OAc)₂·0,25H₂O/H₂BDC, Zn(OAc)₂·0,5H₂O/H₂BDC, Zn(OAc)₂·H₂O/H₂BDC i Zn(OAc)₂·2H₂O/H₂BDC.

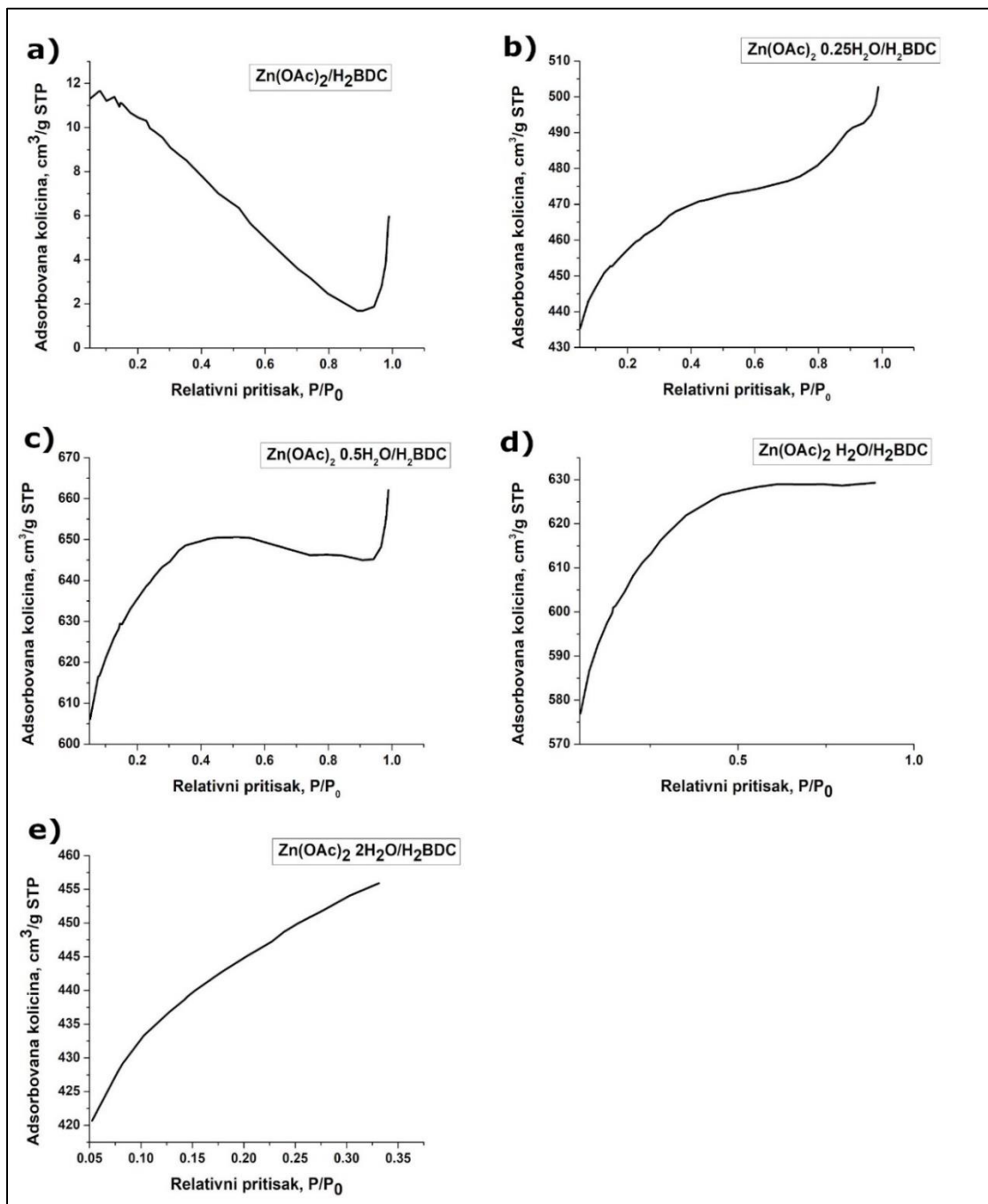
Ramanski spektri potvrđuju postojanje MOF-5 faze u svim uzorcima sintetisanim sa vodom. Pet karakterističnih traka, koje se poklapaju sa podacima u literaturi o ramanskim

spektrima *MOF-5*, se javljaju na talasnim brojevima oko 634, 863, 1138, 1440 i 1620 cm^{-1} [146,147]. Pomenute trake dominiraju i kod uzorka sintetisanog bez dodate vode, $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{BDC}$ (*Slika 36*), ali odnos intenziteta govori o međusobnim strukturnim razlikama uzoraka. Spektri uzoraka $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ i $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ (čista faza *MOF-5*) su praktično identični, kako u pogledu pozicija tako i u pogledu intenziteta traka. Traka na 1620 cm^{-1} se pripisuje istežućim vibracijama benzenovog prstena, dok traka na oko 1440 cm^{-1} (koja se javlja u svim spektrima kao dublet) potiče od istežućih vibracija karboksilatnog anjona, konkretno od kombinacije istežuće vibracije $\nu(\text{C-C})_{\text{B}}$ između benzenovog prstena i karboksilatnog anjona, kao i od simetričnih istežućih vibracija karboksilata, $\nu(\text{C=O})$ [148]. Sa porastom količine vode u uzorcima, od 0,25 do 2 mola vode po molu Zn^{2+} , traka sa pozicijom na 1622 cm^{-1} za $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}^{2+} = 0,25$ i 0,5 pomera se ka nižim talasnim brojevima, na 1617 i 1611 cm^{-1} za $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}^{2+} = 1$ i 2, respektivno, a traka uočena na 1440 cm^{-1} za $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}^{2+} = 0,25$ i 0,5 se pomera ka većim talasnim brojevima, na 1446 cm^{-1} za $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}^{2+} = 1$ i 2. Ramanska traka na 1138 cm^{-1} se javlja usled „disanja“ benzenovog prstena i istežuće vibracije $\nu(\text{C-C})_{\text{B}}$ [148]. Na 863 cm^{-1} je traka koja potiče od $\nu(\text{C-C})_{\text{B}}$ i OCO savijajuće vibracije karboksilatnog anjona u ravni. Na talasnom broju 634 cm^{-1} nalazi se traka koja ukazuje na postojanje savijajuće vibracije organskog benzenovog prstena u ravni, koja se od uzoraka sintetisanih sa 0,25, 0,5 i 1 mol vode po molu Zn^{2+} razlikuje po prisustvu dodatnih traka slabog intenziteta, na 1178 i 813 cm^{-1} . Traka na 1178 cm^{-1} se uočava i u spektru uzorka $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$, deo je “otiska prsta” prisutnog benzena u linkeru i odgovara deformacionim vibracijama $\delta(\text{C-H})$ u ravni. Moguće je da potiče od pojave cink tereftalata i/ili cink hidrogen tereftalata, kao sporedne faze. Traka na 813 cm^{-1} pripisuje se deformacionim vibracijama $\gamma(\text{C-H})$ van ravni. U spektru uzorka $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$ ova traka je pomeren na 818 cm^{-1} [147]. Sličnost spektara $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{BDC}$ i $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$, posebno po prisustvu dodatnih traka na oko 1178 i 813/818 cm^{-1} i istom odnosu intenziteta komponenti dubleta na 1446 cm^{-1} (koji je obrnut kod ostala tri uzorka), ukazuje na prisustvo cink tereftalata i/ili cink hidrogen tereftalata u određenoj meri u uzorku $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$. Spektri ova dva uzorka slična su i po tome što sadrže široki signal u oblasti od oko 900 do 1800 cm^{-1} koji potiče od fluorescencije, koji je znatno jači u slučaju $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{BDC}$. Kod ostala tri uzorka pozadinski signal od fluorescencije se ne zapaža.

Intenziteti svih traka u spektrima uzoraka sintetisanih sa dodatnom vodom rastu sa porastom dodate količine vode pri sintezi, počevši od 0,25 molova vode po molu Zn^{2+} , kada su najmanji, do 2 mola vode po molu Zn^{2+} .

4.1.6. BET IZOTERME I TEKSTURALNE KARAKTERISTIKE UZORAKA MOF-5

Sorpcija azota na površini degaziranih uzoraka MOF-5 je korišćena za snimanje BET izoterme i dobijanje podataka o specifičnoj površini uzoraka, kao i zapremini i površini mikropora, koji su prikazani u *Tabeli 7*. Izoterme su date na *Slici 37*.



Slika 37. BET izoterme sintetisanih uzoraka: **a)** Zn(OAc)₂/H₂BDC, **b)** Zn(OAc)₂·0,25H₂O/H₂BDC, **c)** Zn(OAc)₂·0,5H₂O/H₂BDC, **d)** Zn(OAc)₂·H₂O/H₂BDC i **e)** Zn(OAc)₂·2H₂O/H₂BDC.

Uočava se da uzorak sintetisan bez vode, $Zn(OAc)_2/H_2BDC$, nije *MOF-5*. Njegova adsorpciona izoterma ukazuje da do adsorpcije gotovo ne dolazi (*Slika 37.a*), a vrednosti specifične površine (S_{BET}), zapremine mikropora (V_{mic}) i površine mikropora (S_{mic}) su veoma niske (*Tabela 6.*). Svi uzorci sintetisani u prisustvu određene količine vode imaju velike vrednosti S_{BET} (između 1300 i 1930 m^2g^{-1}) i mogu se smatrati mikroporoznim materijalima.

Porast sadržaja vode u uzorcima $Zn(OAc)_2 \cdot 0,25H_2O/H_2BDC$ i $Zn(OAc)_2 \cdot 0,5H_2O/H_2BDC$, prouzrokovao je promenu S_{BET} od 1396 do 1937 m^2g^{-1} , što je najveća vrednost specifične površine među svim sintetisanim uzorcima. Najveće vrednosti $V_{mic} = 0,83 \text{ cm}^3g^{-1}$ i $S_{mic} = 1590 \text{ m}^2g^{-1}$, takođe su izmerene kod $Zn(OAc)_2 \cdot 0,5H_2O/H_2BDC$. Ovaj rezultat je u skladu sa ostalim rezultatima *FTIR*, Raman, *XRD*, *SEM* karakterizacije, koji ukazuju na najbolje strukturne karakteristike ovog *MOF-5* uzorka.

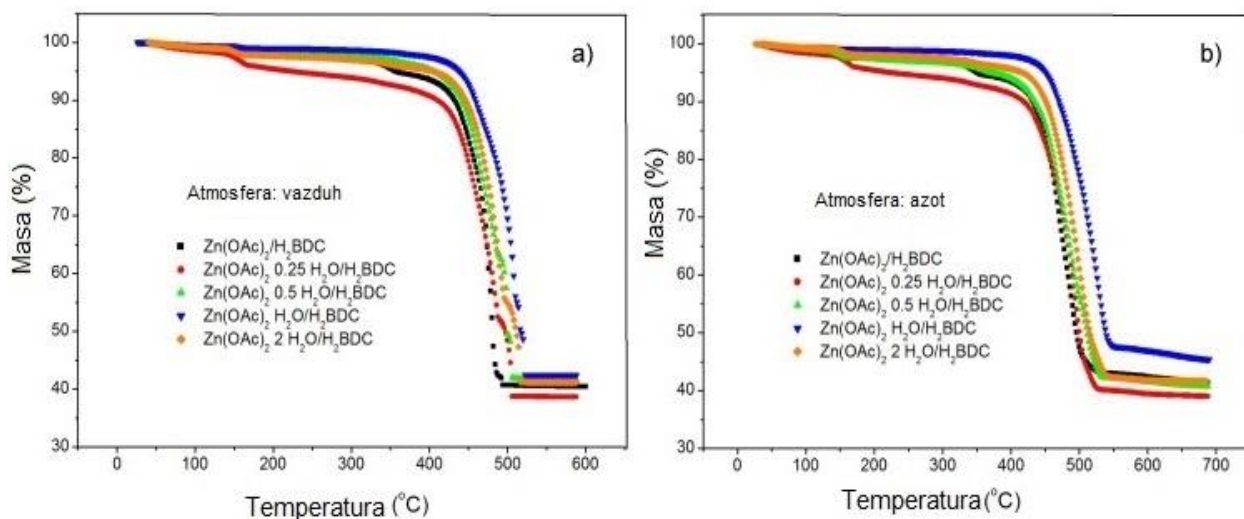
Tabela 6. Teksturalne karakteristike sintetisanih uzoraka *MOF-5*.

Uzorak	$S_{BET} (m^2g^{-1})$	$V_{mic} (cm^3g^{-1})$	$S_{mic} (m^2g^{-1})$
$Zn(OAc)_2/H_2BDC$	$27,5 \pm 1,3$	0,026	49,7
$Zn(OAc)_2 \cdot 0,25H_2O/H_2BDC$	$1395,3 \pm 31,5$	0,598	1145,2
$Zn(OAc)_2 \cdot 0,5H_2O/H_2BDC$	$1937,0 \pm 43,9$	0,832	1590,3
$Zn(OAc)_2 \cdot H_2O/H_2BDC$	$1858,0 \pm 41,4$	0,777	1483,8
$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/H_2BDC$	$1363,6 \pm 29,7$	0,562	1073,4

Sa daljim porastom sadržaja vode, S_{BET} opada do 1858 m^2g^{-1} kod uzorka $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O/H_2BDC$ i do 1364 m^2g^{-1} kod uzorka $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/H_2BDC$, kao što je prikazano u *Tabeli 6.* Poznato je da čak i male promene uslova sinteze, mogu dovesti do dobijanja proizvoda različite strukture, pravaca kristalizacije i sl. Uočljivo je da se kod uzorka sa najvećom količinom vode prisutnom tokom sinteze (sintetisanog sa komercijalnim $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$), dobijaju najniže vrednosti S_{BET} , V_{mic} i S_{mic} . Ne postoji jasna korelacija između S_{BET} vrednosti sva četiri uzorka *MOF-5* sintetisana u prisustvu vode i količine vode koja se tokom sinteze dodaje reakcionom sistemu. Ova činjenica se može objasniti kombinovanim uticajem različitih faktora. Postoji nekoliko mogućih objašnjenja koja se mogu uzeti u obzir kao razlog pojave ove nelinearne veze između količine prisutne vode u uzorcima i njihovih S_{BET} vrednosti: molski odnos reaktanata, razlike u kristalnoj strukturi (npr. prisustvo dodatne faze pri molskom odnosu $H_2O/Zn^{2+} = 1$ i 2, razlike u veličini i obliku kristala), delimično blokirane, popunjene (zauzete) pore, vodena para može hemijski aktivirati sve procese, distorzija mrežne strukture uzokovana raskidanjem Zn-O veze.

4.1.7. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA UZORAKA MOF-5

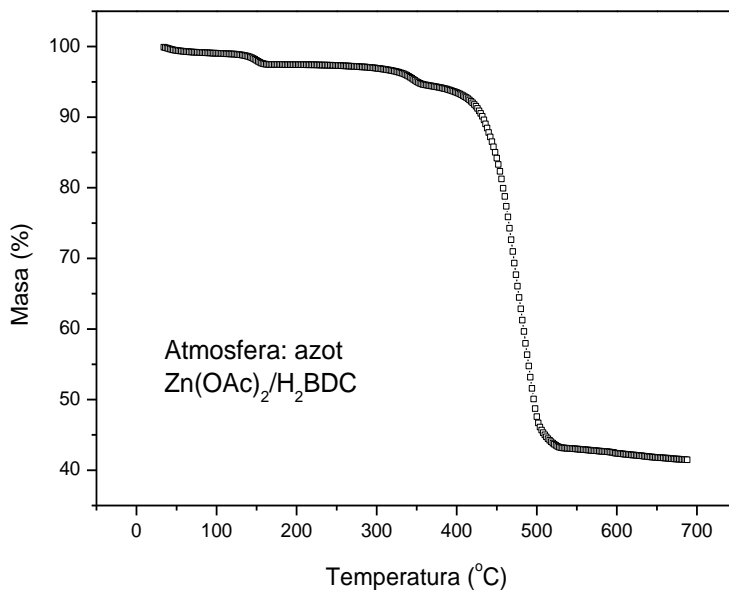
Termogrami sintetisanih uzoraka *MOF-5*, dobijeni merenjima u atmosferi vazduha i azota, prikazani su na *Slici 38. a) i b)*, respektivno.



Slika 38. TGA krive sintetisanih uzoraka: $Zn(OAc)_2/H_2BDC$, $Zn(OAc)_2 \cdot 0,25H_2O/H_2BDC$, $Zn(OAc)_2 \cdot 0,5H_2O/H_2BDC$, $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O/H_2BDC$ i $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/H_2BDC$, dobijene merenjem u atmosferi vazduha **a)** i azota **b)**.

Termička stabilnost svih uzoraka sintetisanih u prisustvu određene količine vode je prilično slična: do 400 °C na termogramu je nagib krive vrlo mali, što znači da ne dolazi do značajnog gubitka mase. Na ~ 400 °C započinje naglo opadanje mase, što ukazuje na raspad jedinjenja. Uočljiv je jedan glavni korak prilikom gubitka mase koji se pripisuje raspadanju organskog linkera u opsegu od 400 do 500 °C. Ovakvo ponašanje sintetisanog materijala je u skladu sa dosadašnjim objavljenim podacima [71,138]. Materijal je potpuno razoren na temperaturi ~ 500 °C kod uzoraka na vazduhu, dok su se uzorci u atmosferi azota raspali na oko ~ 550 °C, što se na termogramu detektuje kao masa ostatka koja se pri daljem porastu temperature ne menja i čini oko 40% od početne mase uzoraka. Nešto brža kinetika razaranja u atmosferi vazduha se dešava usled pregrevanja uzorka koje se javlja kao posledica sagorevanja karbonizovanih ostataka. Pri zagrevanju u atmosferi azota, na termogramu se vidi da je visina krajnjeg platoa nešto veća po završetku raspadanja uzorka, zbog delimične karbonizacije organske materije, usled čega zaostali karbonizovani ostaci utiču na porast mase. Ova pojava je naročito izražena kod uzorka $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O/H_2BDC$ na ~ 550 °C. Detaljnijim posmatranjem se uočava da pomenuti uzorak ima najmanji gubitak mase u temperaturskom opsegu od 25 do 400 °C. Imajući u vidu prethodna istraživanja, gde je gubitak mase u sličnom opsegu temperatura pripisivan desorpciji higroskopske vode, koja je u uzorcima prisutna usled izloženosti vazduhu pre TGA, može se zaključiti sa *Slike 38 a) i b)* da je uzorak $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O/H_2BDC$ adsorbovao najmanju količinu vode u odnosu na ostale uzorke, odnosno da je najslabije higroskopan [138]. Sa druge strane, uzorak $Zn(OAc)_2 \cdot 0,25H_2O/H_2BDC$, koji je čist *MOF-5*, adsorbovao je najveću količinu vode, tako da je

primetno higroskopian. Ova činjenica potvrđuje prethodne podatke koji govore o osetljivosti na vlagu, *MOF-5* i njemu sličnih *MOF* koji sadrže karboksilne kiseline kao ligande [149]. U temperaturskom opsegu od 25 do 400 °C, *TGA* krive uzorka $Zn(OAc)_2/H_2BDC$, pokazuju dva gubitka mase: oko 150 °C i oko 350 °C (*Slika 39*).



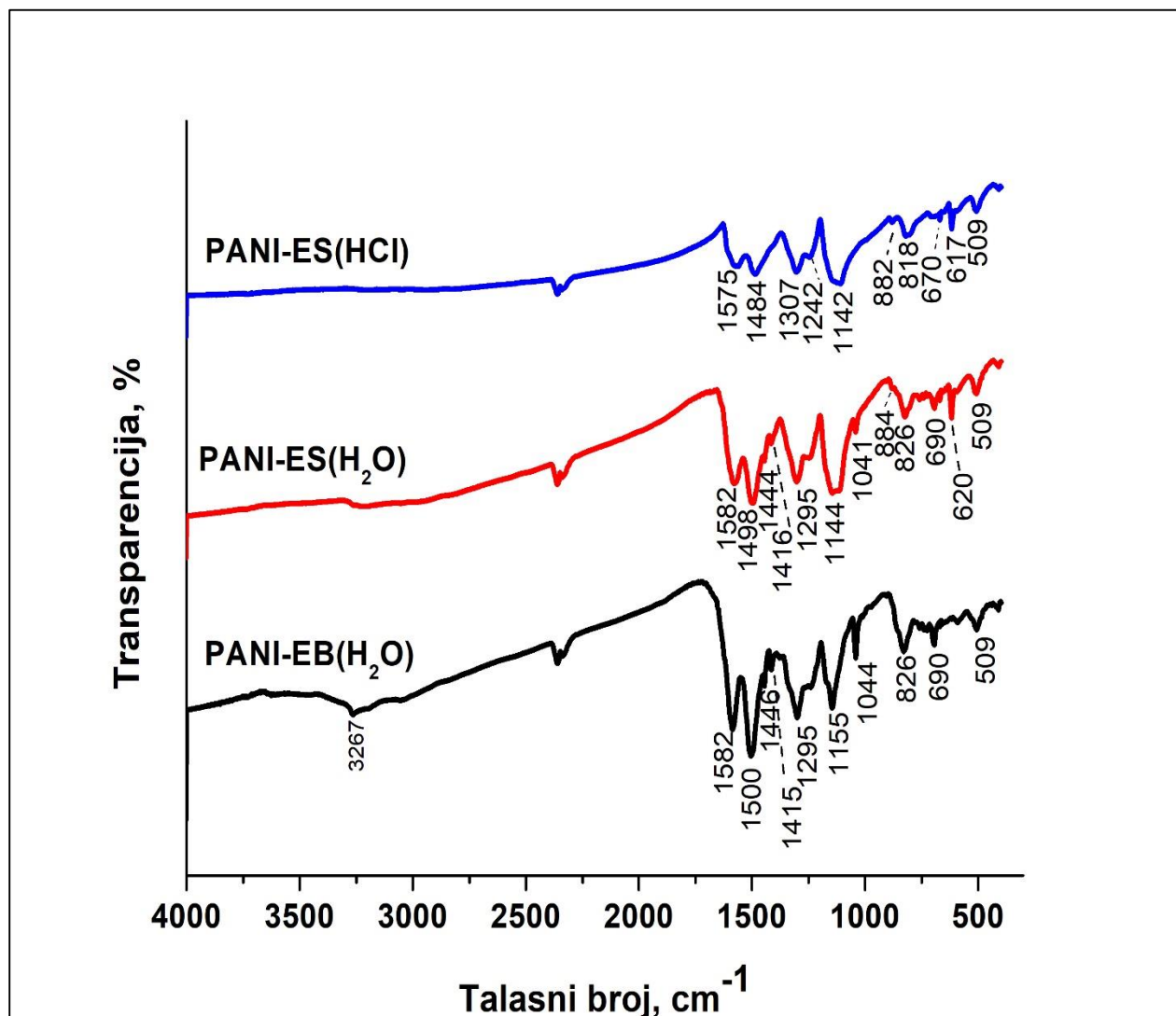
Slika 39. TGA kriva uzorka $Zn(OAc)_2/H_2BDC$, snimljena u atmosferi azota.

Ovakvo ponašanje postoji samo kod uzorka sintetisanog bez dodavanja vode, dok kod svih ostalih u pomenutom opsegu temperatura postoji samo jedan značajan gubitak mase na oko 150 °C (*Slika 38a,b*). Ova činjenica ukazuje na različitu strukturu $Zn(OAc)_2/H_2BDC$ i upućuje da se adsorbovana voda vezuje za dve različite vrste mesta sa drugačijim energijama interakcije.

4.2. KARAKTERIZACIJA POLIANILINA

4.2.1 FTIR SPEKTRI UZORAKA PANI

FTIR spektri svih sintetisanih formi polianilina, *PANI-ES(HCl)*, *PANI-ES(H₂O)* i *PANI-EB(H₂O)*, su prikazani na *Slici 40*.



Slika 40. FTIR spektri sintetisanih uzoraka *PANI-ES(HCl)*, *PANI-ES(H₂O)* i *PANI-EB(H₂O)*.

U FTIR spektrima se uočavaju razlike u spektrima protonovanih, *ES* formi, *PANI-ES(H₂O)* i *PANI-ES(HCl)* i deprotonovane, *EB* forme, *PANI-EB(H₂O)*.

Karakteristična jaka traka na talasnom broju $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ se pripisuje $C=C$ istežućoj vibraciji hinonoidnog prstena (*Q*), $\nu(C=C)_Q$ i prisutna je u svim formama *PANI* [150,151]. Na $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ se nalazi traka koja potiče od istežućih vibracija benzenoidnog prstena (*B*).

Trake na talasnim brojevima između 1295 i 1308 cm^{-1} se javljaju usled $C-N$ istežućih vibracija sekundarnog aromatičnog amina u *PANI*, $\nu(C-N)_{sec}$ [150,151]. Na 1247 i 1242 cm^{-1}

u spektrima *PANI-ES(H₂O)* i *PANI-ES(HCl)*, respektivno, nalaze se trake koje su indicacija električne provodljivosti i potiču od $C - N^{+}$ istežanja u polaronskim jedinicama u *PANI-ES* formi, $\nu(C - N^{+})_{\text{polaron}}$ [150,151].

Traka slabog intenziteta u spektru uzorka *PANI-EB(H₂O)* na talasnom broju 1234 cm^{-1} se javlja usled $C - N$ istežanja u *BBB* jedinicama [150]. Kod uzoraka *PANI-ES(H₂O)* i *PANI-ES(HCl)* jake trake na 1144 i 1142 cm^{-1} , respektivno, postoje kao posledica vibracija u naelektrisanim *PANI* jedinicama $B - NH^{+} = Q$ i/ili $B - NH^{+} - B$, kao i usled asimetričnih istežućih vibracija $\nu_{as}(SO_3)$ u HSO_4^{-} kontrajonu, što ukazuje na visok stepen delokalizacije elektrona u *PANI* [150]. Umesto ove trake, u spektru deprotonovanog uzorka *PANI-EB(H₂O)* se nalazi oštija traka, pozicionirana na 1155 cm^{-1} , slabijeg relativnog intenziteta (npr. u odnosu na $\nu(C - N)_{\text{sec}}$ traku na $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$), koja se može pripisati $B-NH-B$ vibraciji i aromatičnoj $C-H$ deformacionoj vibraciji u ravni, $\delta(C - H)$ [150].

U spektrima *PANI-ES(H₂O)* i *PANI-ES(HCl)* na talasnim brojevima ~ 880 i 620 cm^{-1} nalaze se trake koje se javljaju usled prisustva dopant anjona HSO_4^{-} i SO_4^{2-} [150–152]. U *FTIR* spektru uzorka *PANI-EB(H₂O)* primećuje se nedostatak ovih traka, što je i očekivano jer se radi o dedopiranom obliku. Na $\sim 3270 \text{ cm}^{-1}$ kod uzorka *PANI-EB(H₂O)* postoji široka traka koja se pripisuje $N-H$ istežućoj vibraciji sekundarnog amina u lancu *PANI*.

4.3. KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA MOF-5/EB(H₂O)

4.3.1. MASE SINTETISANIH UZORAKA KOMPOZITA MOF-5/EB(H₂O)

Uzorci kompozita MOF-5/EB(H₂O) sintetisanih u DMF na način prikazan u Poglavlju 3.2.5. izmereni su nakon sušenja i njihove mase prikazane su u **Tabeli 7**.

Tabela 7. Mase sintetisanih uzoraka serije kompozita MOF-5/PANI-EB(H₂O).

Uzorak	Dobijena masa kompozita, g
25%MOF-5/EB(H ₂ O)	0,5694
50%MOF-5/EB(H ₂ O)	1,3527
75%MOF-5/EB(H ₂ O)	1,9344

4.3.2. SADRŽAJ CINKA U KOMPOZITIMA MOF-5/EB(H₂O)

Sadržaj cinka u svim kompozitima MOF-5/EB(H₂O) je određivan metodom FAAS. Na osnovu izmerenih vrednosti koncentracije cinka izračunat je sadržaj MOF-5 u kompozitima.

Za tip kompozita sintetisanih od MOF-5 i PANI-EB(H₂O) u organskom rastvaraču DMF je bilo naročito interesantno odrediti sadržaj Zn, zbog malog dobijenog prinosa, a sa druge strane njihovih visokih vrednosti specifične površine (Poglavlje 4.3.7) koje su uporedive, pa čak i veće od specifične površine čistog MOF-5 (Poglavlje 4.1.6). Koncentracije Zn u kompozitima MOF-5/EB(H₂O) su prikazane u **Tabeli 8**.

Tabela 8. Sadržaj cinka u sintetisanim kompozitima MOF-5/EB(H₂O) izmeren FAAS tehnikom i sadržaj MOF-5 izračunat na osnovu koncentracije Zn.

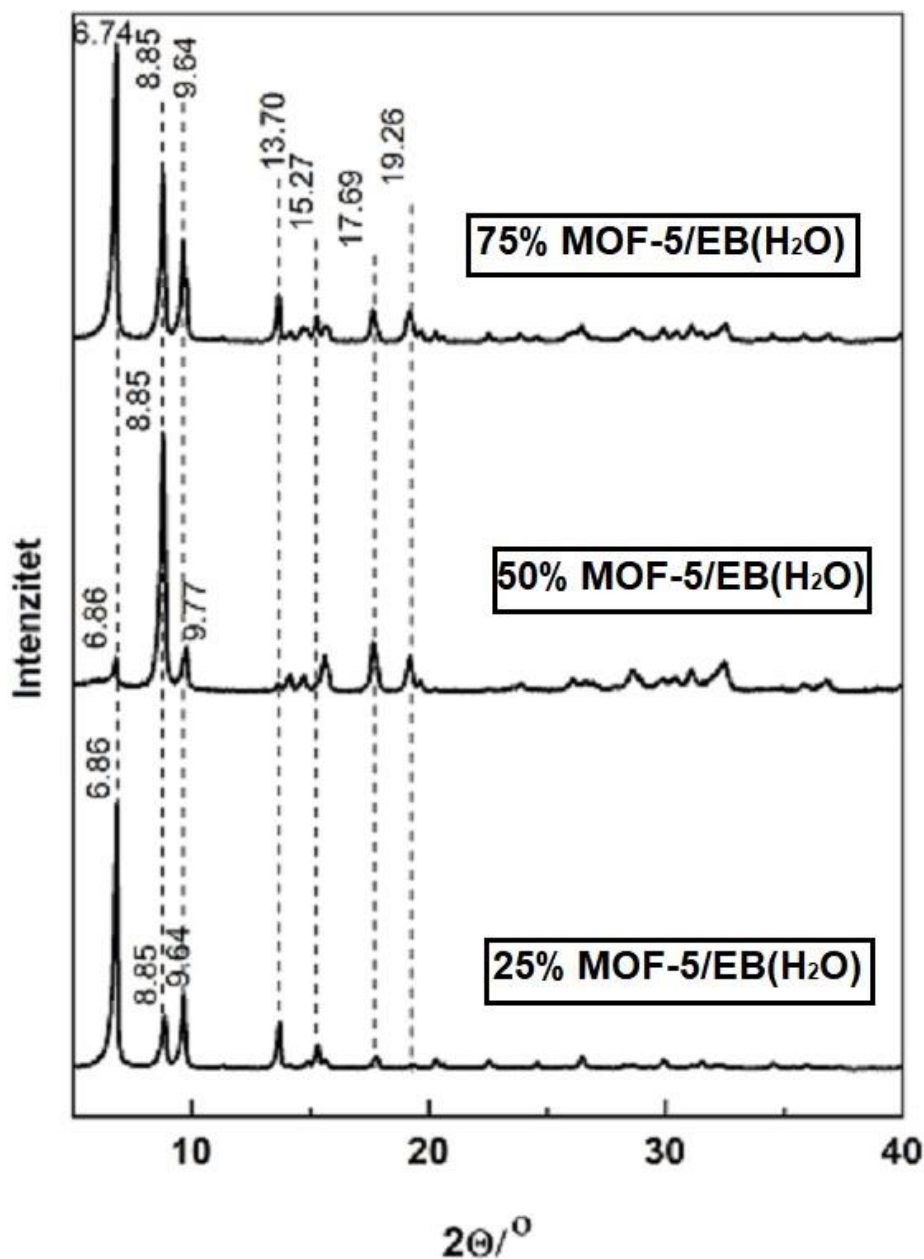
Uzorak	Sadržaj Zn u kompozitu MOF-5/EB(H ₂ O) (%)	Sadržaj MOF-5 u kompozitu MOF-5/EB(H ₂ O) (%)
25% MOF-5/EB(H ₂ O)	23,9	71,0
50% MOF-5/EB(H ₂ O)	26,1	77,4
75% MOF-5/EB(H ₂ O)	28,9	89,0

Uočava se značajan porast sadržaja MOF-5 u odnosu na očekivane, teorijske vrednosti. Proračun pokazuje da je MOF-5 dominantna komponenta, što se jasno može zaključiti i iz FTIR spektara (Poglavlje 4.2.5.). Na ovu činjenicu ukazuje i velika specifična površina, čak veća od

specifične površine čistog *MOF-5* (Poglavlje 4.2.7.). Mogući razlog velikog sadržaja *MOF-5* u ovim kompozitima, odnosno smanjenog prisustva *PANI-EB(H₂O)* je da nije sav dispergovani *PANI-EB(H₂O)* bio vezan za mrežnu strukturu *MOF-5* tokom mešanja disperzije *MOF-5/EB(H₂O)* u *DMF* tokom 3 h. Moguće je da je jedan deo *PANI-EB(H₂O)* u dobijenom talogu kompozita rastvoren u hloroformu, a zatim uklonjen filtracijom u poslednjem koraku sinteze.

4.3.3. RENDGENOSTRUKTURNA ANALIZA KOMPOZITA *MOF-5/EB(H₂O)*

Kristalna struktura kompozita *MOF-5* i *PANI-EB(H₂O)* sintetisanih u *DMF* je analizirana na osnovu snimljenih difraktograma prikazanih na *Slici 41*.



Slika 41. Difraktogrami sintetisanih kompozita 25%*MOF-5/EB(H₂O)*, 50%*MOF-5/EB(H₂O)* i 75%*MOF-5/EB(H₂O)*.

Pikovi na malim 2θ uglovima, kod svih uzoraka kompozita *MOF/EB*, predstavljaju indicaciju da su nastali reflektovanjem x-zraka sa površina mikroporoznih materijala sa velikim brojem sićušnih pora i šupljina [153]. Karakteristične refleksije kristalnog *MOF-5* na 2θ oko $6,8^\circ$, $9,7^\circ$, $13,7^\circ$ i $15,3^\circ$, se javljaju u difraktogramima svih uzoraka [136,138]. Čist *MOF-5* ima izraženu

releksiju na $2\theta = 6,86^\circ$ koji potiče od (200) ravni kristalne rešetke [136]. Ova refleksija je najjača kod kompozita 25%*MOF-5/EB(H₂O*)i 75%*MOF-5/EB(H₂O*), dok kod uzorka 50%*MOF-5/EB(H₂O*) ima najmanji intenzitet. Pik na $2\theta = 9,7^\circ$ se pripisuje ravni (220) kristalne rešetke *MOF-5* i kod svih uzoraka je slabijeg intenziteta od pika na $2\theta = 6,8^\circ$, osim kod uzorka 50%*MOF-5/EB(H₂O*) kod koga je pik na $2\theta = 9,7^\circ$ nešto jači od pika na $6,9^\circ$. Veći intenzitet refleksije na $2\theta = 6,8^\circ$ u odnosu na pik $2\theta = 9,7^\circ$ ukazuje da je kubična kristalna struktura *MOF-5* kod uzoraka 25%*MOF-5/EB(H₂O*)i 75%*MOF-5/EB(H₂O*) očuvana u najvećoj meri [136,138].

Kompozit 50%*MOF-5/EB(H₂O*) ima nešto drugačiji izgled difraktograma u odnosu na ostala dva uzorka. Najverovatnije, kod njega preovlađuje tetragonalna kristalna rešetka u strukturi *MOF-5*, ali razlog ovog izuzetka nije poznat [138].

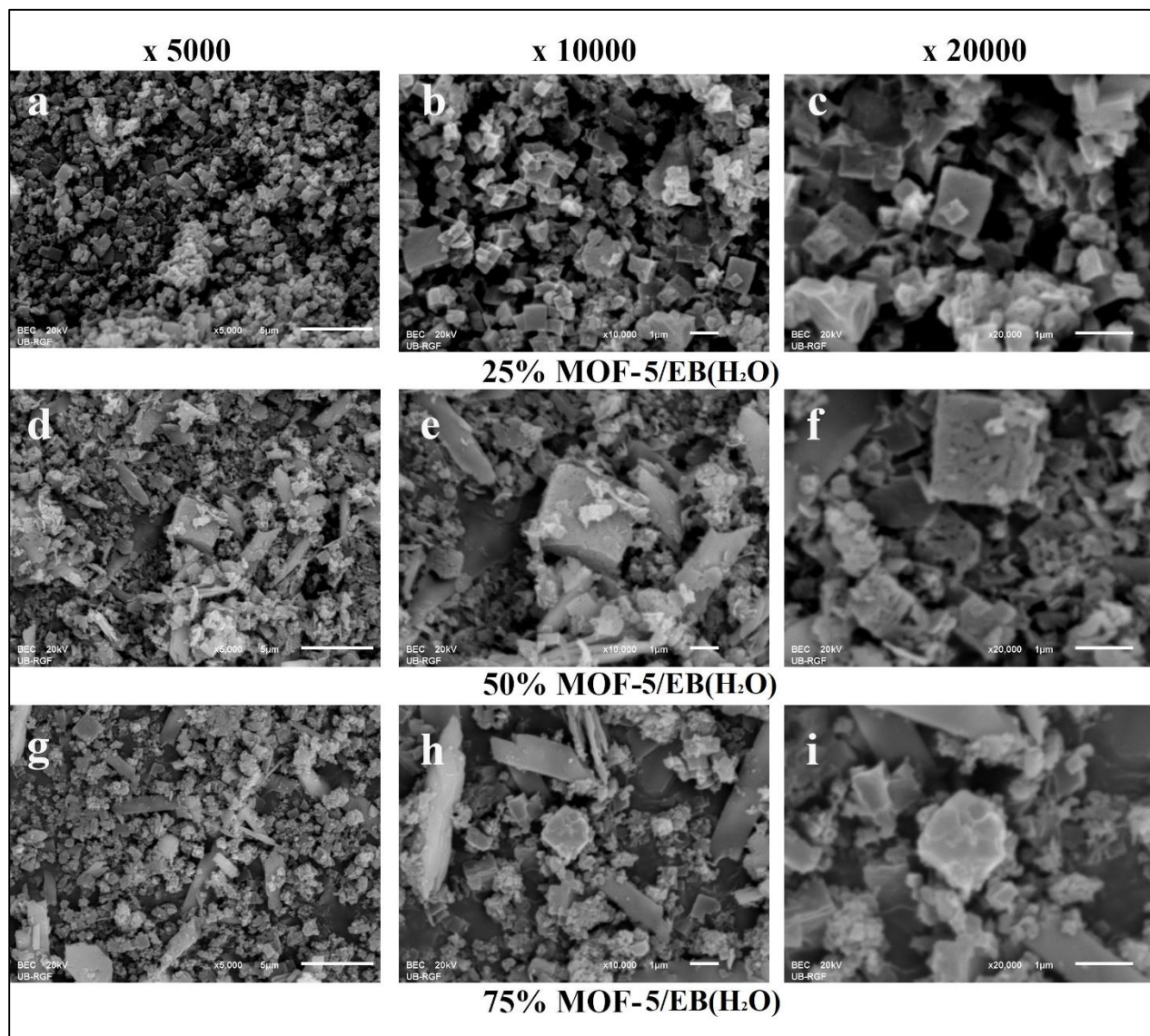
Difraktogrami kompozita serije *MOF-5/EB(H₂O*) se sastoje od oštih pikova, dok se amorfni deo koji se javlja usled postojanja *PANI-EB(H₂O*) ne primećuje. Ovo može biti posledica fine disperzije *PANI-EB(H₂O*) u *MOF-5* matriksu u vidu veoma tankog filma, što je potvrđeno analiziranjem morfologije pomoću *SEM* fotografija (Poglavlje 4.3.4.). Usled toga je nemoguće detektovati izdvojenu fazu *PANI-EB(H₂O*) pomoću *XRPD*.

Refleksija na $2\theta = 8,8^\circ$ je značajnog intenziteta i kod ove serije uzoraka je najizraženija. Treba imati na umu da je u sintezi ovih kompozita korišćena samo frakcija *PANI-EB(H₂O*) koja se rastvara u *DMF*.

Odnos intenziteta pikova u difraktogramu uzorka 50%*MOF-5/EB(H₂O*)veoma je nalik onima u difraktogramu *Zn(OAc)₂/H₂BDC*, gde su korišćeni anhidrovani cink acetat (*Zn(OAc)₂*) i tereftalna kiselina u *DMF* [136], što ukazuje na moguće postojanje cink tereftalata i/ili cink hidrogen tereftalata, pored faze *MOF-5*. Međutim, prisustvo *MOF-5* je i dalje dominantno, što je u skladu sa izuzetno velikom specifičnom površinom ovog kompozita (Poglavlje 4.3.7.), koja se može porediti sa čistim *MOF-5* [136].

4.3.4. MORFOLOGIJA KOMPOZITA $MOF-5/EB(H_2O)$

S obzirom da korišćeni čist $MOF-5$, sintetisan u formi $Zn(OAc)_2 \cdot 0,5H_2O/H_2BDC$, ima kubičnu morfologiju [136], zanimljivo je bilo ispitati na koji način prisustvo različitih oblika $PANI$, kao i različiti načini sinteze kompozita, utiču na morfologiju. Na *Slici 42.* su prikazane SEM fotografije uzoraka kompozita tipa $MOF-5/EB(H_2O)$.



Slika 42. SEM fotografije uzoraka 25% $MOF-5/EB(H_2O)$ (a-c), 50% $MOF-5/EB(H_2O)$ (d-f) i 75% $MOF-5/EB(H_2O)$ (g-i), snimljene pri uvećanjima 5000, 10000 i 20000 puta.

Kod kompozita sintetisanih sa $PANI-EB(H_2O)$, najveća uređenost i najsitnije čestice su dobijene u uzorku 25% $MOF-5/EB(H_2O)$, što je suprotno od očekivanog, s obzirom na najmanju prisutnu količinu $MOF-5$ u odnosu na ostale uzorke. Kubična forma je u ovim uzorcima dobro očuvana, pa se može zaključiti da prisustvo $PANI-EB(H_2O)$ nije drastično uticalo na uređenost

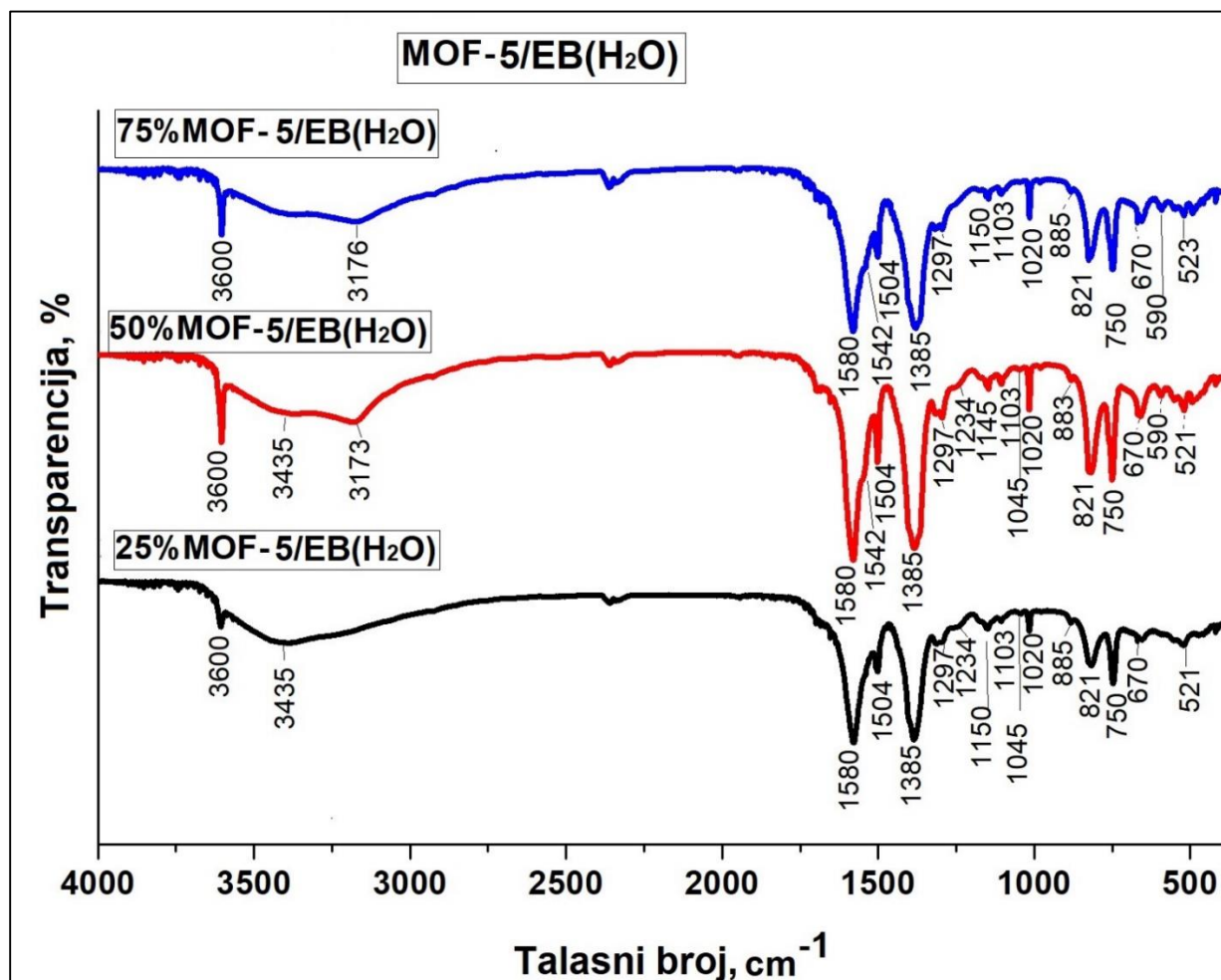
morfolgije. Čestice su submikronskih dimenzija, pretežno karakterističnog kubičnog (kockastog) oblika.

Kompoziti $50\%MOF-5/EB(H_2O)$ i $75\%MOF-5/EB(H_2O)$ imaju sličnu morfolgiju. Detektuje se pojava čestica različitog oblika i veličina. Mnoge su kubične, ali veliki deo čine izdužene, zrnaste, u vidu pahuljica i drugih nepravilnih oblika mikronskih i submikronskih dimenzija. Na površini većih, najčešće kubičnih čestica, može se uočiti veliki broj šupljina i pora malih dimenzija, usled čega ovi kompoziti imaju jako veliku poroznost. Ova činjenica je najviše uočljiva kod uzorka $50\%MOF-5/EB(H_2O)$, čija površina ima izgled suđera (*Slika 42.d-f*).

U kompozitu $75\%MOF-5/EB(H_2O)$ prisutna je slojevitost i čestice različitih oblika i veličina od ~ 100 nm do nekoliko mikrometara (*Slika 42.g-i*).

4.3.5. FTIR SPEKTRI KOMPOZITA $MOF-5/EB(H_2O)$

FTIR spektri svih kompozita $MOF-5$ i $PANI-EB(H_2O)$ su prikazani na *Slici 43*.



Slika 43. FTIR spektri uzoraka $25\%MOF-5/EB(H_2O)$, $50\%MOF-5/EB(H_2O)$ i $75\%MOF-5/EB(H_2O)$.

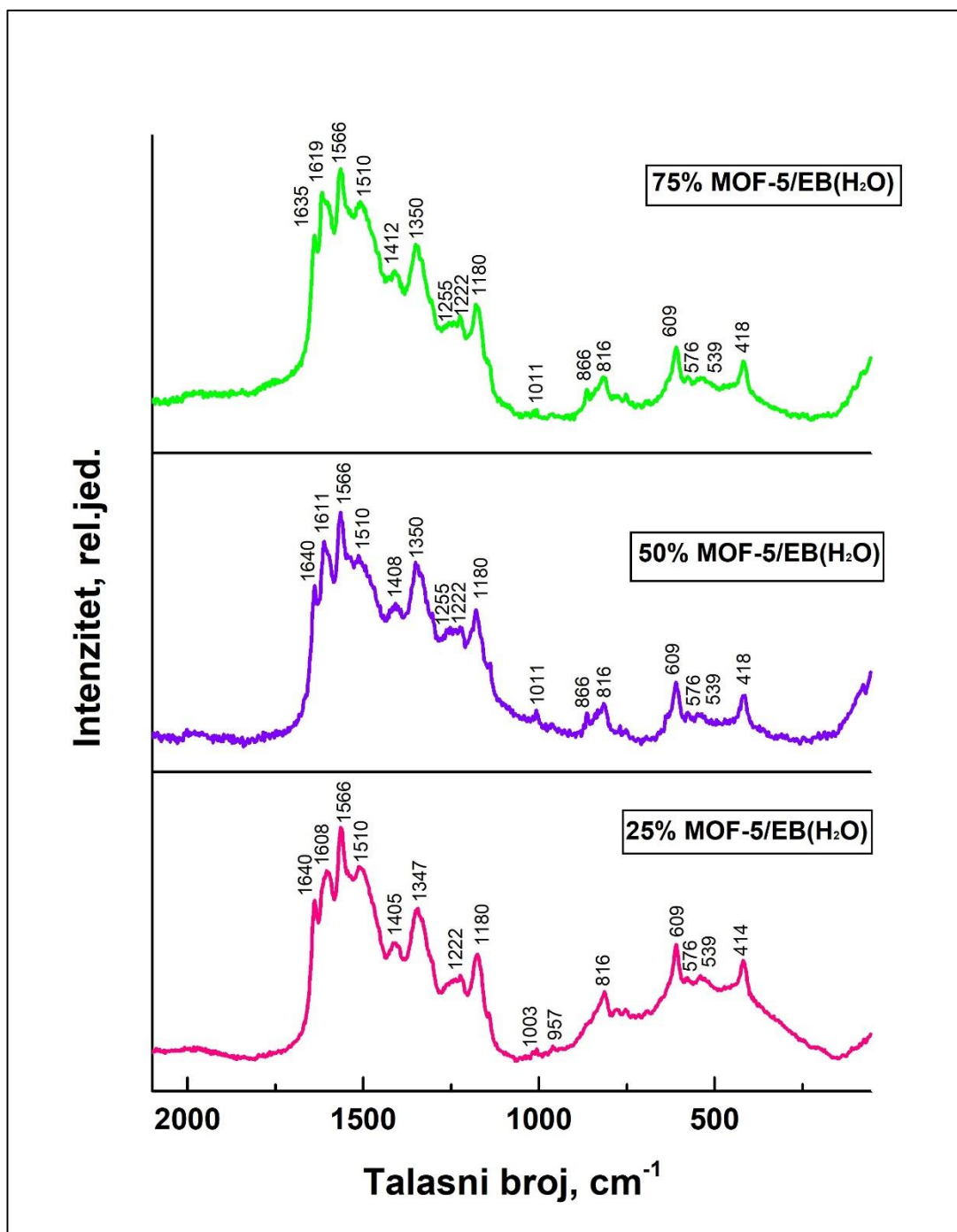
FTIR spektri ovih kompozita potvrđuju prisustvo obe komponente od kojih se sastoje. Karakteristične trake *PANI* ukazuju na postojanje njegove deprotonovane forme u uzorku.

Na prvi pogled se može zaključiti da se *FTIR* spektri ove vrste kompozita sa različitim međusobnim masenim odnosom *MOF-5* i *PANI-EB(H₂O)* veoma malo razlikuju i svi ukazuju na činjenicu da *MOF-5* komponenta preovlađuje u odnosu na *PANI*, jer su trake karakteristične za *EB(H₂O)* relativno slabog intenziteta.

Dve trake na talasnim brojevima oko 1580 cm⁻¹ i 1385 cm⁻¹ su prisutne u svim spektrima i potiču, pre svega, od asimetričnih i simetričnih istežućih vibracija karboksilatnog anjona – COO⁻, respektivno, u *BDC* linkeru *MOF-5* [83,136,138,143]. Dodatno, C=C istežuća vibracija *Q* prstena *PANI*, $\nu(C = C)_Q$ doprinosi traci na 1580 cm⁻¹ u svim spektrima ovog kompozita. Traka $\nu(C = C)_Q$ vibracije je jedna od karakterističnih jakih traka u spektru *PANI*, na talasnim brojevima između 1580-1590 cm⁻¹ [150,151]. Istežuća C-N vibracija u *QBQ* jedinicama *PANI-EB(H₂O)*, $\nu(C - N)_{QBQ}$, doprinosi traci na 1390 cm⁻¹ i predstavlja odliku deprotonovane forme *PANI* [150]. Očekuje se da intenzitet ove dve trake raste sa povećanjem sadržaja *MOF-5* u kompozitima, ali je ova serija uzoraka izuzetak, jer su kod kompozita *50% MOF-5/EB(H₂O)* dve trake najjače i ne može se uočiti pravilan trend povećanja intenziteta sa porastom početne koncentracije *MOF-5*. Oštra traka na 1504 cm⁻¹ potiče od istežućih vibracija *B* prstena *PANI* i C = C istežućih vibracija aromatičnog prstena *BDC* linkera u *MOF-5* [136,143]. Pik slabog intenziteta na 1695 cm⁻¹ se pripisuje C – O istežućim vibracijama u *BDC* linkeru i najizraženiji je kod uzorka *50%MOF-5/EB(H₂O)* [143]. Dva slaba pika na 1295 i 1316 cm⁻¹ u *FTIR* spektrima uzoraka sa *PANI-EB(H₂O)* se javljaju usled C – O istežućih vibracija u *BDC* linkeru *MOF-5*, $\nu(C - O)$ i C – N istežućih vibracija sekundarnog amina *PANI*, $\nu(C - N_{sec})$ [136,150,151]. Na 1234 cm⁻¹ se pojavljuje slaba traka koja se pripisuje C – N istežanju *BBB* jedinice [150]. Traka veoma slabog intenziteta na 1150 cm⁻¹ se može pripisati B-NH-B vibraciji i aromatičnoj C-H deformacionoj vibraciji u ravni, $\delta(C - H)$ [150]. Širok apsorpcioni rep iznad 2000 cm⁻¹ koji ukazuje na električnu provodljivost, u spektrima kompozita sa *PANI-EB(H₂O)* se ne pojavljuje, što je i očekivano. Trake koje se javljaju usled C – H deformacionih vibracija u ravni u *BDC* linkeru nalaze se u spektrima na istim talasnim brojevima kao kod čistog *MOF-5*, 1150 i 1020 cm⁻¹ (*Poglavlje 4.1.4.*) [136]. Na 821 i 750 cm⁻¹ su trake koje se pripisuju aromatičnim C-H deformacionim vibracijama van ravni, $\gamma(C - H)$ u 1,4-disupstituisanim prstenovima *BDC* linkera [136]. Široka traka na ~ 3435 cm⁻¹ postoji isključivo u spektrima kompozita sa *PANI-EB(H₂O)* i javlja se usled N-H istežuće vibracije sekundarnog amina duž lanca *PANI*, $\nu(C - N_{sec})$, dok se na 3600 cm⁻¹ javlja oštar pik kao posledica istežuće vibracije vodonične veze OH grupe u *BDC* linkeru i njegov intenzitet je veći kod kompozita sa većim sadržajem *MOF-5* [136,143].

4.3.6. RAMANSKI SPEKTRI KOMPOZITA $MOF-5/EB(H_2O)$

Ramanski spektri svih sintetisanih kompozita serije $MOF-5/EB(H_2O)$ su prikazani na *Slici 44*.



Slika 44. Ramanski spektri uzoraka 25%MOF-5/EB(H₂O), 50%MOF-5/EB(H₂O) i 75% MOF-5/EB(H₂O).

Ramanski spektri svih uzoraka kompozita *MOF-5/EB(H₂O)* poseduju trake koje potvrđuju prisustvo obe komponente, od čije zastupljenosti zavisi njihov intenzitet. Mada su ovi spektri međusobno veoma slični, postoje određene razlike u položaju i intenzitetu traka ovih kompozita.

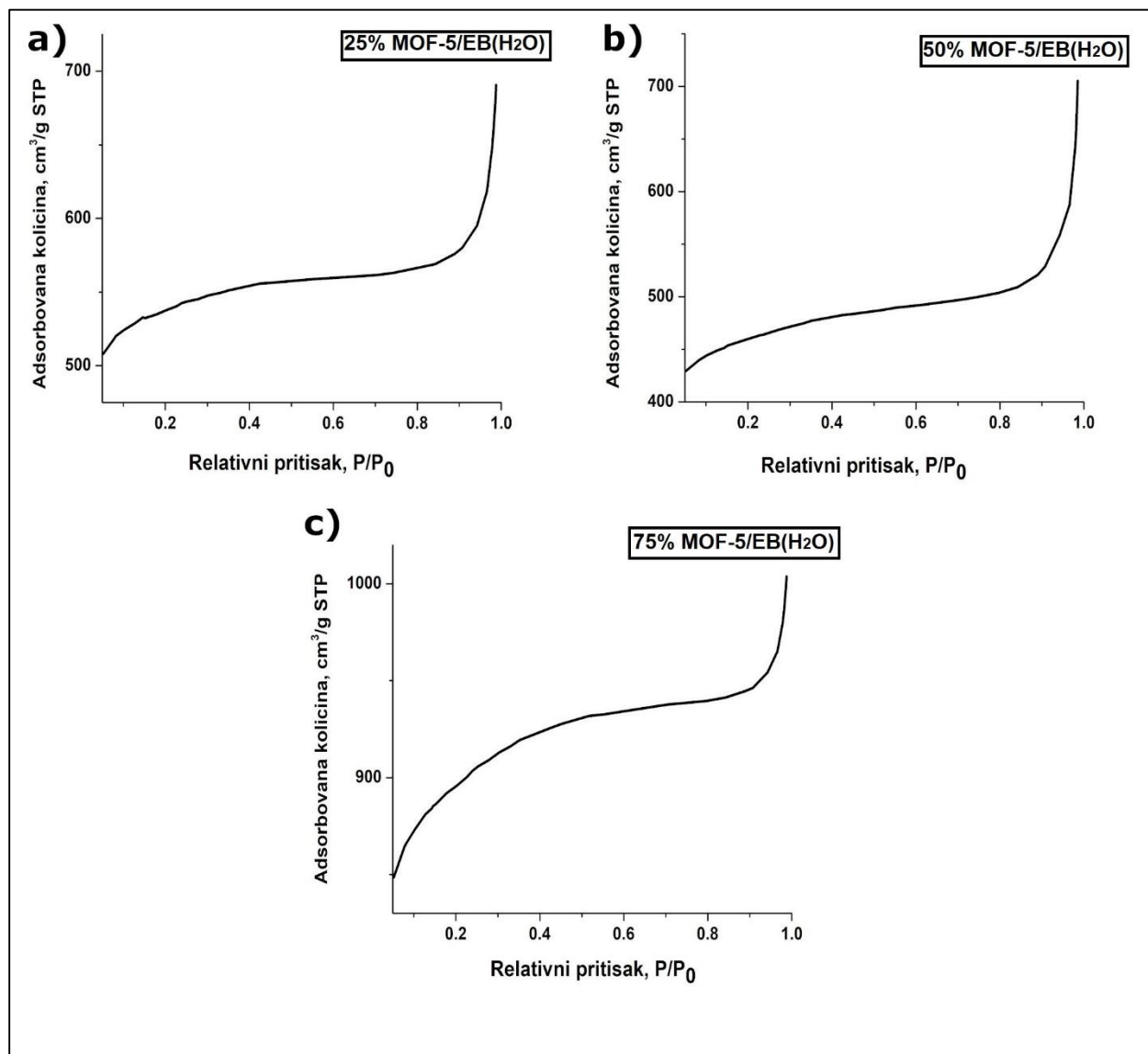
Traka na 1620 cm⁻¹ koja potiče od istežućih vibracija benzenovog prstena *BDC* linkera postaje većeg intenziteta i pomera se sa ~ 1608 cm⁻¹ kod uzorka sa najmanjom količinom *MOF-5*, na ~ 1620 cm⁻¹ kod uzorka *75% MOF-5/PANI-EB(H₂O)*, sa najviše *MOF-5*. Moguće je da kod kompozita ovog tipa, traka koja potiče od C=C istežuće vibracije *Q* prstena $\nu(C=C)_Q$, a koja se kod čiste *PANI-EB(H₂O)* javlja na ~ 1590 cm⁻¹, biva zamaskirana prisustvom jake trake na 1620 cm⁻¹ koja potiče od *MOF-5*, pa usled toga biva pomeren ka većim talasnim brojevima [105]. Na 1566 cm⁻¹ pojavljuje se traka koja potiče od C-C istežuće vibracije *Q* prstena, $\nu(C-C)_Q$, u fenazinu [154]. Traka na 1510 cm⁻¹ potiče od N-H deformacione vibracije $\delta(N-H)$ povezane sa semihinonoidnim strukturama u *PANI-EB(H₂O)* [136,154]. Na 1405-1410 cm⁻¹ nalazi se traka koja se javlja kod sva tri uzorka ove serije kompozita, usled istežuće vibracije prstena u fenazinskim segmentima *PANI-EB(H₂O)* [105]. Na talasnim brojevima 1347 do 1350 cm⁻¹ postoji traka koja je posledica C-N⁺ istežuće vibracije fenazinskih segmenata, $\nu(C\sim N^{+*})$, pri čemu je „~“ oznaka za intermedijernu vezu između jednostruke i dvostruke veze [105]. Povezana je sa delokalizacijom naelektrisanja i njen intenzitet je manji nego kod *PANI-ES*. Moguće je da potiče od preostale frakcije protonovane forme i nakon tretmana sa NH₄OH. Najverovatnije se javlja usled postojanja jake intramolekulske vodonične veze koja nastaje sulfonovanjem prstena tokom procesa polimerizacije anilina u vodenoj sredini bez dodatka kiseline, $O \cdots H - N$ između H atoma NH⁺ i O atoma iz SO₃⁻ grupe kovalentno vezane za benzenov prsten u orto poziciji u odnosu na NH⁺ [105]. Ovakve samodopirajuće strukture su veoma stabilne i u velikoj meri otporne na deprotonovanje NH⁺ na pH ≤ 13 [105]. Sa druge strane, mogući razlog postojanja ove trake je očuvanje male frakcije *PANI-ES(H₂O)* forme ili delimično pobuđivanje prisutnog *PANI* u kompozitu do ES oblika delovanjem laserskog zraka tokom snimanja spektara, što dovodi do pojave C~N⁺ istežućih vibracija [155]. Kod kompozita sa *PANI-EB(H₂O)* moguće je da dolazi do reprotonovanja u izvesnoj meri, usled samog prisustva *MOF-5* koji se pored anhidrovanog Zn(OAc)₂ sastoji i od tereftalne kiseline. Verovatno je ovo ujedno i razlog za nedostatak jake trake na ~ 1470 cm⁻¹ koja bi se pripisala C=N istežućim vibracijama *Q* prstena, s obzirom da sa porastom pH raste broj hinonoidnih jedinica. U prilog ovome ide i činjenica da slabi pik na 1255 cm⁻¹ koji se javlja usled pomenute istežuće vibracije semihinonoidnih radikala, $\nu(C\sim N^{+*})$, ne postoji u spektru uzorka sa najmanje *MOF-5*, gde preovlađuje *PANI-EB(H₂O)*, *25%MOF-5/EB(H₂O)* i gde je preklopljen slabim pikom na 1222 cm⁻¹ koji se pripisuje C-N istežućoj vibraciji u B jedinici, $\nu(C-N)_B$ [155]. Kao što se vidi na **Slici 44.**, u spektrima kompozita *50% MOF-5/EB(H₂O)* i *75% MOF-5/EB(H₂O)* traka na 1255 cm⁻¹ se pojavljuje. Traka na 1180 cm⁻¹ se pripisuje C-H deformacionim vibracijama u ravni kod *Q* jedinica, $\delta(C-H)_Q$, čija je pozicija kod čistog *PANI-EB(H₂O)* na 1170 cm⁻¹. Pomeranje ove trake ka većim talasnim brojevima, u kompozitima, najverovatnije je usledilo zbog delimičnog protonovanja *EB* u prisustvu *MOF-5*, s obzirom da se na talasnom broju ~ 1190 cm⁻¹ nalazi traka koja potiče od C-H deformacionih vibracija u ravni u *B* jedinici, $\delta(C-H)_B$, kod čistog *PANI* u protonovanoj formi *ES*, na nižim pH, u kiseloj sredini [155]. Traka na 1138 cm⁻¹ se javlja u vidu ramena i većeg je intenziteta sa porastom sadržaja *MOF-5* u kompozitima (kao i traka na ~ 1010 cm⁻¹). Obe trake se pripisuju „disanju“ benzenovog prstena i C-C istežućoj vibraciji $\nu(C-C)_B$ u *BDC* linkeru [148]. Veoma slab pik na 957 cm⁻¹ je

karakterističan za bazni oblik *PANI* i pojavljuje se samo u spektru uzorka sa najvećom količinom *PANI-EB(H₂O)*. Odgovara C-H deformacionim vibracijama van ravni prstena u *Q* jedinici, $\gamma(C-H)_Q$ [134]. Traka na 866 cm^{-1} se pripisuje $\nu(C-C)_B$ i OCO savijajućoj vibraciji karboksilatnog anjona u ravni u *BDC* linkeru [148]. Njen intenzitet se povećava sa porastom udela *MOF-5* u kompozitima, dok se u uzorku sa najmanje *MOF-5*, *25%MOF/EB(H₂O)*, njeno prisustvo ne detektuje. Na 816 cm^{-1} se javlja traka srednjeg intenziteta koja potiče od C-H deformacione vibracije van ravni u *Q* jedinici *PANI-EB(H₂O)*, $\gamma(C-H)_Q$ [105]. Na 609 cm^{-1} se javlja pik kao posledica OSO deformacione vibracije u ravni, $\delta(SO_2)_B$ [105], dok se na $\sim 415\text{ cm}^{-1}$ nalazi traka koja se može pripisati $\delta(C-N)_B$ u fenazinskoj jedinici, kao i deformacionoj vibraciji benzenovog prstena van ravni [105].

Ramanski spektri potvrđuju prisustvo obe komponente u svim kompozitima serije *MOF-5/EB(H₂O)* i u velikoj meri razotkrivaju molekulsku strukturu ovih materijala sintetisanih u *DMF*.

4.3.7. BET IZOTERME I TEKSTURALNE KARAKTERISTIKE KOMPOZITA MOF-5/EB(H₂O)

Podaci o specifičnoj površini, kao i o zapremini i površini mikropora kompozita MOF-5/EB(H₂O) (**Tabela 9.**) su dobijeni sorpcijom azota na površini degaziranih uzoraka, snimanjem BET izoterme koje su prikazane na **Slici 45.**



Slika 45. BET izoterme sintetisanih uzoraka: **a)** 25%MOF-5/EB(H₂O), **b)** 50%MOF-5/EB(H₂O) i **c)** 75%MOF-5/EB(H₂O).

Svi uzorci pripremljeni sa određenom količinom MOF-5 i PANI-EB(H₂O) imaju veliku specifičnu površinu (S_{BET}), kao i zapreminu (V_{mic}) i površinu pora (S_{mic}). Ove vrednosti (**Tabela 9.**) su najveće kod pomenute serije kompozita u odnosu na sve sintetisane uzorke, pa se može zaključiti da je struktura MOF-5 ostala nepromenjena dodavanjem dela PANI-EB(H₂O) rastvorenog u DMF, pri čemu je uspešno izbegnut direktan kontakt sa vlagom, koji bi doveo do

degradiranja kristalne rešetke i narušavanja mrežne strukture. Oblik izoterme ovako sintetisanih kompozita (*Slika 45.*) se poklapa sa izotermom dobijenom za uzorak čiste faze *MOF-5*, $Zn(OAc)_2 \cdot 0,5H_2O/H_2BDC$, (*Slika 45.c*) i prema *IUPAC*-ovoj klasifikaciji izoterme ukazuje na mikroporoznost ovih uzoraka [156].

Tabela 9. Teksturalne karakteristike serije kompozita *MOF-5/EB(H₂O)*

<i>Uzorak</i>	$S_{BET} (m^2g^{-1})$	$V_{mic} (cm^3g^{-1})$	$S_{mic} (m^2g^{-1})$
25%<i>MOF-5/EB(H₂O)</i>	$1642,8 \pm 53.7$	0,692	1320,4
50%<i>MOF-5/EB(H₂O)</i>	$1415,95 \pm 43.4$	0,546	1037,1
75%<i>MOF-5/EB(H₂O)</i>	$2732,3 \pm 88.6$	1,149	2193,6

S_{BET} , V_{mic} i S_{mic} ovih kompozita su uporedive sa vrednostima za čist *MOF-5* koji je korišćen u sintezi kompozita (*Tabela 6.*). Najveće vrednosti S_{BET} , V_{mic} i S_{mic} , od $2737 m^2g^{-1}$, $1,49 cm^3g^{-1}$ i $2193,6 cm^2g^{-1}$, respektivno, su izmerene kod kompozita *75%MOF-5/EB(H₂O)* i veće su od vrednosti izmerenih kod čistog *MOF-5*. Usled male poroznosti i male specifične površine *PANI*, sa porastom koncentracije *PANI-EB(H₂O)*, poroznost i specifična površina kompozita *MOF-5/EB(H₂O)* opada, mada su vrednosti ovih parametara i dalje izuzetne, obzirom da je kubična struktura *MOF-5* najvećim delom očuvana, što se jasno vidi na *SEM* fotografijama (*Slika 42. g-i*). Najverovatnije su *PANI* čestice veoma malih dimenzija vezane za *MOF-5* tako da dolazi do stvaranja slojevite strukture koja ukazuje na interakciju *MOF-5* sa *PANI-EB(H₂O)*.

4.3.8. ELEKTRIČNA PROVODLJIVOST KOMPOZITA *MOF-5/EB(H₂O)*

Kao što je očekivano, kompozitni uzorci sintetisani sa *PANI-EB(H₂O)* nisu elektroprovodni. Izmerene vrednosti električne provodljivosti su prikazane u *Tabeli 10*. Kod svih uzoraka ova vrednost je oko $4,0 \cdot 10^{-7} Scm^{-1}$.

Tabela 10. Električna provodljivost serije kompozita *MOF-5/EB(H₂O)*.

<i>Uzorak</i>	<i>Električna provodljivost (Scm⁻¹)</i>
25%<i>MOF-5/EB(H₂O)</i>	$4,3 \cdot 10^{-7}$
50%<i>MOF-5/EB(H₂O)</i>	$3,9 \cdot 10^{-7}$
75%<i>MOF-5/EB(H₂O)</i>	$4,0 \cdot 10^{-7}$

4.4. KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA MOF-5/ES(H₂O)

4.4.1. MASE SINTETISANIH UZORAKA KOMPOZITA MOF-5/ES(H₂O)

Uzorci kompozita MOF-5/ES(H₂O) sintetisanih na način prikazan u Poglavlju 3.2.6. izmereni su nakon sušenja i njihove mase prikazane su u **Tabeli 11**.

Tabela 11. Mase sintetisanih uzoraka serije kompozita MOF-5/ES(H₂O).

Uzorak	Dobijena masa kompozita, (g)
25%MOF-5/ES(H ₂ O)	2,2375
50%MOF-5/ES(H ₂ O)	1,9929
75%MOF-5/ES(H ₂ O)	2,5470

4.4.2. SADRŽAJ CINKA U KOMPOZITIMA MOF-5/ES(H₂O)

Nakon potpunog razaranja ovih uzoraka sagorevanjem u peći i zagrevanjem na rešou uz dodatak koncentrovane azotne kiseline, dobijen je rastvor koji je razblažen destilovanom vodom u kome je metodom FAAS izmerena koncentracija cinka, na osnovu koje je izračunat sadržaj MOF-5 u uzorcima. Dobijeni rezultati su prikazani u **Tabeli 11**.

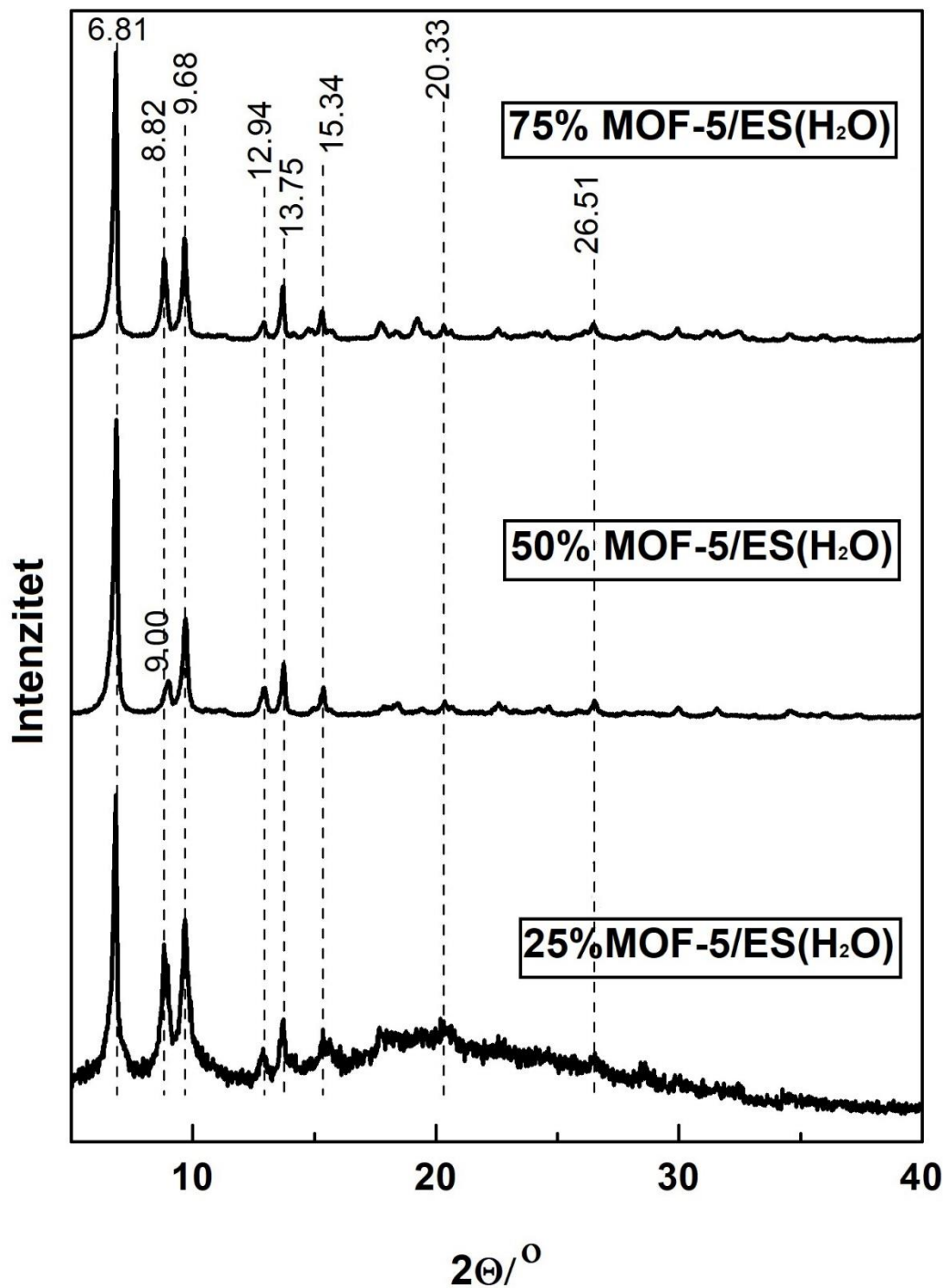
Tabela 11. Sadržaj cinka u sintetisanim kompozitima serije MOF-5/ES(H₂O) izmeren FAAS tehnikom i sadržaj MOF-5 izračunat na osnovu koncentracije Zn.

Uzorak	Sadržaj Zn u kompozitu MOF-5/ES(H ₂ O) (%)	Sadržaj MOF-5 u kompozitu MOF-5/ES(H ₂ O) (%)
25%MOF-5/ES(H ₂ O)	8,2	24,3
50%MOF-5/ES(H ₂ O)	16,9	50,1
75%MOF-5/ES(H ₂ O)	26,2	77,7

Iz tabele iznad se može zaključiti da je eksperimentalno određen sadržaj MOF-5 u kompozitima ovog tipa u veoma dobrom slaganju sa teorijski očekivanim vrednostima. Praktično sav MOF-5 koji je tokom sinteze dodat u reakcioni sistem, pri mehanohemijskom spajanju komponenata ostao je u sistemu.

4.4.3. RENDGENOSTRUKTURNA KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA $MOF-5/ES(H_2O)$

Difrakcijom X-zraka je analizirana kristalna struktura kompozita $MOF-5/ES(H_2O)$ dobijenih mehanohemijским putem. Dobijeni difraktogrami su prikazani na *Slici 46*.



Slika 46. Difraktogrami sintetisanih kompozita: 25%MOF-5/ES(H₂O), 50%MOF-5/ES(H₂O) i 75%MOF-5/ES(H₂O).

Pikovi na Bragovim uglovima $2\theta \sim 6,8^\circ$, $9,7^\circ$, $13,7^\circ$ i $15,3^\circ$ su prisutni u difraktogramima ovih kompozita i potiču od kristalnog *MOF-5* [136,138]. Najintenzivnija je refleksija na $2\theta \sim 6,86^\circ$, koja potiče od ravni (200) kristalne rešetke *MOF-5* [136]. Pomerena je ka manjim uglovima kod kompozita, usled uticaja *PANI*. Nešto manjeg intenziteta je refleksija na $2\theta \sim 9,7$ i pripisuje se ravni (220) kristalne rešetke *MOF-5*. Ovakav međusobni odnos intenziteta pomenutih pikova ukazuje na očuvanje kubične strukture kristalne rešetke *MOF-5* u kompozitima ovog tipa.

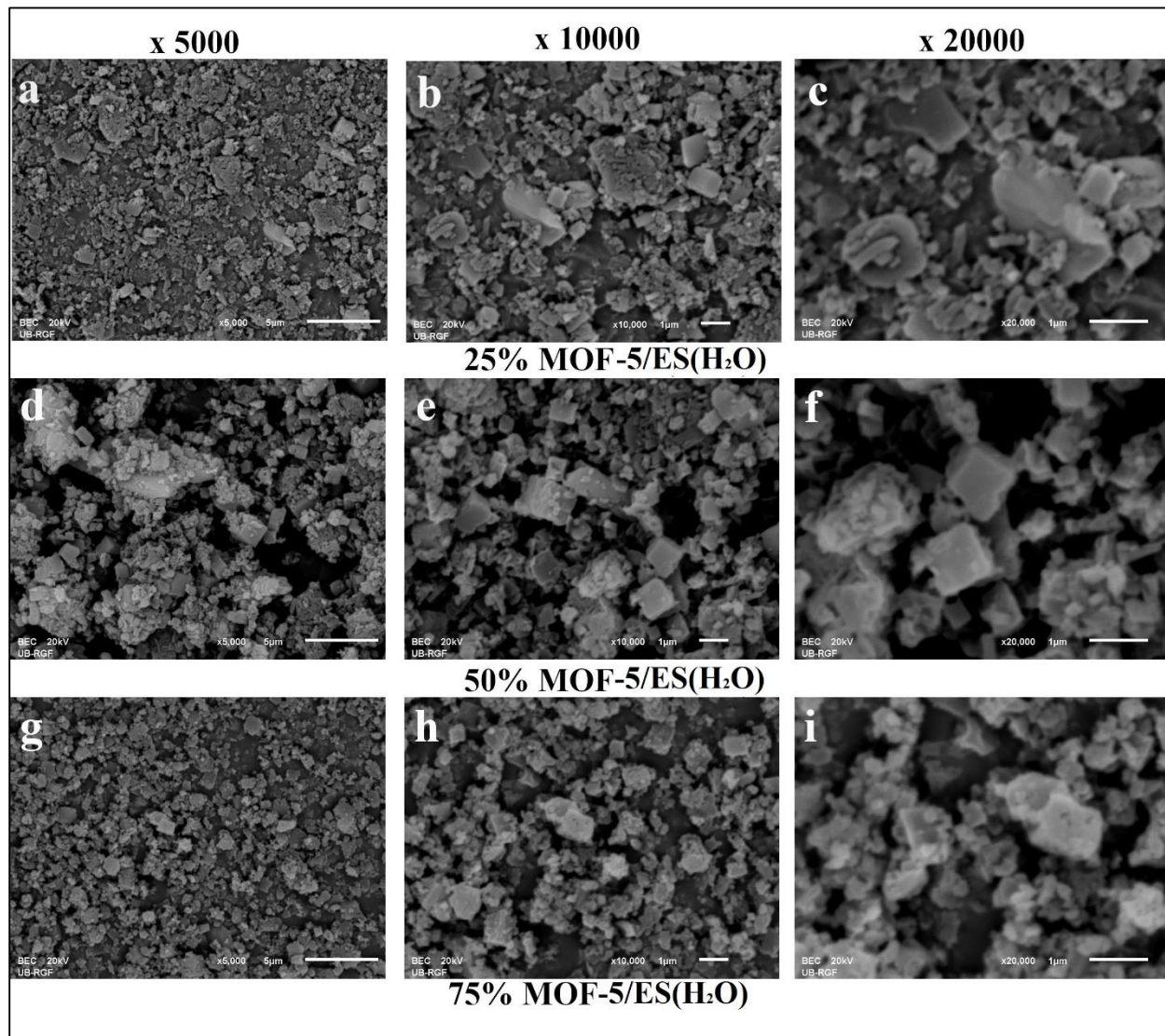
Prisustvo refleksije na $2\theta \sim 8,8^\circ$ u difraktogramima uzoraka sintetisanih sa *PANI-ES(H₂O)* je indicacija izvesnog negativnog uticaja ove forme *PANI* na stabilnost mrežne strukture *MOF-5*. Ovaj pik je najintenzivniji kod uzorka *25%MOF-5/ES(H₂O)*, gde je najmanje *MOF-5* prisutno, a najviše *PANI*. Pripisuje se negativnom uticaju vode koja se unosi putem *ES* sintetisane u vodenoj sredini, pri čemu u izvesnoj meri dolazi do raspadanja mrežne strukture *MOF*.

Na difraktogramu kompozita *25%MOF-5/ES(H₂O)*, između 10° i 30° , uočava se značajno zakrivljenje bazne linije (halo) koje ukazuje na značajno prisustvo amorfne faze. Na $2\theta \sim 20,3^\circ$ i $26,5^\circ$ se nalaze refleksije koje pripadaju elektroprovodnom i kristalnom obliku *PANI* [157,158].

Kod uzorka *50%MOF-5/ES(H₂O)* pik na $2\theta \sim 8,8^\circ$ je pomeren ka većim uglovima, na $\sim 9^\circ$, a njegov intenzitet je mali.

4.4.4. MORFOLOGIJA KOMPOZITA *MOF-5/ES(H₂O)*

Svi uzorci kompozita serije *MOF-5/ES(H₂O)* sintetisani sa različitim masenim odnosima *MOF-5* i *PANI-ES(H₂O)* su snimljeni skenirajućim elektronskim mikroskopom sa različitim uvećanjem, pri čemu je analizirana njihova morfologija. *SEM* fotografije su prikazane na *Slici 47*.



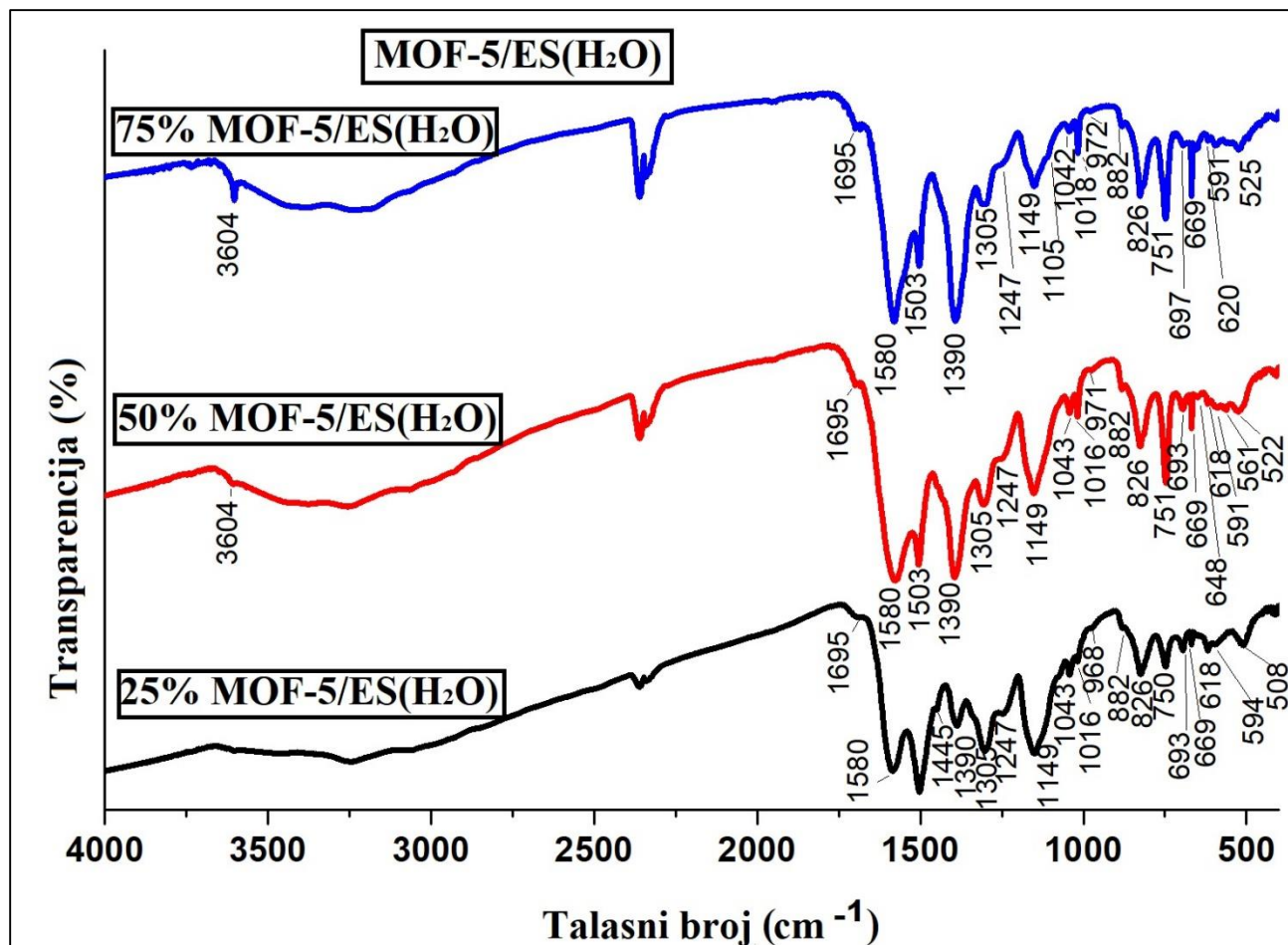
Slika 47. SEM fotografije uzoraka 25%*MOF-5/ES(H₂O)* (a-c), 50%*MOF-5/ES(H₂O)* (d-f) i 75%*MOF-5/ES(H₂O)* (g-i), snimljene pri uvećanjima 5000, 10000 i 20000 puta.

S obzirom da je korišćena čista kubična forma *MOF-5*, značajno je ispratiti uticaj *PANI* u vidu *ES(H₂O)* na promenu morfologije. Na *SEM* fotografijama kompozita *MOF-5/ES(H₂O)* detektuju se nano i submikročestice različitih oblika (štipićastog, zrnastog i drugih nepravilnih oblika), ali su istovremeno prisutne i sitne kockice koje govore o očuvanju pravilne morfologije *MOF-5* u značajnoj meri. Primećuje se da im ivice nisu oštre, što je posledica interakcije sa *PANI-ES(H₂O)*. Čini se da su kubične čestice *MOF-5* prekrivene velikim brojem sitnih zrnastih nano i submikro *PANI* čestica koje su nagomilane na površini kockica, čineći slojevitu strukturu. Na ovaj

način, najverovatnije, *PANI-ES(H₂O)* negativno utiče na mrežnu strukturu *MOF-5*, dovodeći do njene delimične destrukcije usled čega dolazi do smanjene poroznosti. Na fotografijama uzorka *75%MOF-5/ES(H₂O)* (Slika 47. g-i) se uočavaju sitne pore na površini čestica *MOF-5*, koje se sa porastom udela *PANI-ES(H₂O)* u uzorku više ne mogu detektovati.

4.4.5. FTIR SPEKTRI KOMPOZITA *MOF-5/ES(H₂O)*

Molekulska struktura svih kompozita nastalih mehanohemijskom sintezom *MOF-5* i *PANI-ES(H₂O)* je analizirana pomoću FTIR spektara, prikazanih na Slici 48.



Slika 48. FTIR spektri uzoraka *25%MOF-5/ES(H₂O)*, *50%MOF-5/ES(H₂O)* i *75%MOF-5/ES(H₂O)*.

Za razliku od kompozita *MOF-5/EB(H₂O)* kod kojih su intenziteti traka koje potiču od *PANI-EB(H₂O)* relativno mali, dok karakteristične trake *MOF-5* preovlađuju, u FTIR spektrima uzoraka *MOF-5/ES(H₂O)* intenziteti traka koje ukazuju na prisustvo *PANI-ES(H₂O)* povećavaju se postepeno sa porastom koncentracije ove komponente.

Dve jake trake na talasnim brojevima ~ 1580 i 1390 cm^{-1} prisutne su u svim spektrima serije kompozita *MOF-5/ES(H₂O)* i odgovaraju asimetričnim i simetričnim istežućim vibracijama karboksilatnog anjona COO^- , respektivno, u *BDC* linkeru *MOF-5* [83,136,139,143]. Traci na

1580 cm^{-1} se može pridodati i doprinos karakterističnog $C = C$ istežanja u Q prstenovima $PANI$, $\nu(C = C)_Q$ [150,151]. Intenzitet ovih traka raste sa porastom količine $MOF-5$ u uzorcima.

Oštra traka na $\sim 1503 \text{ cm}^{-1}$ je prisutna u spektrima svih kompozita ove serije i pripisuje se istežućim vibracijama B prstena u $PANI$ (Poglavlje 4.2.1.), kao i $C = C$ istežućim vibracijama aromatičnog prstena u BDC linkeru [136,143]. Mali pik koji se javlja u svim spektrima tipa $MOF-5/ES(H_2O)$ na talasnom broju 1695 cm^{-1} potiče od $C = O$ istežućih vibracija u BDC linkeru [143]. Njegov intenzitet se povećava sa porastom sadržaja $MOF-5$ u kompozitu.

Traka srednjeg intenziteta na poziciji $\sim 1305 \text{ cm}^{-1}$ je odlika $FTIR$ spektara ES forme $PANI$ i odgovara $C - N$ istežućoj vibraciji sekundarnog aromatičnog amina $\nu(C - N_{sec})$ [150,151]. Na istoj poziciji je i traka koja potiče od $C - O$ istežućih vibracija u BDC linkeru u $MOF-5$ [136].

Na 1247 cm^{-1} je traka slabog intenziteta koja se pripisuje $C - N^{+}$ istežanju u polaronskim jedinicama $PANI-ES(H_2O)$ forme, $\nu(C - N^{+})_{polaron}$, koja ukazuje na elektroprovodljivost uzorka [148,149].

Jaka traka, karakteristična za elektroprovodne forme $PANI-ES(H_2O)$ se nalazi u svim spektrima kompozita na **Slici 47.** na 1149 cm^{-1} . Javlja se usled vibracija naelektrisanih $PANI$ jedinica $B - NH^+ = Q$ i/ili $B - NH^{+*} - B$ uz dodatni doprinos asimetrične istežuće vibracije $\nu_{as}(SO_3)$ u HSO_4^- kontrajonu, što ukazuje na visok stepen delokalizacije elektrona u $PANI$ [150]. Intenzitet ove trake je najmanji kod uzorka $75\%MOF-5/ES(H_2O)$ i raste sa porastom količine $PANI-ES(H_2O)$ u kompozitima.

Široki apsorpcioni rep iznad 2000 cm^{-1} koji postoji kod ovih uzoraka je indikacija njihove električne provodljivosti. Nagib ove trake raste sa povećanjem sadržaja $PANI-ES(H_2O)$ u kompozitima.

$C - H$ deformacione vibracije u ravni u BDC linkeru se javljaju na 1150 cm^{-1} i 1018 cm^{-1} [136]. Ove trake su prisutne na istim talasnim brojevima u spektrima čistog $MOF-5$ (Poglavlje 4.1.4.).

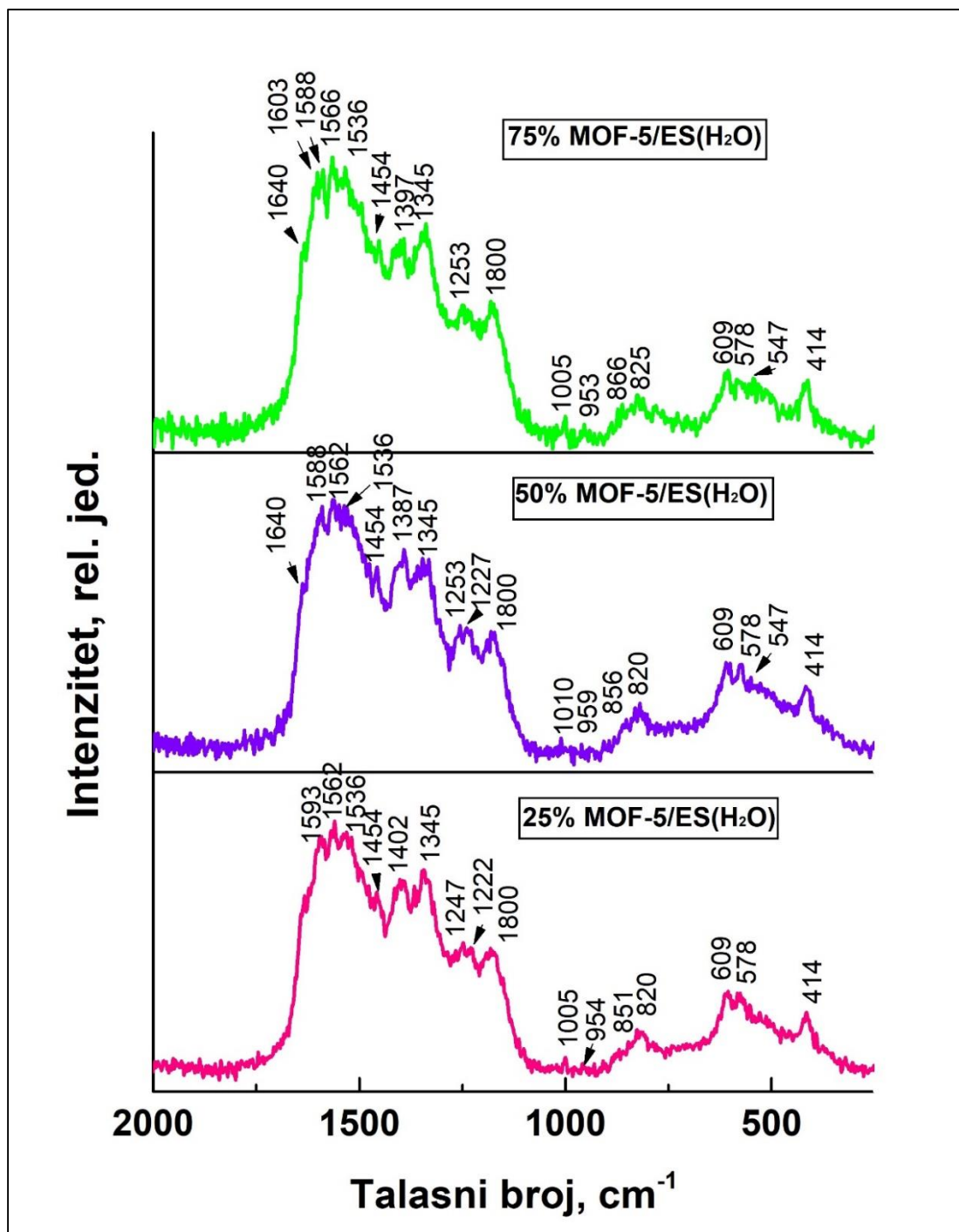
Na 826 cm^{-1} i na 750 cm^{-1} su trake koje postoje usled aromatičnih $C - H$ deformacionih vibracija van ravni, $\gamma(C - H)$ u 1,4-disupstituisanim prstenovima BDC linkera [136].

Prisustvo dopant anjona HSO_4^- i SO_4^{2-} se potvrđuje pikovima na talasnim brojevima 590 , 620 i 880 cm^{-1} u $FTIR$ spektrima ovih kompozita [150–152].

Oštar pik na 3600 cm^{-1} postoji u $FTIR$ spektrima kompozita $MOF-5/EB(H_2O)$ (Poglavlje 4.3.5.), a pojavljuje se i u spektrima kompozita $MOF-5/ES(H_2O)$ kod uzoraka sa 50% i $75\% MOF-5$, pri čemu njegov intenzitet raste sa porastom udela $MOF-5$ u uzorcima. Ovaj pik se pripisuje istežućoj vibraciji vodonično vezane OH grupe u BDC linkeru [136,143].

4.4.6. RAMANSKI SPEKTRI KOMPOZITA $MOF-5/ES(H_2O)$

Ramanski spektri svih sintetisanih kompozita serije $MOF-5/ES(H_2O)$ su prikazani na *Slici 49*.



Slika 49. Ramanski spektri uzoraka 25%MOF-5/ES(H₂O), 50%MOF-5/ES(H₂O) i 75%MOF-5/ES(H₂O).

Na ramanskim spektrima svih uzoraka iz serije *MOF-5/ES(H₂O)*, dobijenih mehaničko-hemijskim putem, uočavaju se karakteristične trake provodne forme *PANI-ES(H₂O)*, kao i *MOF-5*. Iako su ovi spektri veoma slični, razlike u intenzitetu i položaju traka ukazuje na različitu količinu ovih komponentata prisutnih u kompozitima.

U opsegu talasnih brojeva od 1640 cm⁻¹ do 1500 cm⁻¹ nalaze se trake koje potiču istovremeno od *MOF-5* i od *PANI-ES(H₂O)*, pa dolazi do njihovog međusobnog preklapanja i moguće promene položaja. Konkretno, traka na ~ 1620 cm⁻¹ može se videti jedino u spektru uzorka sa najvećim sadržajem *MOF-5*, *75%MOF-5/ES(H₂O)*, pri čemu se njeno postojanje pripisuje istežućim vibracijama benzenovog prstena *BDC* linkera u *MOF-5*.

Na 1593 cm⁻¹ kod kompozita sa najviše *ES*, *25%MOF-5/ES(H₂O)*, uočava se traka karakteristična za protonovani oblik *PANI* i postojanje semihinonoidnih prstenova u polaronskoj rešetki. Pripisuje se $C = C$ istežućim vibracijama Q prstena, $\nu(C = C)_Q$ i kod ostalih kompozita je pomerena na 1588 cm⁻¹ [105]. Na ~ 1566 cm⁻¹ uočava se traka koja se pripisuje $C - C$ istežućoj vibraciji Q prstena, $\nu(C - C)_Q$ u fenazinu [152]. Na ~ 1536 cm⁻¹ u spektrima sva tri uzorka nalazi se jaka traka koja se pripisuje $N^+ - H$ deformacionoj vibraciji u ravni kod semihinonoidnog prstena u provodnom obliku *PANI*, $\nu(N^+ - H)_{SQ}$ [105].

Na ~ 1440 cm⁻¹ se nalazi karakteristična traka *MOF-5* koja je pomerena ka većim talasnim brojevima kod ovih kompozita u odnosu na traku u spektru *MOF-5*, na ~ 1455 cm⁻¹, usled interakcije sa *PANI-ES(H₂O)* i delimičnog preklapanja sa jakom trakom na ~ 1536 cm⁻¹, a potiče istovremeno od $C - C$ istežuće vibracije benzenovog prstena $\nu(C - C)_B$ i karboksilatnog anjona, kao i od simetričnih istežućih vibracija karboksilata, $\nu(C = O)$ [148].

Traka koja se pojavljuje na talasnom broju oko 1400 cm⁻¹, kao i traka na ~ 1345 cm⁻¹ se pripisuju istežućim vibracijama fenazinskog prstena, $\nu(C \sim N^+)$, u pozitivnim N-fenilfenazinskim jedinicama [105]. Sa većim udelom *MOF-5* ovaj pik se pomera ka manjim talasnim brojevima.

Na ~ 1250 cm⁻¹ i na ~ 1222 cm⁻¹ u sva tri ramanska spektra se nalaze trake koje potiču od $C - N$ istežuće vibracije B prstena, $\nu(C - N)_B$, koja je karakteristična za protonovanu formu *PANI* [105]. Pik na talasnom broju ~ 1180 cm⁻¹ odgovara $C - H$ deformacionoj vibraciji u ravni semihinonoidnih ili B prstenova, $\delta(C - H)$ [154].

Rame na 1145 cm⁻¹ kao i pik na ~ 1010 cm⁻¹ se javljaju usled „disanja“ benzenovog prstena i istežuće vibracije $\nu(C - C)_B$ u *MOF-5* i najuočljivije su kod uzorka *50%MOF-5/ES(H₂O)*, što se poklapa sa činjenicom da taj uzorak, ove serije, najviše pokazuje zadržane osobine mrežne strukture, što se ogleda u specifičnoj morfologiji na *SEM* fotografijama (*Poglavlje 4.4.4.*), kao i u najvećoj specifičnoj površini [148].

Pik na ~ 866 cm⁻¹ je najintenzivniji u uzorku sa najviše *MOF-5*, *75%MOF-5/ES(H₂O)*, pri čemu je kod ostalih uzoraka manje izražen i pomećen ka manjim talasnim brojevima. Pripisuje se istežućoj $C - C$ vibraciji benzenovog prstena, $\nu(C - C)_B$, kao i deformacionoj vibraciji karboksilatnog anjona u ravni, $\delta(C = O)$, u *BDC* linkeru mrežne strukture [148].

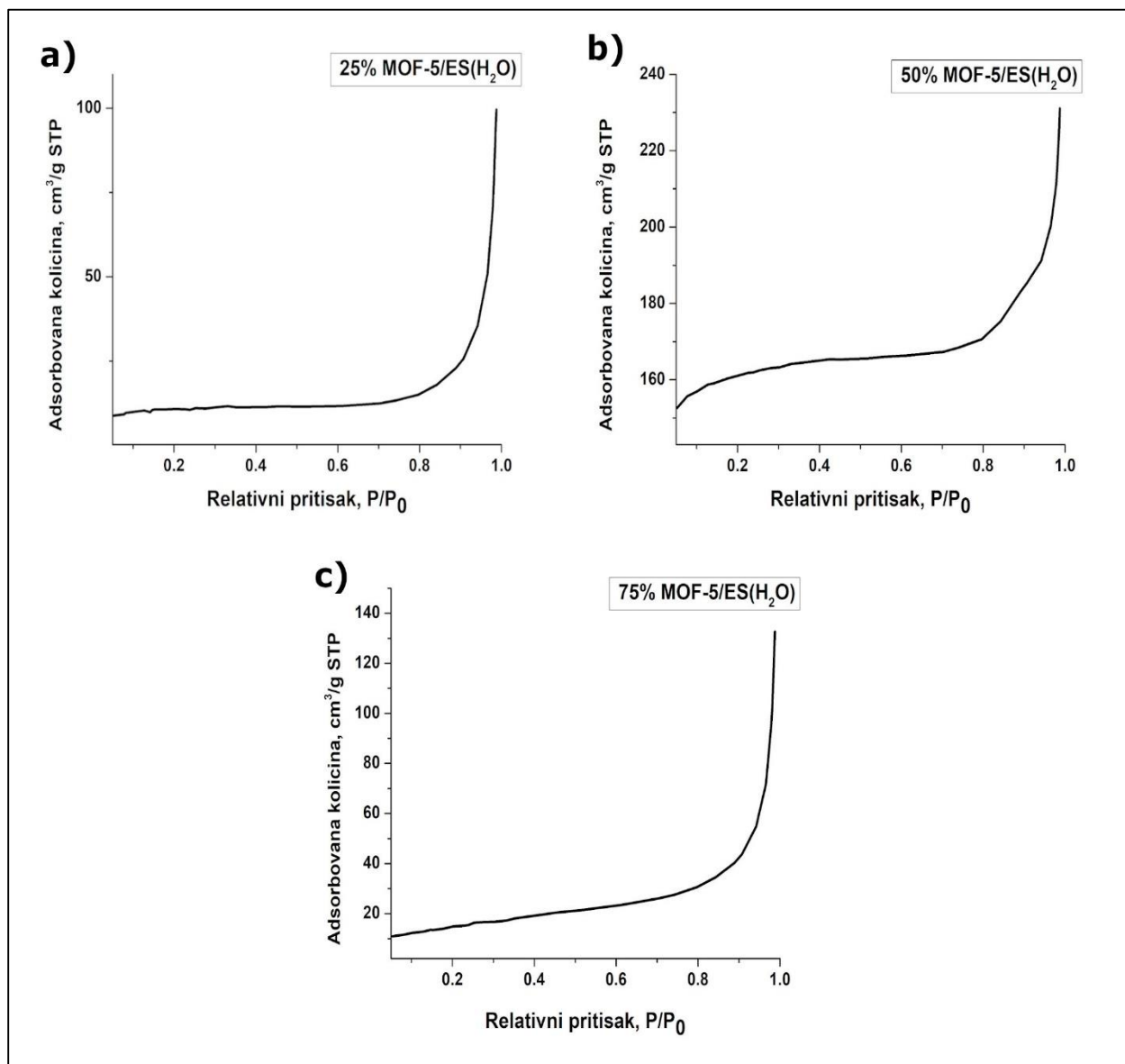
Traka na ~ 820 cm⁻¹ odgovara simetričnom istežanju prstena u *PANI-ES(H₂O)* [155].

Na 634 cm⁻¹ je traka koja se pripisuje *MOF-5* postojanju savijajuće vibracije benzenovog prstena u ravni, međutim, njeno postojanje je zamaskirano trakama koje se javljaju na 609 cm⁻¹ kao posledica *O-S-O* deformacione vibracije u ravni, $\delta(SO_2)_B$ [105] i na 578 cm⁻¹ koja se pripisuje vibraciji jedinica fenoksazinskog tipa [105].

Na 414 cm⁻¹ se nalazi traka koja potiče od $\delta(C - N)_B$ u fenazinskoj jedinici, kao i deformacionoj vibraciji benzenovog prstena van ravni *PANI* komponente [105].

4.4.7. BET IZOTERME I TEKSTURALNE KARAKTERISTIKE UZORAKA MOF-5/ES(H₂O)

Uzorci MOF-5/ES(H₂O) serije su degazirani i teksturalne karakteristike (*BET* specifična površina, zapremina i površina mikropora) su određene merenjem sorpcije azota. Dobijene *BET* izoterme su prikazane na *Slici 50*, a na osnovu njih određene teksturalne veličine u *Tabeli 12*.



Slika 50. *BET* izoterme sintetisanih uzoraka: *a)* 25%MOF-5/ES(H₂O), *b)* 50%MOF-5/ES(H₂O) i *c)* 75%MOF-5/ES(H₂O).

Dobijene vrednosti S_{BET} kod kompozita MOF-5/ES(H₂O) su drastično manje od vrednosti dobijenih kod kompozita MOF-5/EB(H₂O) sintetisanih u DMF, tj. u nevedenoj sredini (Poglavlje 4.3.7.), pri čemu je očigledno da je mrežna struktura u značajnoj meri oštećena usled prisustva PANI-ES(H₂O) i da su teksturalne osobine veoma redukovane. Ovo se konkretno može povezati sa postojanjem vode u sastavu ES, što je pored činjenice da je došlo do zatvaranja pora, nepovoljno

uticalo na strukturu *MOF*, najverovatnije dovodeći do hidrolize i/ili distorzije same rešetke. Ove pretpostavke su potkrepljene rezultatima dobijenim iz snimljenih *BET* izoterma.

Na *Slici 50*. vidi se da je značajno manja količina azota adsorbovana uzorcima *25%MOF-5/ES(H₂O)* i *75%MOF-5/ES(H₂O)*, dok je uzorak *50%MOF-5/ES(H₂O)* adsorbovao više azota. Oblik izoterma kompozita sa prisutnih 25% i 75% *MOF-5* u sastavu, prema *IUPAC*-ovoj klasifikaciji odgovara tipu III što ukazuje na neporozan materijal, što je u potpunom slaganju sa dobijenim vrednostima V_{mic} i S_{mic} za ove uzorke, **Tabela 12** [156]. Izgled izoterme uzorka *50%MOF-5/ES(H₂O)*, kao kod čistog *MOF-5*, govori o njegovoj mikroporoznosti [156].

Vrednosti S_{BET} su veoma niske, reda veličine kao kod čistog *PANI* [159], kod kompozita *25%MOF-5/ES(H₂O)* i *75%MOF-5/ES(H₂O)* i iznose 34 i 52 m^2g^{-1} , respektivno. Kod uzorka *50%MOF-5/ES(H₂O)* dobijena specifična površina je veća, 490 m^2g^{-1} . Sve teksturalne karakteristike su prikazane u **Tabeli 12**.

Tabela 12. Teksturalne karakteristike kompozita serije *MOF-5/ES(H₂O)*.

Uzorak	$S_{BET} (m^2g^{-1})$	$V_{mic} (cm^3g^{-1})$	$S_{mic} (m^2g^{-1})$
<i>25%MOF-5/ES(H₂O)</i>	$34,06 \pm 1,15$	0,007	12,8
<i>50%MOF-5/ES(H₂O)</i>	$489,41 \pm 16,48$	0,208	395,5
<i>75%MOF-5/ES(H₂O)</i>	$52,29 \pm 0,35$	-	-

Smanjenje S_{BET} i drugih teksturalnih karakteristika u poređenju sa čistim *MOF-5* može se pripisati akumulaciji *PANI-ES(H₂O)* čestica, kao što se uočava na *SEM* fotografijama (*Poglavlje 4.4.4.*). Na ovaj način je došlo do opadanja ukupne zapremine pora sa 0,832 cm^3g^{-1} , što je vrednost za čist *MOF-5*, do 0,208 cm^3g^{-1} za uzorak *50%MOF-5/ES(H₂O)* i 0,007 cm^3g^{-1} za *25%MOF-5/ES(H₂O)* [136,152]. Najverovatnije je usledilo i delimično zatvaranje pora od strane *PANI* [160]. Činjenica da ne postoji očekivan pravilan trend u opadanju specifične površine i zapremine pora kod uzoraka iz serije *MOF-5/ES(H₂O)* sa opadanjem količine *MOF-5* u sastavu kompozita, dovodi se u vezu sa načinom vezivanja *PANI-ES(H₂O)* sa *MOF-5*, pri čemu deo mrežne strukture ostaje i dalje očuvan [160]. Ranije je pokazano da veoma male promene u uslovima sinteze, mogu dovesti do jako velikih promena u strukturi *MOF-5*, pa tako i do promena u strukturi i kristaliničnosti samih kompozita [136].

4.4.8. ELEKTRIČNA PROVODLJIVOST KOMPOZITA MOF-5/ES(H₂O)

Izmerene vrednosti električne provodljivosti kompozita iz serije MOF-5/ES(H₂O) su prikazane u **Tabeli 13**.

Tabela 13. Električna provodljivost kompozita iz serije MOF-5/ES(H₂O).

<i>Uzorak</i>	<i>Električna provodljivost (Scm⁻¹)</i>
<i>25%MOF-5/ES(H₂O)</i>	<i>2,6 · 10⁻⁵</i>
<i>50%MOF-5/ES(H₂O)</i>	<i>3,1 · 10⁻⁶</i>
<i>75%MOF-5/ES(H₂O)</i>	<i>4,4 · 10⁻⁷</i>

Za razliku od uzoraka sa PANI-EB(H₂O) koji nisu elektroprovodni i kod kojih izmerena vrednost veoma malo zavisi od sadržaja PANI, kod kompozita sintetisanih sa PANI-ES(H₂O) vrednosti električne provodljivosti su veće i menjaju se (rastu) sa porastom količine PANI prisutne u uzorcima, dostižući kod kompozita sa najvećom količinom PANI-ES(H₂O), 25%MOF-5/ES(H₂O), vrednost poluprovodničkog ranga, 2,6 · 10⁻⁵ Scm⁻¹.

4.5. KARAKTERIZACIJA MOF-5/ES(HCL)

4.5.1. MASE SINTETISANIH UZORAKA KOMPOZITA MOF-5/ES(HCL)

Uzorci kompozita *MOF-5/ES(HCl)* sintetisanih na način prikazan u *Poglavlju 3.2.7.* izmereni su nakon sušenja i njihove mase prikazane su u **Tabeli 14.**

Tabela 14. Mase sintetisanih uzoraka serije kompozita *MOF-5/ES(HCl)*.

<i>Uzorak</i>	<i>Dobijena masa kompozita, (g)</i>
<i>25%MOF-5/ES(HCl)</i>	2,5224
<i>50%MOF-5/ES(HCl)</i>	2,4505
<i>75%MOF-5/ES(HCl)</i>	2,5396

4.5.2. SADRŽAJ CINKA U KOMPOZITIMA MOF-5/ES(HCL)

Nakon potpunog razaranja uzoraka kompozita serije *MOF-5/ES(HCl)* sagorevanjem u peći i zagrevanjem na rešou uz dodatak koncentrovane azotne kiseline, dobijen je rastvor koji je razblažen destilovanom vodom u kome je tehnikom *FAAS* izmerena koncentracija cinka, na osnovu koje je izračunat sadržaj *MOF-5* u uzorcima. Dobijeni rezultati su prikazani u **Tabeli 15.** Dobijeni rezultati su prikazani u **Tabeli 15.**

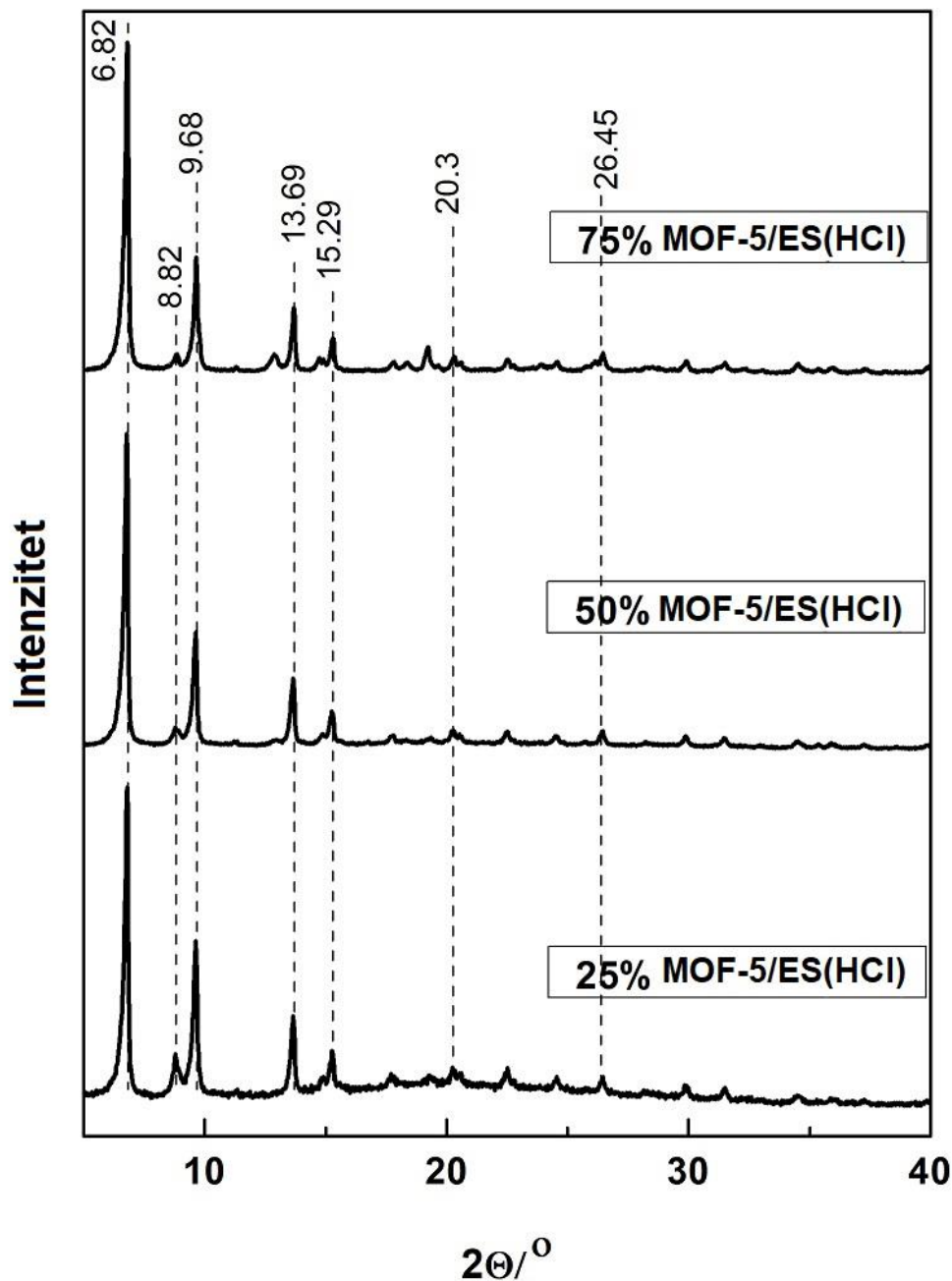
Tabela 15. Sadržaj cinka u sintetisanim kompozitima *MOF-5/ES(HCl)* izmeren *FAAS* tehnikom i sadržaj *MOF-5* izračunat na osnovu koncentracije *Zn*.

<i>Uzorak</i>	<i>Sadržaj Zn u kompozitu MOF-5/ES(HCl) (%)</i>	<i>Sadržaj MOF-5 u kompozitu MOF-5/ES(HCl) (%)</i>
<i>25% MOF-5/ES(HCl)</i>	8,5	25,2
<i>50% MOF-5/ES(HCl)</i>	17,1	50,7
<i>75% MOF-5/ES(HCl)</i>	26,0	77,2

Iz **Tabele 15.** se vidi da su izračunate vrednosti sadržaja *MOF-5*, na osnovu izmerene koncentracije cinka u veoma dobrom slaganju sa teorijski očekivanim masenim udelom od 25, 50 i 75% *MOF-5* u uzorcima: *25%MOF-5/ES(HCl)*, *50%MOF-5/ES(HCl)* i *75%MOF-5/ES(HCl)*, respektivno.

4.5.3. RENDGENOSTRUKTURNA ANALIZA KOMPOZITA MOF-5/ES(HCl)

Kristalna struktura mehanohemijskim putem sintetisanih uzoraka, serije MOF-5/ES(HCl) (stepen održanja čiste faze - kristalne kubične rešetke MOF-5, kao i uticaj PANI-ES(HCl) na nju), je ispitivana difrakcijom X-zraka. Dobijeni difraktogrami su prikazani na *Slici 51*.



Slika 51. Difraktogrami sintetisanih kompozita: 25%MOF-5/ES(HCl), 50%MOF-5/ES(HCl) i 75%MOF-5/ES(HCl).

Na malim 2θ uglovima difraktograma se nalaze pikovi koji ukazuju da su kompoziti mikroporozni materijali sa velikim brojem sićušnih otvora i pora [153].

Karakteristične refleksije na $2\theta \sim 6,8^\circ$, $9,7^\circ$, $13,7^\circ$ i $15,3^\circ$ su prisutne u svim difraktogramima uzoraka serije kompozita MOF-5/ES(HCl) i indikuju postojanje očuvane kristalne faze MOF-5 [136,138,160]. Pik na $6,82^\circ$ potiče od (200) ravni rešetke. U odnosu na čist MOF-5 kod koga je na $6,86^\circ$ [136], uočava se blagi pomeraj ka manjim uglovima usled dejstva prisutnog PANI-ES(HCl). Ovaj pik je kod sva tri uzorka ove serije najintenzivniji u odnosu na ostale refleksije. Pik na $2\theta \sim 9,68$ se pripisuje (220) ravni kristalne rešetke i manjeg je intenziteta od refleksije na $6,82^\circ$, kod svih uzoraka ovog tipa [136]. Takav relativan odnos intenziteta ova dva pika ukazuje na održanost kubične kristalne strukture MOF-5 u svim kompozitima ove serije [136,138].

Može se na osnovu difraktograma sa *Slike 51*. zaključiti o visokom stepenu kristaliničnosti uzoraka serije MOF-5/ES(HCl) i postojanju kubične strukture MOF-5 u njima. Sve refleksije koje potiču od MOF-5 su zastupljene u difraktogramima i njihovi intenziteti se poklapaju sa intenzitetima pikova u difraktogramima čistog kubičnog MOF-5 [136].

Prisustvo amorfne faze je detektovano kod kompozita sa najviše PANI-ES(HCl), 25%MOF-5/ES(HCl) u vidu širokog uzvišenja bazne linije na difraktogramu [160].

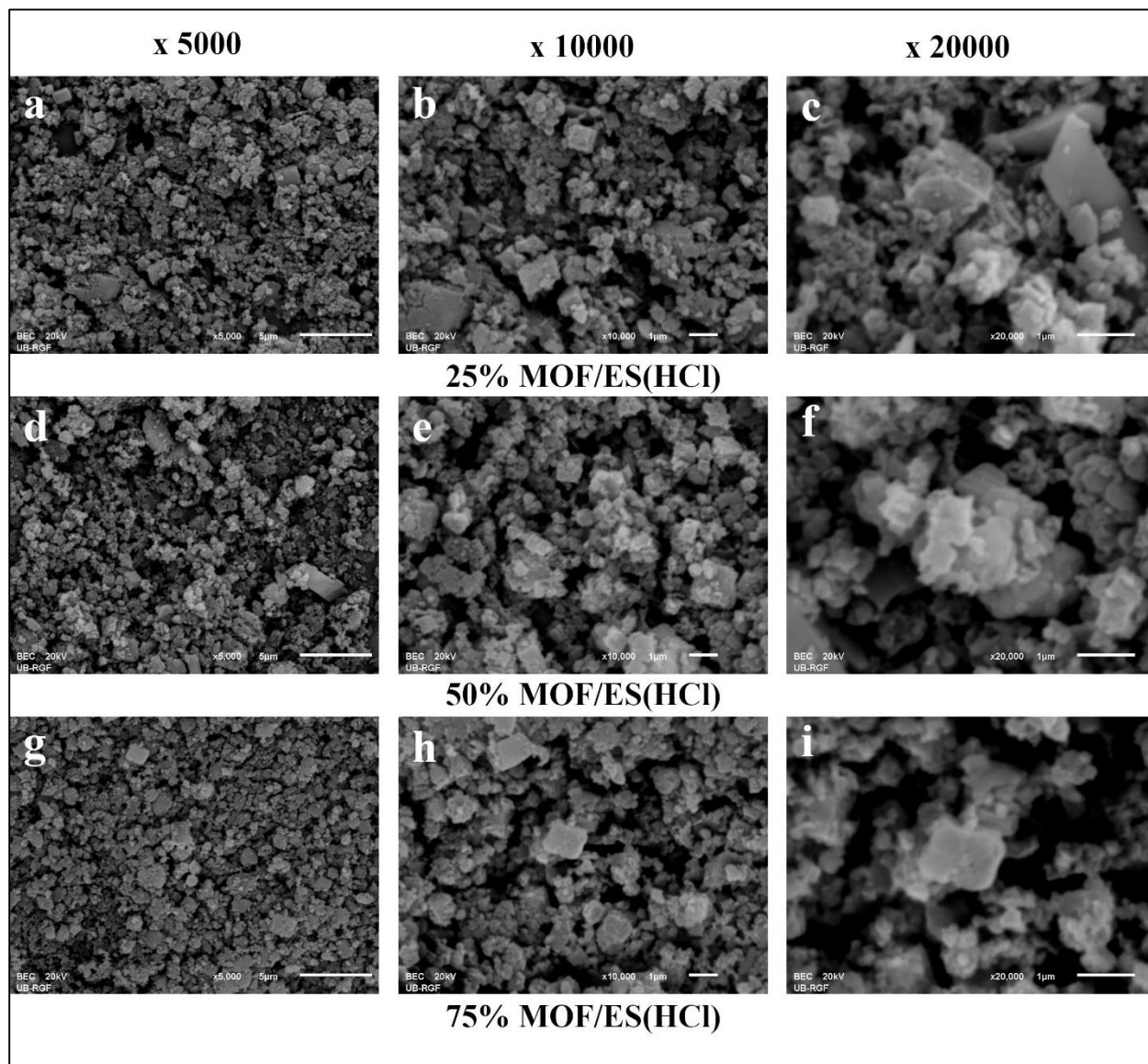
Kristaliničnost kompozita se povećava sa većim sadržajem MOF-5 prisutnog u njima.

Karakteristične refleksije PANI na uglovima $2\theta \sim 20^\circ$ i 25° se ne uočavaju na difraktogramu, jer su verovatno preklopljene refleksijama MOF-5 [157].

Dodatna, relativno slaba refleksija na $2\theta \sim 8,8^\circ$ pokazuje porast intenziteta sa porastom količine PANI(HCl) u uzorcima. Ovaj pik ukazuje na raspadanje (hidrolizu) mrežne strukture MOF-5 u izvesnoj meri i/ili distorziju koja se najverovatnije javlja usled određene količine vlage unete putem PANI i/ili iz ambijentalnog vazduha tokom procedure pripreme [136,139–141]. Taj dodatni pik na $2\theta \sim 8,8^\circ$ u difraktogramima MOF-5 dispergovanog u vodi bio je pripisan njegovoj ograničenoj stabilnosti u vodenoj sredini koja vodi do postojanja dve faze: delimično hidrolizovanog MOF-5 (MOF-5W) i Zn tereftalat dihidrata [141].

4.5.4. MORFOLOGIJA KOMPOZITA *MOF-5/ES(HCl)*

Morfologija kompozita sintetisanih mehanohemijskim putem mešanjem *MOF-5* i *PANI-ES(HCl)* proučavana je snimanjem *SEM* fotografija svih uzoraka ove serije, pri uvećanjima od 5000, 10000 i 20000 puta, koje su prikazane na *Slici 52*.



Slika 52. SEM fotografije uzoraka 25%*MOF/ES(HCl)* (a-c), 50%*MOF-ES(HCl)* (d-f) i 75%*MOF-ES(HCl)* (g-i), snimljene pri uvećanjima 5000, 10000 i 20000 puta.

I u ovom slučaju od značaja je bilo ispitati uticaj *PANI-ES(HCl)* na kubičnu morfologiju *MOF-5*, pri sintetisanju kompozita sa različitim međusobnim udelom komponenata.

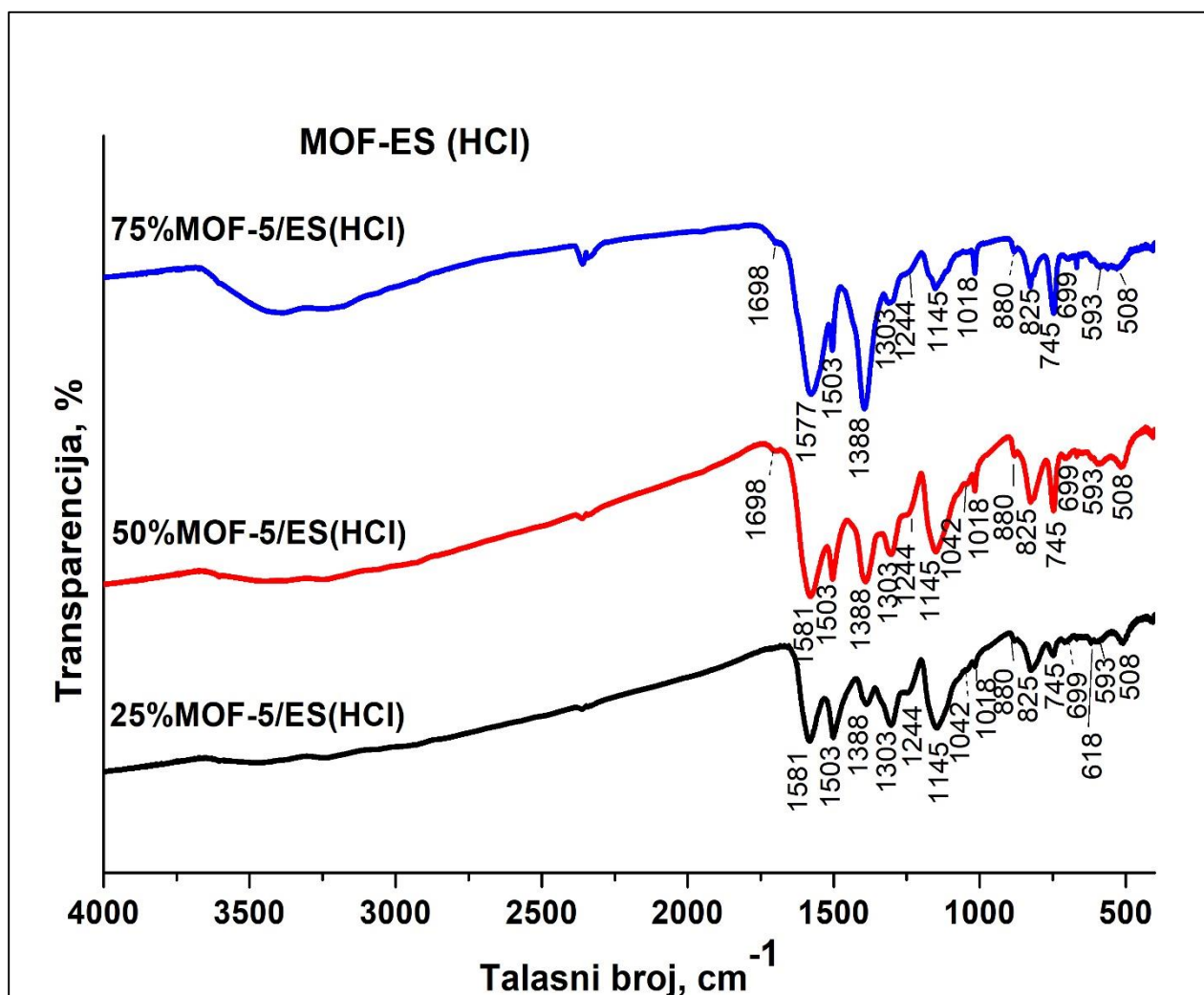
SEM fotografije pokazuju nano i submikročestice različitih oblika, ali i *MOF-5* kockice sa zaobljenim ivicama usled interakcije sa *PANI*. Kubična morfologija *MOF-5* čestica je zadržana u većoj meri kod kompozita sa *PANI-ES(HCl)*, nego kod uzoraka sa *PANI-ES(H₂O)*. Ova činjenica

je u dobrom slaganju sa manjom specifičnom površinom kompozita sa *PANI-ES(H₂O)*, pri čemu se i iz ostalih metoda karakterizacije može zaključiti da je voda prisutna u ovako sintetisanoj *ES*, negativno uticala na održavanje mrežne strukture *MOF-5* [160].

Na fotografijama velikog uvećanja kompozita serije *MOF-5/ES(HCl)*, vide se kubične čestice *MOF-5* sa zaobljenim ivicama i velikim brojem *PANI-ES(HCl)* nanočestica koje ih okružuju. Sa druge strane, na ovim fotografijama se uočava i veliki broj sićušnih otvora i pora na površini *MOF-5* kockica, što se može povezati sa velikom specifičnom površinom i poroznošću ove serije kompozita (podpoglavlje 4.5.6). Površina nalik sunderu se najlakše uočava kod kompozita sa najvećim udelom *MOF-5*, *75%MOF-5/ES(HCl)*, (Slika 52i).

4.5.5. FTIR SPEKTRI KOMPOZITA *MOF-5/ES(HCl)*

Molekulska struktura sintetisanih kompozita iz serije *MOF-5/ES(HCl)* je analizirana FTIR spektroskopijom. Snimljeni spektri prikazani su na Slici 53.



Slika 53. FTIR spektri uzoraka *25%MOF-5/ES(HCl)*, *50%MOF-5/ES(HCl)* i *75%MOF-5/ES(HCl)*.

FTIR spektri ovih uzoraka potvrđuju prisustvo obe komponente iz kojih su sačinjeni kompoziti: *MOF-5*, kao i *PANI* u odgovarajućoj protonovanoj formi. Intenzitet traka karakterističnih za *PANI-ES(HCl)* se povećava sa porastom količine ove komponente u uzorcima.

Dve trake na talasnim brojevima ~ 1580 i 1388 cm^{-1} potiču pre svega od asimetričnih i simetričnih istežućih vibracija karboksilatnog anjona $-\text{COO}^-$ iz *BDC* linkera u *MOF-5* [83,136,139,143]. Ove trake se javljaju kod svih uzoraka date serije kompozita, pri čemu postoji trend porasta njihovog intenziteta sa porastom sadržaja *MOF-5* u uzorcima, pa su najintenzivnije trake za uzorak *75%MOF-5/ES(HCl)*. Na talasnim brojevima od 1580 do 1590 cm^{-1} je pozicionirana traka koja se pripisuje $C = C$ istežućim vibracijama Q prstena, $\nu(C = C)_Q$ i jedna je od karakterističnih jakih traka u spektru *PANI* [150,151].

U spektrima svih uzoraka postoji oštar pik na $\sim 1503\text{ cm}^{-1}$, koji se pripisuje istežućoj vibraciji *B* prstena u *PANI* i istovremeno $C = C$ istežućoj vibraciji benzenovog prstena u *BDC* linkeru [136,143]. Intenzitet ove trake raste sa porastom sadržaja *PANI-ES(HCl)* u uzorcima.

Mali pik na 1698 cm^{-1} uočljiv je u spektrima uzoraka sa *50* i *75% MOF-5* i potiče od $C = O$ istežuće vibracije u *BDC* linkeru [143].

Na 1303 cm^{-1} nalazi se traka srednjeg intenziteta koja odgovara $C - N$ istežućim vibracijama sekundarnog aromatičnog amina u *PANI*, $\nu(C - N)_{sec}$ koja je karakteristična za protonovani oblik [150,151]. Na istoj poziciji se nalazi i traka kao posledica $C - O$ istežanja u *BDC* linkeru u *MOF-5*, $\nu(C - O)$ [136].

Na talasnom broju 1244 cm^{-1} nalazi se traka karakteristična za elektroprovodni oblik *PANI* i potiče od $C - N^+$ istežanja u polaronskim jedinicama kod *PANI-ES* forme $(C - N^{+\bullet})_{polaron}$ [150,151]. Intenzitet ovog pika raste sa porastom količine *PANI-ES(HCl)* u uzorcima.

Za protonovani oblik *PANI* vezuje se pojava jake trake na 1145 cm^{-1} čiji se intenzitet takođe povećava sa porastom udela *ES* u kompozitima. Njeno postojanje se povezuje sa vibracijama naelektrisanih *PANI* jedinica $B - \text{NH}^+ = Q$ i/ili $B - \text{NH}^+ - B$ uz učesće asimetričnih istežućih vibracija $\nu_{as}(\text{SO}_3)$ u HSO_4^- kontrajonu, što ukazuje na visok stepen delokalizacije elektrona u *PANI* [150]. Izvestan doprinos traci na talasnom broju 1145 cm^{-1} može dati i $C - H$ deformaciona vibracija u ravni kod *BDC* linkera u *MOF-5*, $\delta(C - H)$ [136]. Istog porekla je traka na 1018 cm^{-1} , koja postoji kod sva tri uzorka ove serije i čiji se intenzitet povećava sa porastom sadržaja *MOF-5* u kompozitima.

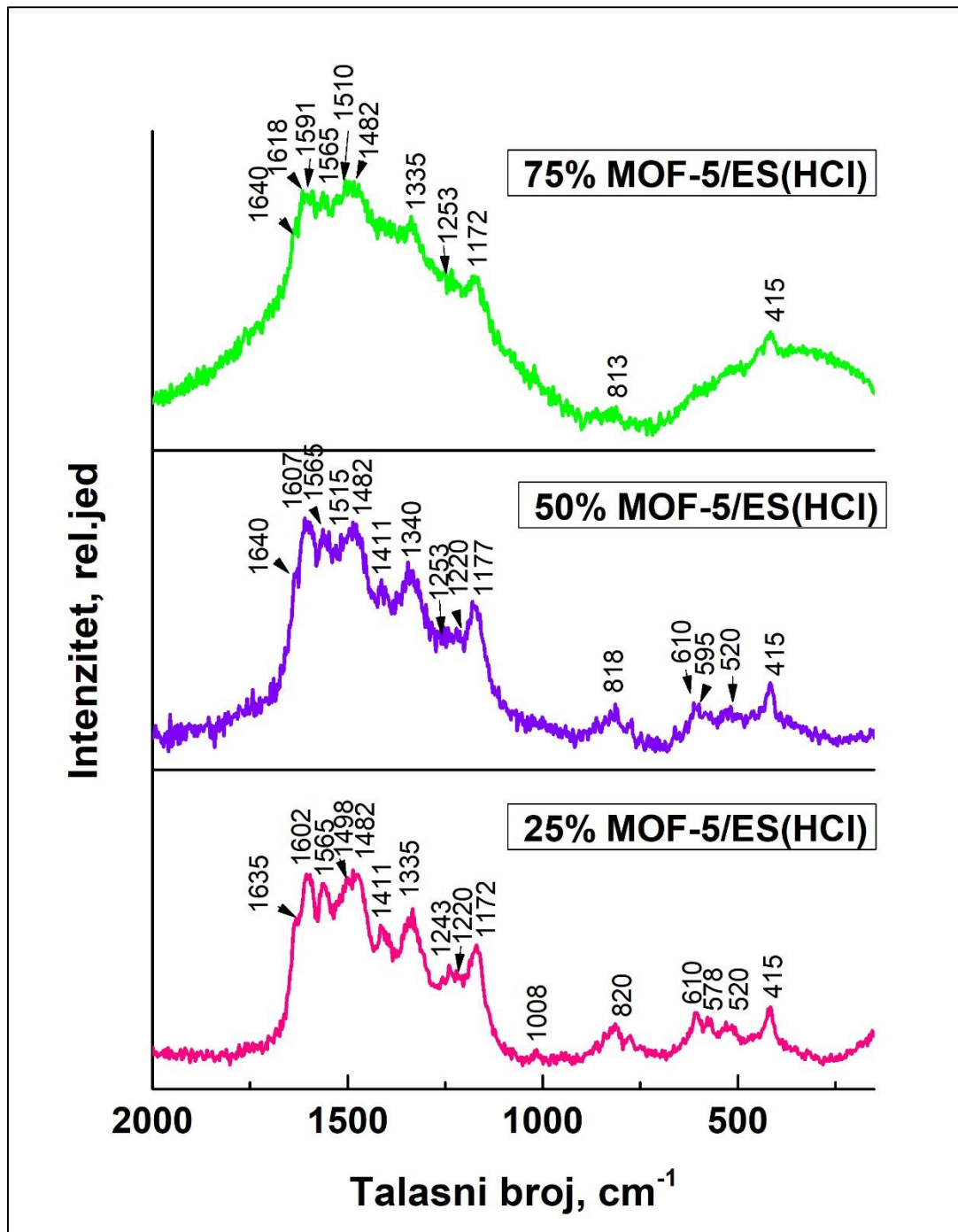
Širok apsorpcioni rep iznad 2000 cm^{-1} kod ovih uzoraka ukazuje na elektroprovodljivost ovih kompozita. Nagib se povećava sa porastom količine *PANI-ES(HCl)* u uzorcima.

Dve jake trake na 825 cm^{-1} i 745 cm^{-1} javljaju se usled aromatičnih $C - H$ deformacionih vibracija van ravni, $\gamma(C - H)$ u 1,4 disupstituisanim prstenovima *BDC* linkera [136]. Na *Slici 50*. se uočava pravilan trend porasta intenziteta ovih traka sa porastom koncentracije *MOF-5* u kompozitima.

Pikovi na 593 , 618 i 880 cm^{-1} ukazuju na prisustvo dopant anjona HSO_4^- i SO_4^{2-} u uzorcima serije *MOF-5/ES(HCl)* [150–152].

4.5.6. RAMANSKI SPEKTRI KOMPOZITA *MOF-5/ES(HCl)*

Ramanski spektri sintetisanih kompozita iz serije *MOF-5/ES(HCl)* sa različitim međusobnim udelom komponenata, su prikazani na *Slici 54*.



Slika 54. Ramanski spektri uzoraka 25%*MOF-5/ES(HCl)*, 50%*MOF-5/ES(HCl)* i 75%*MOF-5/ES(HCl)*.

Ramanski spektri uzoraka $25\%MOF-5/ES(HCl)$ i $50\%MOF-5/ES(HCl)$ su veoma slični, s tim što promene u intenzitetu i položaju traka ukazuju na različitu količinu prisutnih komponenti i njihovu međusobnu interakciju. Spektar kompozita $75\%MOF-5/ES(HCl)$ prilično se razlikuje od ostalih. Neki pikovi su u značajnoj meri zamaskirani, dok su drugi pomereni, što govori o hemijskoj interakciji komponentata do koje je došlo njihovim mehaničkim, energičnim mešanjem pri sintetisanju kompozita.

Na talasnim brojevima od ~ 1640 do 1500 cm^{-1} nalazi se izvestan broj traka koje se mogu pripisati istovremeno $MOF-5$ i $PANI-ES(HCl)$, usled čega dolazi do njihovog preklapanja i promene položaja. Na $\sim 1625\text{ cm}^{-1}$ je traka koja potiče od $C - C$ istežuće vibracije B prstena $PANI$ [155]. Kod uzorka sa najviše $ES(HCl)$ je najizraženija, dok intenzitet opada sa smanjenjem koncentracije $PANI$. Nađeno je da se sa smanjenjem pH uzorka ovaj pik pomera ka većim talasnim brojevima [155], pa je moguće objašnjenje da je sa dodavanjem $MOF-5$ kiselost porasla, što je rezultovalo pomeranjem ove trake ka $\sim 1635\text{ cm}^{-1}$ kod uzorka sa $25\% MOF-5$, dok se kod kompozita sa najvećim sadržajem $MOF-5$ nalazi na $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$.

Na istom talasnom broju je i traka koja se javlja kao posledica istežuće vibracije benzenovog prstena u BDC linkeru u $MOF-5$, koja je u ramanskom spektru čistog $MOF-5$ najintenzivnija traka i nalazi se na $\sim 1622\text{ cm}^{-1}$ [148].

Na $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ nalazi se traka koja potiče od $C = C$ istežućih vibracija Q prstena, $\nu(C=C)_Q$, i $C \sim C$ istežućih vibracija semihinonoidnih prstena, $\nu(C=C)_{SQ}$, i karakteristična je za semihinonoidne prstenove u polaronskoj rešetki protonovanog oblika $PANI$ [105].

Traka na 1565 cm^{-1} javlja se usled $C - C$ istežuće vibracije hinonoidnog prstena u fenazinu, $\nu(C - C)_Q$ i postoji u svim spektrima ove serije kompozita, pri čemu njen intenzitet opada sa smanjenjem koncentracije $PANI-ES(HCl)$ [105,152].

Na $\sim 1510\text{ cm}^{-1}$ u spektrima sa 50% i $25\% PANI-ES(HCl)$ se nalazi pik koji se pripisuje deformacionim $N - H$ vibracijama u ravni u semihinonoidnim strukturama, $\delta(N - H)$ [105]. Traka na talasnom broju $\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ odgovara $C = N$ istežućoj vibraciji u Q jedinici, $\nu(C = N)_Q$ [105].

Na $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$ u spektru čistog $MOF-5$ je traka koja potiče od kombinacije $C - C$ istežuće vibracije benzenovog prstena $\nu(C - C)_B$ i karboksilatnog anjona, kao i od simetričnih istežućih vibracija karboksilata, $\nu(C = O)$ [148], ali se u spektrima kompozita ove serije ne primećuje, jer je prekrivena karakterističnim trakama $PANI-ES(HCl)$. U blizini se nalazi pik na $\sim 1411\text{ cm}^{-1}$ koji je naintenzivniji kod uzorka $25\%MOF-5/ES(HCl)$ i opada sa porastom količine $MOF-5$ u kompozitima, da bi kod uzorka sa najviše $MOF-5$ potpuno izostao iz spektra, ali taj deo spektra uzorka $75\%MOF-5/ES(HCl)$ menja oblik, usled međusobnog preklapanja traka $MOF-5$ i $PANI-ES(HCl)$. Ovaj pik se pripisuje $C - C$ istežućoj vibraciji hinonoidnog prstena, $\nu(C - C)_Q$ i fenazinskim strukturama [105,155].

Traka na $\sim 1335\text{ cm}^{-1}$ vodi poreklo od $\nu(C - N^{+})$ istežuće vibracije delokalizovanih polaronskih struktura [154]. Postoji pravilan trend opadanja intenziteta sa smanjenjem udela $PANI-ES(HCl)$ u kompozitima. Na ~ 1250 i 1220 cm^{-1} nalaze se trake karakteristične za protonovanu formu $PANI$ i postoje usled $C - N$ istežuće vibracije benzenoidnog prstena, $\nu(C - N)_B$ [105]. Još jedan karakterističan pik za $PANI-ES(HCl)$ se nalazi na $\sim 1172\text{ cm}^{-1}$ i odgovara $C - H$ deformacionoj vibraciji u ravni kod semihinonoidnih i benzenoidnih prstenova, $\delta(C - H)$ [154]. Intenzitet ovog pika pravilno opada sa smanjenjem količine $PANI-ES(HCl)$.

Veoma slaba traka, koja se iz tog razloga ne uočava kod svih uzoraka ove serije, na 1008 cm^{-1} potiče od istežuće vibracije $\nu(C - C)_B$ i „disanja“ benzenovog prstena u $MOF-5$ [148].

Traka na $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ pripisuje se simetičnom istezanju benzenovog prstena u *PANI-ES(HCl)*. Pojavljuje se u svim spektrima, ali dolazi do njenog pomeranja ka manjim talasnim brojevima i opadanja intenziteta sa porastom količine *MOF-5* u kompozitima [155].

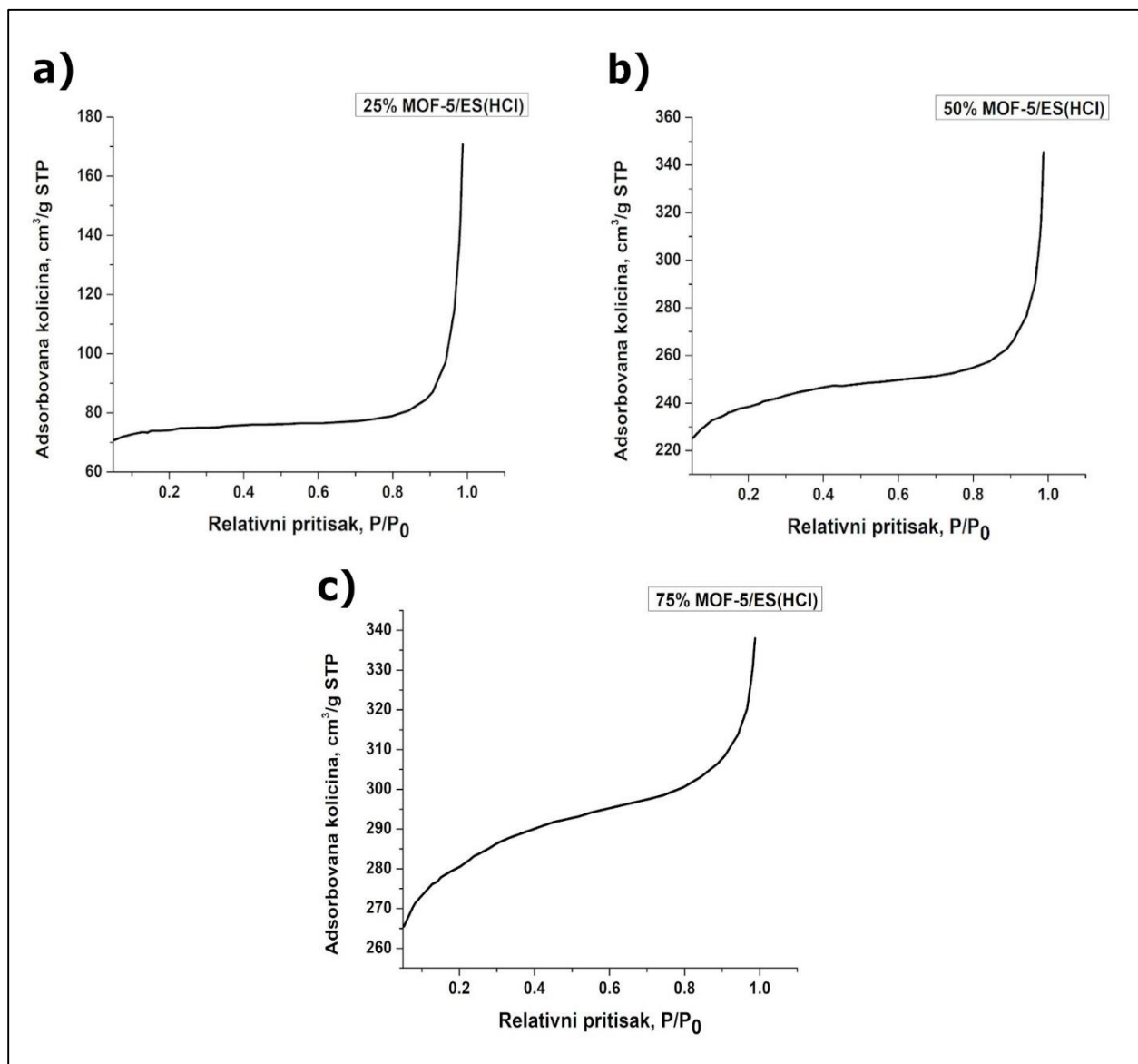
Na 610 cm^{-1} se pojavljuje pik kao posledica SO_2 deformacione vibracije u ravni, $\delta(SO_2)_B$. Traka na 578 cm^{-1} pripisuje se vibraciji jedinica fenoksazinskog tipa [105]. Intenzitet ovih traka se smanjuje sa opadanjem koncentracije *PANI-ES(HCl)* u uzorcima, usled čega se kod uzorka sa najmanje *PANI, 75%MOF-5/ES(HCl)*, uopšte ne uočavaju. Pik koji se u spektru čistog *MOF-5* pojavljuje na 634 cm^{-1} pripisuje se savijajućoj vibraciji benzenovog prstena u ravni, ali se u spektrima kompozita ne pojavljuje, jer je zamaskiran ovim dvema trakama *PANI-ES(HCl)*.

Na talasnom broju 415 cm^{-1} se nalazi traka koja postoji kao posledica $C - N$ deformacionih vibracija u ravni i van ravni prstena u fenazinskoj jedinici, $\delta(C - N)_B$ [105].

U spektru *75%MOF-5/ES(HCl)* na talasnim brojevima manjim od 600 cm^{-1} , trake se ne uočavaju, kao u spektrima kompozita sa manjim sadržajem *MOF-5*, jer su najverovatnije prekrivene pozadinskim signalom zbog fluorescencije, koju je bilo nemoguće izbeći i nakon izvršene korekcije dobijenog spektra.

4.5.7. BET IZOTERME I TEKSTURALNE KARAKTERISTIKE UZORAKA MOF-5/ES(HCl)

Sorpcijom azota na površini degaziranih uzoraka i snimanjem BET izoterme dobijeni su podaci o specifičnoj površini, kao i o zapremini i površini mikropora kompozita serije MOF-5/ES(HCl). BET izoterme su prikazane na *Slici 55*.



Slika 55. BET izoterme sintetisanih uzoraka: a) 25%MOF-5/ES(HCl), b) 50%MOF-5/ES(HCl) i c) 75%MOF-5/ES(HCl).

Vrednosti S_{BET} kod kompozita serije MOF-5/ES(HCl) su dosta veće od vrednosti S_{BET} kod uzoraka serije MOF-5/ES(H₂O). Kod uzoraka kompozita MOF-5/ES(HCl) postoji pravilan trend porasta specifične površine sa porastom MOF-5 u njima, kao što je prikazano u *Tabeli 18*. Iz rezultata se može zaključiti da je mrežna struktura MOF-5 kod ovog tipa kompozita ostala u

podjednakoj meri očuvana u sva tri slučaja, pri čemu i teksturalne osobine pokazuju značajne vrednosti. *BET* izoterme na *Slici 52*. potkrepljuju ovu činjenicu. Vidi se da je najveća količina azota adsorbovana uzorkom *75%MOF-5/ES(HCl)* u kome je sadržaj *MOF-5* najveći. Postepeno manja količina biva adsorbovana ostalim kompozitima u zavisnosti od smanjenja masene koncentracije *MOF-5* u njima, mada uzorci sa 50 i 75% *MOF-5* imaju slične vrednost teksturalnih parametara.

Prema obliku izoterme, kao u slučaju čistog *MOF-5*, možemo zaključiti da su kompoziti tipa *MOF-5/ES(HCl)* mikroporozni [156].

Ova činjenica se poklapa sa dobijenim vrednostima V_{mic} i S_{mic} , koje su prikazane u ***Tabeli 16***.

Tabela 16. *Teksturalne karakteristike uzoraka 25%MOF-5/ES(HCl), 50%MOF-5/ES(HCl) i 75%MOF-5/ES(HCl)*

<i>Uzorak</i>	$S_{BET} (m^2g^{-1})$	$V_{mic} (cm^3g^{-1})$	$S_{mic} (m^2g^{-1})$
<i>25%MOF-5/ES(HCl)</i>	224,87 ± 7,77	0,098	187,3
<i>50%MOF-5/ES(HCl)</i>	730,07 ± 23,73	0,301	575,2
<i>75%MOF-5/ES(HCl)</i>	858,66 ± 27,41	0,360	689,6

Iz gornje tabele se vidi da kompoziti sintetisani sa *PANI-ES(HCl)* poseduju velike vrednosti S_{BET} , V_{mic} i S_{mic} , pri čemu je najveća vrednost specifične površine za uzorak *75%MOF-5/ES(HCl)* i iznosi $858 m^2g^{-1}$. Struktura rešetke je u velikoj meri očuvana, kao što se vidi na *Slici 51*. iz difraktograma nastalih rasejanjem x zraka (*Poglavlje 4.5.2.*), a uređenost strukture raste sa porastom koncentracije *MOF-5*.

4.5.8. ELEKTRIČNA PROVODLJIVOST KOMPOZITA MOF-5/ES(HCl)

Izmerene vrednosti električne provodljivosti sintetisanih kompozita iz serije MOF-5/ES(HCl) su prikazane u **Tabeli 17**.

Tabela 17. Električna provodljivost sintetisanih uzoraka 25%MOF-5/ES(HCl), 50%MOF-5/ES(HCl) i 75%MOF-5/ES(HCl).

<i>Uzorak</i>	<i>Električna provodljivost (Scm⁻¹)</i>
<i>25%MOF/ES(HCl)</i>	$1,0 \cdot 10^{-3}$
<i>50%MOF/ES(HCl)</i>	$1,4 \cdot 10^{-4}$
<i>75%MOF/ES(HCl)</i>	$7,9 \cdot 10^{-7}$

U poređenju sa ostalim sintetisanim kompozitima, ovi uzorci poseduju najveće vrednosti električne provodljivosti. Kod njih provodljivost raste sa porastom koncentracije PANI-ES(HCl), pri čemu je postignuta najveća vrednost od $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ za uzorak 25%MOF-5/ES(HCl) [160]. Ova vrednost je ujedno i najveća dobijena u odnosu na sve vrste sintetisanih kompozita i kao takva je uporediva sa električnom provodljivošću čistih PANI nanovlakana ($4,6 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) [161].

5. ZAKLJUČAK

Predmet rada ove doktorske disertacije sastoji se iz dva dela. U prvom delu teze razvijena je efikasna sinteza i urađena fizičko-hemijska karakterizacija čiste faze mikroporoznog *MOF-5*, tipičnog predstavnika metalo-organskih mrežnih struktura (*MOF*), velike specifične površine i poroznosti. U drugom delu disertacije, po prvi put su sintetisani kompoziti *MOF-5* i elektroprovodnog konjugovanog polimera, polianilina (*PANI*).

Prvi deo disertacije čine istraživanja koja obuhvataju sintezu i karakterizaciju čiste kubične faze *MOF-5* na bazi anhidrovanog cink acetata ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) kao prekursora. Tokom sinteze *MOF-5*, različite količine vode su dodavane u rastvor $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ u *N,N*-dimetilformamidu (*DMF*) za pripremu *in situ* cink acetat hidrata sa 0,25, 0,5 i 1 molom vode po molu Zn^{2+} . Rastvori različitih cink acetat hidrata su na sobnoj temperaturi dodavani u rastvor organskog linkera 1,4-benzendikarboksilne kiseline (*H₂BDC*), u *DMF*, bez dodatka baze. U ovoj doktorskoj tezi je pokazano da voda prisutna u prekursoru u vidu hidrata soli cinka ima ključnu ulogu u formiranju čiste faze *MOF-5*.

Na osnovu *XRPD*, *FTIR* i *SEM* merenja, zaključeno je da optimalna količina vode neophodna za sintezu čistog kubičnog *MOF-5* iznosi 0,25-0,5 molova vode po molu Zn^{2+} .

Uzorci sa molaskim odnosom $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}^{2+} = 1$ i 2 takođe sadrže kubični *MOF-5* kao dominantnu fazu, ali nove refleksije u difraktogramima ukazuju na nestabilnost ovog materijala u vodenoj sredini dovodeći do pojave dodatne faze koja je sačinjena od distorzijom izmenjene, delimično hidrolizovane, mrežne strukture *MOF-5*.

Pokazano je da se uzorak u koji nije dodata voda sastoji od male količine *MOF-5* i preovlađujuće faze koju čine cink 1,4-benzendikarboksilat i/ili cink hidrogen 1,4-benzendikarboksilat.

Uređena kubična submikro/mikrokristalna morfologija oštih ivica je pronađena kod uzoraka sintetisanih u prisustvu 0,5 i 0,25 molova vode po molu Zn^{2+} , dok su u uzorcima sa molaskim odnosom $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}^{2+} = 1$ i 2 prisutne čestice različitih nepravilnih oblika.

Termogravimetrijskom analizom je pokazano da su sintetisani *MOF-5* termički stabilni do ~ 400 °C, pri čemu do razlaganja jedinjenja dolazi u jednom koraku od 400 do 500 °C. Uzorak kod koga je molaski odnos $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}^{2+} = 0,25$, a koji je čista faza *MOF-5*, je adsorbovao najveću količinu vode, iz čega se zaključuje da je njegova higroskopnost značajna, što je u skladu sa prethodnim podacima koji govore o osetljivosti *MOF-5* na vlagu.

MOF-5 sintetisan pri molaskom odnosu $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}^{2+} = 0,5$ je pokazivao najveću specifičnu površinu S_{BET} (1937 m^2g^{-1}), zapreminu mikropora V_{mic} (0,83 cm^3g^{-1}) i površinu mikropora S_{mic} (1590 cm^2g^{-1}). Činjenica da ovaj uzorak poseduje najkvalitetniju strukturu je u dobrom slaganju sa rezultatima dobijenim *XRPD*, *SEM*, *FTIR* i ramanskom spektroskopijom. Zbog toga je ovaj uzorak korišćen za sintezu kompozita sa *PANI*. Sa daljim porastom količine vode u sintezi *MOF-5*, vrednosti S_{BET} , V_{mic} i S_{mic} opadaju, dok su kod uzorka sintetisanog bez dodavanja vode reakcionom sistemu, ove vrednosti veoma niske. Uticaj količine vode prisutne u reakcionom sistemu na metalo-organsku mrežu sinteisanih jedinjenja je takođe manifestovan kroz sistematsko pomeranje karakterističnih pikova u difraktogramu ($2\theta \sim 6,9^\circ$, $9,7^\circ$, $13,7^\circ$ i $15,3^\circ$) ka većim vrednostima Bragovih uglova 2θ sa opadanjem količine vode.

Iz prvog dela ove doktorske disertacije zaključuje se da sve do sada postojeće procedure sinteze *MOF-5* mogu biti značajno poboljšane (u smislu čistoće i prinosa), korišćenjem anhidrovanog cink acetata kao prekursora u prisustvu 0,25 – 0,50 molova vode po molu soli cinka, umesto korišćenja komercijalno dostupnih hidrata soli cinka (npr., cink acetat-2-hidrat) kao

prekursora. Rezultati istraživanja iz ovog dela doktorske disertacije otvaraju novu perspektivu, ne samo u sintezi *MOF-5*, već i u sintezi brojnih drugih *MOF* osetljivih na vlagu.

U drugom delu ove teze po prvi put su uspešno sintetisani kompoziti čiste faze *MOF-5* i *PANI*, *MOF-5/PANI*, uprkos velikoj osetljivosti *MOF-5* na prisustvo vlage. Za sintezu kompozita je korišćen *MOF-5* sa molskim odnosom $H_2O/Zn^{2+} = 0,5$. *PANI* je sintetisan oksidativnom polimerizacijom anilina u prisustvu *HCl* i bez dodate kiseline. Kompoziti su okarakterisani velikim brojem fizičko-hemijskih tehnika kojima je pokazano da je moguće zadržati kristalnu strukturu *MOF-5* i ostvariti veliku specifičnu površinu kompozita, ukoliko se izbegne direktno prisustvo vode u sintezi.

Primenjena su dva načina sinteze kompozita, od kojih je jedan mešanje neprovodnog oblika *PANI*, emeraldin baze (*PANI-EB*) rastvorene u *DMF* sa *MOF-5* u različitim masenim odnosima (25, 50 i 75% *MOF-5*), pri čemu su sintetisani kompoziti serije *MOF-5/EB(H₂O)*. Stvarni sadržaj *MOF-5* u kompozitima je računat na osnovu izmerene koncentracije *Zn* tehnikom *FAAS*. Kod kompozita *MOF-5/EB(H₂O)*, pokazano je da *MOF-5* predstavlja dominantnu komponentu (71, 77 i 89% *MOF-5*), najverovatnije jer se nije sva količina dispergovane *PANI-EB(H₂O)* povezala sa mrežnom strukturom *MOF-5* tokom tročasovnog mešanja *MOF-5/EB(H₂O)* disperzije u *DMF*. Morfologija i struktura *MOF-5* u kompozitima ove serije je očuvana, što je potvrđeno *SEM*, *FTIR* i *XRPD* merenjima. Na difraktogramima se ne opaža prisustvo amorfne faze poreklom od *PANI-EB(H₂O)*, dok je na *SEM* fotografijama i u *FTIR* spektrima dokazano prisustvo *PANI* dispergovanog u veoma tankom sloju u matriksu *MOF-5*. Kompoziti sintetisani sa *PANI-EB(H₂O)* su neprovodni, ali poseduju najveću S_{BET} , uporedivu ili veću od specifične površine čistog *MOF-5* (od 1400 do 2700 m^2g^{-1}). Kompozit za koji je izmereno da sadrži najveći maseni udeo *MOF-5* (89%) ima najveće vrednosti S_{BET} (2700 m^2g^{-1}), V_{mic} (1,149 cm^3g^{-1}) i S_{mic} (2194 m^2g^{-1}) u odnosu na sve sintetisane kompozite.

Drugi način je mehaničko-hemijska sinteza kompozita *MOF-5/PANI*, pri čemu je korišćen protonovani oblik *PANI-ES* koji je mešan i sprašivan tučkom u avanu sa određenim masenim udelom *MOF-5* u prisustvu male količine hloroforma, radi boljeg spajanja komponenata. Dva tipa kompozita: *MOF-5/ES(H₂O)* i *MOF-5/ES(HCl)* su sintetisana polimerizacijom anilina u vodi bez dodavanja kiseline i polimerizacijom monomera anilin hidrohlorida, respektivno. Prisustvo *MOF-5* i *PANI* u kompozitima je potvrđeno *FTIR* i ramanskim spektrima koji reflektuju sadržaj pojedinih komponenti, dok je stvaran sadržaj *MOF-5* u kompozitima, određen pomoću *FAAS*, odgovarao teorijski predviđenom masenom udelu *MOF-5* (oko 25, 50 i 75 %). *XRPD* rezultati pokazuju visok stepen kristaliničnosti kod uzoraka serije *MOF-5/ES(HCl)*, pri čemu dominira kubična struktura *MOF-5*. Sve refleksije i njihovi intenziteti odgovaraju difraktogramima čiste faze kubičnog *MOF-5*, iz čega je zaključeno da je mrežna struktura *MOF-5* u ovim kompozitima ostala očuvana. Na difraktogramima uzoraka serije *MOF-5/ES(H₂O)* se vidi da *PANI-ES(H₂O)* ima značajan uticaj na stabilnost mrežne strukture *MOF-5*. Iako su sve glavne refleksije kubičnog *MOF-5* i dalje prisutne, postoje dodatne koje ukazuju na hidrolizu i/ili distorziju mreže. Posmatranjem *SEM* fotografija uzoraka sintetisanih sa protonovanom formom *PANI*, uočava se da je kubična forma čestica *MOF-5* zadržana u većoj meri kod kompozita serije *MOF-5/ES(HCl)* nego kod *MOF-5/ES(H₂O)* kod kojih se na površini kubičnih čestica nalaze slojevi nagomilanih zrnastih čestica *PANI-ES(H₂O)*. Iz ovoga se može zaključiti da one destruktivno utiču na strukturu *MOF-5*, dovodeći do slabijih teksturalnih osobina ovog uzorka. Sa druge strane, kod kompozita sintetisanog sa *PANI-ES(HCl)*, kubična morfologija *MOF-5* je zadržana, dok nanočestice *PANI* okružuju čestice *MOF-5* koje imaju zaobljene ivice i mnoštvo vidljivih otvora i pora na svojoj površini. U seriji kompozita *MOF-5/ES(H₂O)*, najveću specifičnu površinu ima uzorak sa 50 wt.%

MOF-5, $S_{BET} = 490 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Sintetisani uzorci serije *MOF-5/ES(HCl)* su pokazali velike vrednosti S_{BET} , u opsegu od 225 do $860 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Obe željene karakteristike – velika specifična površina i dobra električna provodljivost su pronađene kod dva kompozita, *25% MOF-5/ES(HCl)* i *50% MOF-5/ES(HCl)*, koji pokazuju najveću električnu provodljivost od svih sintetisanih kompozita *MOF-5/PANI*: $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ i $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, respektivno. Odgovarajuće vrednosti S_{BET} ovih uzoraka iznose 225 i $730 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respektivno.

Na osnovu istraživanja u drugom delu ove doktorske disertacije, zaključeno je da se mala vrednost specifične površine *PANI* može prevazići prisustvom *MOF-5* u sintetisanim kompozitima. Pronađeni su optimalni uslovi sinteze za dobijanje potpuno čiste kubične faze *MOF-5* i za sinteze kompozita *MOF-5* sa *PANI*, pri čemu neki od njih poseduju velike specifične površine i poroznosti, kao i dobre električne provodljivosti. Relativno jednostavna sinteza i željene osobine (podesiva električna provodljivost i velika specifična površina) ovih novih *MOF-5/PANI* kompozita, čine ih obećavajućim kandidatima za niz primena, npr. za skladištenje i konverziju energije, u katalizi/elektrokatalizi, skladištenju i razdvajanju gasova, kod senzora, kod adsorpcije ili uklanjanja polutanata i sl. kod kojih je velika specifična površina jedna od ključnih karakteristika materijala.

6. LITERATURA

- [1] C.S. Cundy, P.A. Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time, *Chem. Rev.* 103 (2003) 663–701. <https://doi.org/10.1021/cr020060i>.
- [2] S.R. Batten, N.R. Champness, X.M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M.P. Suh, J. Reedijk, Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013), *Pure Appl. Chem.* 85 (2013) 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>.
- [3] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science* (80-.). 341 (2013). <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
- [4] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites, *Chem. Rev.* 112 (2012) 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>.
- [5] T.H. Chen, I. Popov, W. Kaveevivitchai, O.Š. Miljanić, Metal-organic frameworks: Rise of the ligands, *Chem. Mater.* 26 (2014) 4322–4325. <https://doi.org/10.1021/cm501657d>.
- [6] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, Crystallized frameworks with giant pores: Are there limits to the possible?, *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 217–225. <https://doi.org/10.1021/ar040163i>.
- [7] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Metal-organic frameworks: A new class of porous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2004) 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>.
- [8] D.J. Tranchemontagne, J.L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1257–1283. <https://doi.org/10.1039/b817735j>.
- [9] K.K. Gangu, S. Maddila, S.B. Mukkamala, S.B. Jonnalagadda, A review on contemporary Metal-Organic Framework materials, *Inorganica Chim. Acta.* 446 (2016) 61–74. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.02.062>.
- [10] C. Pagis, M. Ferbinteanu, G. Rothenberg, S. Tanase, Lanthanide-Based Metal Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Catalytic Applications, *ACS Catal.* 6 (2016) 6063–6072. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01935>.
- [11] Y. Cui, J. Zhang, B. Chen, G. Qian, Lanthanide Metal-Organic Frameworks for Luminescent Applications, 1st ed., Elsevier B.V., 2016. <https://doi.org/10.1016/bs.hpre.2016.04.001>.
- [12] P. Deria, J.E. Mondloch, O. Karagiari, W. Bury, J.T. Hupp, O.K. Farha, Beyond post-synthesis modification: Evolution of metal-organic frameworks via building block replacement, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5896–5912. <https://doi.org/10.1039/c4cs00067f>.
- [13] D. Senthil Raja, J.H. Luo, C.Y. Wu, Y.J. Cheng, C.T. Yeh, Y.T. Chen, S.H. Lo, Y.L. Lai, C.H. Lin, Solvothermal synthesis, structural diversity, and properties of alkali metal-organic frameworks based on V-shaped ligand, *Cryst. Growth Des.* 13 (2013) 3785–3793. <https://doi.org/10.1021/cg400801s>.
- [14] P. Thuéry, Metal-organic frameworks built from alkali metal ions (Li⁺-Cs⁺) and 1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylic acid, *CrystEngComm.* 16 (2014) 1724–1734. <https://doi.org/10.1039/c3ce41565a>.
- [15] V. V Butova, M.A. Soldatov, A.A. Guda, K.A. Lomachenko, C. Lamberti, Metal-organic

- frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization, *Russ. Chem. Rev.* 85 (2016) 280–307. <https://doi.org/10.1070/rcr4554>.
- [16] P. Rocío-Bautista, I. Taima-Mancera, J. Pasán, V. Pino, Metal-organic frameworks in green analytical chemistry, *Separations*. 6 (2019) 1–21. <https://doi.org/10.3390/separations6030033>.
- [17] K.P. Lillerud, U. Olsbye, M. Tilst, Designing heterogeneous catalysts by incorporating enzyme-like functionalities into MOFs, *Top. Catal.* 53 (2010) 859–868. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9518-4>.
- [18] J.G. Nguyen, S.M. Cohen, Moisture-resistant and superhydrophobic metal-organic frameworks obtained via postsynthetic modification, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 4560–4561. <https://doi.org/10.1021/ja100900c>.
- [19] T.H. Chen, I. Popov, O. Zenasni, O. Daugulis, O.Š. Miljanić, Superhydrophobic perfluorinated metal-organic frameworks, *Chem. Commun.* 49 (2013) 6846–6848. <https://doi.org/10.1039/c3cc41564c>.
- [20] R.S. Forgan, R.A. Smaldone, J.J. Gassensmith, H. Furukawa, D.B. Cordes, Q. Li, C.E. Wilmer, Y.Y. Botros, R.Q. Snurr, A.M.Z. Slawin, J.F. Stoddart, Nanoporous carbohydrate metal-organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 406–417. <https://doi.org/10.1021/ja208224f>.
- [21] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, Luminescent functional metal-organic frameworks, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1126–1162. <https://doi.org/10.1021/cr200101d>.
- [22] U. Schubert, Cluster-based inorganic-organic hybrid materials, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 575–582. <https://doi.org/10.1039/c0cs00009d>.
- [23] S. Choi, M.O. Kee, O.M. Yaghi, S.L. James, O.M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T.L. Groy, Deconstructing the Crystal Structures of Metal Å Organic Frameworks and Related Materials into Their Underlying Nets, 31 (2003) 474–484. <https://doi.org/10.1039/b200393g>.
- [24] M. Eddaoudi, J. Kim, J.B. Wachter, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Porous metal-organic polyhedra: 25 Å cuboctahedron constructed from 12 Cu₂(CO₂)₄ paddle-wheel building blocks [17], *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 4368–4369. <https://doi.org/10.1021/ja0104352>.
- [25] H. Li, M. Eddaoudi, T.L. Groy, O.M. Yaghi, Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: Gas sorption isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate) [28], *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 8571–8572. <https://doi.org/10.1021/ja981669x>.
- [26] N.L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Advances in the chemistry of metal-organic frameworks, *CrystEngComm*. 4 (2002) 401–404. <https://doi.org/10.1039/b203193k>.
- [27] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>.
- [28] M. Ding, X. Cai, H.-L. Jiang, Improving MOF stability: approaches and applications, *Chem. Sci.* (2019) 10209–10230. <https://doi.org/10.1039/c9sc03916c>.
- [29] S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, Q. Wang, L. Zou, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, J. Li, H.C. Zhou, Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1–35.

- <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>.
- [30] 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, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103 (2006) 10186–10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>.
- [31] I.J. Kang, N.A. Khan, E. Haque, S.H. Jung, Chemical and thermal stability of isotypic metal-organic frameworks: Effect of metal ions, *Chem. - A Eur. J.* 17 (2011) 6437–6442. <https://doi.org/10.1002/chem.201100316>.
- [32] N.C. Burch, H. Jasuja, K.S. Walton, Water stability and adsorption in metal-organic frameworks, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10575–10612. <https://doi.org/10.1021/cr5002589>.
- [33] B.F. Hoskins, R. Robson, Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the Zn(CN)₂ and Cd(CN)₂ Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related Framework, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1546–1554. <https://doi.org/10.1021/ja00160a038>.
- [34] O.M. Yaghi, H. Li, Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 10401–10402. <https://doi.org/10.1021/ja00146a033>.
- [35] H. Li, M. Eddaoudi, M.O’Keefe, O.M. Yaghi, Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework, *Nature* 402 (1999) 276–279.
- [36] Y. Song, B. Yan, Z. Chen, Hydrothermal synthesis, crystal structure and luminescence of four novel metal – organic frameworks, 179 (2006) 4037–4046. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.07.040>.
- [37] N. Soutanidis, W. Zhou, C.J. Kiely, M.S. Wong, Solvothermal synthesis of ultrasmall tungsten oxide nanoparticles, *Langmuir.* 28 (2012) 17771–17777. <https://doi.org/10.1021/la3029462>.
- [38] A. Anumah, H. Louis, A.T. Hamzat, O.O. Amusan, Metal-Organic Frameworks (MOFs): Recent Advances in Synthetic Methodologies and Some Applications, *Chem. Methodol.* 3 (2019) 283–305.
- [39] Y.K. Seo, G. Hundal, I.T. Jang, Y.K. Hwang, C.H. Jun, J.S. Chang, Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous Cu₃(BTC)₂ from Cu(II)-trimesate mixture, *Microporous Mesoporous Mater.* 119 (2009) 331–337. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.10.035>.
- [40] Y.C. Jae, J. Kim, H.J. Sung, H.K. Kim, J.S. Chang, H.K. Chae, Microwave synthesis of a porous metal-organic framework, zinc terephthalate MOF-5, *Bull. Korean Chem. Soc.* 27 (2006) 1523–1524. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2006.27.10.1523>.
- [41] G. Blăniță, O. Ardelean, D. Lupu, G. Borodi, M. Miheț, M. Coroș, M. Vlăsa, I. Mișan, I. Coldea, G. Popenețiu, Microwave assisted synthesis of MOF-5 at atmospheric pressure, *Rev. Roum. Chim.* 56 (2011) 583–588.
- [42] H. Yang, H. Du, L. Zhang, Z. Liang, W. Li, Electrosynthesis and electrochemical mechanism of Zn-based metal-organic frameworks, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 1420–1433.
- [43] R. Seetharaj, P. V. Vandana, P. Arya, S. Mathew, Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 295–315. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.01.003>.
- [44] T. Friščić, I. Halasz, V. Štrukil, M. Eckert-Maksić, R.E. Dinnebier, Clean and efficient

- synthesis using mechanochemistry: Coordination polymers, metal-organic frameworks and metallodrugs, *Croat. Chem. Acta.* 85 (2012) 367–378.
<https://doi.org/10.5562/cca2014>.
- [45] H. Yang, S. Orefuwa, A. Goudy, Study of mechanochemical synthesis in the formation of the metal-organic framework Cu₃(BTC)₂ for hydrogen storage, *Microporous Mesoporous Mater.* 143 (2011) 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.02.003>.
- [46] Y.R. Lee, J. Kim, W.S. Ahn, Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review, *Korean J. Chem. Eng.* 30 (2013) 1667–1680. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6>.
- [47] A. Gedanken, Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, *Ultrason. Sonochem.* 11 (2004) 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.01.037>.
- [48] W.J. Son, J. Kim, J. Kim, W.S. Ahn, Sonochemical synthesis of MOF-5, *Chem. Commun.* (2008) 6336–6338. <https://doi.org/10.1039/b814740j>.
- [49] F.X. Llabre, J. Gascon, Metal-Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts, *RSC* (2013) 1–6. <https://doi.org/10.1039/9781849737586>.
- [50] J.B. DeCoste, M.A. Browe, G.W. Wagner, J.A. Rossin, G.W. Peterson, Removal of chlorine gas by an amine functionalized metal-organic framework via electrophilic aromatic substitution, *Chem. Commun.* 51 (2015) 12474–12477. <https://doi.org/10.1039/c5cc03780h>.
- [51] S. Noro, T. Nakamura, Fluorine-functionalized metal-organic frameworks and porous coordination polymers, *NPG Asia Mater.* 9 (2017) e433–e433. <https://doi.org/10.1038/am.2017.165>.
- [52] J. He, Z. Yan, J. Wang, J. Xie, L. Jiang, Y. Shi, F. Yuan, F. Yu, Y. Sun, Significantly enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over CdS embedded on metal-organic frameworks, *Chem. Commun.* 49 (2013) 6761–6763. <https://doi.org/10.1039/c3cc43218a>.
- [53] T. Islamoglu, S. Goswami, Z. Li, A.J. Howarth, O.K. Farha, J.T. Hupp, Postsynthetic Tuning of Metal-Organic Frameworks for Targeted Applications, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 805–813. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00577>.
- [54] C.J. Doonan, C.J. Sumbly, Metal-organic framework catalysis, *CrystEngComm.* 19 (2017) 4045–4049. <https://doi.org/10.1039/c7ce90106b>.
- [55] S.L. Li, Q. Xu, Metal-organic frameworks as platforms for clean energy, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1656–1683. <https://doi.org/10.1039/c3ee40507a>.
- [56] C.K. Lin, D. Zhao, W.Y. Gao, Z. Yang, J. Ye, T. Xu, Q. Ge, S. Ma, D.J. Liu, Tunability of band gaps in metal-organic frameworks, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 9039–9044. <https://doi.org/10.1021/ic301189m>.
- [57] W.J. Phang, H. Jo, W.R. Lee, J.H. Song, K. Yoo, B. Kim, C.S. Hong, Superprotonic conductivity of a uio-66 framework functionalized with sulfonic acid groups by facile postsynthetic oxidation, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 5142–5146. <https://doi.org/10.1002/anie.201411703>.
- [58] X. Xu, R. Cao, S. Jeong, J. Cho, Spindle-like mesoporous α -Fe₂O₃ anode material prepared from MOF template for high-rate lithium batteries, *Nano Lett.* 12 (2012) 4988–4991. <https://doi.org/10.1021/nl302618s>.
- [59] S.J. Yang, S. Nam, T. Kim, J.H. Im, H. Jung, J.H. Kang, S. Wi, B. Park, C.R. Park, Preparation and exceptional lithium anodic performance of porous carbon-coated ZnO quantum dots derived from a metal-organic framework, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 7394–7397. <https://doi.org/10.1021/ja311550t>.

- [60] W. Chaikittisilp, K. Ariga, Y. Yamauchi, A new family of carbon materials: Synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 14–19. <https://doi.org/10.1039/c2ta00278g>.
- [61] L.H. Xie, M.M. Xu, X.M. Liu, M.J. Zhao, J.R. Li, Hydrophobic Metal–Organic Frameworks: Assessment, Construction, and Diverse Applications, *Adv. Sci.* 7 (2020). <https://doi.org/10.1002/advs.201901758>.
- [62] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N.A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6774–6780. <https://doi.org/10.1021/ja710973k>.
- [63] P. Wu, J. Wang, C. He, X. Zhang, Y. Wang, T. Liu, C. Duan, Luminescent metal-organic frameworks for selectively sensing nitric oxide in an aqueous solution and in living cells, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 1698–1703. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102157>.
- [64] M. Kurmoo, Magnetic metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1353–1379. <https://doi.org/10.1039/b804757j>.
- [65] R.J. Kuppler, D.J. Timmons, Q.R. Fang, J.R. Li, T.A. Makal, M.D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.C. Zhou, Potential applications of metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 3042–3066. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.05.019>.
- [66] S. Bahrani, S.A. Hashemi, S.M. Mousavi, R. Azhdari, Zinc-based metal–organic frameworks as nontoxic and biodegradable platforms for biomedical applications: review study, *Drug Metab. Rev.* 51 (2019) 356–377. <https://doi.org/10.1080/03602532.2019.1632887>.
- [67] D. Chandra, M.W. Kasture, A. Bhaumik, A new microporous MOF material based on Zn(II)-polycarboxylate coordination polymer synthesized with the aid of 1,6-diaminohexane as template, *Microporous Mesoporous Mater.* 116 (2008) 204–209. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.04.003>.
- [68] M. Armaghan, R.J. Niu, Y. Liu, W.H. Zhang, T.S.A. Hor, J.P. Lang, Zn-based metal–organic frameworks (MOFs) of pyridinemethanol–carboxylate conjugated ligands: Deprotonation-dependent structures and CO₂ adsorption, *Polyhedron*. 153 (2018) 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.07.029>.
- [69] C. Tamames-Tabar, E. Imbuluzqueta, N. Guillou, C. Serre, S.R. Miller, E. Elkaïm, P. Horcajada, M.J. Blanco-Prieto, A Zn azelate MOF: Combining antibacterial effect, *CrystEngComm*. 17 (2015) 456–462. <https://doi.org/10.1039/c4ce00885e>.
- [70] Y. Lee, J.S. Lee, C.C. Kao, J.H. Yoon, T. Vogt, Y. Lee, Role of cation-water disorder during cation exchange in small-pore zeolite sodium natrolite, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 16119–16126. <https://doi.org/10.1021/jp405360s>.
- [71] D.J. Tranchemontagne, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, *Tetrahedron*. 64 (2008) 8553–8557. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.036>.
- [72] G. Editor, M. Mccoustra, O. Vendrell, H. Meyer, P.C. Chem, F. Bresme, E. Chacón, P. Tarazona, R. Van Harrevelt, A. Van Der Avoird, P. Chem, Thermodynamics of water intrusion in nanoporous hydrophobic solids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 4676. <https://doi.org/10.1039/b812223g>.
- [73] Y. Ming, J. Purewal, J. Yang, C. Xu, R. Soltis, J. Warner, M. Veenstra, M. Gaab, U. Müller, D.J. Siegel, Kinetic stability of MOF-5 in humid environments: Impact of powder densification, humidity level, and exposure time, *Langmuir*. 31 (2015) 4988–4995. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00833>.

- [74] Y. Ming, N. Kumar, D.J. Siegel, Water Adsorption and Insertion in MOF-5, *ACS Omega*. 2 (2017) 4921–4928. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01129>.
- [75] U. States, (12) Patent Application Publication (10) Pub . No . : US 2003 / 0124222 A1 Patent Application Publication, 1 (2003) 1–4.
- [76] N. Iswarya, M.G. Kumar, K.S. Rajan, R.J.B. Balaguru, Synthesis, characterization and adsorption Capability of MOF-5, *Asian J.Sci.Res.* 5 (2012) 247-254. <http://doi.org/10.3923/ajsr.2012.247.254>.
- [77] D. Saha, Z. Bao, F. Jia, S. Deng, Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1820–1826. <https://doi.org/10.1021/es9032309>.
- [78] J. Cheng, T.J. Deming, synthesis of polypeptides by ROP of NCAs, *Pept. Mater.* 310 (2011) 1–26. <https://doi.org/10.1007/128>.
- [79] S. Ramteke, S.R. Thakare, Synthesis of Zn₄O (BDC)₃ - (MOF-5) and its application as photocatalyst, *Int.J.Res.Biosci.Agricult.and Techn.* 1 (2014) 1080-1089.
- [80] H.M. Yang, X. Liu, X.L. Song, T.L. Yang, Z.H. Liang, C.M. Fan, In situ electrochemical synthesis of MOF-5 and its application in improving photocatalytic activity of BiOBr, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 25 (2015) 3987–3994. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)64047-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)64047-X).
- [81] H. Zhao, H. Song, L. Chou, Nickel nanoparticles supported on MOF-5: Synthesis and catalytic hydrogenation properties, *Inorg. Chem. Commun.* 15 (2012) 261–265. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.10.040>.
- [82] K. Cendrowski, W. Kukulka, T. Kedzierski, S. Zhang, E. Mijowska, Poly(Vinylidene fluoride) and carbon derivative structures from eco-friendly MOF-5 for supercapacitor electrode preparation with improved electrochemical performance, *Nanomaterials.* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/nano8110890>.
- [83] Y. Wang, Y. Wu, J. Xie, X. Hu, Metal-organic framework modified carbon paste electrode for lead sensor, *Sensors Actuators, B Chem.* 177 (2013) 1161–1166. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.048>.
- [84] T. Alemayehu, B. Himariam, Synthesis and Characterization of Conducting Polymers : a Review Paper, *Int. J. Recent Res. Phys. Chem. Sci.* 1 (2014) 24–28.
- [85] S. Kumar, Conducting polymers and their characterization, *Int. Res. J. Eng. Technol.* 3 (2016) 479–482.
- [86] N. Thummarungsan, D. Pattavarakorn, Electrochromic Performances of Conductive Polyaniline Copolymer, *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 5 (2014) 176–180. <https://doi.org/10.7763/ijcea.2014.v5.373>.
- [87] H.Y. Shi, Y.J. Ye, K. Liu, Y. Song, X. Sun, A Long-Cycle-Life Self-Doped Polyaniline Cathode for Rechargeable Aqueous Zinc Batteries, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 57 (2018) 16359–16363. <https://doi.org/10.1002/anie.201808886>.
- [88] A.N. Amalina, V. Suendo, M. Reza, P. Milana, R.R. Sunarya, D.R. Adhika, V. V. Tanuwijaya, Preparation of polyaniline emeraldine salt for conducting-polymer-activated counter electrode in Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) using rapid-mixing polymerization at various temperature, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 14 (2019) 521. <https://doi.org/10.9767/bcrec.14.3.3854.521-528>.
- [89] J. Jang, J. Ha, K. Kim, Organic light-emitting diode with polyaniline-poly(styrene sulfonate) as a hole injection layer, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 3152–3156. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.08.088>.

- [90] K.K. Masibi, O.E. Fayemi, A.S. Adekunle, E.-S.M. Sherif, E.E. Ebenso, Electrocatalysis of Lindane Using Antimony Oxide Nanoparticles Based-SWCNT/PANI Nanocomposites, *Front. Chem.* 6 (2018) 1–16. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00423>.
- [91] C. Dhand, M. Das, M. Datta, B.D. Malhotra, Recent advances in polyaniline based biosensors, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 2811–2821. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.10.017>.
- [92] K.P. Sambasevam, S. Mohamad, S.W. Phang, Sensor kimia untuk mengesan hidrazin dengan menggunakan polyanilina berbentuk filem nipis, *Malaysian J. Anal. Sci.* 21 (2017) 762–769. <https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2104-01>.
- [93] G. Ćirić-Marjanović, L. Dragičević, M. Milojević, M. Mojović, S. Mentus, B. Dojčinović, B. Marjanović, J. Stejskal, Synthesis and characterization of self-assembled polyaniline nanotubes/silica nanocomposites, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 7116–7127. <https://doi.org/10.1021/jp900096b>.
- [94] G. Ćirić-Marjanović, Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications, *Synth. Met.* 177 (2013) 1–47. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>.
- [95] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, *Anal. Chim. Acta.* 475 (2003) 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01229-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01229-1).
- [96] M.T.S. Chani, K.S. Karimov, F.A. Khalid, S.A. Moiz, Polyaniline based impedance humidity sensors, *Solid State Sci.* 18 (2013) 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.01.005>.
- [97] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 783–810. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003>.
- [98] Lela Mukmilah Yuningsih, D. Mulyadi, I. Aripandi, Effect of Various Dopant HCL Concentration on Electrical Conductivity of Pani-Cellulose Composite with Cellulose Isolated from Reed Plant (*Imperatocya lindrica* (L.)), *Am. J. Mater. Sci.* 7 (2017) 59–63. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20170703.03>.
- [99] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, T. Liu, Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2010) 2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app>.
- [100] M.Y. Hua, G.W. Hwang, Y.H. Chuang, S.A. Chen, R.Y. Tsai, Soluble n-doped polyaniline: Synthesis and characterization, *Macromolecules.* 33 (2000) 6235–6238. <https://doi.org/10.1021/ma000376x>.
- [101] M.M. Gvozdenović, B.Z. Jugović, J.S. Stevanović, B.N. Grgur, Elektrohemijska sinteza elektroprovodnih polimera, *Hem. Ind.* 68 (2014) 673–684. <https://doi.org/10.2298/HEMIND131122008G>.
- [102] L. Zhang, M. Wan, Y. Wei, Nanoscaled polyaniline fibers prepared by ferric chloride as an oxidant, *Macromol. Rapid Commun.* 27 (2006) 366–371. <https://doi.org/10.1002/marc.200500760>.
- [103] M.A. Abd El-Ghaffar, K.A. Shaffei, A.A. Fouad Zikry, M.B. Mohamed, K.A.G. Marzouq, Novel conductive nano-composite ink based on poly aniline, silver nanoparticles and nitrocellulose, *Egypt. J. Chem.* 59 (2016) 429–443. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2016.1101>.
- [104] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, Theoretical Study of the Oxidative

- Polymerization of Aniline with Peroxydisulfate: Tetramer Formation, *Int.J.Quantum Chem.* 108 (2008) 318-333. DOI 10.1002/qua.21506
- [105] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman Spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 1375–1387. <https://doi.org/10.1002/jrs.2007>.
- [106] G. Ćirić-Marjanović, E.N. Konyushenko, M. Trchová, J. Stejskal, Chemical oxidative polymerization of anilinium sulfate versus aniline: Theory and experiment, *Synth. Met.* 158 (2008) 200–211. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.01.005>.
- [107] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, MNDO-PM3 study of the early stages of the chemical oxidative polymerization of aniline, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 71 (2006) 1407–1426. <https://doi.org/10.1135/cccc20061407>.
- [108] I.Y. Sapurina, J. Stejskal, The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products, *Russ. Chem. Rev.* 79 (2011) 1123–1143. <https://doi.org/10.1070/rc2010v079n12abeh004140>.
- [109] N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, G. Ćirić-Marjanović, I. Sapurina, Polymerization of aniline on polyaniline membranes, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 2440–2448. <https://doi.org/10.1021/jp067370f>.
- [110] M. Drahansky, M. Paridah, A. Moradbak, A. Mohamed, F. Abdulwahab taiwo Owolabi, M. Asniza, S.H. Abdul Khalid, We are IntechOpen, the world's leading publisher of Open Access books Built by scientists, for scientists TOP 1%, in: Intech, 2016: p. 13. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/57353>.
- [111] N. Gospodinova, P. Mokreva, L. Terlemezyan, Influence of hydrolysis on the chemical polymerization of aniline, *Polymer (Guildf).* 35 (1994) 3102–3106. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90425-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90425-1).
- [112] T. Hino, T. Namiki, N. Kuramoto, Synthesis and characterization of novel conducting composites of polyaniline prepared in the presence of sodium dodecylsulfonate and several water soluble polymers, *Synth. Met.* 156 (2006) 1327–1332. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.10.001>.
- [113] W. Yin, E. Ruckenstein, Soluble polyaniline co-doped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid, *Synth. Met.* 108 (2000) 39–46. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00179-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00179-4).
- [114] G.L. Yuan, N. Kuramoto, Water-processable chiral polyaniline derivatives doped and intertwined with dextran sulfate: Synthesis and chiroptical properties, *Macromolecules.* 35 (2002) 9773–9779. <https://doi.org/10.1021/ma0209139>.
- [115] B. Jia, T. Hino, N. Kuramoto, Synthesis and chiroptical properties of water-processable polyaniline using methylcellulose as a molecular template, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 836–843. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.01.005>.
- [116] N. Biçak, B.F. Şenkal, E. Sezer, Preparation of organo-soluble polyanilines in ionic liquid, *Synth. Met.* 155 (2005) 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.06.010>.
- [117] G.G. Wallace, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, P.R. Teasdale, *Conductive Electroactive Polymers - Intelligent Polymer Systems*, (2008) Third Edition, Taylor and Frances Group, USA
- [118] L.W. Shacklette, C.C. Han, Solubility and dispersion characteristics of polyaniline, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 328 (1994) 157–166. <https://doi.org/10.1557/proc-328-157>.
- [119] B. Wessling, *Conductive Polymer / Solvent Systems: Solutions or Dispersions?*, *Handb. Nanostructured Mater. Nanotechnol.* 166 (2000) 769–778.

- [120] Y. Xue, S. Zheng, H. Xue, H. Pang, Metal-organic framework composites and their electrochemical applications, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 7301–7327. <https://doi.org/10.1039/C8TA12178H>.
- [121] M. Deng, X. Bo, L. Guo, Encapsulation of platinum nanoparticles into a series of zirconium-based metal-organic frameworks: Effect of the carrier structures on electrocatalytic performances of composites, *J. Electroanal. Chem.* 815 (2018) 198–209. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.03.021>.
- [122] L.H. Wee, N. Janssens, S.P. Sree, C. Wiktor, E. Gobechiya, R.A. Fischer, C.E.A. Kirschhock, J.A. Martens, Local transformation of ZIF-8 powders and coatings into ZnO nanorods for photocatalytic application, *Nanoscale*. 6 (2014) 2056–2060. <https://doi.org/10.1039/c3nr05289c>.
- [123] T. Wang, M. Farajollahi, S. Henke, T. Zhu, S.R. Bajpe, S. Sun, J.S. Barnard, J.S. Lee, J.D.W. Madden, A.K. Cheetham, S.K. Smoukov, Functional conductive nanomaterials: Via polymerisation in nano-channels: PEDOT in a MOF, *Mater. Horizons*. 4 (2017) 64–71. <https://doi.org/10.1039/c6mh00230g>.
- [124] N. Patterson, B. Xiao, A. Ignaszak, Polypyrrole decorated metal-organic frameworks for supercapacitor devices, *RSC Adv.* 10 (2020) 20162–20172. <https://doi.org/10.1039/d0ra02154g>.
- [125] L. Wang, X. Feng, L. Ren, Q. Piao, J. Zhong, Y. Wang, H. Li, Y. Chen, B. Wang, Flexible solid-state supercapacitor based on a metal-organic framework interwoven by electrochemically-deposited PANI, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 4920–4923. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01613>.
- [126] Y. Zhou, Z. Mao, W. Wang, Z. Yang, X. Liu, In-Situ Fabrication of Graphene Oxide Hybrid Ni-Based Metal-Organic Framework (Ni-MOFs@GO) with Ultrahigh Capacitance as Electrochemical Pseudocapacitor Materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 28904–28916. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10640>.
- [127] C. Petit, B. Mendoza, T.J. Bandosz, Reactive adsorption of ammonia on Cu-based MOF/graphene composites, *Langmuir*. 26 (2010) 15302–15309. <https://doi.org/10.1021/la1021092>.
- [128] Y. Wang, W. Zhang, X. Wu, C. Luo, Q. Wang, J. Li, L. Hu, Conducting polymer coated metal-organic framework nanoparticles: Facile synthesis and enhanced electromagnetic absorption properties, *Synth. Met.* 228 (2017) 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.04.009>.
- [129] S.K. Bhardwaj, G.C. Mohanta, A.L. Sharma, K.H. Kim, A. Deep, A three-phase copper MOF-graphene-polyaniline composite for effective sensing of ammonia, *Anal. Chim. Acta*. 1043 (2018) 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.09.003>.
- [130] F. Wang, C. Dong, Z. Wang, Y. Cui, C. Wang, Y. Zhao, G. Li, Fluorescence detection of anilines and photocatalytic degradation of rhodamine B by a multifunctional metal-organic framework, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 (2014) 6239–6245. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402770>.
- [131] S.K. Bhardwaj, N. Bhardwaj, G.C. Mohanta, P. Kumar, A.L. Sharma, K.H. Kim, A. Deep, Immunosensing of Atrazine with Antibody-Functionalized Cu-MOF Conducting Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 26124–26130. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07692>.
- [132] C.C. Lin, Y.C. Huang, M. Usman, W.H. Chao, W.K. Lin, T.T. Luo, W.T. Whang, C.H. Chen, K.L. Lu, Zr-MOF/Polyaniline Composite Films with Exceptional Seebeck

- Coefficient for Thermoelectric Material Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 3400–3406. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b17308>.
- [133] H. Bagheri, H. Javanmardi, A. Abbasi, S. Banihashemi, A metal organic framework-polyaniline nanocomposite as a fiber coating for solid phase microextraction, *J. Chromatogr. A*. 1431 (2016) 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.077>.
- [134] N. Jiang, Z. Deng, S. Liu, C. Tang, G. Wang, Synthesis of metal organic framework (MOF-5) with high selectivity for CO₂/N₂ separation in flue gas by maximum water concentration approach, *Korean J. Chem. Eng.* 33 (2016) 2747–2755. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0092-8>.
- [135] L.S. Xie, G. Skorupskii, M. Dincă, Electrically Conductive Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.* 120 (2020) 8536–8580. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00766>.
- [136] M.S. Biserčić, B. Marjanović, B.N. Vasiljević, S. Mentus, B.A. Zasońska, G. Ćirić-Marjanović, The quest for optimal water quantity in the synthesis of metal-organic framework MOF-5, *Microporous Mesoporous Mater.* 278 (2019) 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.005>.
- [137] B. Marjanović, I. Juranić, S. Mentus, G. Ćirić-Marjanović, P. Holler, Oxidative polymerization of anilinium 5-sulfosalicylate with peroxydisulfate in water, *Chem. Pap.* 64 (2010) 783–790. <https://doi.org/10.2478/s11696-010-0064-0>.
- [138] L. Zhang, Y.H. Hu, Structure distortion of Zn₄O₁₃C₂₄H₁₂ framework (MOF-5), *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 176 (2011) 573–578. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.01.014>.
- [139] J.M. Yang, Q. Liu, W.Y. Sun, Shape and size control and gas adsorption of Ni(II)-doped MOF-5 nano/microcrystals, *Microporous Mesoporous Mater.* 190 (2014) 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.01.020>.
- [140] H. Li, W. Shi, K. Zhao, H. Li, Y. Bing, P. Cheng, Enhanced hydrostability in Ni-doped MOF-5, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 9200–9207. <https://doi.org/10.1021/ic3002898>.
- [141] N.A. Rodríguez, R. Parra, M.A. Grela, Structural characterization, optical properties and photocatalytic activity of MOF-5 and its hydrolysis products: Implications on their excitation mechanism, *RSC Adv.* 5 (2015) 73112–73118. <https://doi.org/10.1039/c5ra11182j>.
- [142] J.A. Greathouse, M.D. Allendorf, The interaction of water with MOF-5 simulated by molecular dynamics, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10678–10679. <https://doi.org/10.1021/ja063506b>.
- [143] D.A. Long, Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts George Socrates John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, Third Edition, 2001. Price £135, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 905–905. <https://doi.org/10.1002/jrs.1238>.
- [144] S. Henke, A. Schneemann, S. Kapoor, R. Winter, R.A. Fischer, Zinc-1,4-benzenedicarboxylate-bipyridine frameworks - Linker functionalization impacts network topology during solvothermal synthesis, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 909–918. <https://doi.org/10.1039/c1jm14791a>.
- [145] S. Hausdorf, J. Wagler, R. Mossig, F.O.R.L. Mertens, Proton and water activity-controlled structure formation in zinc carboxylate-based metal organic frameworks, *J. Phys. Chem. A*. 112 (2008) 7567–7576. <https://doi.org/10.1021/jp7110633>.
- [146] X.H. Meng, C. Bin Wan, Y.T. Wang, X. Ju, Porous Ni@C derived from bimetallic Metal-Organic Frameworks and its application for improving LiBH₄ dehydrogenation, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 1637–1647. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.191>.

- [147] S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, L. Regli, F. Bonino, A. Damin, K.P. Lillerud, M. Bjorgen, A. Zecchina, Electronic and vibrational properties of a MOF-5 metal-organic framework: ZnO quantum dot behaviour, *Chem. Commun.* 10 (2004) 2300–2301. <https://doi.org/10.1039/b407246d>.
- [148] Y.H. Hu, L. Zhang, Amorphization of metal-organic framework MOF-5 at unusually low applied pressure, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010) 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.174103>.
- [149] K. Tan, N. Nijem, Y. Gao, S. Zuluaga, J. Li, T. Thonhauser, Y.J. Chabal, Water interactions in metal organic frameworks, (2015) 247–260. <https://doi.org/10.1039/c4ce01406e>.
- [150] M. Trchová, J. Stejskal, Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical report), *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 1803–1817. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-02-01>.
- [151] A. Janošević, G. Ćirić-Marjanović, B. Marjanović, P. Holler, M. Trchová, J. Stejskal, Synthesis and characterization of conducting polyaniline 5-sulfosalicylate nanotubes, *Nanotechnology.* 19 (2008). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/13/135606>.
- [152] M. Trchová, I. Šeděnková, E.N. Konyushenko, J. Stejskal, G. Ćirić-Marjanović, Evolution of polyaniline nanotubes: The oxidation of aniline in water, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 9461–9468. <https://doi.org/10.1021/jp057528g>.
- [153] G.R. Monama, S.B. Mdluli, G. Mashao, M.D. Makhafola, K.E. Ramohlola, K.M. Molapo, M.J. Hato, K. Makgopa, E.I. Iwuoha, K.D. Modibane, Palladium deposition on copper(II) phthalocyanine/metal organic framework composite and electrocatalytic activity of the modified electrode towards the hydrogen evolution reaction, *Renew. Energy.* 119 (2018) 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.084>.
- [154] J. Stejskal, M. Trchová, P. Bober, P. Humpolíček, V. Kašpárková, I. Sapurina, M.A. Shishov, M. Varga, *Conducting Polymers: Polyaniline*, 2015. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst640>.
- [155] T. Lindfors, A. Ivaska, Raman based pH measurements with polyaniline, *J. Electroanal. Chem.* 580 (2005) 320–329. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.03.042>.
- [156] Z.A. Allothman, A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials, *Materials (Basel).* 5 (2012) 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>.
- [157] J.P. Pouget, M.E. Józefowicz, A.J. Epstein, X. Tang, A.G. MacDiarmid, X-ray Structure of Polyaniline, *Macromolecules.* 24 (1991) 779–789. <https://doi.org/10.1021/ma00003a022>.
- [158] M. Radoičić, Z. Šaponjić, J. Nedeljković, G. Ćirić-Marjanović, J. Stejskal, Self-assembled polyaniline nanotubes and nanoribbons/titanium dioxide nanocomposites, *Synth. Met.* 160 (2010) 1325–1334. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.04.010>.
- [159] S.N. Kane, A. Mishra, A.K. Dutta, Preface: International Conference on Recent Trends in Physics (ICRTP 2016), *J. Phys. Conf. Ser.* 755 (2016). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/011001>.
- [160] M.S. Biserčić, B. Marjanović, B.A. Zasońska, S. Stojadinović, G. Ćirić-Marjanović, Novel microporous composites of MOF-5 and polyaniline with high specific surface area, *Synth. Met.* 262 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116348>.
- [161] N.R. Chiou, L.J. Lee, A.J. Epstein, Self-assembled polyaniline nanofibers/nanotubes, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3589–3591. <https://doi.org/10.1021/cm070847v>.

BIOGRAFIJA AUTORA

Marjetka Savić Biserčić

Rođena je 08.07. 1980. godine u Beogradu, Republika Srbija, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Fakultet za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu upisala je školske 1999/2000. godine i na istom diplomirala 2007. godine sa prosečnom ocenom 8,97 odbranivši diplomski rad pod nazivom “Hemijska oksidativna polimerizacija anilina iz vodenog rastvora anilin/dianilinijum sulfat”, pod mentorstvom dr Gordane Ćirić-Marjanović, vanrednog profesora Fakulteta za fizičku hemiju. Školske 2007/2008. godine, završila je master akademske studije drugog stepena na Fakultetu za fizičku hemiju sa prosečnom ocenom 9,80, takođe pod mentorstvom prof dr Gordane Ćirić-Marjanović.

Od jula 2008 do februara 2012. godine, zaposlena je u Institutu za opštu i fizičku hemiju, kao istraživač pripravnik na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Od februara 2012. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke “Vinča“, u Laboratoriji za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje (060), kao istraživač saradnik. Od 01.02. 2012. godine učestvuje na tekućem projektu Ministarstva za nauku Republike Srbije, broj: III 45012.

Sadašnja istraživanja pripadaju oblasti Fizičke hemije materijala i Fizičke hemije makromolekula, a obuhvataju u najvećoj meri sintezu i karakterizaciju materijala različitim fizičko-hemijskim metodama, posebno metalo-organskih mrežnih struktura, provodnog polimera polianilina i nanokompozita sačinjenih od ove dve komponente.

Mentor doktorske disertacije je, od kraja 2015. godine, dr Gordana Ćirić-Marjanović, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju.

Odlukom Veća naučnih oblasti prirodnih nauka, na zahtev Fakulteta za fizičku hemiju (02.12.2016. godine), kandidatu je data saglasnost na predlog teme za izradu doktorske disertacije pod nazivom: „Sinteza i karakterizacija kompozita polianilina i metalo-organskih mrežnih struktura na bazi cink(II)-oksidikarboksilata“.

Koautor je dva naučna rada proizišla iz teze, objavljena u vrhunskim međunarodnim časopisima.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУПотписани-а Марјетка Савић Бисерчић

број индекса 306/08

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација композита полианилина и метало-органичних мрежних структура на бази Zn(II)-оксидикарбоксилата

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ
ДОКТОРСКОГ РАДА**Име и презиме аутора Марјетка Савић БисерчићБрој индекса 306/08Студијски програм докторске академске студије физичке хемијеНаслов рада Синтеза и карактеризација композита полианилина и метало-
органичних мрежних структура на бази Zn(II)-оксидикарбоксилатаМентор р. проф. др Гордана Ђирић-Марјановић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза и карактеризација композита полианилина и метало-органичких мрежних структура на бази Zn(II)-оксидикарбоксилата

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.