Supstitucija kationa prijelaznih elemenata u MOF-5

Lovrić, Mario

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:973769

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Student: Mario Lovrić

Mentor: Doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić

Supstitucija kationa prijelaznih elemenata u MOF-5

Završni rad

Osijek, 2018. Godine

SAŽETAK:

Metaloorganske mreže su materijali koji su građeni od anorganske(metal) i organske(ligand) jedinice i predstavljaju novu klasu poroznih materijala. Razlikuju se od drugih poroznih materijala zbog svoje velike površine i pora, male gustoće, fleksibilnosti i stabilnosti. U ovom radu sintetiziran je $Zn_4O(C_8H_4O_4)_3 \cdot C_3H_7NO$, MOF-5, na dva načina, pri sobnoj temperaturi i u autoklavu. Sintetizirani MOF-5 se koristio za postupak kationske supstitucije prijelaznim elementima. Dobiveni spojevi su karakterizirani pomoću FT-IR spektroskopije, termogravimetrijske i rentgenske analize. Dobiveni rezultati upućuju na realnu mogućnost supstitucije kationa u MOF-5. TG analiza ukazuje na visoku termičku stabilnost MOF-5 i na manji postotak dimetilformamida (DMF) u porama MOF-5, a nakon višestrukog natapanja s diklormetanom (DCM). Supstitucijom kationa u MOF-5 moguće je sintetizirati nove materijale s približno istom strukturom, ali drugačijim svojstvima u odnosu na polazni spoj.

Ključne riječi: metaloorganska mreža, izmjena kationa, prijelazni elementi, sinteza, MOF-5

ABSTRACT:

Metaloorganic frameworks are materials that are built from inorganic(metal) and organic(ligand) units and represent a new class of porous materials. They differ from other porous materials due to their large surface area and pores, low density, flexibility and stability. In this paper, $Zn_4O(C_8H_4O_4)_3 \cdot C_3H_7NO$, MOF-5 is synthesized in two ways, at room temperature and in the autoclave. The synthesized MOF-5 was used for the process of cationic substitution with some transition elements. The prepared crystals were characterized by FT-IR spectroscopy, thermogravimetric and X-ray analysis. The obtained results indicate possibility of cation substitution in MOF-5. TG analysis indicates high thermal stability of MOF-5 and lower percentage of DMF in MOF-5 after multiple soaking with DCM. Using cation substitutions in MOF-5, it is therefore possible to synthesize new materials with approximately the same structure but with different properties in comparison to the starting compound.

Key words: metalorganic framework, cation exchange, transition elements, synthesis, MOF-5

SADRŽAJ:

1. UVOD: ... 1
2. LITERATURNI PREGLED ... 3
2.1. Metaloorganske mreže-nova vrsta poroznih materijala ... 3
2.2. Struktura metaloorganskih mreža ... 4
2.3. Stabilnost MOF-ova ... 6
2.4. Nedostaci MOF-ova ... 7
2.5. Metode sinteze MOF-ova ... 8
2.6. Primjena metaloorganskih mreža ... 9
2.7. MOF-5 ... 10
2.8. Reakcije izmjene kationa u MOF-5 ... 12
3. EKSPERIMENTALNI DIO ... 14
3.1. Instrumentalne metode ... 14
3.1.1. Rentgenska analiza ... 14
3.1.2. Termogravimetrijska analiza ... 14
3.1.3. IR spektroskopija ... 15
3.2. Sinteza MOF-5 ... 15
3.2.1. Sinteze MOF-5s ... 15
3.2.2. Postupak izmjene otapala u MOF-5s ... 16
3.2.3. Sinteze MOF-5a ... 16
3.3. Postupak izmjene kationa u MOF-5s ... 16
3.4. Postupak izmjene kationa u MOF-5a ... 16
4. REZULTATI I RASPRAVA ... 17
4.1. Rezultati rentgenske difrakcije ... 17
4.2. Termogravimetrijska analiza MOF-5 ... 19
4.3. FT-IR analiza pripravljenih MOF-ova ... 21
5. ZAKLJUČAK ... 26
6. POPIS LITERATURE: ... 27
7. PRILOG: ... 29

1. UVOD:

U drugoj polovici 20. stoljeća otkriveni su porozni spojevi koji se po svojoj strukturi razlikuju od svih do sada poznatih poroznih materijala. Znanstvenici otkrivši ih 1990-ih godina shvatili su velike prednosti tih spojeva i 1995. godine nazvali su ih metaloorganske mreže (*eng. = metalorganic frameworks* - MOF) budući da su se mogli sintetizirati kao 2D i 3D materijali. Nakon toga je objavljeno puno znanstvenih radova o metaloorganskim mrežama, njihovoj sintezi i primjeni.

Zbog svoje porozne strukture i velike površine pora, mogu skladištiti molekule plina i neke druge molekule, a samim time se mogu primjenjivati ne samo u kemiji već i u drugim znanostima (medicina, energetika, biologija). Zamjenom organskih liganada u metaloorganskim mrežama možemo dobiti mreže s različitim veličinama pora, a sukladno s tim i različitu funkcionalnost metaloorganske mreže.

Cilj ovog završnog rada bio je sintetizirati spoj $Zn_4O(C_8H_4O_4)_3 \cdot C_3H_7NO$, MOF-5, u autoklavu i pri sobnoj temperaturi te u tom MOF-u napraviti izmjenu kationa prijelaznih elemenata. MOF-5 se sintetizira reakcijom tereftalne kiseline i cinkova (II) nitrata, dok se proces izmjene odvijao pri sobnoj temperaturi. Kationi korišteni za izmjenu bili su: Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}. Otopine metalnih kationa pripremljene su otapanjem metalnih soli (klorida) u DMF-u. Izmjena kationa se odvijala otprilike 3 mjeseca. Nastali produkti karakterizirani su pomoću FT-IR spektroskopije i TG analize i rentgenske analize te su uspoređeni s poznatim podacima za MOF-5 kako bi se odredila sličnost u strukturi.

Rad je podijeljen u nekoliko cjelina. Nakon uvodnog dijela slijedi literaturni pregled u kojem su opisana neka svojstva MOF-ova, njihove prednosti, nedostaci, primjena, princip sinteze te nešto više o MOF-5 i izmjeni kationa u MOF-ovima. Nakon literaturnog dijela slijedi eksperimentalni dio u kojem su opisani instrumenti i metode kojima su karakterizirani produkti, sinteza MOF-5 te postupak izmjene kationa u MOF-5. Slijedeće poglavlje se odnosi na rezultate rada te na kraju dolazi zaključak i popis literature.

Popis korištenih kratica:

2 D Two - dimensional (dvodimenzionalan)

3D Three – dimensional (trodimenzionalan)

MOF Metal−organic framework (metaloorganska mreža)

DMF Dimethylformamide (dimetilformamid)

FT-IR Fouriertransform – infrared (Fourierova transformacija-infracrveno)

DCM dichlormetane (diklormetan)

TGA Thermogravimetric analysis (termogravimetrijska analiza)

SBU Secondary building unit (sekundarne građevne jedinice)

2. LITERATURNI PREGLED

2.1.Metaloorganske mreže-nova vrsta poroznih materijala

MOF-ovi predstavljaju novu klasu poroznih materijala. Ponekad je potrebno puno vremena kako bi nastala određena porozna struktura za određenu primjenu. Ideja se temelji na stvaranju određenog okruženja u praznom prostoru kako bi se olakšao proces koji se odvija ne samo na površini, već i u unutrašnjosti poroznog materijala. Kontrola veličine, oblika i postizanje funkcionalnosti tog praznog prostora unutar poroznog materijala je pravi izazov. Međutim, te se značajke mogu postići u MOF-ovima [1].

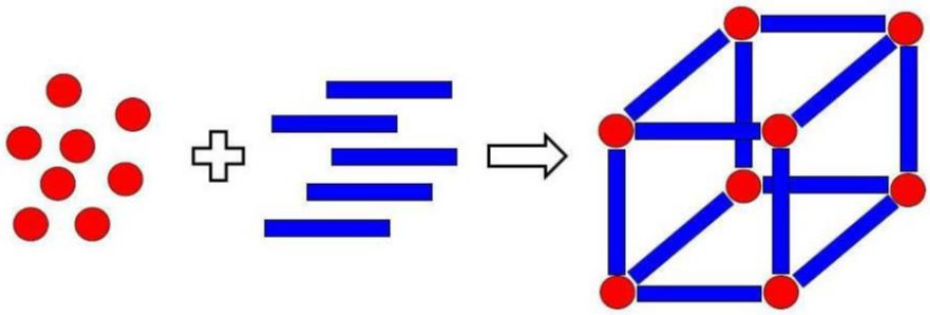
S obzirom na različitu veličinu pora, porozni materijali se mogu podijeliti u tri kategorije : makroporozni, mezoporozni i mikroporozni materijali. Makroporozni materijali sadrže pore veće od 50 nm. Ukoliko je veličina pora između 2-50 nm, takvi su materijali mezoporozni, dok su oni s porama manjim od 2 nm mikroporozni materijali. U mikroporozne materijale ubrajamo zeolite i MOF-ove. Zapravo MOF-ovi mogu biti i mezoporozni i mikroporozni materijali te time premošćuju granicu između zeolita i mezoporoznih silikatnih materijala. Prazan prostor u MOF-ovima ima raspon od nekoliko Å do desetak nm [2].

Za razumjevanje koliko velika površina pora može biti navedeni su primjeri: ukoliko bi se 1 gram mezoporoznog materijala MOF-177 razmotao, površina koju bi taj materijal prekrio iznosila bi 2/3 nogometnog igrališta; nadalje, površina MOF-a 210 iznosi i više nego duplo s obzirom na MOF-177; dok je 90% cjelokupnog volumena MOF-200 prazni prostor što ga čini najporoznijim materijalom s najmanjom kristalnom gustoćom od 0,22 $g \cdot cm^{-3}$ što je vrlo važno kod primjene MOF-ova za skladištenje plinova [1].

Ponašanje poroznih materijala može se odrediti pomoću svojstava kao što su površina, poroznost i veličina pora. Fizikalna svojstva, kao što su gustoća, toplinska provodljivost ovise o strukturi pora. Raspodjela veličina, oblika i volumena praznih prostora u poroznim materijalima utječe na sposobnost poroznih materijala za obavljanje željene funkcije. U zadnje vrijeme pokušavaju se sintetizirati porozni materijali s ujednačenom veličinom pora, oblikom i volumenom zbog potencijalne primjene [3].

2.2. Struktura metaloorganskih mreža

Metaloorganske mreže su materijali konstruirani iz dvije ključne komponente: anorganske i organske komponente. Anorgansku komponentu čini metalni kation, a organsku komponentu organska molekula koja povezuje katione-ligand (*Slika 1*).



Slika 1 Spajanje kationa (crveno) i organskih poveznika (plavo) u metaloorgansku mrežu [4]

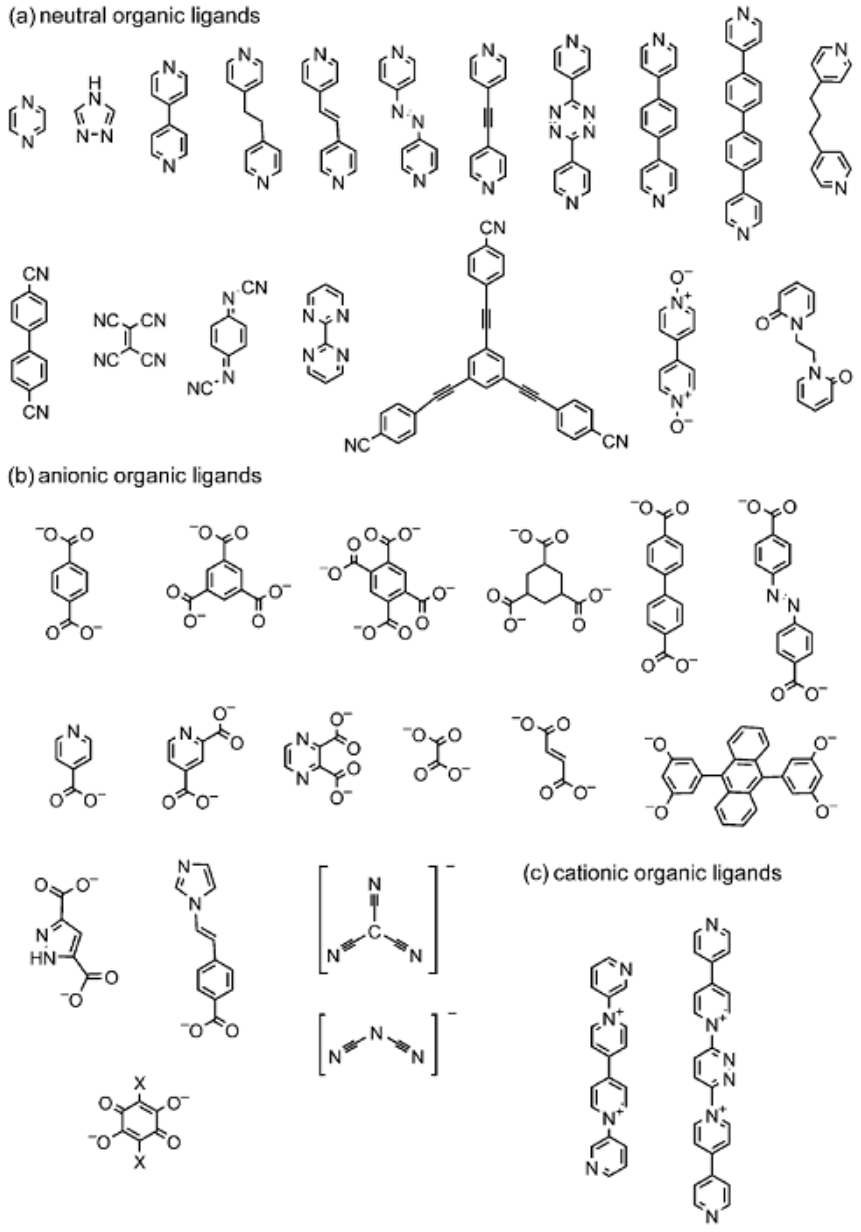
Kationi prijelaznih metala, kao što su: Co, Ni, Cu, Fe i dr., često se koriste kao anorganske komponente MOF-a. Poznato je da različiti metalni ioni preferiraju različite koordinacijske brojeve i geometriju. Geometrije koja se najčešće zapažaju u takvim materijalima su: oktaedarska, tetraedarska, trigonska-bipiramida, kvadratna, a to ovisi o izboru liganda i otapala pri sintezi.

Na primjer, Cu (II) ioni, koji imaju d^9 elektronsku konfiguraciju, imaju afinitet za kvadratnu i tetraedarsku geometriju, ali se mogu naći i s drugim koordinacijskim oblicima, ovisno o izboru liganda i otapala [5].

Kako bi se što bolje predvidjele strukture metaloorganskih mreža , potrebno je napomenuti i koncept sekundarnih građevnih jedinica (SBU) koje se koriste pri sintezi MOF-a. SBU su jednostavni geometrijski oblici koji predstavljaju anorganske klastere ili koordinacijske sfere koje se međusobno vežu linearnim organskim komponentama kako bi nastala mreža. Najčešće se javljaju u metalnim karboksilatima i uključuju: kvadratne vijke s dva terminalna mjesta za ligande, oktaedarski klaster bazičnog cinkovog acetata i trigonsko prizmatični trimer s tri terminalna mjesta za ligand.

Također je velik izbor organskih komponenata koje se mogu koristiti u sintezi MOF-ova. Nerijetko se upotrebljavaju ligandi s krutim okosnicama, jer im upravo ta rigidnost olakšava stvaranje geometrijski pravilne mreže pri sintezi te omogućava postojanu strukturu otvorenih pora i nakon uklanjanja molekula otapala. Poveznici mogu biti neutralni, negativno ili pozitivno nabijeni (*Slika 2*). Kationski ligandi su relativno malo korišteni, zbog smanjenog afiniteta za povezivanjem s metalnim ionima. Najčešće korišteni neutralni organski poveznici su pirazin i 4,4-bipiridin, dok su najčešće korišteni anionski poveznici karboksilati

jer imaju sposobnost spajanja metalnih iona u klastere pri čemu nastaju stabilnije mreže. Poveznici služe u izgradnji sloja „stupova“ u 3D mreži. Zbog toga što su te strukture nastale od dugih organskih poveznika koji obuhvaćaju prazan prostor smatra se da takvi materijali mogu biti trajno porozni.



Slika 2 Primjeri kationskih, anionskih i neutralno nabijenih liganada –poveznika [5]

2.3. Stabilnost MOF-ova

U metaloorganskim mrežama su prisutne jake veze: C-C, C-H, C-O i M-O, zbog toga one pokazuju visoku termičku stabilnost u rasponu od 250 °C do 500 °C. Dodatna stabilizacija se ostvaruje zbog vodikovih veza ili drugih privlačnih interakcija [6].

Nadalje, većina MOF-ova pokazuje kemijsku stabilnost u organskim otapalima. Ipak, MOF-ovi su osjetljivi na vodu te se raspadaju u kiselim i bazičnim vodenim otopinama. Danas se pokušavaju sintetizirati MOF-ovi koji bi bili stabilni u prisustvu vode jer se procesi u kojima se primjenjuju MOF-ovi, kao što su pročišćavanje zraka, kataliza ili razdvajanje plinova, često odvijaju u prisustvu vode. Također će se i sinteza MOF-ova lakše odvijati ako su oni stabilni u prisustvu vode.

Stabilnost MOF-ova ovisi o nekoliko faktora: naboju i koordinacijskom broju metala, bazičnosti, kemijskoj funkcionalnosti i sposobnosti povezivanja organskih komponenata, gustoći, fleksibilnosti, dimenzionalnosti mreže i stupnju interpenetracije. Stabilnost MOF-a je povezana kako s termodinamičkom stabilnosti (jačina veze metal-ligand) tako i s kinetičkom stabilnosti (dostupnost mreže) [5].

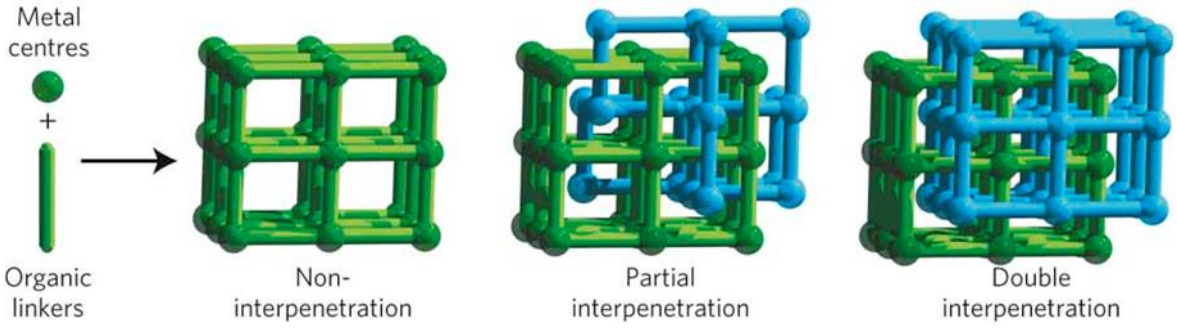
Uglavnom, MOF-ovi sa SBU koji su građeni od tetraedarskog Zn^{2+} nisu kemijski stabilni dok MOF-ovi koji sadržavaju Zn^{2+} u nekom drugom koordinacijskom okruženju, kao u MOF-69, pokazuju veću stabilnost nego MOF-ovi s tetraedarskim Zn^{2+} ionima. MOF-69 sadrži i tetraedarske i oktaedarske Zn centre koji preko veze s kisikom tvore beskonačne lance te pokazuje kemijsku stabilnost u različitim otapalima. Kako bi se dodatno povećala kemijska stabilnost MOF-ova, često se izabiru metalni ioni u višim oksidacijskim stanjima kao što su Cr^{3+}, Fe^{3+} i Zr^{4+}. Ukoliko su koordinacije jednake, povećani naboj će smanjiti labilnost zbog povećanog elektrostatskog međudjelovanja između iona i liganada. Mali ioni s visokom gustoćom naboja, kao što su Cr^{3+} ili Zr^{4+}, mogu se mnogo snažnije vezati na karboksilate nego veći ioni s manjim nabojem, kao što je Zn^{2+} [7].

2.4. Nedostaci MOF-ova

Iako metaloorganske mreže imaju svoje prednosti, ipak postoje i određeni nedostatci s kojima se može susresti tijekom sinteze MOF-ova. Najčešće su to: nestabilnost tijekom zagrijavanja, utjecaj vlage i vanjske okoline (temparatura i tlak) i interpenetracija odnosno umreženost. Česta svrha zagrijavanja MOF-ova je uklanjanje molekula „gosta“ koje se nalaze u porama MOF-a. Zagrijavanjem se gubi poroznost i pravilna građa MOF-ova i samim time nastaje amorfna krutina. SBU jedinice tada nisu dovoljno stabilne kako bi izdržale raspad mreže u MOF-ovima. Ponekad prisutni plinovi ili tekućine služe kao potpora mreži kako bi se održala. U nekim slučajevima MOF-ovi postanu amorfni samo izlaganjem atmosferskim uvjetima. Osjetljivost MOF-ova prema vodenoj pari je također velik nedostatak za mnoge primjene.

Interpenetracija je još jedan od nedostataka koji mogu prouzrokovati probleme tijekom sinteze MOF-a, često nazvana i katenacijom. [8].

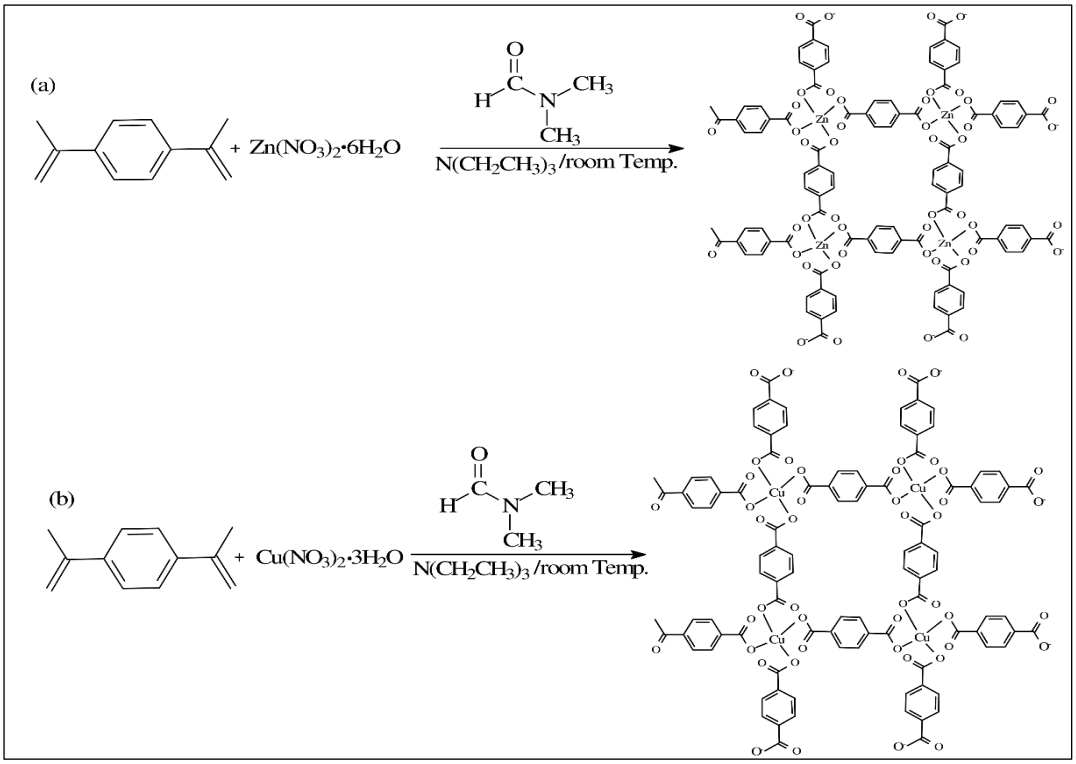
Može se reći da je interpenetracija jedan od najčešćih vrsta zapletenosti u MOF-ovima. Mreža se može zaplesti ili umrežiti s identičnom mrežom pri čemu dolazi do smanjenja praznog prostora, ali povećanja površine (*Slika 3*). Visoko prožete mreže tipično imaju malu poroznost (manje od 20%) dok im je oplošje velike gustoće. Ova pojava se može smatrati i prednošću ukoliko se MOF koristi za skladištenje plina. Postoje različiti primjeri stupnja interpenetracije, odnosno umreženosti [1].



Slika 3. Jedinstvena djelomična interpenetrcija koja se sastoji od jedne dominantne mreže i jedne srednje djelomično formirane mreže. Dominantna mreža je prikazana zeleno, a sekundarna mreža plavo[9]

2.5. Metode sinteze MOF-ova

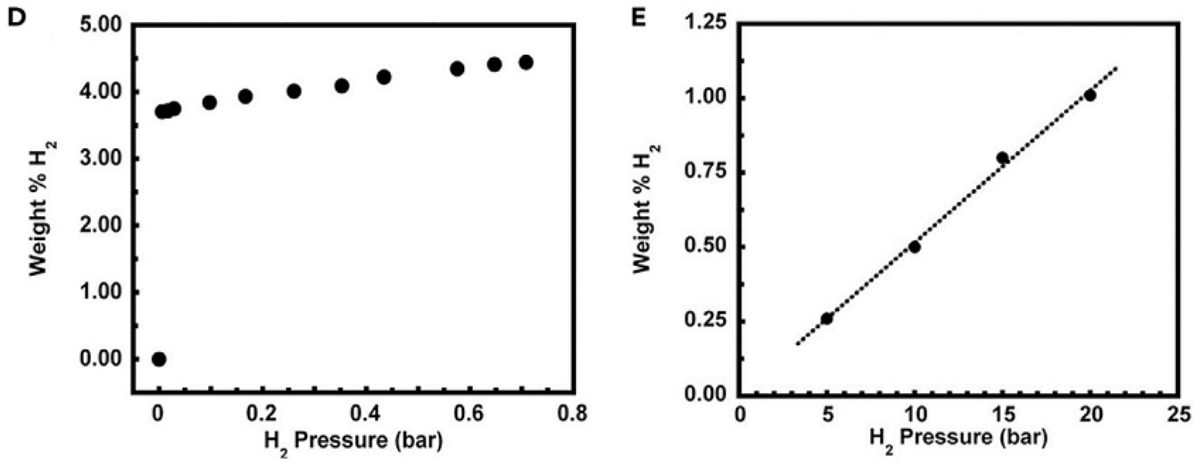
MOF-ovi se najčešće priređuju solvotermalno. To se odnosi na heterogenu reakciju u zatvorenom sustavu u ne vodenom ili vodenom okruženju pri visokoj temperaturi i tlaku. U slučaju kada je prisutno vodeno okruženje u zatvorenom sustavu ta metoda se naziva hidrotermalna sinteza. Koriste se polarna otapala. Najčešće se koristi voda zatim alkoholi, aceton ili acetonitril. Temperatura i vrijeme reakcije utječu na kristaliničnost, veličinu pora i specifičnu površinu produkta. Nedostatak solvotermalne metode je dugotrajna reakcija od nekoliko sati do nekoliko dana. Mikrovalnim zračenjem potpomognuta sinteza ima kraća vremena reakcija. Mikrovalovi brzo i u cijelom volumenu zagrijavaju tekuću fazu. Kao posljedica toga, vrijeme reakcije se smanjuje. Ostale metode koje se primjenjuju uključuju sonokemijsku metodu, koja koristi ultrazvučne valove, te elektrokemijsku sintezu. Prednosti sonokemijske metode su kraće vrijeme potrebno za nastajanje i kristalizaciju produkta, te dobivanje manjih kristalnih čestica. Elektrokemijska metoda ne koristi metalne soli, poput nitrata, perklorata ili klorida, već kao izvor metalnih kationa služi metalna anoda [4]. Slika 4 prikazuje reakcije nastajanja metaloorganskih mreža s cinkom i bakrom pri sobnoj temperaturi, a kao otapalo za sintezu korišten je dimetilformamid. Kao izvor metalnih iona korištene su nitratne soli. Prva reakcija na slici je slična kao i reakcija sinteze MOF-5 opisana u ovom radu. Jedina je razlika što se u ovom radu koristio cinkov klorid za sintezu.



Slika 4. Reakcijski prikaz nastajanja metaloorganskih mreža s cinkom(a) i s bakrom(b) [10]

2.6. Primjena metaloorganskih mreža

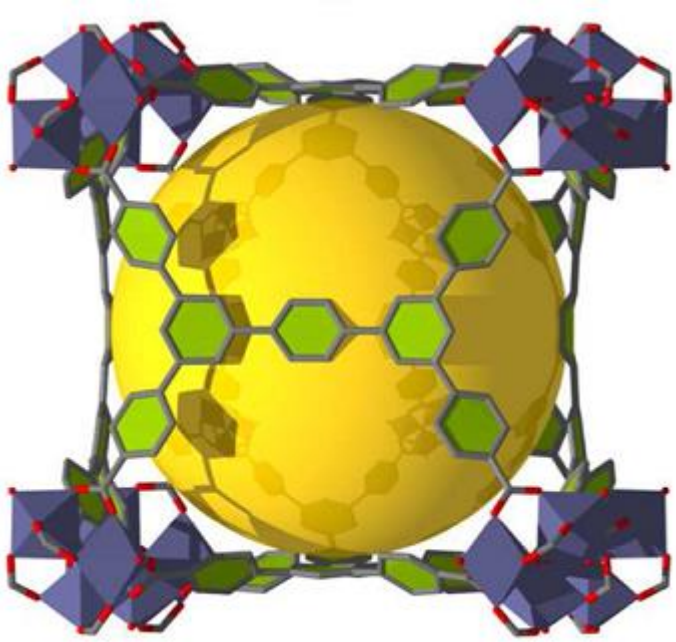
Znanstvenici su pokazali velik interes u istraživanju metaloorganskih mreža jer zbog svoje strukture i različitih svojstava imaju široku primjenu. Funkcionaliziranje MOF-ova i podešavanje njihovih svojstava omogućuje materijalima da budu dizajnirani za određenu primjenu. Tako se MOF-ovi mogu primijeniti u katalizi, adsorpciji i skladištenju plinova, u medicini za isporuku lijekova u organizam i u drugim područjima znanosti. Zbog velike poroznosti ovih materijala jedna od glavnih primjena, ako ne i najbitnija je skladištenje plinova kao što su vodik i metan, a prevladao je interes za skladištenje vodika zbog potencijalne primjene u automobilskoj industriji. Vodik je plin koji predstavlja alternativni izvor energije te izgaranjem nastaje voda, dakle nema ekološkog zagađenja. Također je pogodan kao gorivo jer svojim izgaranjem daje oko 3 puta više energije nego benzin.
2002. godine američki predsjednik G. W. Bush potaknuo je program za istraživanje skladištenja vodika u materijalima baziranim na MOF-ovima. Yaghi je 2003. utvrdio mogućnost skladištenja vodika u MOF-ovima (*Slika 5*) i od tada se sintetiziralo stotine MOF-ova. Do sada je najveća skladištenost zabilježene kod MOF-210 i iznosi 17.6 wt.% pri 80 bara i 77 K [11].



Slika 5. Adsorpcijska izoterma plina vodika za MOF-5 pri 78 K(D) i 298 K(E) [11]

Drugi plin za koji su znanstvenici pokazali interes i može se skladištiti u MOF-ovima je metan. Metan je glavna komponenta prirodnog plina i predstavlja oko dvije trećine fosilnih goriva na zemlji, ali ipak ostaje najmanje iskorišteno gorivo. Postoji veliki interes za širenje uporabe metana kao automobilskog goriva zbog svoje široke dostupnosti i nižih emisija štetnih ugljikovih spojeva u odnosu na naftu. Među mnogim MOF-ima koji se proučavaju za pohranu metana jesu HKUST-1, Ni-MOF-74, MOF-5, MOF-177, MOF-205, MOF-210, i PCN-14 [12].

Zasad najveći kapacitet metana ima Al-soc-MOF-1 ($Al_3O(-CO_2)_6$ SBU u kombinaciji s H_4TCPT ligandom (slika 6) i iznosi 0,42 $g_{CH4}/g_{Al\text{-}soc\text{-}MOF\text{-}1}$ pri tlaku od 65 bara i temperaturi od 298 K. Pri višem tlaku i nižoj temperaturi (80 bar i 288 K) čak dostiže kapacitet od 0,5 g (CH_4)/g (Al-$_{soc}$-MOF-1) [13]



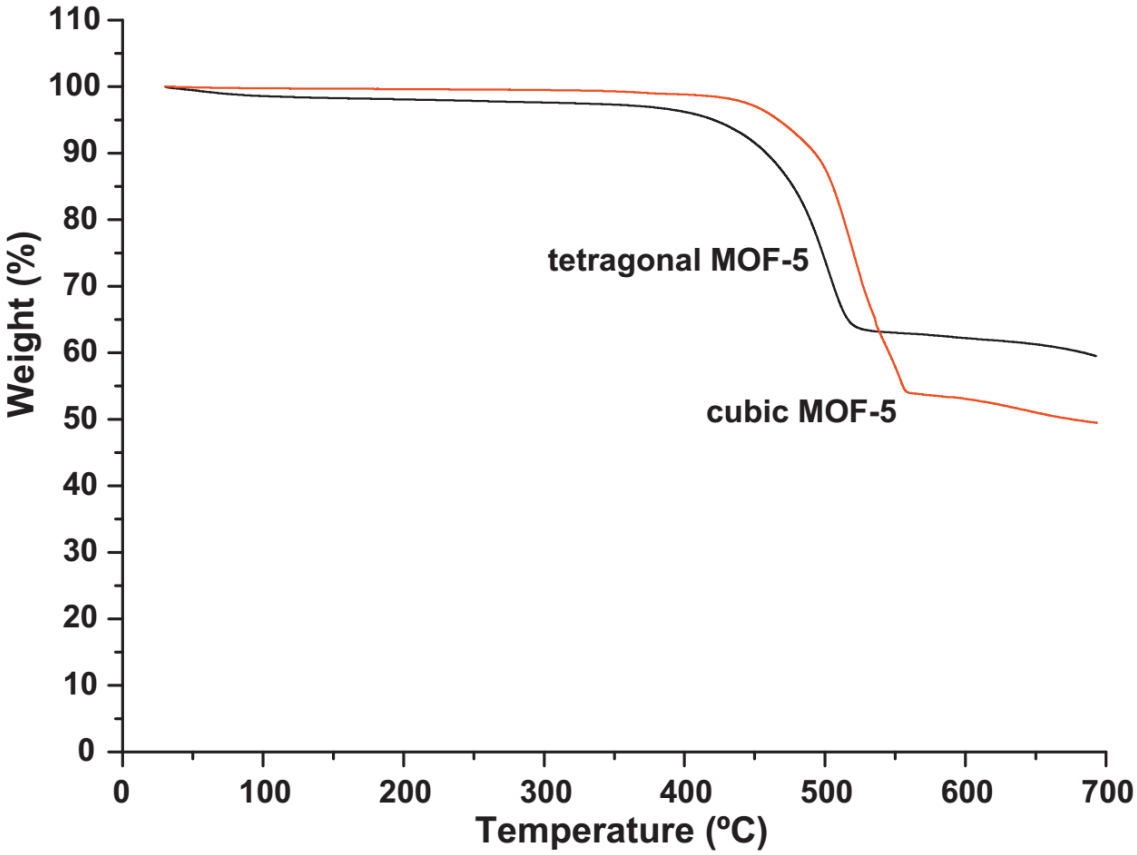
Slika 6. Al-soc-MOF-1 [13]

2.7. MOF-5

MOF-5 je sintetiziran 1999. i predstavlja preteču ostalih MOF-ova. Kao što je već spomenuto da svi MOF-ovi s cinkom u tetraedarskoj koordinaciji nisu kemijski stabilni pa tako niti MOF-5. Iako je on termički stabilan pri 550°C, nije stabilan u vodi, prema tome ne može ni ostati stabilan nakon dužeg izlaganja na zraku ili vodenoj pari. MOF-5 (*Slika 6*) se sastoji od 1,4-benzendikarboksilne kiseline (BDC) – organski poveznik i Zn_4O tetraedarskog klastera koji ima ulogu građevnih blokova [14].

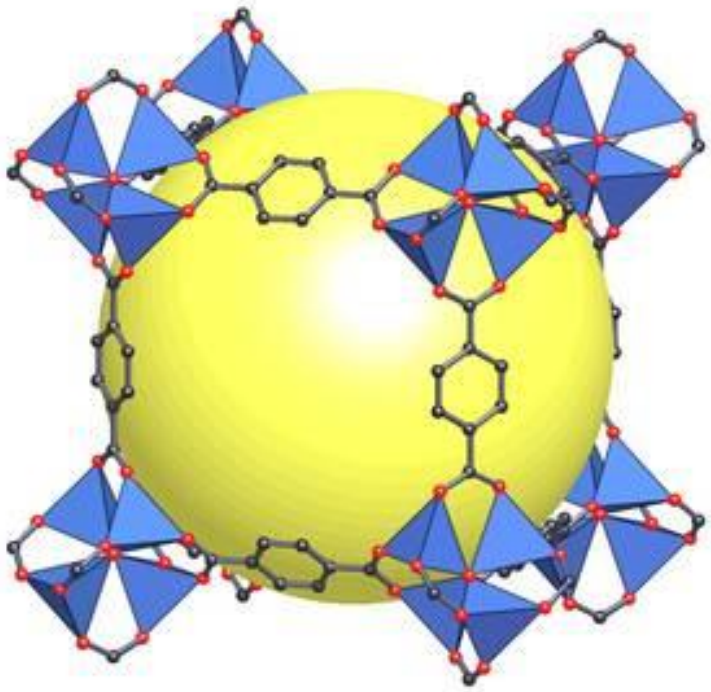
Otkriveno je da MOF-5 tvori ili kubičnu ili tetragonalnu strukturu. Kubični MOF-5 se većinom sintetizira koristeći „difuzivnu“ metodu koju je razvio Yaghi sa suradnicima . Ovaj pristup se bazira na termalnoj kristalizaciji iz otopine cinkova nitrata i tereftalne kiseline u DMF-u. Ovako se dobivaju relativno veliki monokristali. Dobiveni kristali se tada ispiru i natapaju u DMF-u i DCM-u i na kraju se suše u vakuumu. Ova metoda omogućuje dobivanje kubičnog MOF-5 s ultra-visokom BET površinom koja dosiže do 3400m^2/g. Nasuprot toga, tetragonalni MOF-5 može se sintetizirati pomoću „direktnog miješanja“ kojeg su razvili Yan i suradnici. Ovim procesom se pri sobnoj temperaturi, u otopinu cinkova nitrata i tereftalne

kiseline u DMF-u dodaju se trietilamin i H_2O_2 kako bi se proizvele makroskopske količine nanokristala (30-150 nm u promjeru) tijekom 1 sata. Nakon toga nanokristali se suše u vakuumu bez prethodnog izbacivanja DMF-a s DCM-om. Ovako se dobiva tetragonalni MOF-5 s nešto manjom površinom od 300-1000 m^2/g. Tetragonalni MOF-5 dobije se deformacijom kubične MOF-5 strukture [15].



Slika 7. Termogravimetrijska krivulja kubičnog i tetragonskog MOF-5 u atmosferi dušika [15]

Slika 7 prikazuje termičku stabilnost kubičnog i tetragonskog MOF-5. Iz slike se vidi da je kubični MOF-5 nešto stabilniji u odnosu na tetragonski.

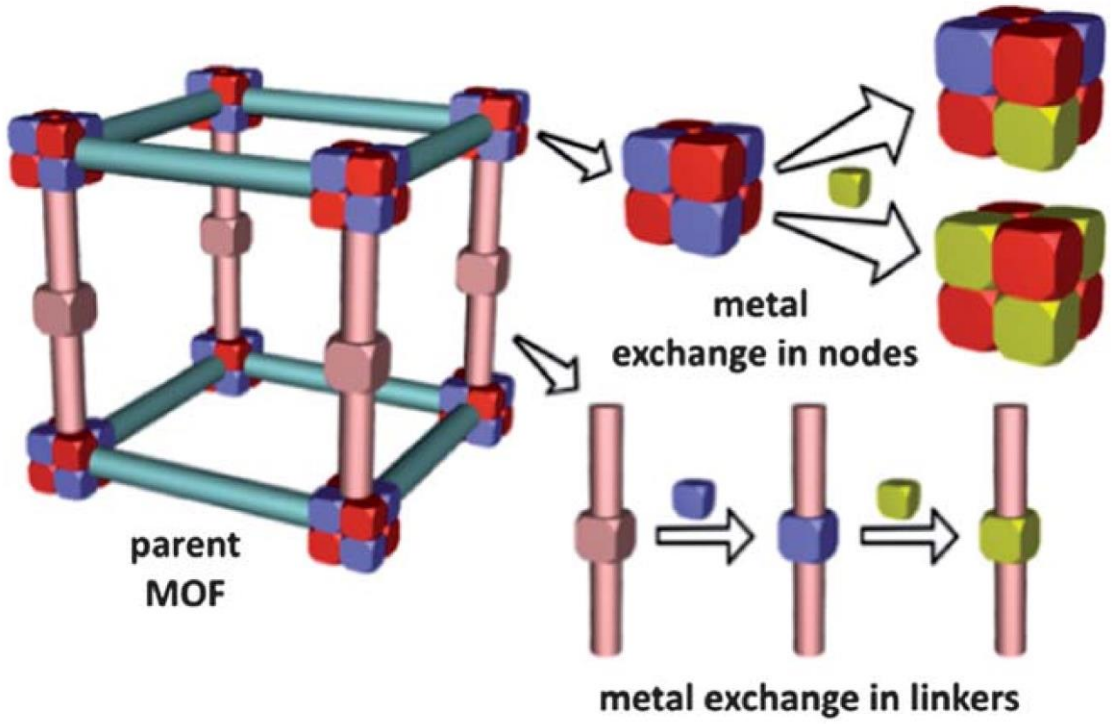


Slika 8. Struktura prikazuje MOF-5. ZnO4 tetraedri(plavo) spojeni su s benzendikarboksilnom kiselinom(kisik-crveno i ugljik-crno) te tako daju kubičnu 3D mrežu. Žuta sfere predstavlja prostor za potencijalno skladištenja molekula plina [16]

2.8. Reakcije izmjene kationa u MOF-5

Kationska izmjena je izrazito pogodna metoda za dizajniranje novih materijala. Općenito, to je parcijalna ili kompletna supstitucija određenih metalnih iona drugim metalnim ionima u kristalnoj strukturi. Ovaj proces nudi alternativni, tipično „lakši“ (energetski gledano), postupak za dobivanje materijala kada uobičajena metoda sinteze pri visokoj temperaturi nije uspješna. Sastav i struktura zeolita i nanokristala se proučava desetljećima. Struktura MOF-ova se također proučava dugi niz godina, dok je sama kationska izmjena prvi puta izvedena 2007 godine. U tim materijalima proces kationske izmjene se odvija u anorganskim klasterima (SBU). Iako su ovi klasteri dio strukture MOF-a, metalni ioni se mogu zamijeniti, ponekad u cijelosti u nekoliko sati, bez narušavanja strukture. Geokemičari su kationsku izmjenu dugo poznavali kao diadohiju. Uvidjeli su da su minerali rijetko čistog sastava jer se manje količine iona, koji ne pripadaju strukturi minerala, inkorporiraju u samu strukturu jer su sličnog naboja i veličine. Proces u kojem su opisali zamjenu kationa na određenoj poziciji kristalne rešetke naziva se diadohijska transformacija i često zahtjeva visoku temperaturu i tlak. Na primjer, vulkanske stijene poznate kao serija olivina (Mg^{2+}, Fe^{2+})

SiO_4, razlikuju se po relativnom sastavu Mg^{2+} i Fe^{2+}, koji proizlazi iz diadohijske transformacije u magmi. V. M. Goldschmidt je razvio nekoliko pravila koja objašnjavaju ionsku izmjenu u magmatskim mineralima. Kao prvo, ioni koji podliježu kationskoj izmjeni moraju imati sličan naboj i ionski radijus s obzirom na ione u strukturi kristala. Ioni s većim nabojem i manjim ionskim radijusom se u većem stupnju ugrađuju u kristalnu rešetku jer stvaraju jače veze, s većim udjelom ionskog karaktera u vezi. Također se ioni slične elektronegativnosti lakše zamjenjuju. Ion s nižom vrijednošću bit će zamijenjen u većem udjelu jer će stvarati veze s većim ionskim karakterom. Ovi trendovi su korisni za procjenu ponašanja MOF-ova pri izmjeni kationa, iako proizlaze iz promatranja mineralima, koji su tipično guste slagaline. [17].



Slika 9 Prikaz izmjene kationa u metaloorganskoj mreži [18]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Instrumentalne metode

3.1.1. Rentgenska analiza

Rentgenska analiza se temelji na metodi rentgenske difrakcije. Rentgenska difrakcija praha je analitička metoda za određivanje kemijskog sastava i kristalografskih karakteristika. Zasniva se na uporabi rentgenskih (X-zraka) i njihovoj difrakciji. Kvalitativna rendgenska analiza zasniva se na Braggovoj interpretaciji pojave maksimuma na difraktogramu. William Henry Bragg i William Lawrence Bragg tumačili su da se rentgensko zračenje reflektira od tzv. ekvidistantnih ploha u kristalu, ploha iste energetske razine koje su sve međusobno jednako udaljene. Prema Braggovoj relaciji: $2d \sin\theta = n\lambda$ slijedi da se mjerenjem difrakcijskog kuta, θ, kod kojeg se javlja difrakcijski maksimum i poznavajući valnu duljinu rentgenskog zračenja(λ) može odrediti razmak između ekvidistantnih ploha, d, dok najveći razmak d_{max} predstavlja veličinu ćelije. Dakle , podatak o razmaku između ploha je jedinstven za svaki kristal pa nam rentgenska analiza koristi za identifikaciju pojedinog kristala. U ovom eksperimentu rentgenska analiza se koristila da bi se odredile sličnosti u strukturi sintetiziranog MOF-5 pri sobnoj temperaturi i u autoklavu te ih usporedili s teorijskim vrijednostima. Uzorci u ovom eksperimentu su snimani u kutnom području (2 theta) 5-50 na difraktometru Philips 1840 X-ray difraktometar s Cu$K\alpha$ zračenjem (1.54056 Å) pri 295 K.

3.1.2 Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza je metoda u kojoj se u određenom vremenskom rasponu mjeri promjena mase dok se temperatura konstantno mijenja. Termogravimetrijska analiza (TGA) provodi se na instrumentu koji se naziva termogravimetrijskim analizatorom. Značajna je jer daje uvid u termičku dekompoziciju pojedinih komponenata. U ovom eksperimentu TGA se koristila za uklanjanje molekula otapala koji su korišteni u sintezi MOF-5 te je tako pročišćen spoj od organskog otapala (DMF) koje je termički nestabilnije od uzorka. Kasnije se odredilo koliki udio mase kristala je zauzimao DMF koji je prilikom sinteze zaostao u porama kristala MOF-5.

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

3.1.3. IR spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija je instrumentalna metoda za detekciju i identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Kada govorimo o IR spektroskopiji, podrazumijevamo područje spektra elektromagnetskog zračenja u rasponu od 2,5-15,0 mm. Svaki organski spoj ima karakterističan spektar koji ne pokazuje ni jedna druga supstanca. IR spektar je snimka apsorbiranog svjetla kao funkcija valne duljine. Apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli [19].

IR spektri priređenih spojeva u ovom eksperimentu snimljeni su pomoću Shimadzu FTIR 8400S spektrometra u valnom području od 400 do 4000 cm^{-1}, tehnikom KBr pastile. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30.

3.2. Sinteza MOF-5

Za lakši uvid u terminologiju spojeva u daljnjem tekstu i grafičkim prikazima, dodana je tablica s kraticama određenih spojeva (Tablica 1).

Tablica 1. Popis kratica korištenih za terminologiju produkata

a	sinteza u autoklavu
s	sinteza pri sobnoj temperaturi
D	izmjena otapala s diklormetanom
V	osušeni produkti u digestoru
Co	izmjena kationa s kobaltom
Cu	izmjena kationa s bakrom
Fe	izmjena kationa s željezom
Mn	izmjena kationa s manganom
Ni	izmjena kationa s niklom

3.2.1. Sinteze MOF-5s

U okrugloj tikvici od 500 mL otopljeno je 1,013 g tereftalne kiseline i 1,7 ml trietilamina u 80 mL DMF. Posebno je otopljeno 3,398 g cinkova acetata dihidrata u 100 mL DMF. Pripremljena otopina se postepeno dokapavala otopini tereftalne kiseline uz miješanje (15 minuta). Nastala smjesa je miješana oko 2,5 sata na magnetskoj miješalici. Po završetku miješanja produkt je otfiltriran preko Buchnerova lijevka i osušen (u digestoru). Nastali produkt je analiziran pomoću rentgenske difrakcije, termogravimetrijske analize i IR spektroskopije.

3.2.2. *Postupak izmjene otapala u MOF-5s*

Nakon priprave MOF-5s odrađena je izmjena s drugim organskim otapalom, diklormetanom. Izmjena otapala je odrađena dva puta. Prvi put se koristilo 80 ml diklormetana, a u sljedećoj izmjeni 40 ml diklormetana. Izmjena otapala se provodila na magnetskoj mješalici, u oba slučaja po 7 dana.

3.2.3. Sinteze MOF-5a

0,0415 g (0,25 mmola) tereftalne kiseline i 0,225 g (0,75 mmola) cinkova nitrata heksahidrata otopljeno je u 29 ml dimetilformamida i dodano 1 ml vode. Pripravljena smjesa spojeva stavljena je u autoklav volumena 50 ml. Sintetizirano je pri 100 °C tijekom 7 sati. Napravljene su dvije sinteze prema prethodnim uputama, a sintetizirano je ukupno 0,193 g MOF-5.

3.3. Postupak izmjene kationa u MOF-5s

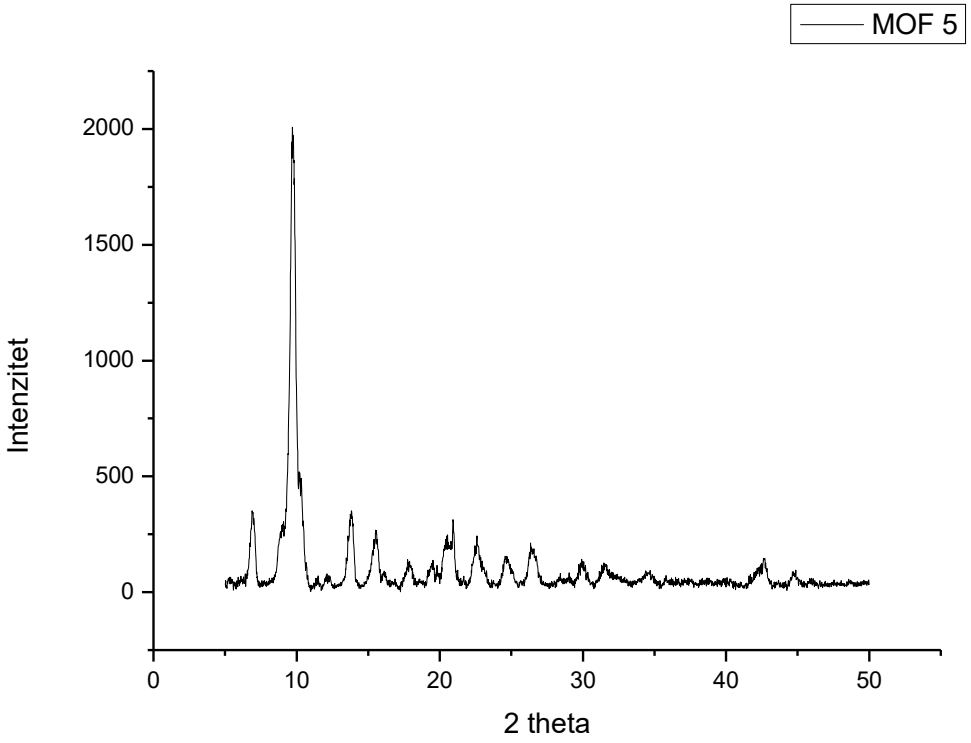
Pripremljene su redom 0,1 M otopine soli različitih metala vaganjem mase metalne soli i otapanjem u DMF-u. Mase metalnih soli potrebnih za dobivanje 0,1M otopina iznosile su: 0,594 g niklova(II) klorida heksahidrata ($NiCl_2 \times 6H_2O$), 0,425 g bakrova(II) klorida dihidrata ($CuCl_2 \times 2H_2O$), 0,595 g kobaltova klorida heksahidrata ($CoCl_2 \times 6H_2O$), 0,676 g željezova(III) klorida heksahidrata ($FeCl_3 \times 6H_2O$), 0,495 g manganova(II) klorida tetrahidrata ($MnCl_2 \times 4H_2O$). Pripremljeno je po 25 ml svake od otopina, te je u posudicu koja je sadržavala 100 mg sintetiziranog MOF-5s dodano po 10 ml pripremljenih otopina soli metala, posudica se začepi i tako je pripremljena smjesa za izmjenu kationa. Izmjena kationa se odvijala oko 3 mjeseca pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku.

3.4. Postupak izmjene kationa u MOF-5a

U početku se 50 mg MOF-5a rasporedilo po 10 mg u svaku od pet posudica. Zatim su pripremljene 0,1 M otopine soli metala(bakar, kobalt, nikal, mangan i željezo). U svaku posudicu se dodalo 10 ml 0,1 M otopine metalne soli (iste soli koje su se koristile i za izmjenu kationa u MOF-5s). Nakon miješanja prethodnih otopina izmjena kationa se spontano odvijala 21 dan u zatvorenoj posudici pri sobnoj temperaturi. Da je došlo do izmjene kationa u MOF-5 može se vidjeti po promjeni boje svake od otopina i MOF-5. Inače bezbojna otopina s MOF-5 na početku izmjene redom je mijenjala boju u smeđu (Fe), plavu (Cu), zelenu (Ni), bijelu (Mn) i rozu (Co), a kristali su također postepeno mijenjali boju.

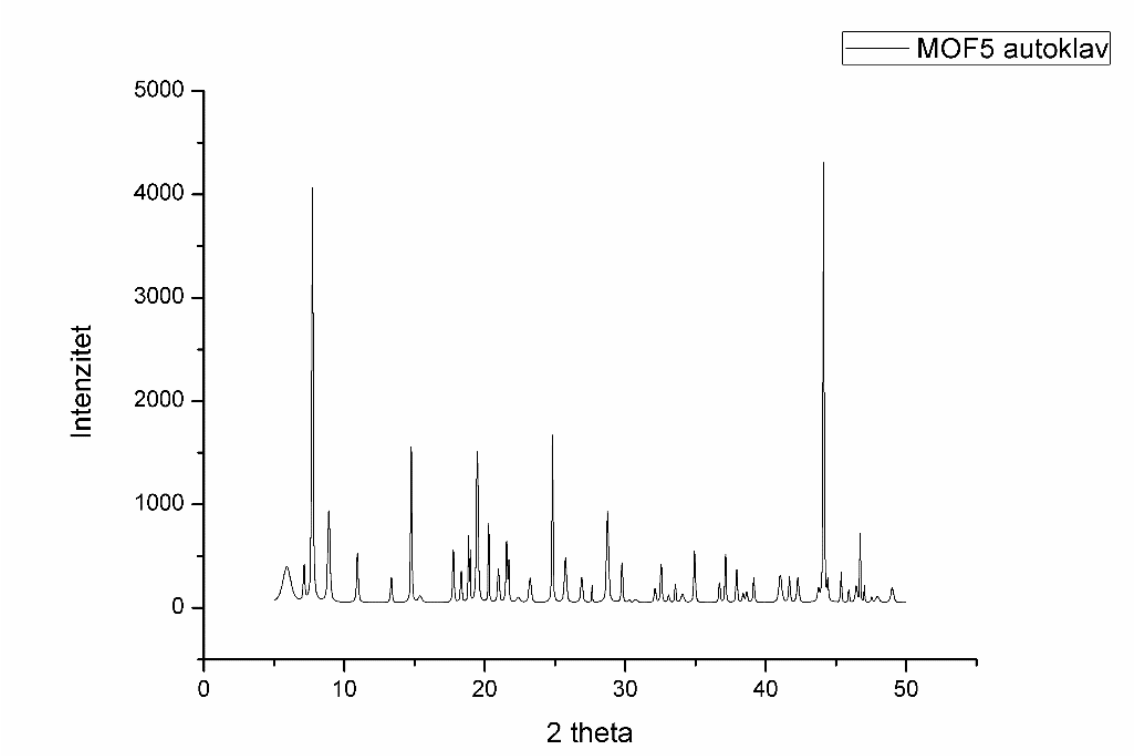
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati rentgenske difrakcije

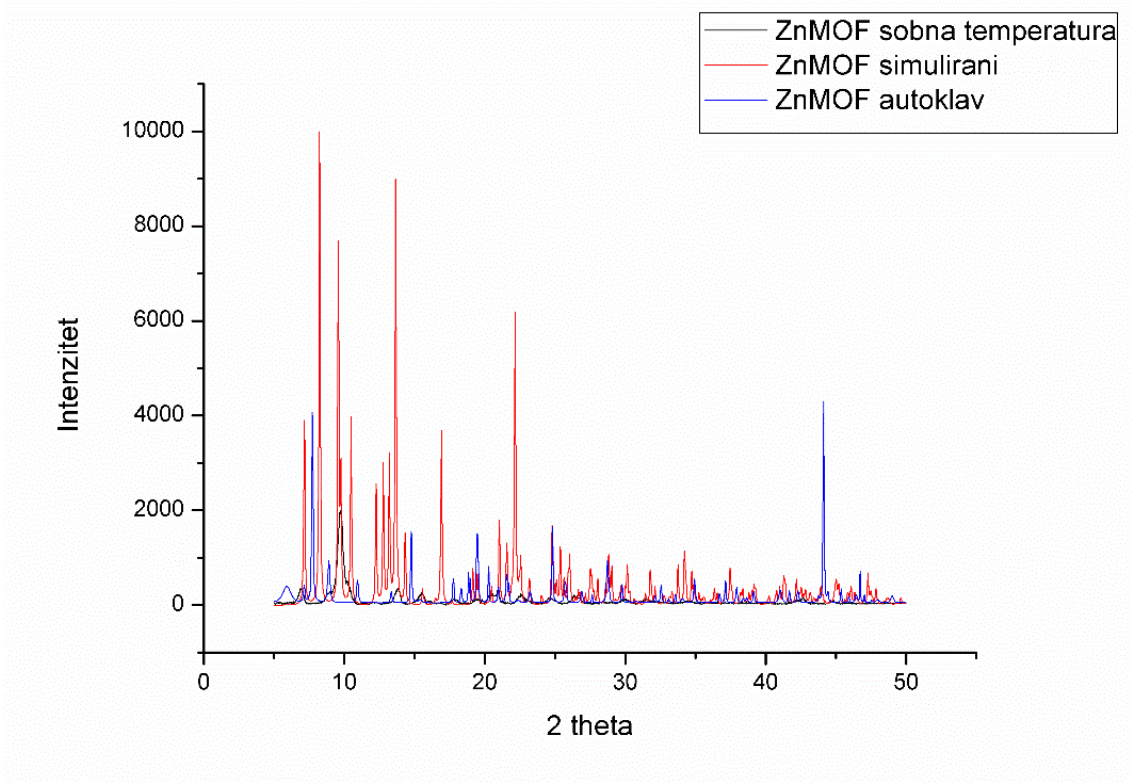


Slika 10 Difraktogram praha uzorka MOF-5s.

Uzorak je sniman u kutnom području (2 theta) 5-50 s korakom snimanja 0,02 2 theta pri sobnoj temperaturi na difraktometru Philips 1840 X-ray difraktometar s Cu$K\alpha$ zračenjem (1.54056 Å).



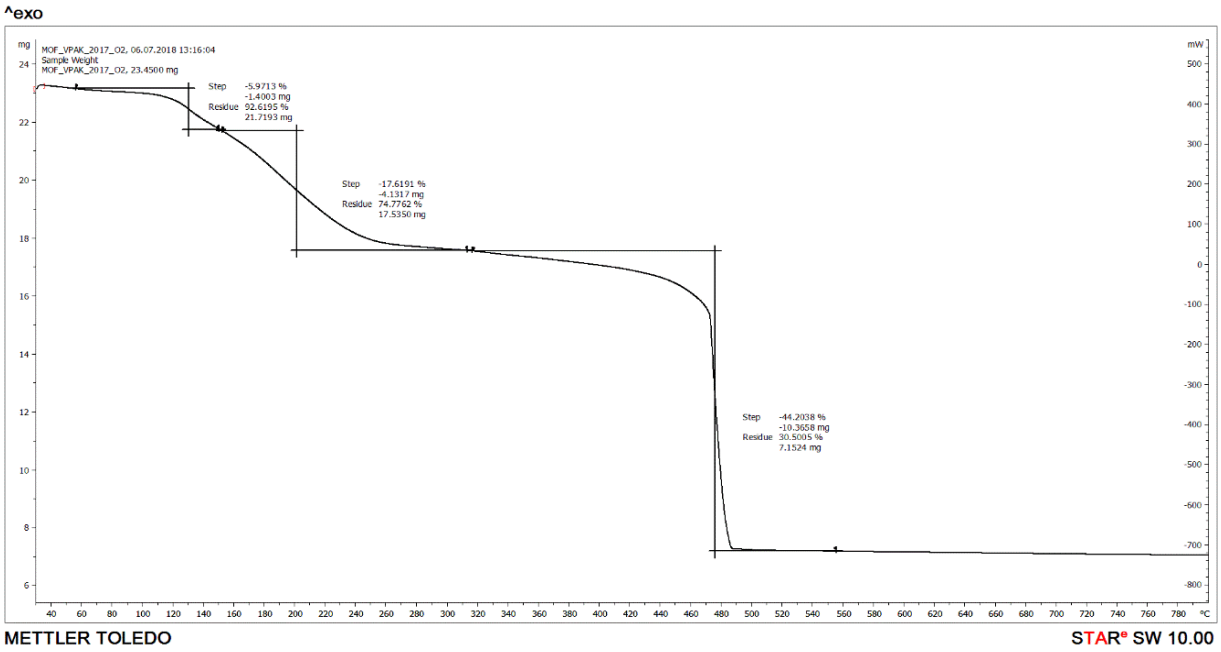
Slika 11 Difraktogram praha uzorka MOF-5a



Slika 12 . Difraktogram praha uzorka MOF-5a (plavi), MOF-5s (crni) i simulirani difraktogram praha pomoću programa Mercury (crveni)

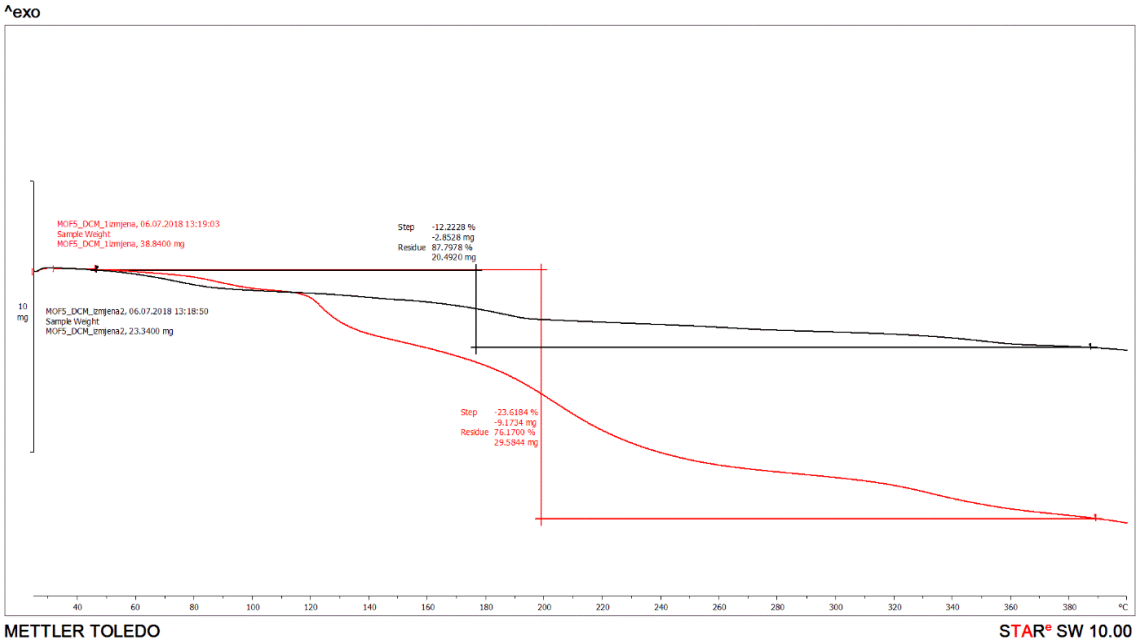
Na slikama 11 i 12 prikazani su difraktogrami spojeva MOF-5a i MOF-5s, a slici 13 su preklopljeni isti difraktogrami sa simuliranim difraktogramom spoja MOF-5 pomoću programa Mercury [16]. Iz difraktograma se može uočiti da spoj MOF-5s (crni graf) ima različite intenzitete pri 2θ kutovima u odnosu na kubični MOF5 (crveni graf) te se vjerojatno radi o tetragonalnom MOF5 [15]. Uzorak MOF-5a (plavi graf) prema difraktogramu vjerojatno ima idealnu kubičnu strukturu.

4.2. Termogravimetrijska analiza MOF-5



Slika 13. TGA pripravljenog MOF-5, sintetiziranog u autoklavu

Termički raspad produkta odvija se u tri koraka. U prvom se koraku raspada 1,4 g, odnosno 5,97% ukupne mase uzorka. Ovaj korak se odvija do otprilike 155 °C i odnosi se na desorpciju molekula DMF-a (točka vrelišta:153 °C). U drugom koraku, koji se odvija do otprilike 320 °C, kompleks gubi 4,13 g svoje mase ili 17,62% ukupne mase, dok se treći korak odvija do otprilike 550 °C i u njemu se raspada 10.36 g ili 44,203% ukupne mase uzorka. Za drugi i treći korak se pretpostavlja da se odnose na raspad organskog liganda u uzorku. Dok preostala masa iznosi 7,152 g ili 30,5% ukupne mase uzorka i odnosi se na ZnO koji je zaostao. Analiza je provedena do 800°C.

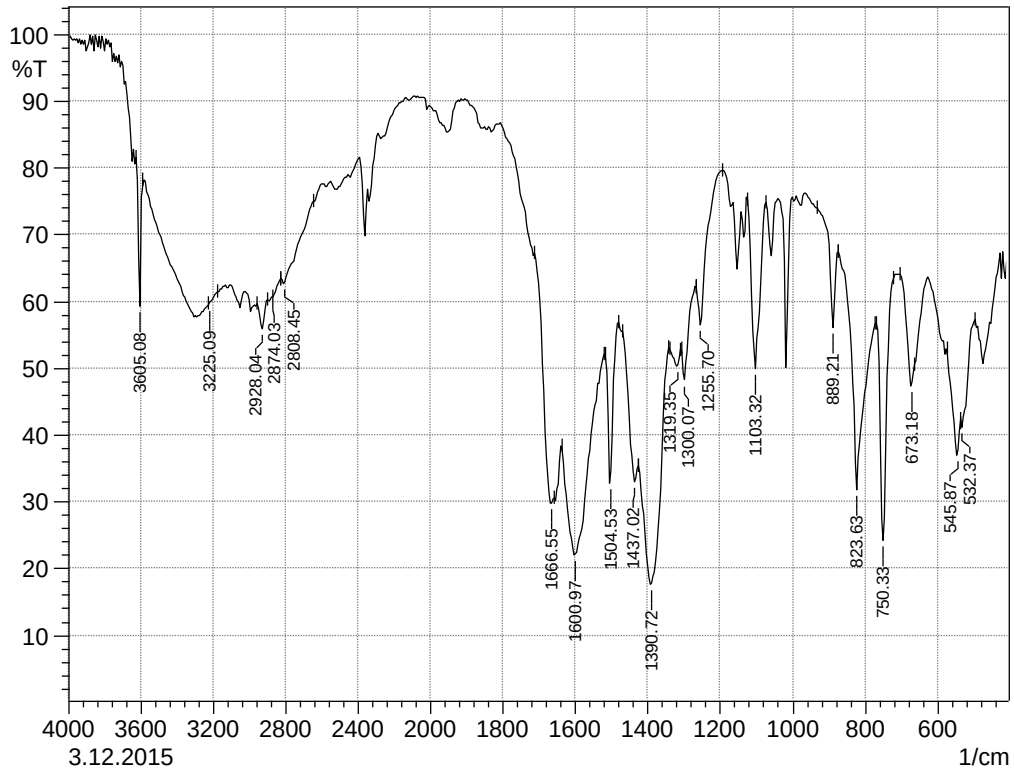


Slika 14. TGA pripravljenog MOF-5 (crveno-nakon 1. izmjene s DCM i crno-nakon 2. izmjene s DCM)

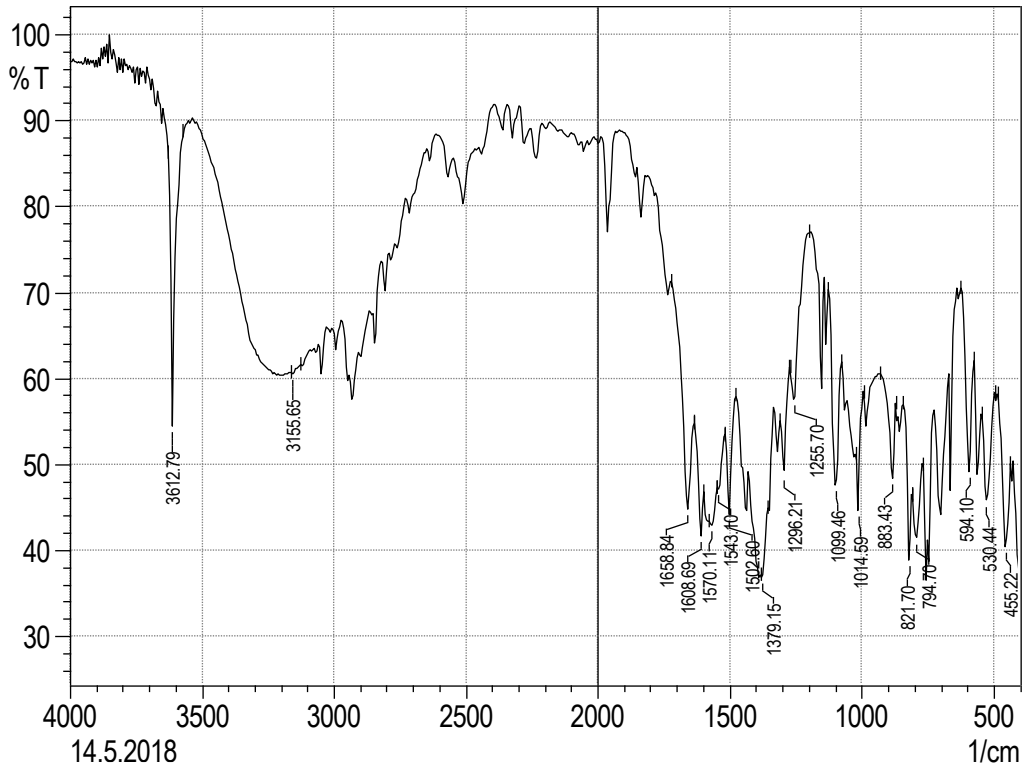
U eksperimentu se DMF koristio kao organsko otapalo za sintezu spoja (MOF-5). Pretpostavlja se da pri sintezi u porama nastalog MOF-a zaostaju molekule otapala koje je korišteno pri sintezi (DMF), što se može uočiti i na FT-IR spektrima. U svrhu pročišćavanja (aktivacije) MOF-5 od molekula DMF-a za koje se pretpostavlja da su zaostale u njegovim porama , sam uzorak je ispiran dva puta s drugim organskim otapalom, diklormetanom. DCM je lakohlapiva tekućina (vrelište**:** 39,6 °C) pa lako isparava i nestaje iz pora spoja ako je tamo zaostala, dok ujedno otapa DMF i tako se pročišćava produkt.

Slika 15. prikazuje koliko je DMF-a zaostalo nakon 1. i 2. izmjene s diklormetanom. Vidi se da je nakon druge izmjene zaostalo puno manje otapala u odnosu na prvu izmjenu. U prvom slučaju (crvena TG krivulja) na DMF otpada 23,61% ukupne mase spoja , dok u drugom slučaju (crna TG krivulja) na DMF otpada samo 12,22% od ukupne mase. Termička analiza je provedena u jednom koraku, do 400 °C. Pretpostavlja se da je pri toj temperaturi MOF-5 i dalje stabilan. Ova termogravimetrijska analiza nam također ukazuje na to da se ispiranjem produkta u više navrata s DCM pročišćava produkt od organskog otapala koje je moglo zaostati u spoju prilikom same sinteze, u ovom slučaju to je bio DMF pri sintezi MOF-5 kompleksa.

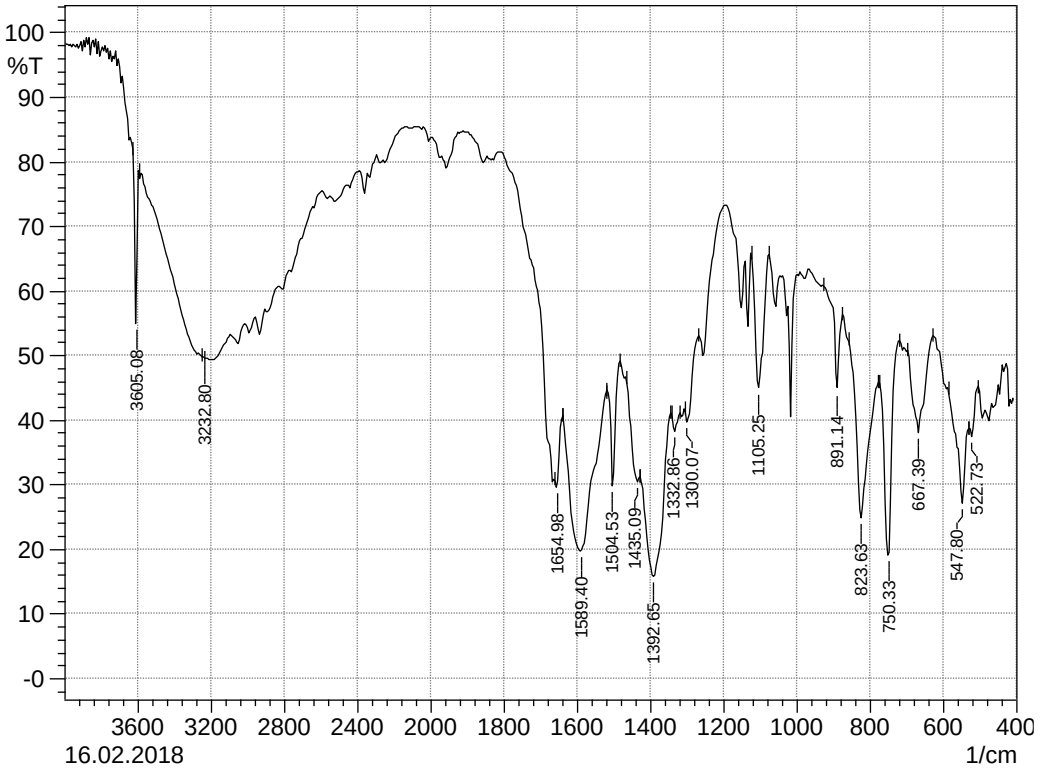
4.3. FT-IR analiza pripravljenih MOF-ova



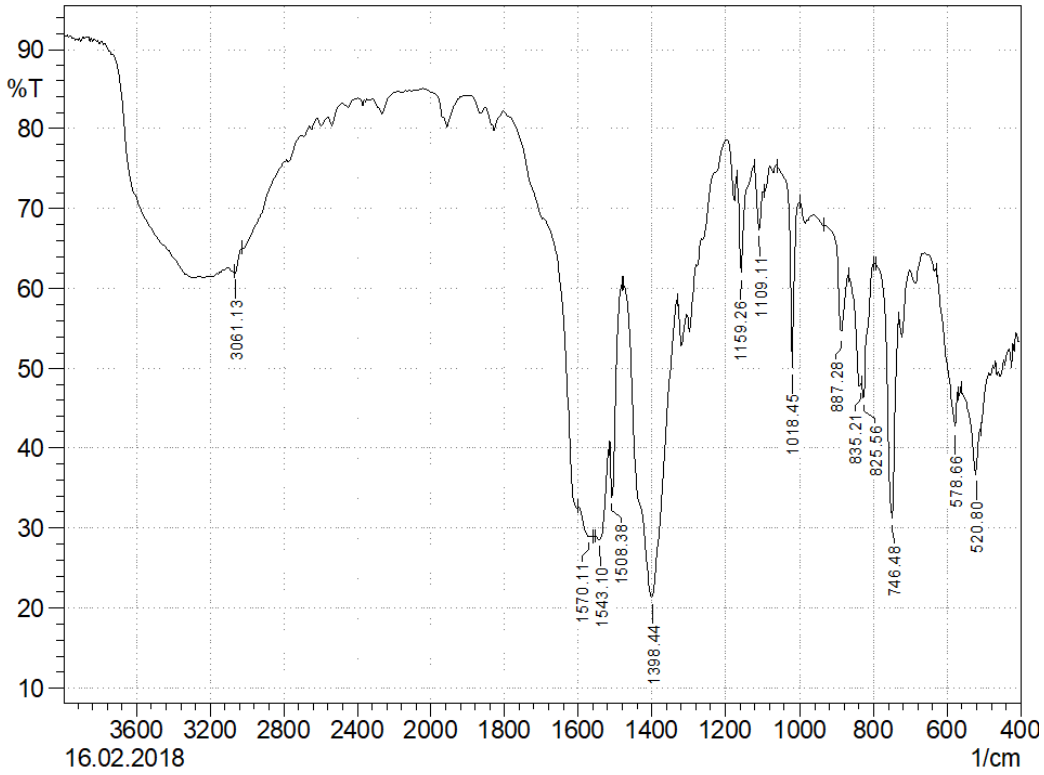
Slika 15. IR spektar MOF-5s



Slika 16. IR spektar MOF-5a

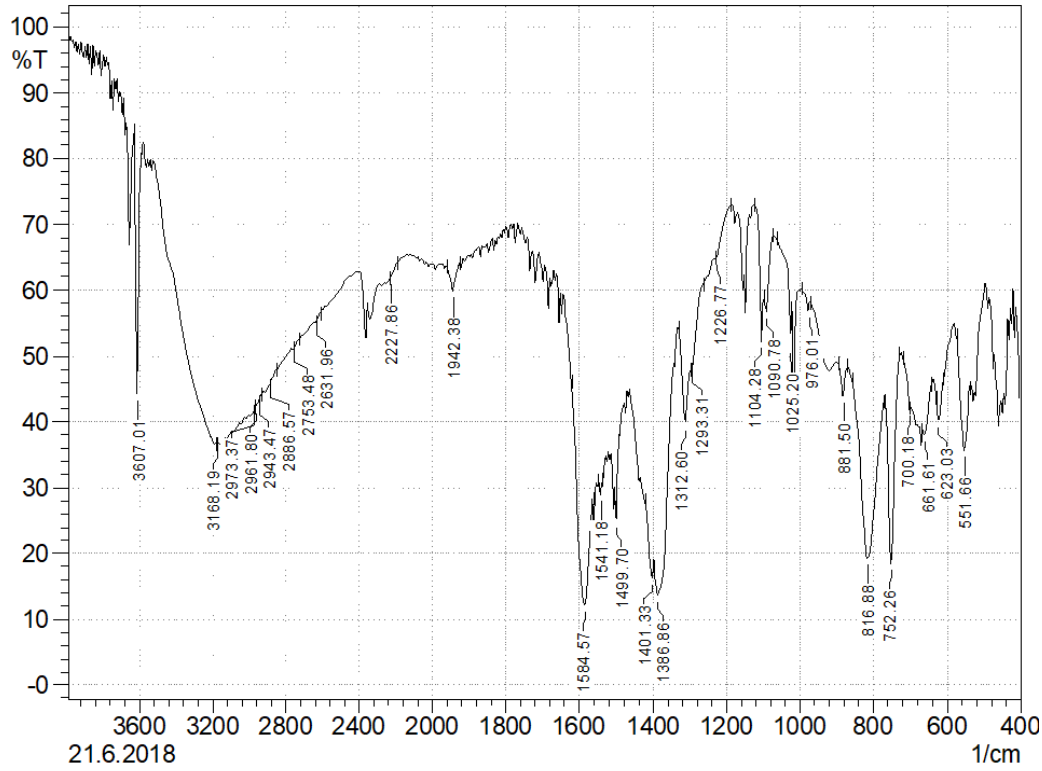


Slika 17. IR spektar MOF-5sD

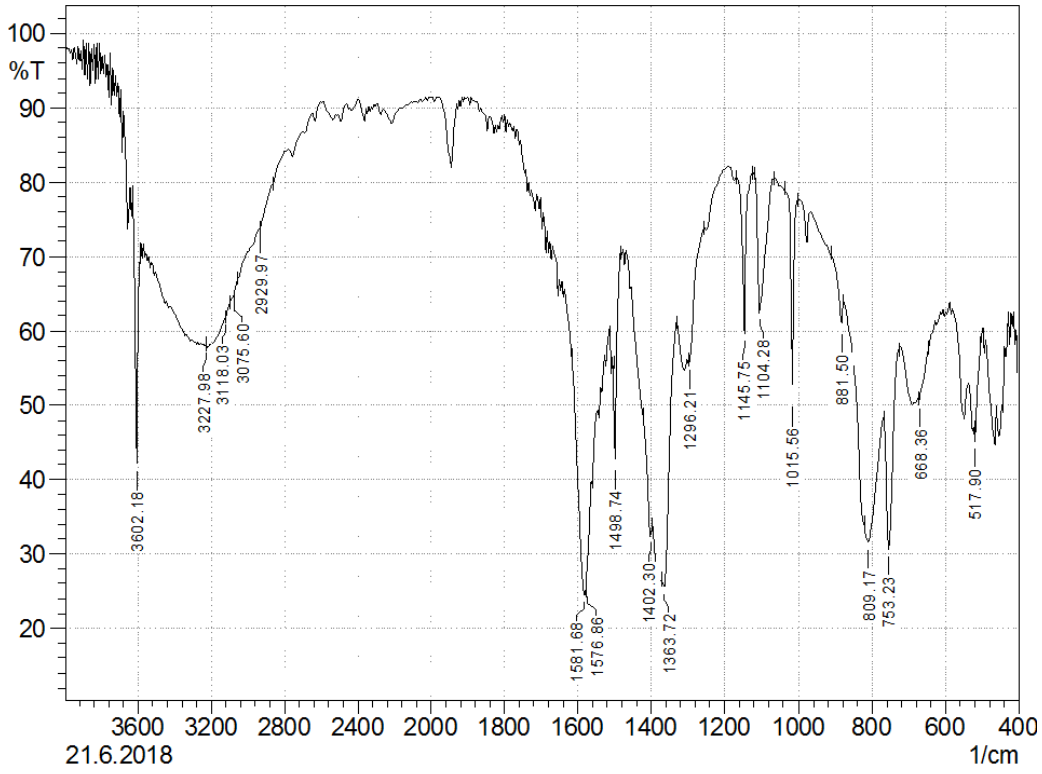


Slika 18. IR spektar MOF-5sDV

Dimeri karboksilnih kiselina pokazuju vrlo široku i intenzivnu vrpcu u području od 3300-2500 cm^{-1} koja odgovara vibraciji istezanja O−H veze. Vrpca je obično centrirana oko 3000 cm^{-1}. Vibracije istezanja C−H veze obično su slabije i superponirane ovim od O−H. Nadalje, Vibracije deformacije C−O i O−H veza u kiselinama opažaju se u području od 1320-1210 odnosno od 1440-1395 cm^{-1}. Obje navedene vrpce sastavljene su od kombinacije C−O istezanja i C−O−H deformacije u ravnini. U karboksilatnom anionu postoje dvije C…..O veze koje su po jakosti između C=O i C−O. Antisimetrično istezanje opaža se u spektru kao jaka apsorpcijska vrpca u području od 1650-1550 cm^{-1}, dok se vrpca simetričnog istezanja pojavljuje pri 1400 cm^{-1} i slabijeg je intenziteta [19]. Razlika između antisimetrične i simetrične vibracije karboksilne skupine ($\Delta\nu$) kod svih spojeva s cinkom iznosi oko 200 cm-1 što upućuje na premosni način vezanja karboksilatnog aniona na metalni centar. Nadalje na slikama 15, 16 i 17 opaža se pik na otprilike 3600 cm^{-1} što je vrijednost valnog broja za vibraciju OH skupine.



Slika 19. IR spektar CoMOF-5sDV



Slika 20. CoMOF-5aDV

Na slikama 19 i 20 prikazani su FT-IR spektri spojeva na kojima je pokušana izmjena kationa (Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+} i Ni^{2+}). Ostali IR spektri dani su u prilogu ovog rada. U tablicama 2 i 3 prikazane su vrijednosti $\Delta\nu$ za sve spojeve na kojima je rađena izmjena.

Tablica 2. Valna područja antisimetričnog i simetričnog istezanja karboksilatne skupine

Spoj	ν_{as}	ν_{s}	$\Delta\nu$
MOF-5sD	1589	1392	197
MOF-5sDV	1570	1398	172
CoMOF-5sDV	1584	1401	183
CuMOF-5sDV	1569	1394	175
FeMOF-5sDV	1684	1408	276
MnMOF-5sDV	1584	1401	183
NiMOF-5sDV	1586	1401	185

Tablica 3. Valna područja antisimetričnog i simetričnog istezanja karboksilatne skupine

Spoj	ν_{as}	ν_s	$\Delta\nu$
MOF-5aDV	1570	1379	191
CuMOF-5aDV	1571	1402	169
CoMOF-5aDV	1577	1402	175
FeMOF-5aDV	1684	1424	260
NiMOF-5aDV	1579	1387	192

Prema tablicama 2 i 3 na svim FT-IR grafovima se opažaju slične ili iste vrijednosti valnih brojeva za prethodno opisane vibracije karboksilatnog iona, osim za željezo čije vrijednosti znatno odskaču. $\Delta\nu$ iznosi otprilike 200 cm^{-1} što upućuje na premosni način vezanja karboksilatnog aniona na metalni centar. S obzirom da su $\Delta\nu$ vrijednosti drugačije kod spojeva na kojima je rađena izmjena kationa (Tablice 2 i 3) te da je došlo do određene promjene u boji spoja nakon izmjene (slika 29), može se zaključiti da je određeni broj kationa Zn u MOF-5 spoju uspješno zamijenjen s drugim kationima. Točnu strukturu izmijenjenih spojeva i broj izmijenjenih kationa u MOF-5 nije bilo moguće odrediti dostupnim analitičkim metodama.

5.ZAKLJUČAK

Metaloorganske mreže su spojevi koji se sastoje od anorganske komponente koju čini metalni kation i organske komponente (liganda) koja povezuje katione u 2D i 3D strukture. Metaloorganske mreže predstavljaju novu klasu poroznih materijala jer se protežu u dvije i tri dimenzije. To ih čini izrazito pogodnim materijalima za skladištenje molekula plina, a najčešće se spominju vodik, metan i ugljični dioksid što je ujedno najveća potencijalna primjena u znanosti. Vodik i metan mogu poslužiti kao gorivo sa smanjenom emisijom štetnih plinova dok se ugljični monoksid može apsorbirati i tako se pročišćava zagađeni zrak.

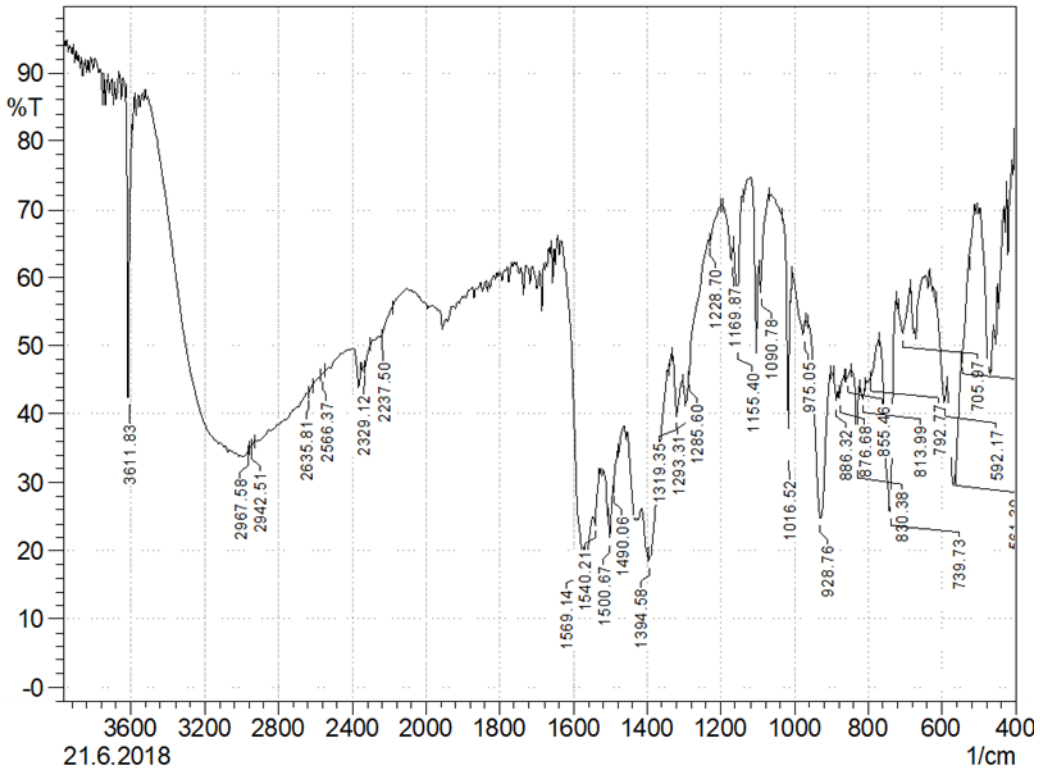
Primarni cilj ovog rada bio je sintetizirati MOF-5 i napraviti izmjenu kationa s kobaltom, bakrom(II), niklom, željezom(III) i manganom(II). MOF-5 je uspješno sintetiziran iz tereftalne kiseline i cinkova acetata u DMF-u. Izmjena kationa odvijala se oko 3 mjeseca u zatvorenim posudama pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku te su dobiveni kristali karakterizirani FT-IR spektroskopijom. IR spektri pokazuju određene promjene u položaju simetrične i antisimetrične vibracije karboksilatnog iona što ukazuje da je došlo do izmjene kationa u samom MOF-u. Izmjena kationa je i dalje nedovoljno istražena metoda, ali se ovom metodom lako mogu sintetizirati materijali slične strukture s različitim fizikalno-kemijskim svojstvima.

6. POPIS LITERATURE:

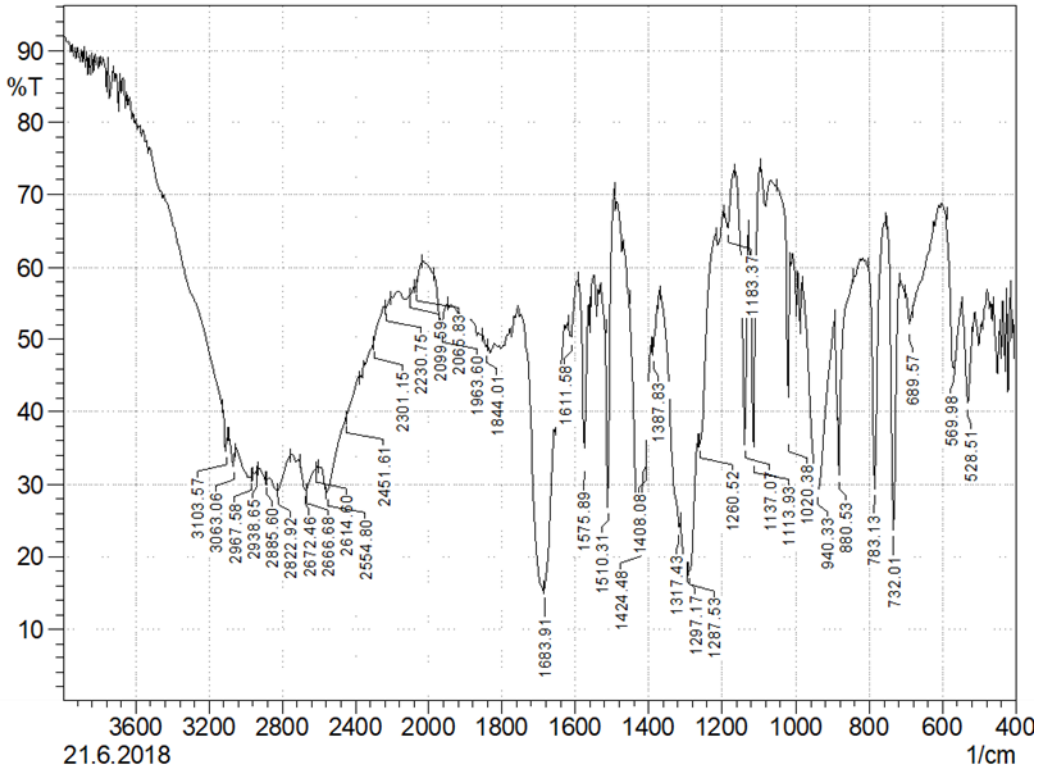
1. M. Gustafsson: *Metal organic frameworks for heterogenous catalysis*, Doctoral Thesis, Stockholm, 2012.
2. J.L.C. Rowsell , O.M. Yaghi: Metal–organic frameworks: a new class of porous materials, Microporous and Mesoporous Materials 73 (2004) 3–14
3. M. E. Davis: *Ordered porous materials for emerging applications*, Nature, 417 (2002) 813-821.
4. T. Stolar, S. Lukin: Mehanokemijska sinteza poroznih metaloorganskih mreža, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb, 2014.
5. L. Shen: Synthesis, characterization and application od metalo-organic frameworks, Doctoral Thesis, University of Illinois at Urbana Champaign, Urbana, Illinois, 2012.
6. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi: *The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks*, Science, 341 (2013) 6149.
7. M.Bosch, M.Zhang i H.C. Zhou: Increasing the Stability of Metal-Organic Frameworks, Hindawi, 2014 (2014) 1-8.
8. Rowsell i O.M. Yaghi: Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks, Angewandte Chemie, 44 (2005) 4670 –4679
9. http://www.nature.com/nmat/journal/v11/n8/fig_tab/nmat3343_F3.html
10. E.D. Dikio i A.M. Farah: Synthesis, Characterization and Comparative Study of Copper and Zinc Metal Organic Frameworks, 2(4) (2013) 1386-1394
11. H. Zhang, J. Nai, L. Yu i X. W. Lou: Metal-Organic-Framework-Based Materials as Platforms for Renewable Energy and Environmental Applications, Joule, 1 (2017) 77–107
12. F. Gandara, H. Furukawa, S. Lee i O.M. Yaghi: High Methane Storage Capacity in Aluminum Metal−Organic Frameworks, J. Am. Chem. Soc.,136 (2014) 5271−5274
13. D. Alezi, Y. Belmabkhout, M. Suyetin, P.M. Bhatt, Ł.J. Weselinski, V. Solovyeva, K. Adil, I. Spanopoulos, P.N. Trikalitis, A.H. Emwas i M. Eddaoudi: MOF Crystal Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based soc-MOF for CH_4, O_2, and CO_2 Storage, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 13308−13318

14. D. Liu, J. J. PurewaL, J. Yang, A. Sudik, S. Maurer, U. Muelle, J. Ni, D. J. Siegel: *MOF-5 composites exhibiting improved thermal conductivity*, International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012) 6109-6117.
15. L. Zhang, Y.H. Hu: Structure distortion of Zn4O13C24H12 framework (MOF-5), Materials Science and Engineering B, 176 (2011) 573–578
16. O.M. Yaghi, M.O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M.Eddaoud i J. Kim: Reticular synthesis and the design of new materials, Nature, 423 (2003), 705-714
17. C. K. Brozek, M. Dinca: Cation exchange at the secondary building units of metal–organic frameworks, Chem. Soc. Rev., 43 (2014) 5456-5457
18. M. Lalonde, W. Bury, O. Karagiaridi, Z. Brown, J.T. Hupp i O.K. Farha: Transmetalation: routes to metal exchange within metal–organic frameworks, Journal of Materials Chemistry A, 1 (2013) 5453–5468
19. Z. Popović: *Infracrvena spektroskopija*, Prirodoslovno matematički fakultet, Zavod za opću i anorgansku kemiju, 1999.

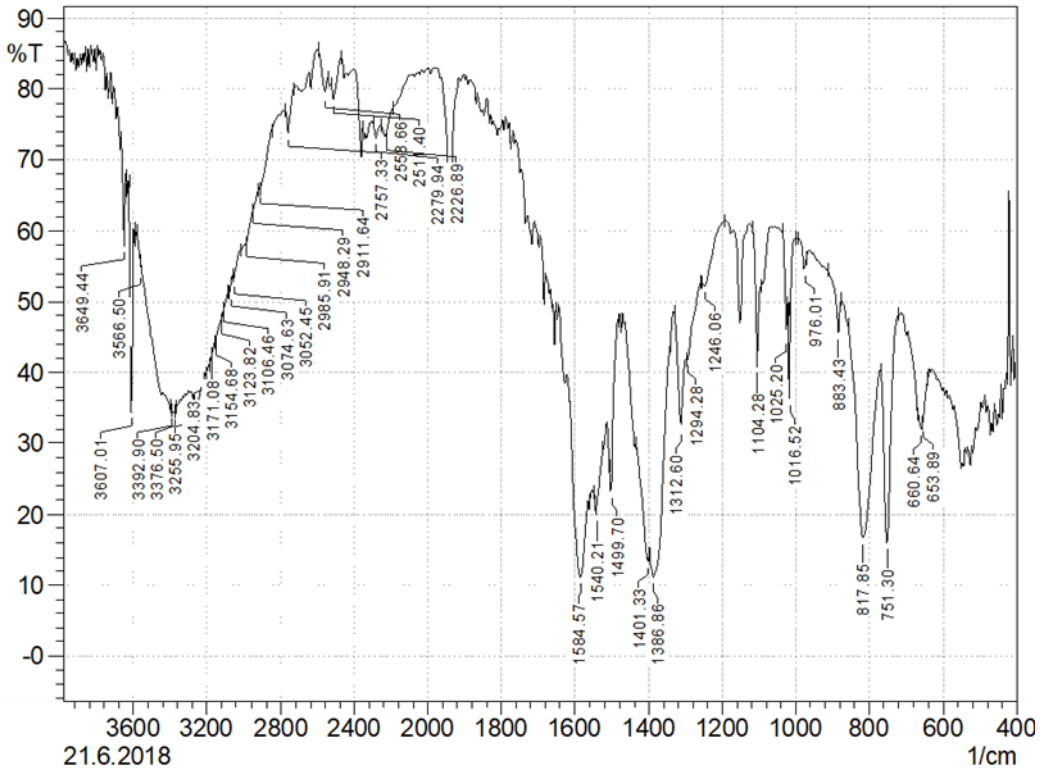
7. PRILOG:



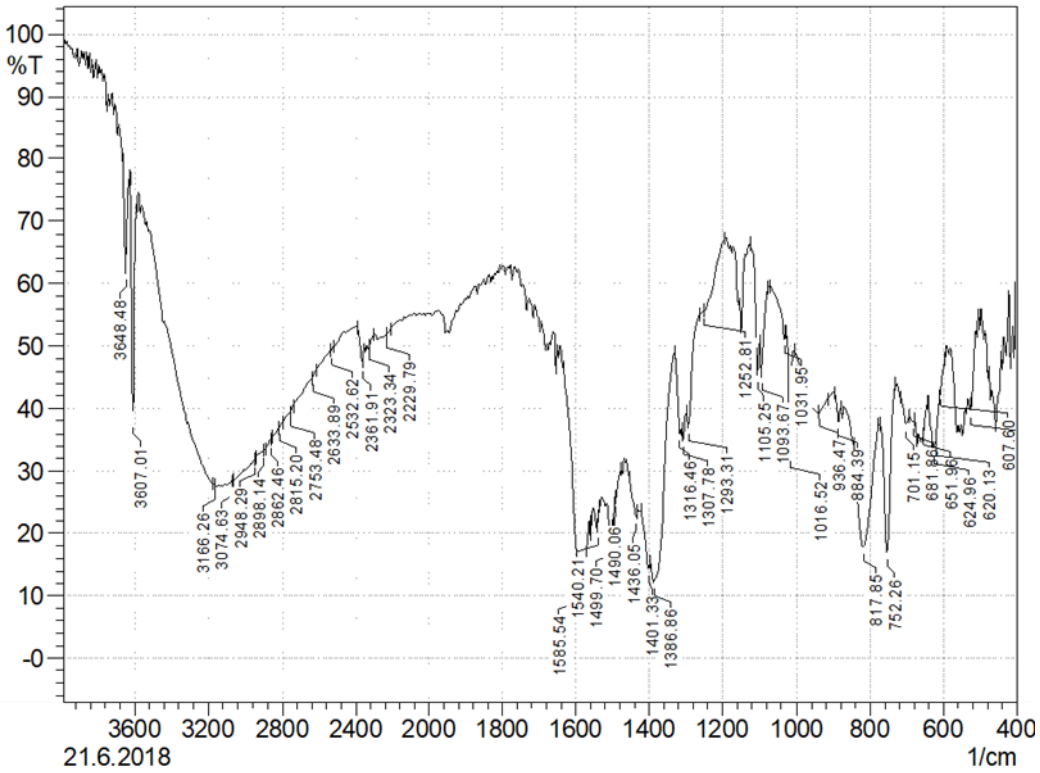
Slika 21. IR spektar CuMOF-5sDV



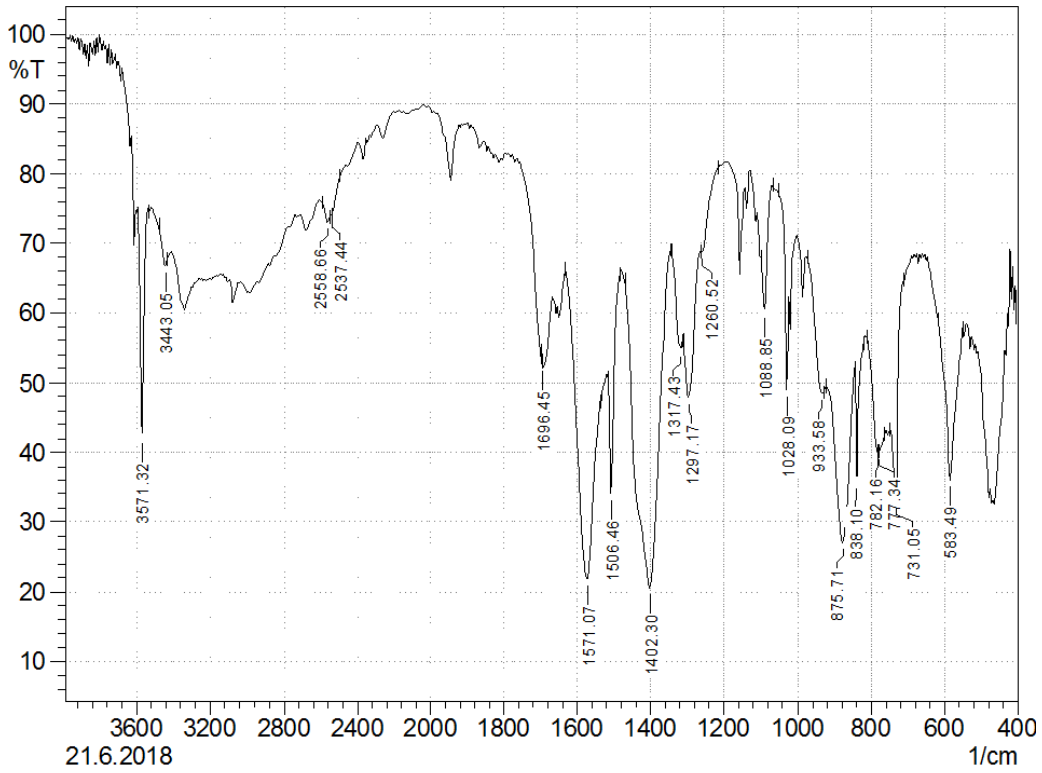
Slika 22. IR spektar FeMOF-5sDV



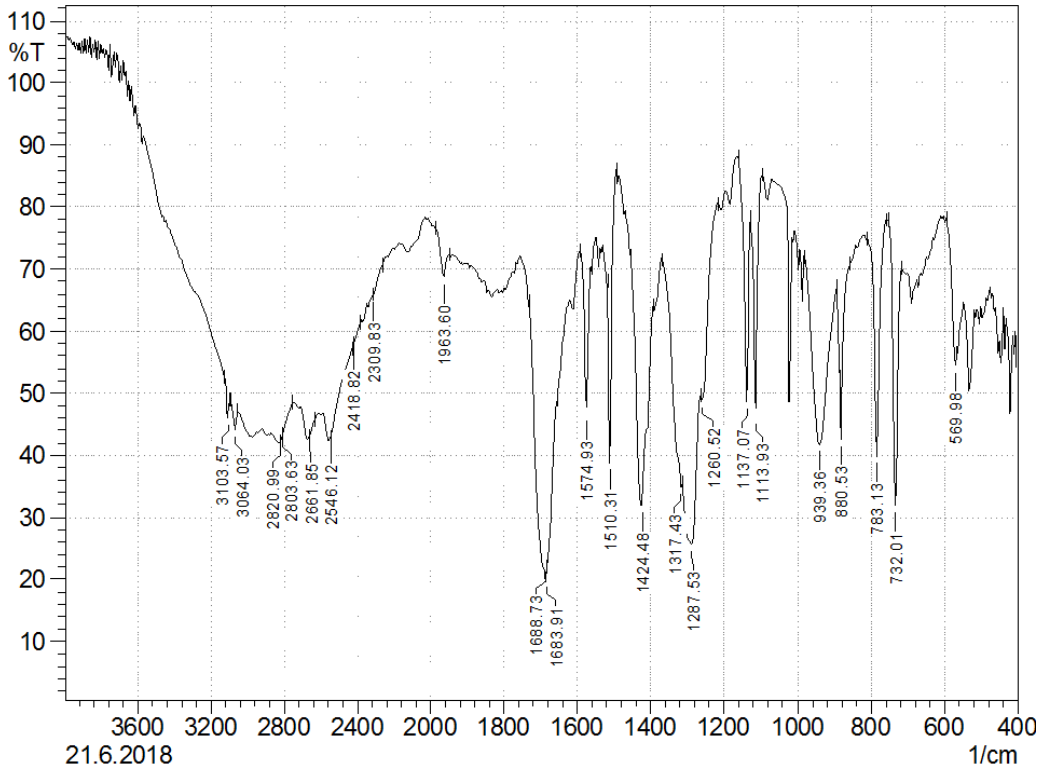
Slika 23. IR spektar MnMOF-5sDV



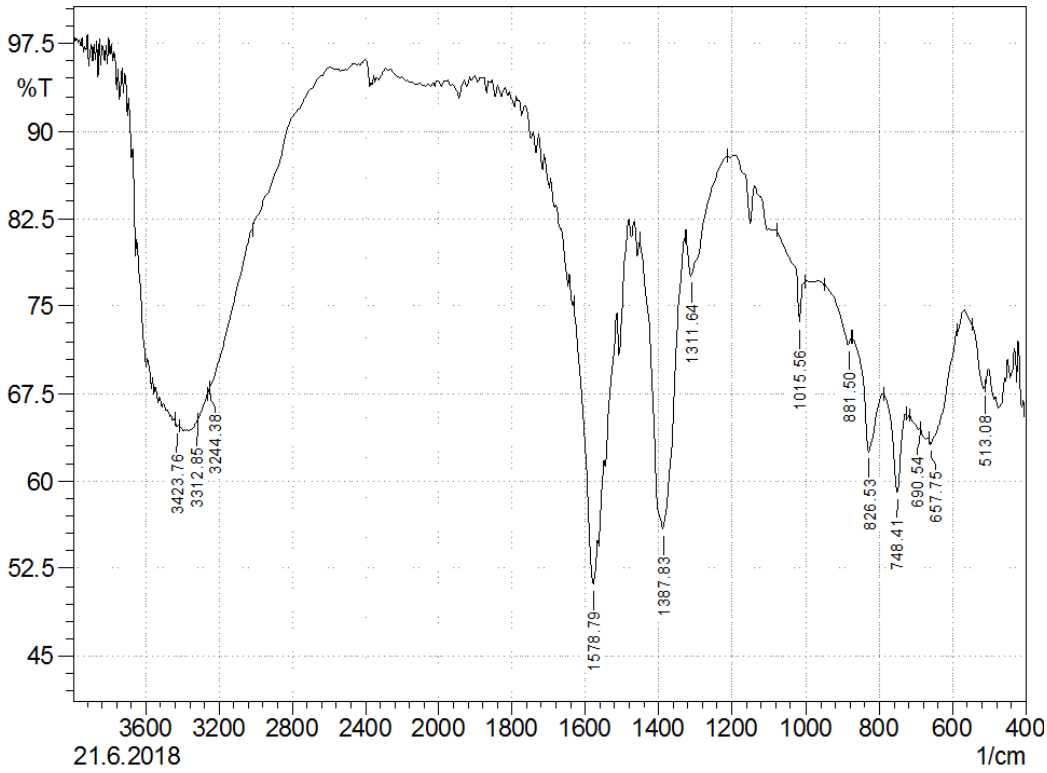
Slika 24. IR spektar NiMOF-5sDV



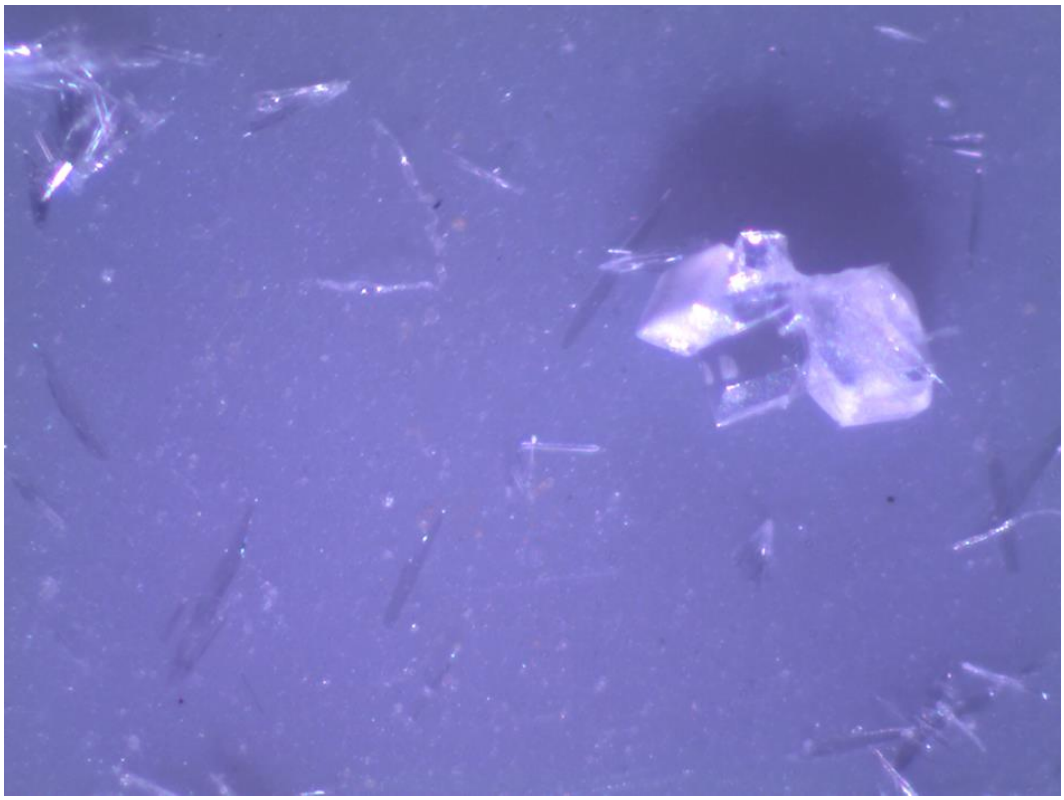
Slika 25. CuMOF-5aDV



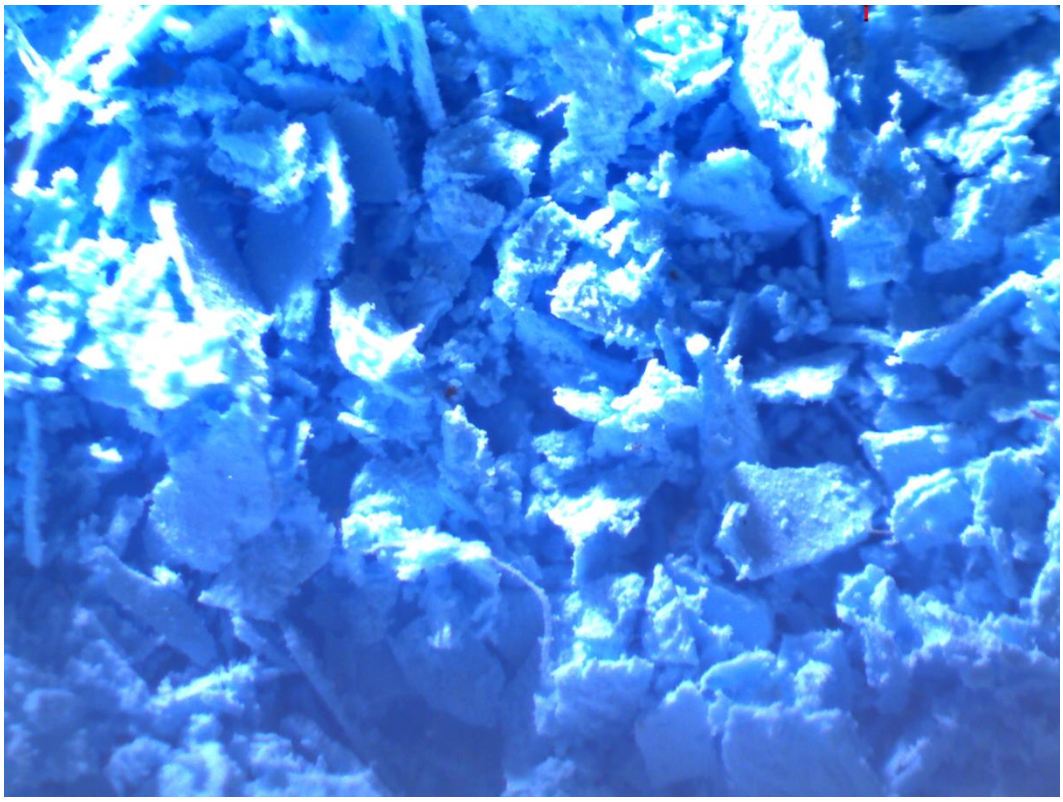
Slika 26. FeMOF-5aDV



Slika 27. NiMOF-5aDV



Slika 28. Monokristal MOF-5 sintetiziranog u autoklavu. Kristal je slikan pod lupom.



Slika 29. Kristali CuMOF-5sDV