

Detrich Márton, Gazdag Ferenc

Szerves-fémkoordinációs vázszerkezet (ZIF-67)
előállítása gélben

Tudományos Diákköri Konferencia dolgozat

Témavezető: Dr. Lagzi István László
Középiskolai kémia tanár: Keglevich Kristóf

Fővárosi Fazekas Mihály Gyakorló Általános Iskola és Gimnázium
és
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Természettudományi Kar

2022

Tartalomjegyzék

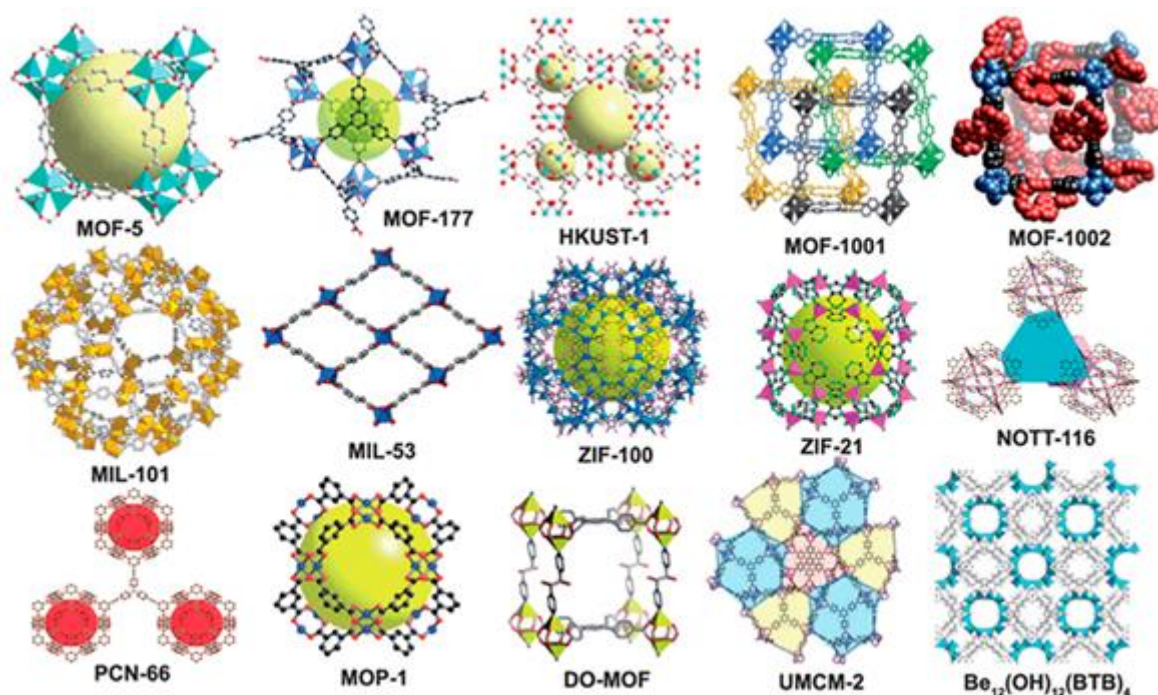
Tudományos összefoglaló	3
Bevezetés	4
Kísérleti elrendezés	8
Eredmények	9
Összefoglalás	12
Irodalomjegyzék	13

Tudományos összefoglaló

A szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek (angolul metal-organic frameworks, MOF-ok), egy új vegyületcsalád, amelyekben fém kation rácspontokat szerves molekulákból álló élek kapcsolnak össze. Ezek az anyagok a rendhagyó felépítésükből következően különleges fizikai és kémiai tulajdonsággal rendelkeznek (pl. nagy belső fajlagos felület) és ezért számos alkalmazási területe van (katalízis, gáztárolás). A szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek eddigi legszélesebb körben elterjedt előállítási módja a hidro-, vagy szolvotermális eljárás. Oldatban való létrejövésük után az oldószer a kristály épségét megtartva eltávolítható, így a kristály porozitása megóvható. A kutatómunkánk során az előzőktől különböző gél-módszert alkalmaztuk kobalt(II)-ionokból és metil-imidazol (2-metil-imidazol, Met) képződő szerves-fémkoordinációs vázszerkezet (ZIF-67) előállítására. A módszer lényege, hogy a két kiindulási anyagfajtát egy géloszlop segítségével kezdetben térben elválasztjuk, és a ZIF-67 kialakulását nemcsak a kémiai reakció, hanem az anyagfajták diffúziója is befolyásolja. A folyamat végén a legtöbb esetben látványosan megfigyelhető volt a Liesegang-jelenség kialakulása, amely során a gélben periodikus ZIF-67 zónák jöttek létre, illetve ezenfelül egyes esetekben még csapadékgömbök is megfigyelhetők voltak, elsődlegesen a kémcső végén. A kutatás fő célja, hogy megfigyeljük és jellemezzük a gélben kialakult mintázatot, illetve megvizsgáljuk, hogy a kiindulási anyagfajták koncentrációja hogyan befolyásolja a jelenséget.

Bevezetés

Az elmúlt néhány évtizedben különös figyelmet kapott egy újonnan felfedezett vegyületcsoport, a szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek (angolul metal-organic frameworks, MOF-ok).¹ Ezek a kristályok két fő építőelemből állnak: egy fém-kationból, ami akár magában is állhat vagy csoportokat alkothat, és a hozzá kapcsolódó szerves molekulákból képződő anionokból, ún. linkerekből. A fém és a linker gyakorlatilag tetszőleges, ebből következően a MOF-ok rendkívül változatos szerkezetűek lehetnek (**1. ábra**). Az építőelemek kiválasztása határozza meg a kialakuló kristály szerkezetét és fizikai, kémiai tulajdonságát, azonban néhány jellemző általánosan is igaz a MOF-okra. Ezek közé tartozik például a szokatlanul nagy fajlagos felület, stabilitás, üreges szerkezet, és az ebből adódó képesség más anyagok tárolására. A MOF-ok felhasználására rengeteg lehetőség adódik, úgymint gázok tárolása, porozításokból adódó katalizátorként való használat (ami alapozható a linker vagy a fémion eleve meglévő katalitikus aktivitására is)²⁻⁴, gyógyászati felhasználás vagy kromatográfiás elválasztásban.⁵

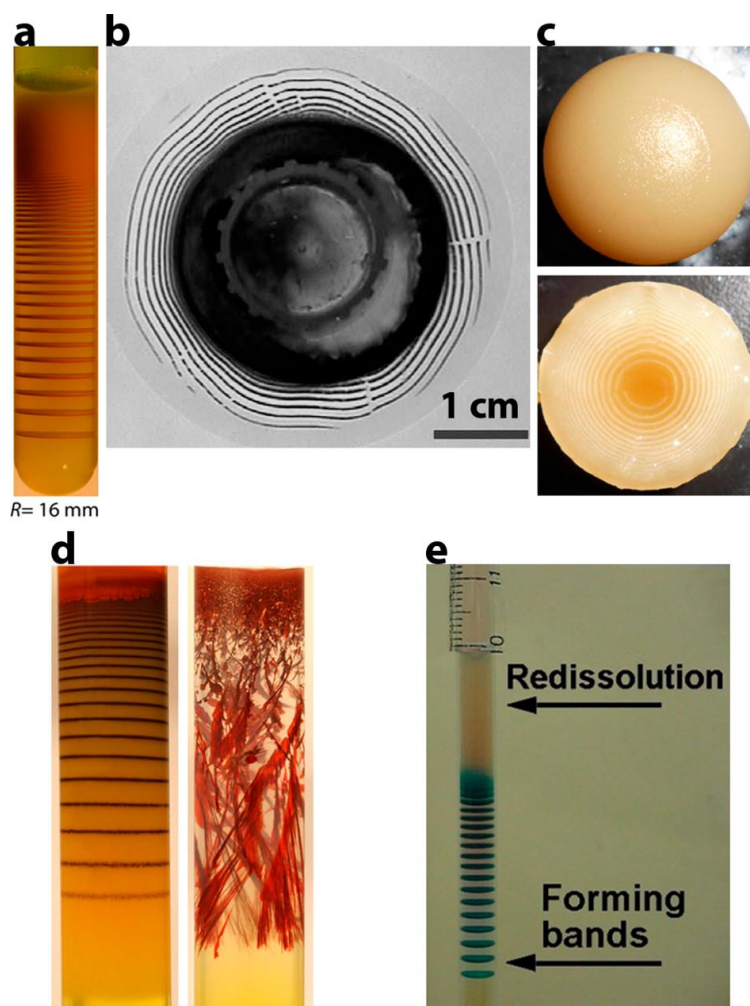


1. ábra: Különböző szerkezetű szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek (Forrás: Kampouraki et al., *Molecules* 2019, 24(24), 4525)

A MOF-ok előállítására az eddigi bevett módszer a hidro-, vagy szolvotermális eljárás, amely során a kristályokat magas hőmérsékleten, nyomásnak kitéve állítják elő. Ilyenkor a MOF szerkezeti stabilitása az oldószer eltávolításakor fontos, a jó MOF meg tudja tartani az alakját és porózus szerkezetét, de nem minden linker-kation párosítás képes erre.

Az utóbbi évtizedben megjelent egy másik előállítási módszer, ekkor a kiindulási anyagokat térben szétválasztják és a reakciót gélben hajtják végre. Ilyenkor az anyagok szintézisét nemcsak a reakció, hanem az anyagfajta diffúziója is meghatározza. Ezen módszer során két kiindulási anyag közül az egyik egy gélben van egyenletesen elosztatva, a másik pedig a géllel érintkező folyékony fázisban van feloldva.⁶ Ebben az esetben a megfelelő körülmények között a Liesegang-jelenséget is megfigyelhetünk. Ezt a jelenséget a kutatásunk során is vizsgáltunk. A körülményektől függően néhány esetben rendkívül szépen megfigyelhető Liesegang-zónák jelentek meg az oldatban, de amennyiben az irodalomban taglalt változók (pH,

koncentrációarányok) zavarták a rendszert, a jelenség elmaradt.⁷ A Liesegang-jelenség alapja, hogy a reakcióban résztvevő kiindulási anyagok térben el vannak választva és ezek vízben rosszul oldódó sók (kémiai csapadékot) képeznek. A kísérlet több elrendezésben is elvégezhető. Petri-csészében vagy kémcsőben, ekkor csapadék gyűrűket vagy párhuzamos csapadékvonalakat figyelhetünk meg (2. ábra).



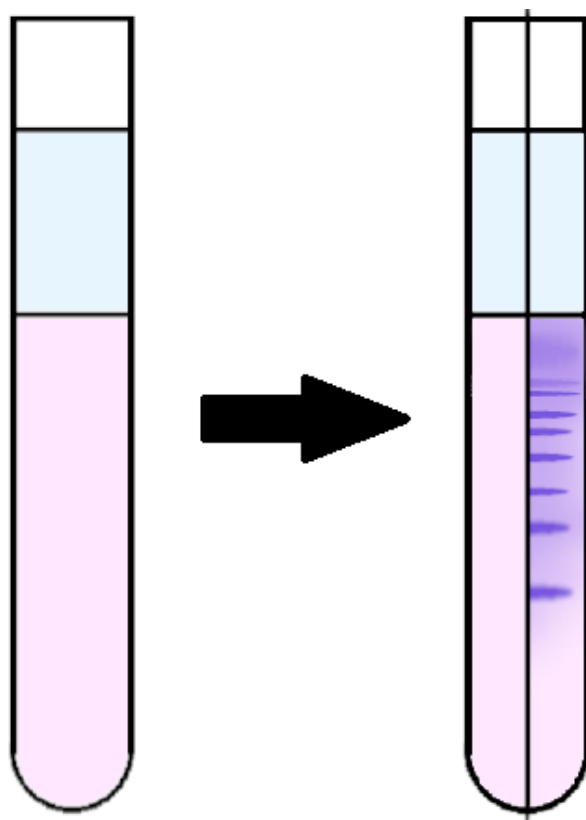
2. ábra: A Liesegang-jelenség 1, 2 és 3 dimenzióban. A mintázatot vízben rosszul oldódó sók alkotják. A mintázat kialakulásához szükséges idő általában pár nap. (Forrás: Nabika et al., *Langmuir* 2020, 36, 2, 481–497)

Az egyik kiindulási anyag egy gélben van homogénen elosztatva, míg a másik kiindulási anyag kívülről diffundál a szilárd gélbe. A gél anyaga lehet zselatin vagy agaróz, de egyes esetekben

nem is szükséges a jelenléte. A gél felszínén egy csapadékszóna alakul ki, mivel itt mindkét kiindulási anyagfajta nagy koncentrációban van jelen, így a koncentrációk szorzata nagyobb, mint a keletkező csapadék oldhatósági szorzata. Ezért a csapadék robbanásszerűen leválik, és a környezetéből gyorsabban szívja el a kiindulási anyagokat, mint ahogy azt a diffúzió pótolni tudná (ezért segíti a gél), így a következő csapadékszóna a külső reagens haladási irányát követve később fog megjelenni. A jelenség többszöri ismétlődése periodikus csapadékszónákat eredményez. Ezt hívják a túltelítési (szuperszaturációs) elméletnek,⁸ de ez egyáltalán nem az egyetlen lehetséges magyarázata a Liesegang-jelenségnek. Másik elmélet a szol-koagulációs mechanizmus,⁹ amely a jelenséget úgy magyarázza, hogy az köztitermék nem egy túltelített oldat, hanem egy kolloid, mivel a Liesegang-jelenség létrejön akkor is, ha a közeg kristálynövesztő magokkal van feltöltve.¹⁰ Azonban ez az elmélet nem tűnt megfelelő magyarázatnak, mert a kolloid mérettartományú részecskék nem képesek megfelelően nagy távolságokat megtenni a gél mátrix miatt, ahhoz, hogy az zónák közötti (csapadéknélküli) terek megfelelően nagyok legyenek. A szuperszaturációs elméletet mégis alátámasztotta annak az alapfeltevésnek a cáfolatát, miszerint nem létezhet túltelített oldat kristálygócok jelenlétében.¹⁰ Egyik magyarázat sem tökéletesen pontos egymagában, azonban a legjobb magyarázatot a kompetitív részecskenyövekvési modell adja.¹¹ A modell szerint a mozgó reakciófront nem is szükséges a rétegek kialakulásához, hanem alapvetően a képződő részecskék méretkülönbsége vezet ahhoz, hogy egyes helyeken, ahol nagyobb részecskék képződtek, azok végső állapotban lesznek. Addig az utána következő rétegben pedig a Lifshitz-Slyozov instabilitás által leírt, nagyobb fajlagos felületük miatt könnyebben visszaoldódó kisebb részecskék képződtek volna, de a nagyobb részecskék ezeknek az elszívásával nőttek a dinamikus egyensúlyban.

Kísérleti elrendezés

A kísérletek során mindig egy olyan elrendezésre törekedtünk, aminek 10 cm hosszú és 1 cm belső átmérőjű kémcsövét N,N-dimetilformamid (DMF) és II. típusú desztillált víz 1:1 arányú keveréke tölti ki oldószerként, az alsó felében szilárd agaróz gél található 0,5 m/V%-ban (**3. ábra**). A használt kiindulási anyagok a heptahidrát formájában beszerzett kobalt(II)-szulfát és 2-metil-imidazol voltak, egyes kísérletekben pedig kobalt(II)-acetát tetrahidrátot (CoAc_2) használtunk a szerves oldószerben megfigyelt jobb oldhatósága miatt (ami megközelíti a 0,8 M-t). Az oldatok készítése során a kristályvízből adódó koncentrációváltozást elhanyagoltuk. A kiindulási anyagokat a Sigma-Aldrich szolgáltatta számunkra.



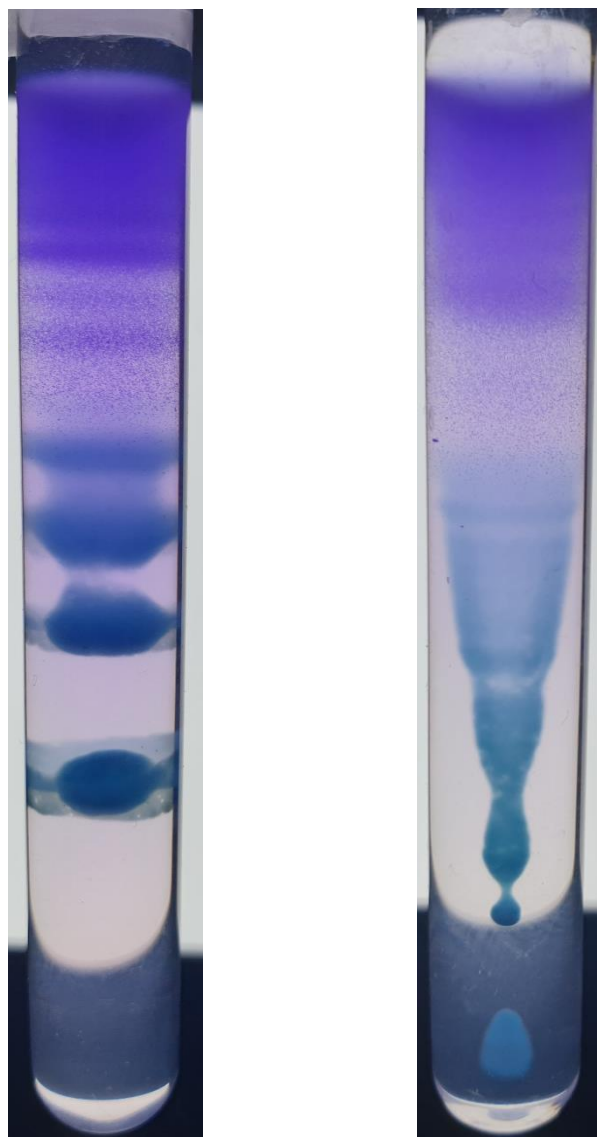
3. ábra: A kísérleti elrendezés sematikus rajza, alul a gél- (rózsaszín), felül a folyadékfázis (kék). Mindkét fázisban egyenletesen voltak a kiindulási anyagok elosztatva. A kialakuló mintázat nem minden esetben volt megfigyelhető.

Eredmények

Elsőként a kémcső alján lévő gélbe helyeztünk 10 mM-os kobalt(II)-szulfátot és a gél megszilárdulása után (körülbelül egy nap) ráöntöttük az 1000 mM-os 2-metil-imidazol oldatot. Így a határfelülelettől egy kicsit lejjebb kezdődő, szélsőségesen diffúz gyűrűket kaptunk, amik igen hamar ellipszoidális és máshogy deformált alakokat öltöttek a kémcsőben lefelé haladva. A második hét után ezek a kémcsövek ellipszoidális alakjai körül megjelentek furcsa csapadéklemezek, amik az edény falára is föltapadtak (**4. ábra**). A kísérletünkkel bizonyítottuk, hogy a térben periodikus mintázat nemcsak ZIF-8 (cink/2-metil-imidazol) rendszerben, hanem ZIF-67 esetben is képződhetnek.

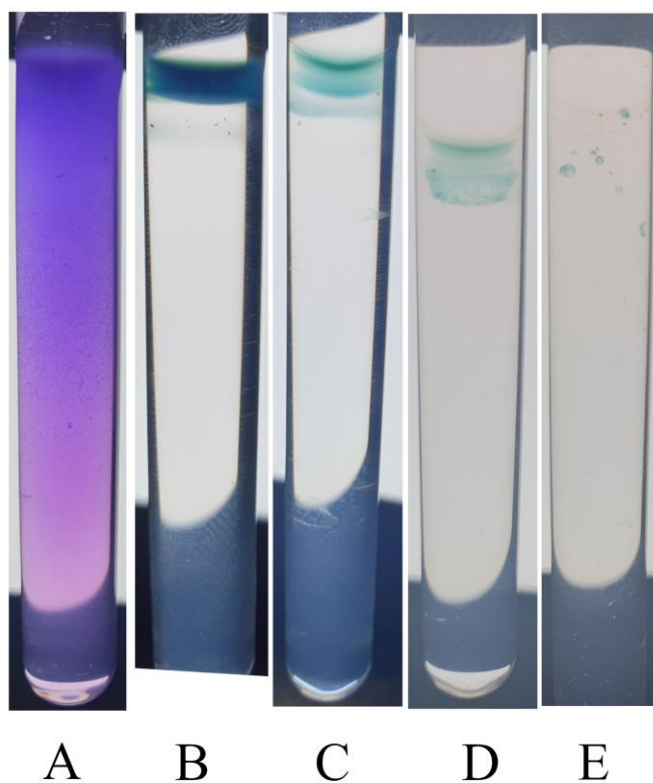
A következő kísérletben feleekkorá (5 mM) kobalt(II) koncentrációt alkalmaztunk, miközben a metil-imidazol koncentrációja változatlan maradt (1000 mM). Ebben az esetben a zónák olyannyira diffúz alakot öltöttek, hogy a három azonos kémcsőből csak egyben megkülönböztethetőek, és abban is csak három. A további alakja az ellipszoidákat alkotó anyag jellegét hordozza, és lefele elvékonyodik, illetve a második hét állás után, miután a reaktánsok diffúziója befejeződött, az edény alján mindhárom esetben megjelent egy csepp alakú csapadékforma, ami alátámasztja a hipotézist miszerint az elvékonyodást a kémcső fala és a kobalt kationok kölcsönhatása okozza (**4. ábra**).

Amikor a 1000 mM-os metil-imidazol oldatot egy 10 mM koncentrációjú kobalt(II)-acetát oldatból készült agaróz gélre öntöttük, a Liesegang-jelenség teljes egészében elmaradt és homogén csapadékképződés volt megfigyelhető, az eltérő pH-val hidrolizáló kobalt-só miatt (**5. ábra A**).⁵



4. ábra: Az agaróz gélben 10 mM (bal) illetve 5 mM (jobb) koncentrációjú CoSO_4 , a géloszlop feletti oldatban 1000 mM koncentrációjú Met van. A kép a reakció megkezdődése után 2 héttel készült.

Kísérleteinket fordított esetben is megismételtük úgy, hogy változó koncentrációban (5 mM és 50 mM között) helyeztük metil-imidazolt az agaróz gélben, majd a géloszlopra kobalt(II)-szulfát oldatot rétegeztünk (20 mM). Az **5. ábra** (B-E) mutatja a reakció-diffúziós kísérletek során kapott mintázatokat. Megfigyeltük, hogy bizonyos esetben sávok szerkezet (**5. ábra C**) valamikor csapadékgömbök (**5. ábra E**) alakultak ki.



5. ábra: Öt különböző mintázat képe 2 hét után. A: gélben 10mM CoAc_2 , a géloszlop feletti oldatban 1000 mM Met található. B: gélben 50 Met, a géloszlop feletti oldatban 20 mM CoSO_4 található. C: A: gélben 20 Met, a géloszlop feletti oldatban 20 mM CoSO_4 található. D: gélben 10 Met, a géloszlop feletti oldatban 20 mM CoSO_4 található. E: gélben 5 Met, a géloszlop feletti oldatban 20 mM CoSO_4 található.

Összefoglalás

A kísérleteink célja egy szerves-fémkoordinációs vázszerkezet (ZIF-67) képződésének vizsgálata volt agaróz gélben. A kísérletek során a kiindulási anyagokat térben szétválasztottuk, egyikük a szilárd gélben volt egyenletesen eloszlalva, addig a másik anyag oldata a gélrétegre volt rétegezve. A sávos termékképződésen túl megfigyelt jelenség volt még a rétegek elválása az edény faláról, ahogy egyre messzebb jutnak a határfelülettől, ami egyes esetekben olyan deformációjukkal is járhatott, amely során gömb vagy ellipszoid alakot vett föl a képződött csapadék.

A kutatásunk során a csapadékszónában megfigyelt elvékonyodás magyarázható a kobaltionok és az üvegfal kölcsönhatásával, ezért a jövőben ez tesztelhető lesz a kémcső üveg felületének kémiai módosításával vagy másféle edény (pl. műanyag) használatával.

Irodalomjegyzék

1. S. Pekker *et al.*, „Új szerves-fémkoordinációs Vázszerkezetek”, *Fizikai Szemle*, Vol. **1**, 11-15 (2018).
2. M. Ding *et al.*, „Carbon Capture and Conversion Using Metal–Organic Frameworks and MOF-Based Materials”, *Chemical Society Reviews*, Vol. **48**, 2783-2828 (2019).
3. H. Wang *et al.*, "MOF-derived Electrocatalysts for Oxygen Reduction, Oxygen Evolution and Hydrogen Evolution Reactions", *Chemical Society Reviews*, Vol. **49**, 1414-1448 (2020).
4. J. Lee *et. al.*, „Metal-organic Framework Materials as Catalysts”, *Chemical Society Reviews*, Vol. **38**, 1450-1459 (2009).
5. Y. Yang *et. al.*, „Separation of Xylene Isomers: A review of recent advances in materials”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. **126**, No. 22, 9580-9586 (2022).
6. Z. Douaihy *et al.*, „Liesegang Banding for Controlled Size and Growth of Zeolitic-Imidazolate Frameworks”, *Small*, Vol. **15**, 1901605 (2019).
7. T. Isemura, „Studies on Rythmic Precipitates”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. **14**, 179-283 (1939).
8. K. H. Stern, „The Liesegang Phenomenon”, *Chemical Reviews*, Vol. **54**, 79-99 (1954).
9. T. Antal *et. al.*, “Derivation of the Matalon-Packter law for Liesegang patterns” *J. Chemical Physics*, Vol. **109**, 9479 (1998)
10. A. Van Hook, “Supersaturation and Liesegang Ring Formation”, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. **42**, 1191-1200 (1938)
11. H-J Krug és H. Brandtstädter, “Morphological Characteristics of Liesegang Rings and Their Simulations” *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. **103**, 7811-7820 (1999)