

Optimizacija mehanokemijske sinteze metaloorganskih mreža

Ćorić, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:182:904822>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-12**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Ivan Ćorić

Optimizacija mehanokemijske sinteze

metaloorganskih mreža

Završni rad

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

Osijek, 2020.

SAŽETAK

Planetarni kuglični mlin jedan je od najčešćih uređaja za mehanokemijsku sintezu. Kompleksan način gibanja, koji nalikuje gibanju planeta, osigurava efektivan prijenos energije na reaktante. Energija se prenosi putem sudara kuglica, bez dodatnog zagrijavanja smjese. Metalorganske mreže sastoje se od metalnih kationa i organskih liganada. Upotrebom različitih liganada, kationa i promjenom uvjeta moguće je dobiti široki spektar poroznih spojeva. Balans poroznosti i kristaliničnosti čini ove materijale generalno boljima od zeolita i sličnih poroznih materijala. MOF-5 je metalorganska mreža sastavljena od Zn_4O klastera i 1,4-benzendikarboksilata. Stabilan je na temperaturi do 550 °C. Struktura mu može biti kubična ili tetragonalna, ovisno o metodi sinteze. Uglavnom se koristi za skladištenje vodika. Adsorpcijski kapacitet MOF-5 za vodik nije velik, ali raste ako prilikom sinteze materijala nije prisutan zrak. FTIR spektri MOF-5, sintetiziranog mehanokemijski, pokazuju male varijacije pri višim brzinama. Iz toga se može zaključiti da je dovoljna umjerena brzina (500 rpm) za sintezu ovog spoja.

Ključne riječi: Mehanokemijska sinteza, metalorganske mreže, MOF-5

ABSTRACT

The planetary ball mill is one of the most common devices for mechanochemical synthesis. The complex mode of motion, which resembles the motion of planets, ensures the efficient transfer of energy to the reactants. Energy is transmitted through the beads, without additional heating of the mixture. Metal-organic frameworks consists of metal cations and organic ligands. By using different ligands, cations, and changing conditions it is possible to obtain a wide range of porous compounds. The balance of porosity and crystallinity makes these materials generally better than zeolites and similar porous materials. MOF-5 is a metal-organic framework consisting of Zn_4O clusters and 1,4-benzenedicarboxylates. It is stable at temperatures up to 550 °C. Its structure can be cubic or tetragonal, depending on the method of synthesis. It is mainly used for hydrogen storage. The adsorption capacity of MOF-5 for hydrogen is not high, but it increases if no air is present during synthesis. FTIR spectra of MOF-5, that is synthesised mechanochemicly, shows small variations at higher velocities. From this, it can be concluded that the moderate velocity (500 rpm) is sufficient for the synthesis of this compound.

Key words: Mechanochemical synthesis, metal-organic framework, MOF-5

POPIS KRATICA

- MOF - metaloorganska mreža
DMF - dimetilformamid
LAG - mljevenje potpomognuto tekućinom
ILAG - mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom
AOP - napredni oksidacijski procesi
BDC - 1,4-benzendikarboksilat
IR - infracrveno
FTIR - Fourier-ova transformacija infracrveno

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	LITERATURNI PREGLED	2
2.1	Mehanokemijska sinteza	2
2.1.1	Opis mehanokemijske sinteze.....	2
2.1.2	Planetarni kuglični mlin.....	3
2.1.3	Gibanje kuglica u planetarnom kugličnom mlinu i parametri koji utječu na mljevenje.....	4
2.1.4	Kontaminacija produkta.....	6
2.1.5	Predviđanje gibanja kuglica	7
2.2	Metaloorganska mreža	8
2.2.1	Karakteristike	8
2.2.2	Prednosti MOF-ova u odnosu na druge porozne materijale	8
2.2.3	Katenacija	9
2.2.4	Sinteza MOF-a	10
2.2.5	Primjena MOF-ova.....	13
3	EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1	Instrumentalne metode.....	16
3.1.1	Infracrvena spektroskopija	16
3.1.2	Postupak sinteze MOF-5	17
4	REZULTATI I RASPRAVA	18
4.1	FTIR analiza uzoraka.....	18
5	ZAKLJUČAK	29
6	LITERATURA	30
7	PRILOZI	33

1 UVOD

Različite industrijske grane, a posebno farmaceutska industrija, sve više proizvoda sintetiziraju mehanokemijskim putem. Ova metoda budućnosti korijene vuče iz kamenog doba, gdje se mljevenje odvijalo pomoću tarionika i tučka. Interes za mehanokemiju polako raste u 19. stoljeću, a posebno od 1960. godine. Metaloorganke mreže (MOF) produkt su kombinacije anorganske i organske kemije te predstavljaju sljedeću generaciju poroznih materijala. Zbog širokog raspona veličine pora i relativno jednostavne sinteze, ovi materijali imaju široku primjenu. Najčešće se koriste za skladištenje i separaciju plinova. Do 2005. godine sintetizirano je preko 12 000 metaloorganskih struktura. MOF-5 poznat je pod nazivom IRMOF-1 i opisan je 1999. godine [19]. Najčešće se sintetizira solvotermalnom metodom uz DMF te nastaje kubična struktura. popularna su istraživanja njegovih svojstava i primjena za skladištenje metana i vodika, katalizu, zarobljavanje ugljikovog dioksida i sl. Cilj ovoga rada je optimizirati mehanokemijsku sintezu MOF-5, odnosno ustanoviti optimalnu brzinu i trajanje reakcije uz konstantne ostale uvjete. Sintetizirani uzorci analizirani su FTIR spektroskopom.

2 LITERATURNI PREGLED

2.1 Mehanokemijska sinteza

2.1.1 Opis mehanokemijske sinteze

Mehanokemijskom sintezom koristi se mehanička energija za poticanje reakcije. Mehaničku energiju moguće je dobiti na različite načine, a jedan od najčešćih je korištenje energije metalnih kuglica u gibanju. Ova metoda, iako relativno jednostavna, ostavlja prostora za manipulaciju uvjetima reakcije. Optimizacija brzine i vremena trajanja reakcije uvelike utječe na iskorištenje.

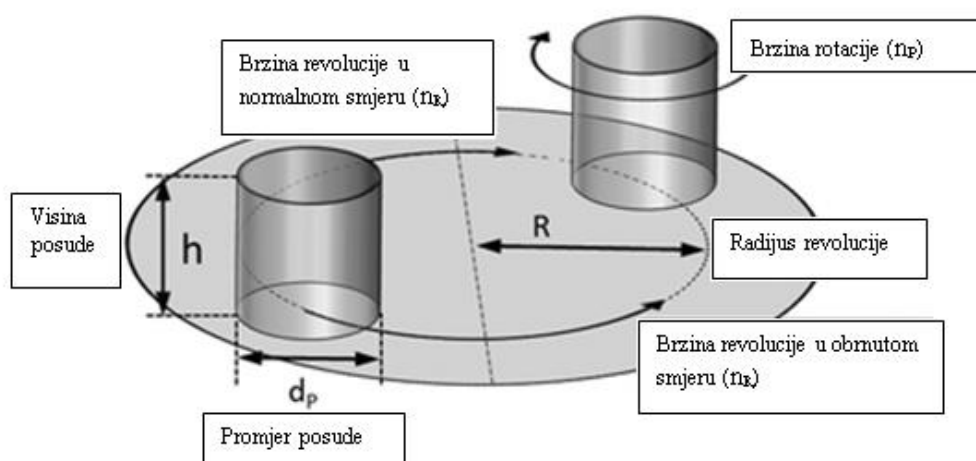
Naziv metode nije jednoglasno prihvaćen u znanstvenim krugovima. Neki znanstvenici vjeruju da bi pojam mehanokemije ili mehanokemijske sinteze trebao uvjetovati kidanje jakih veza pomoću mehaničke energije. U takvim reakcijama obično nastaju radikali, koji omogućuju nastavak reakcije. Danas mehanokemija obuhvaća svaku reakciju potpomognutu mehaničkom energijom, uključujući i reakcije u kojima mehanička energija uzrokuje samo povećanje reakcijske površine reaktanata [12].

Idealna mehanokemijska sinteza odvija se bez otapala, te uz veliko iskorištenje. Međutim, ispostavilo se da dodatak male količine otapala u reakcijsku smjesu prilikom mljevenja dodatno ubrzava reakciju (ponekad i omogućava reakciju). Univerzalni naziv za takav postupak je „mljevenje potpomognuto tekućinom“ ili LAG (*eng. Liquid assisted grinding*). LAG je prošireni pojam jer njime utjecaj tekućine na reaktante nije definiran, odnosno tekućina nije nužno otapalo [12] [20].

Otapalo ne mora biti dodano u smjesu, nego može biti ukomponirano u strukturi reaktanata. Na primjer, korištenje hidrata u mehanokemijskoj sintezi može rezultirati otpuštanjem male količine vode. Takve reakcije najčešće spadaju u reakcije bez otapala, jer se uglavnom pod pojmom „bez otapala“ smatra da otapalo nije inicijalno dodano u reakcijsku smjesu [12].

2.1.2 Planetarni kuglični mlin

Planetarni kuglični mlin jedan je od uređaja koji se upotrebljavaju za mehanokemijsku sintezu. Često je korišten zbog relativno niske cijene u odnosu na slične uređaje, a daje visoko iskorištenje reakcije. Efikasnost ovog uređaja dolazi od kompleksnog načina gibanja koje nalikuje gibanju planeta. Reakcijske posude rotiraju se oko središta te oko svoje osi. Rezultat je nastanak jake centrifugalne sile koja metalnim kuglicama omogućava da samelju reaktante. Takav način mljevenja može usitniti tvari i do nanoveličina. Može se upotrebljavati za vlažno i suho mljevenje. Na disku se uvijek nalaze 2 ili 4 posude. Važno je da budu u paru radi rasporeda mase. Ako se reakcija izvodi samo u jednoj posudi, u ostale posude treba staviti jednaki broj kuglica.



Slika 1: Prikaz diska u planetarnom kugličnom mlinu sa svim brzinama i dimenzijama diska i posude [2].

Konstanta koja opisuje odnos brzina u planetarnom kugličnom mlinu je konstanta k . Konstanta k računa se kao omjer brzine rotacije i revolucije. Ako se revolucija odvija u obrnutom smjeru, konstanta će imati negativni predznak.

$$k = \frac{n_p}{n_R} \quad (1) [2]$$

2.1.3 Gibanje kuglica u planetarnom kugličnom mlinu i parametri koji utječu na mljevenje

Metalne kuglice sudarima prenose energiju reaktantima (prahu), koji se nalaze između kuglica. Ako dolazi do prijenosa energije, sudari su manje elastični. Za veliku iskoristivost energije važan je način na koji se metalne kuglice kreću. Način kretanja kuglica utječe na brzinu i učestalost sudara, a samim time i na prijenos energije s kuglice na prah. Najčešće gibanje kuglica pri velikim brzinama je kotrljajuće, odnosno kuglice su zbijene iz vertikalne stjenke posude i po njima se gibaju velikom brzinom. Uz kotrljajuće gibanje može biti i kataraktno i kaskadno [2].

Optimizacija većine klasičnih sinteza sastoji se od pronalaženja idealne temperature i vremena trajanja reakcije za što veću iskoristivost, a da se pri tome uštedi na vremenu i energiji. Planetarni kuglični mlinovi nemaju mogućnost dodatnog zagrijavanja smjese (sva toplina nastala u postupku rezultat je raspršenja energije prilikom sudara) pa taj parametar nije moguće korigirati u svrhu povećanja prinosa. U mehanokemijskoj reakciji najvažnije je postići temeljito mljevenje, što se postiže optimizacijom sljedećih parametara:

- Vrijeme trajanja reakcije
- Brzina rotacije/revolucije
- Broj dodanih kuglica u odnosu na dimenzije posude
- Broj dodanih kuglica u odnosu na količinu praha u posudi [2]

Utrošak energije ovisi o prvom i drugom parametru, dok o trećem i četvrtom ovisi koliko će se kvalitetno ta energija iskoristiti. Kada se svi parametri usklade, u velikoj većini sudara između kuglica nalaziti će se prah. Utrošena energija je kvalitetno iskorištena samo u takvim situacijama. Važno je napomenuti da promjenom jednog parametra ostali više nisu „potpuno idealni“. To znači da parametri nisu potpuno nezavisni.

Pri idealnim uvjetima, omjer energije prenesene na reaktante putem sudara i ukupne utrošene energije približava se 1. Energija prenesena na reaktante naziva se i specifična energija. Specifična energija računa se prema jednadžbi (2).

$$E_i = \frac{\sum_{j=1}^n SE_j \Delta SF_j}{m_{prah}} t = \frac{SN \times SE_{srednje}}{m_{prah}} \quad (2)$$

$$SE = \frac{v_j^2 m_1 m_2}{2m_1 + 2m_2} \quad (3)$$

E_i - specifična energija

SE_j - energija stresa (prosječna) u intervalu j

ΔSF_j - učestalost događaja stresa

m_{prah} - masa praha

t - vrijeme reakcije

SN - broj događaja stresa

$SE_{srednje}$ - srednja vrijednost energije stresa

SE - najveća moguća energija prenesena na čestice sudarom

v_j - brzina sudara (relativna)

m_1, m_2 - mase sudionika u reakciji [2]

Prilikom mljevenja potrebno je dostići energiju aktivacije reaktanata. Kako planetarni kuglični mlin nema mogućnost dodatnog zagrijavanja reakcijske smjese, energija aktivacije svladava se pomoću mehaničke energije. Povećanje brzine revolucije znači i povećanje mehaničke energije. Gubitci produkta zbog topljivosti u otapalu (ako je ono prisutno u reakcijskoj smjesi) su minimalni, jer se otapalo dodaje u vrlo malim količinama. To je jedan od razloga zašto je za veliki broj reakcija dovoljna minimalna brzina za postizanje velikog iskorištenja. Međutim, umjereno povećanje brzine revolucije često dovodi do većih prinosa. Razlog tome je veća brzina i učestalost sudara, što dovodi do boljeg mljevenja i miješanja reaktanata u jednakom vremenu.

Kod nekih reakcija povećanje brzine nema utjecaja na prinos, a može doći i do smanjenja prinosa. Najčešći razlog smanjenja prinosa je raspad jednog od reaktanata (ili produkta) pri većim brzinama, a može doći i do alternativnih reakcija pri kojima nastaju drugi produkti.

Izbor kuglica važan je faktor. Kuglica mora biti inertna s bilo kojim sudionikom u reakciji. Za sintezu poroznih produkata poželjno je koristiti veće kuglice ili kuglice od materijala veće gustoće. Sudari takvih kuglica su jači i više energije prenesu na reaktante u jednom sudaru, što dovodi do nastanka veće specifične površine produkta. Prilikom odabira ovog pristupa sintezi treba voditi računa da je produkt stabilan pri jačim sudarima i nastaloj toplini. Korištenjem manjih kuglica smjesa se kvalitetnije izmiješa i poveća se broj sudara u jedinici vremena. Kod nekih sinteza važna je ukupna masa kuglica, a ne promjer ili broj kuglica. Znači da će manji broj kuglica većeg promjera (ukupne mase npr. 5 grama), dati jednako iskorištenje kao i veći broj manjih kuglica jednake ukupne mase. Navedena pojava česta je u organskim mehanokemijskim sintezama. Kod usitnjavanja tvari najvažniji je udio kuglica u ukupnom volumenu posude. Za najbolje rezultate eksperimentalno je određeno da je najbolji udio kuglica u posudi 30%. Korištenjem premalo kuglica u sintezi sudari nisu učestali, a nije moguće ni kvalitetno miješanje. S druge strane, korištenjem previše kuglica smanjuje im se mobilnost i ponovno je utjecaj na prinos negativan. Eksperimentalno je dokazano da se prinos reakcije često smanjuje linearno korištenjem premalo ili previše kuglica [2].

Tablica 1: Preporučeni broj kuglica određenih dimenzija u posudi određenog kapaciteta [23].

Veličina kuglice (mm)	Kapacitet posude (ml)		
	500	250	80
10	100	15	30
20	20	6	5
30	10		
40	4		

2.1.4 Kontaminacija produkta

Uz brojne navedene prednosti mehanokemijske sinteze postoje i određeni nedostaci. Iako smanjena upotreba energije i otapala dugoročno smanjuje kontaminaciju okoliša, u reakciji je vrlo česta kontaminacija produkta. Međusobnim sudarom kuglica, te kuglica i posude pri

velikoj brzini, dolazi do trošenja materijala. Tragovi tog materijala redovito se nalaze u konačnom produktu. Moguće je smanjiti kontaminaciju korištenjem kuglica od materijala veće gustoće. Suhim mljevenjem zagađenje je do 7 puta manje nego mokrim mljevenjem [2]. Količina istrošenog materijala prvenstveno ovisi o uloženoj energiji, odnosno o brzini okretaja. To znači da je ponekad povoljnije sintetizirati produkt pri nižoj brzini nekoliko minuta dulje. Vrijeme također utječe na trošenje materijala, ali u manjoj mjeri. Trošenje materijala u stalnim uvjetima je maksimalno kada u posudi nema reaktanata, te se dodatkom reaktanata smanjuje.

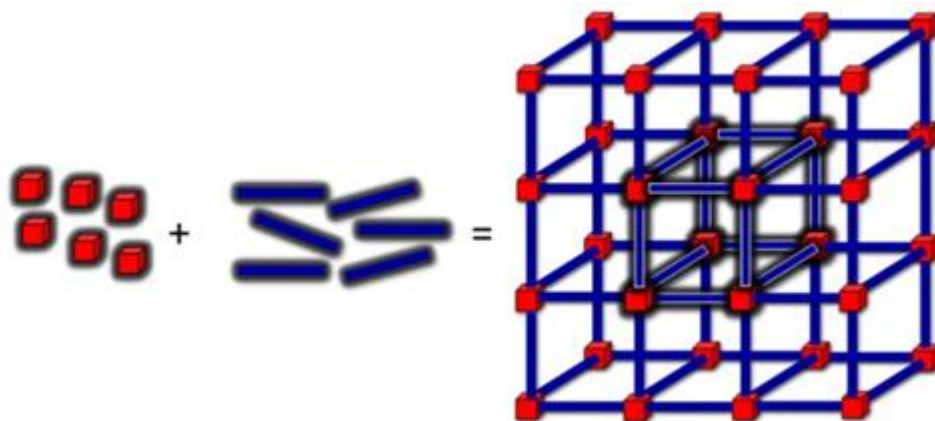
2.1.5 Predviđanje gibanja kuglica

Za optimizaciju metode korisno je znati kako se kuglice gibaju u određenom trenutku. Parametri posude su konstantni, ali sastav smjese mijenja se s vremenom. Novi spojevi imaju drugačija svojstva od početnih, pa samim time i utječu drugačije na gibanje kuglica u posudi. U svrhu predviđanja različitih utjecaja na prijenos energije razvijene su brojne simulacijske metode. Relativno jednostavna simulacijska metoda je metoda diskretnih elemenata (DEM). DEM se smatra jednostavnijom metodom jer pretpostavlja da je omjer energije iskorištene za mljevenje i ukupne energije sudara kuglice s prahom konstantan. Tom metodom moguće je predvidjeti brzine i putanje pojedinih kuglica, jačinu sudara i promjenu putanje kuglice nakon sudara. Prilikom sudara s prahom kuglice gube više energije. Napredovanjem mljevenja praha povećava se trenje. Različiti tipovi trenja imaju različite učinke na gibanje kuglica. Povećanjem kotrljajućeg trenja brzina kuglica se smanjuje, a povećanjem klizajućeg i statičnog trenja brzina se povećava [2].

2.2 Metaloorganska mreža

2.2.1 Karakteristike

Metaloorganske mreže (MOF) spoj su anorganske i organske kemije. Ove kristalne strukture sastoje se od metalnih kationa i organskih liganada. Pojam „mreža“ dolazi zbog različitih mogućnosti kovalentnog vezanja metalnih klastera i liganada, odnosno velikog broja potencijalnih struktura. Organski ligandi često se nazivaju i poveznice. Metaloorganske mreže se svrstavaju u linearne polimere.



Slika 2: Sastavljanje metaloorganske mreže. Oblici crvene boje predstavljaju metalne klasterne, a plavom bojom su nacrtane organske poveznice [24].

Zbog svoje strukture i velike poroznosti MOF-ovi su dobili nadimak “Materijali poput švicarskog sira“. Kako su oni posebni upravo zbog svojih pora, logično je da je upravo po veličini tih pora napravljena njihova osnovna podjela. Dijelimo ih na materijale s: makroporama ($\varnothing > 500 \text{ \AA}$), mezoporama ($20 \text{ \AA} < \varnothing < 500 \text{ \AA}$) i mikroporama ($\varnothing < 20 \text{ \AA}$), a njihova specifična površina je u rasponu $1000\text{-}10000 \text{ m}^2/\text{g}$. Specifičnu površinu od $10000 \text{ m}^2/\text{g}$ je teorijski moguće postići, ali do danas je najviša postignuta specifična površina oko $6000 \text{ m}^2/\text{g}$ [8].

2.2.2 Prednosti MOF-ova u odnosu na druge porozne materijale

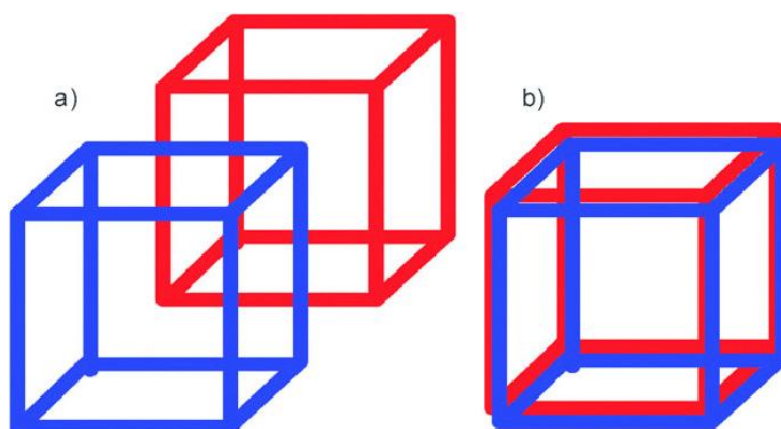
MOF-ovi, zbog velikog raspona mogućih veličina pora, pružaju slobodu znanstvenicima da strukturu prilagode potrebama. Anorganski materijali, kao što su zeoliti, ograničeni su veličinom strukture i ne mogu se u njihovu strukturu toliko lako ugraditi željene skupine kao kod MOF-a.

Za razliku od zeolita, silikati sa širokim porama (preko 100 Å) mogu u svoju strukturu smjestiti enzime. Problem kod takvih materijala su amorfni zidovi koji otežavaju cijeli postupak implementacije. Treba posebno naglasiti da šira pora ne znači nužno bolji materijal za ovaj postupak. Naime, vrlo široke pore smanjuju kontrolu nad implementiranom tvari i jedan dio njihovih pora neće biti funkcionalan.

Poroznost i kristaliničnost najbolje su izbalansirani u MOF-ovima, što je i razlog velikog broja znanstvenih radova napisanih u svrhu istraživanja svojstva, primjene i metoda sinteze tih materijala od kraja 20. stoljeća. Stabilnost poroznih materijala označava mogućnost materijala da očuva poroznu strukturu nakon uklanjanja implementiranih molekula, što je češće kod materijala s manjom širinom pora. Velika prednost MOF-a je to što stabilni MOF-ovi imaju pore i do 500 Å.

2.2.3 Katenacija

Katenacija podrazumijeva srastanje minimalno dvije strukture. Ta je pojava posebno utjecajna kod MOF-ova, jer utječe na njihovu poroznost. Jedan od oblika katenacije je interpenetracija. Zapetljavanjem jednakih MOF-ova dolazi do smanjenja promjera pora, ali povećanja specifične površine. To može biti štetno ili korisno, ovisno o namjeni materijala. Na adsorpciju većih čestica, poput organskih polutanata, najčešće djeluje negativno. Ako se MOF koristi za skladištenje plinova (posebno vodika), interpenetracija ima pozitivan učinak. Drugi oblik katenacije je ispreplitanje [9] [17]. Razlika interpenetracije i ispreplitanja ilustrirana je na slici 3.



Slika 3: Katenacija MOF-a: a) interpenetraciju, b) ispreplitanje [10].

2.2.4 Sinteza MOF-a

2.2.4.1 Važnost pristupa i uvjeti

Kompleksnost i raznolikost struktura komplicira postupak sinteze. Tijekom zadnjih 30 godina razvijene su brojne metode sinteze MOF-a (hidrotermalna i solvotermalna, elektrokemijska, mehanokemijska, sonokemijska, i sinteza pomoću mikrovalova), no otkrivena je i činjenica da pristup sintezi uvelike utječe na konačni produkt. Mala korekcija reakcijskih uvjeta iz sličnih reaktanata može razultirati različitim kristalnim strukturama, posebno promjena temperature i pH. Dvije komponente tvore konstrukciju molekule: organski ligandi koji se vežu na centralni metalni atom i kristaliziraju pri određenim uvjetima. Tijekom kristalizacije nastaju polimeri. Mehanizam reakcije je previše kompliciran i opširan za detaljnu analizu u ovome radu. Tipične sinteze MOF-a su hidrotermalna i solvotermalna. Izvode se u autoklavu pod visokim tlakom jer temperatura otapala prelazi temperaturu njegovog normalnog vrelišta. Ti postupci su relativno spori [15]. Najobećavajuća i najpopularnija metoda sinteze MOF-a u posljednje vrijeme je mehanokemijska sinteza. Smatra se „čistom kemijom“ jer ne zahtjeva upotrebu otapala ili je količina potrebnog otapala minimalna. Energija utrošena u takvom postupku je manja od energije utrošene u klasičnoj sintezi.

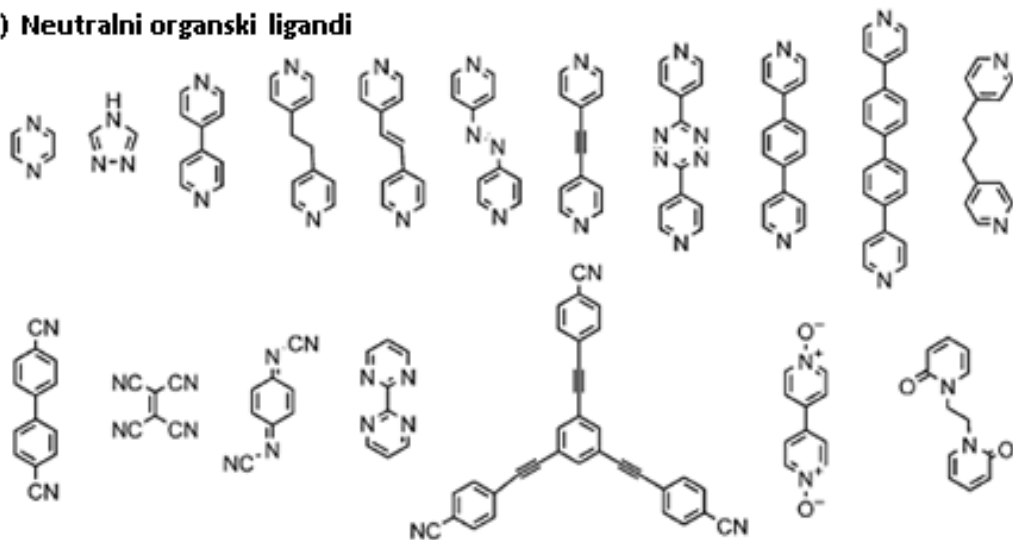
Korisno je kontrolirati brzinu kristalizacije produkta. U tu svrhu koriste se aditivi poput octene kiseline. Osim što kontroliraju pH, korisni su jer usporavaju kristalizaciju tako što se koordiniraju na metalni klaster. Rezultat takve kristalizacije veći su kristali koje je lakše identificirati rendgenskom difrakcijom. Bazični aditivi imaju suprotan učinak. Nakon sinteze potrebno je aktivirati MOF, odnosno ukloniti nepoželjne molekule iz strukture (najčešće molekule otapala). To je posebno važno ako se MOF koristi za katalizu. Još jedna od prednosti mehanokemijske sinteze je to da je nastali MOF aktiviran, jer se ne koristi otapalo [15].

Prilikom pokušaja sinteze MOF-a određene geometrije važno je odabrati komponente koje imaju veću tendenciju da se povežu na željeni način. Prijelazni metali imaju različite koordinacijske brojeve, pa samim time daju i veliki broj mogućih metloorganskih struktura. Metali određene elektronske konfiguracije najčešće će graditi strukturu u određenu (preferiranu) geometriju. Iako je koordinacijski broj metala najvažniji čimbenik, na konačnu geometriju utječu i ligand i otapalo (ako je prisutno).

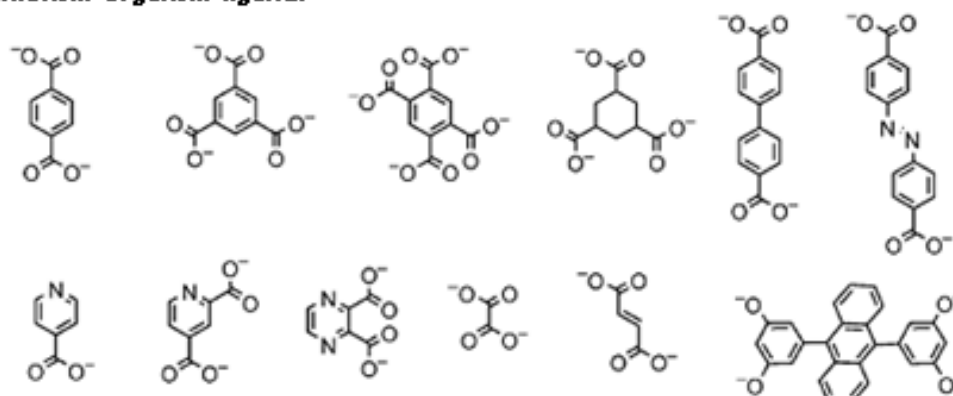
Organski ligandi mogu biti kationski, anionski i neutralni (Slika 4). Kationski imaju nizak afinitet za vezanje s kationima metala pa se rijetko koriste. Neutralni i anionski ligandi

podjednako su popularni, a njihov izbor ovisi o željenoj strukturi, svojstvima i vrsti sinteze. Poveznice s čvrstom okosnicom najčešće su korištene. Čvrsta okosnica olakšava postizanje točno određene širine pora, a doprinosi i stabilnosti MOF-a prilikom aktivacije.

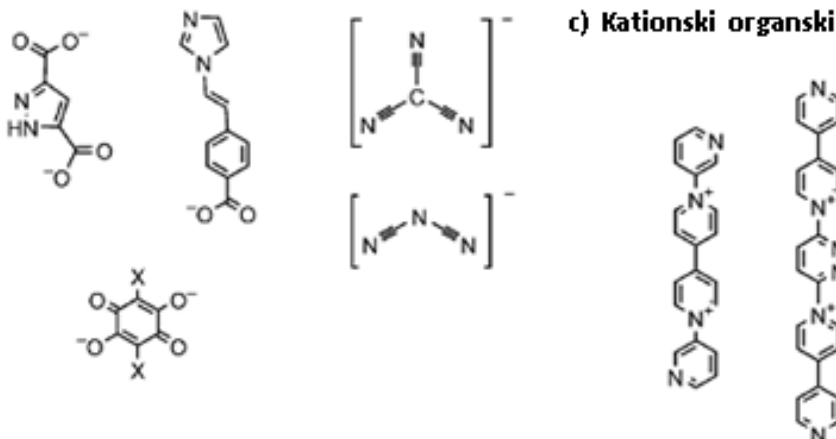
a) Neutralni organski ligandi



b) Anionski organski ligandi



c) Kationski organski ligandi



Slika 4: Često korišteni organski ligandi u sintezi metaloorganske mreže [18].

2.2.4.2 Hidro/solvotermalna sinteza

Hidro/solvotermalna sinteza (ovisno o otapalu) postupak je koji se izvodi pri visokoj temperaturi i tlaku u zatvorenim posudama. Zahtjeva vrlo visok utrošak energije s ciljem postizanja energije aktivacije i pokretanja reakcije. Tim postupkom može se dobiti većina metaloorganskih struktura. Ranije u tekstu spomenuto je važnost rasta kristala produkta. Otapalo ima utjecaja i na taj dio sinteze. DMF je često otapalo za sintezu MOF-a i dokazano služi kao predložak za kristalizaciju, što kasnije utječe i na svojstva samog materijala [3].

2.2.4.3 Mehanokemijska sinteza

Najveće iznenađenje ovog postupka njegova je jednostavnost. Izvodi se u posebnim mlinovima (vibracijski, planetarni kuglični i sl.), gdje se mehanička energija koristi za inicijaciju reakcije. Uz navedene prednosti kao što su izostanak otapala i ušteda energije, važno je naglasiti da se ovim postupkom u pravilu dobije veće iskorištenje nego klasičnom sintezom.

Ipak, dodatkom male količine tekućine (LAG) znatno se ubrzava mehanokemijska sinteza. Tekućina popunjava praznine između čestica reaktanata i sudjeluje u usmjeravanju strukture. Mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (ILAG) metoda je slična LAG, ali uz dodatak tekućine implicira i dodatak katalitičkih soli. Katalitičke soli najčešće sudjeluju u aktivaciji metalnih oksida [6].

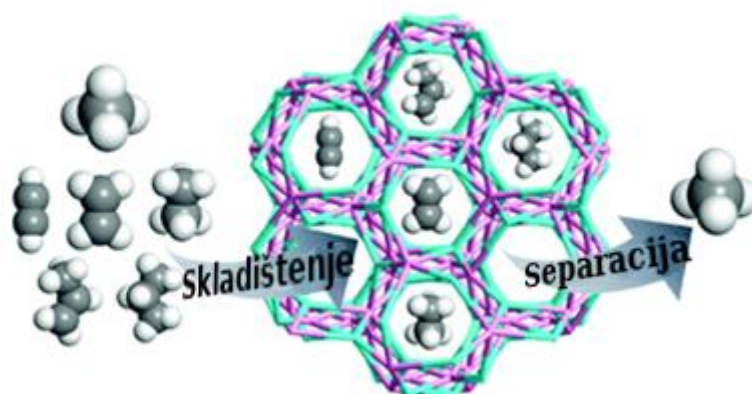
Razlika u trajanju mehanokemijske i klasične sinteze je također značajna. Primjerice, klasična sinteza MOF-a traje preko 5 sati (mogu trajati i nekoliko dana), dok sinteza u planetarnom kugličnom mlinu najčešće traje manje od sat vremena. Zanimljivo je da kristaliničnost MOF-a raste i nekoliko sati nakon sinteze, a određene strukture mogu se dobiti samo putem ove metode. Detaljniji opis ove metode nalazi se u poglavlju 1.

2.2.4.4 Elektrokemijska sinteza i sinteza pomoću mikrovalova

Prednost elektrokemijske sinteze je izuzetak aniona. Iako oni ne sudjeluju direktno u reakciji, pokazalo se da nisu poželjni u industrijskoj proizvodnji. Ovim postupkom metalni kationi dolaze u reakcijsku smjesu preko anode, a organske komponente se otapaju u elektrolitu i stupaju u reakciju. Sinteza pomoću mikrovalova najviše utječe na brzinu kristalizacije i uglavnom se koristi u organskoj sintezi. Takva metoda ubrzava nukleaciju i pogodna je za bržu sintezu MOF-a s manjim porama [22].

2.2.5 Primjena MOF-ova

Zbog relativno jednostavnog načina modifikacije strukture (promjenom uvjeta, zamjenom kationa i sl.), MOF-ovi su klasičan primjer materijala široke primjene. Provedena su brojna istraživanja o skladištenju plinova pomoću MOF-a. Vodik je jedan od potencijalnih nasljednika fosilnih goriva (iako ta istraživanja u posljednje vrijeme stagniraju) te je njegova adsorpcija testirana na velikom broju struktura. Sami MOF-ovi imaju mali kapacitet za skladištenje vodika pri sobnoj temperaturi. Povećanjem tlaka adsorbira se malo više vodika, ali ne dovoljno za industrijsku primjenu. Smanjenjem temperature ovisnost adsorpcije vodika o tlaku se smanjuje, a kapacitet MOF-a se povećava. Ako se u strukturi nalaze metalni kationi koji nisu koordinativno zasićeni, kapacitet MOF-a za vodik uvelike se povećava. Navedena istraživanja dodatno su potaknuta zbog ekoloških razloga. Izgaranjem vodika ne nastaje ugljikov dioksid, koji ima najveći utjecaj na efekt staklenika. Uz skladištenje, metaloorganske mreže koriste se i za separaciju plinova (Slika 5).



Slika 5: Prikaz separacije plinova pomoću MOF-a [7].

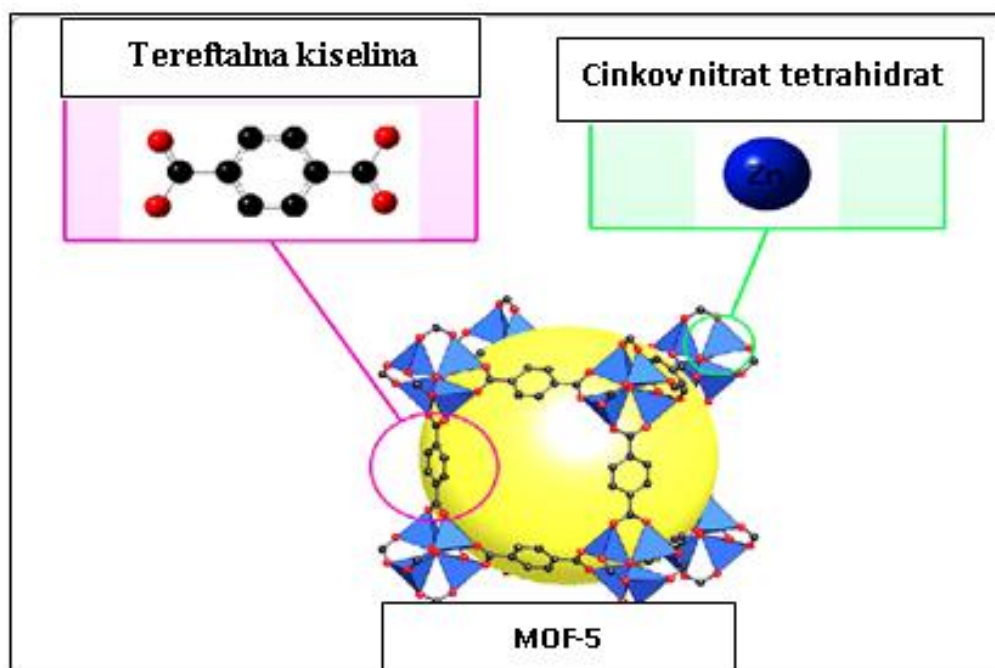
MOF-ovi se mogu koristiti i kao senzori za prisutnost određenih tvari. Luminiscencija MOF-a najčešće se postiže pomoću luminiscentnih iona (npr. iona lantanoida) u strukturi. Senzori rade na različitim principima, ali detekcija je uvijek povezana s luminiscencijom. Neki od načina detekcije su pomak valnih duljina fluorescencijom emitirane svjetlosti i promjena intenziteta emitirane svjetlosti u prisutnosti neke tvari.

Ako se koriste kao heterogeni katalizatori, MOF-ovi uglavnom imaju ukomponirane koordinativno nezasićene metale. Oni mogu biti mjesto vezanja supstrata ili dio liganada (uglavnom poveznica između liganada) koji čine aktivno mjesto. Sama struktura djeluje kao selektivni filter za supstrate određene veličine.

Organski polutanti danas čine veliki problem očuvanju okoliša. Sintezom MOF-a određene veličine pora, organski polutanti mogu se efikasno adsorbirati na MOF (kiselo-bazne interakcije, elektrostatske interakcije, vodikove veze, hidrofobne interakcije i π - π interakcije). Postupak regeneracije može se zaobići kombinacijom MOF-a i naprednih oksidacijskih procesa (AOP). Na taj način se adsorbirani polutant prevodi u manje toksične spojeve. U idealnom postupku oksidacijom nastaje ugljikov dioksid i voda, ali to uglavnom nije izvedivo. Najčešća oksidacijska sredstva su sulfatni i hidroksilni radikal, te singletni kisik [11] [22].

2.2.5.1 MOF-5

MOF-5 jedan je od prvih sintetiziranih metaloorganskih mreža. Ova kristalinična krutina je mikroporozna i najčešće se ispituje njezina sposobnost adsorpcije vodika. Formula strukture je $Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$, a sastoji se od Zn_4O klastera i 1,4-benzendikarboksilata (BDC) [1].



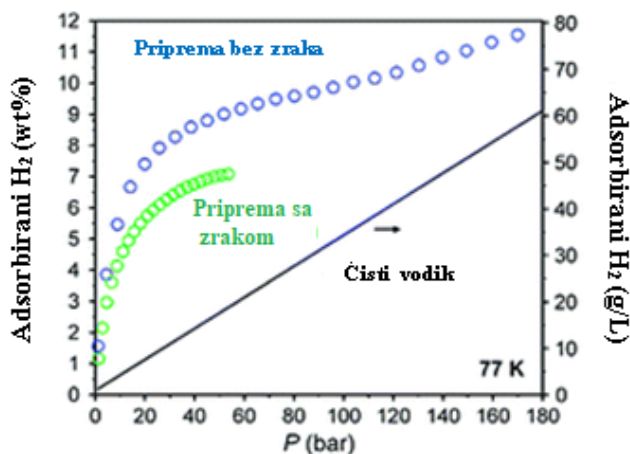
Slika 6: Sastavni dijelovi strukture MOF-5 [1].

Velika prednost ovog materijala je dugotrajna poroznost, pa se može koristiti i u katalitičkim reakcijama i kao senzor. Nije kemijski stabilan zbog tetraedarski koordiniranog cinka, ali zato podnosi temperaturu do 550°C bez značajnih utjecaja na strukturu. Prilikom adsorpcije vodika oslobodi se do 5 kJ/mol topline pri 77K i tlaku od 40 bara, te se adsorbira 7.1 wt.% vodika [14].

Ranije u tekstu spominjali smo važnost pristupa sintezi, posebno kod kompleksnih spojeva. Tako i kod MOF-5, ovisno o uvjetima i načinu sinteze, dobivamo kubične i tetragonalne strukture. Kubične strukture nastaju solvotermalnom sintezom uz DMF. Reagiraju tereftalna kiselina i cinkov nitrat heksahidrat. Nastali produkt mora proći postupak aktivacije pomoću CH_2Cl_2 i sušenja vakuumom. Tetragonalna struktura nastaje dodatkom vodikovog peroksida i amina otopini reaktanata u DMF-u. Sinteza se izvodi metodom direktnog miješanja 1 sat. Nastali kristali ne prolaze postupak aktivacije, nego samo sušenje vakuumom. Kubični kristali imaju promjer veći od 100 μm i specifične površine do 3400 m^2/g , a tetragonalni imaju promjer 30 - 100nm i specifičnu površinu 300 - 1000 m^2/g .

Analizom elemenata utvrđeno je da se eksperimentalno dobivena formula kubične strukture $\text{Zn}_{4,28}\text{O}_{12,8}\text{C}_{24}\text{H}_{11,3}$ dobro slaže s teorijskom, dok tetragonalna struktura pokazuje veliko odstupanje $\text{Zn}_4\text{O}_{13}\text{C}_{24}\text{H}_{12,6}(\text{ZnO})_{1,59}(\text{H}_2\text{O})_{1,74}$ [21].

Poroznost MOF-5 narušava se na vlažnom zraku, što smanjuje adsorpcijski kapacitet materijala. Taj podatak je inspirirao niz eksperimenata sinteze i upotrebe MOF-5 u različitim atmosferama, što je dovelo do značajnog porasta adsorpcijskog kapaciteta za vodik (Slika 7) i druge plinove [13].



Slika 7: Ovisnost wt i γ adsorbiranog vodika na MOF-5 o tlaku u različitim atmosferama [13].

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Instrumentalne metode

3.1.1 Infracrvena spektroskopija

Infracrveni (IR) spektar nastaje interakcijom infracrvenog zračenja s ispitivanom tvari. Infracrveno zračenje manje je energije od vidljivog, pa u interakciji IR i molekule dolazi do vibracija i rotacija. IR je dio elektromagnetskog spektra relativno malog raspona (0.7-500 μm). Apsorpcijom zračenja nižih valnih duljina odvijaju se niskoenergetski elektronski prijelazi, a pri višim valnim duljinama prevladava vibracija i rotacija. Iako ovu metodu povezujemo s polarnim molekulama i nepolarne molekule mogu imati IR spektar. Dipolni moment može nastati kada nepolarna molekula vibrira drugačijom amplitudom. Nužno je da prilikom apsorpcije zračenja nastane promjena u dipolnom momentu molekule. Najbolji primjer takve molekule je CO_2 . Promjena u vibracijskim razinama nastaje kada su frekvencija vibracije molekule i frekvencija zračenja jednake, odnosno kada je postignuta rezonancija. FTIR spektrofotometri napredniji su od svojih prethodnika disperznih spektrofotometara. Oni mjere apsorpciju polikromatskog zračenja od stane uzorka te pomoću Fourier-ovih transformacija daju spektar [5][16]. U analizi MOF-5 korišten je Shimadzu FTIR 8400S (slika 8). Za analizu potrebno je u ahatnom tarioniku usitniti praškasti kalijev bromid, KBr i minimalnu količinu uzorka. Dobivena smjesa nanosi se na nosač te se snimi spektar. Nakon svaka dva mjerenja potrebno je ponovno snimiti pozadinu (čisti KBr), zbog prevencije nastanka šuma od CO_2 na FTIR spektru.



Slika 8: Spektroskop Shimadzu FTIR 8400S.

3.1.2 Postupak sinteze MOF-5

Omjer množina tereftalne kiseline i cinkova nitrata heksahidrata je 1 : 3. U ovom postupku korišteno je 0.083 g tereftalne kiseline i 0.45 g cinkova nitrata heksahidrata. Masa kuglica treba biti deset puta veća od mase reaktanata. Masa jedne čelične kuglice je 0.5 g, pa je potrebno 10 kuglica za sintezu. Radi uštede vremena dvije sinteze se odvijaju paralelno u uređaju, pa se u sljedećem ciklusu nadoknadi razlika u vremenu. Sinteze se izvode pri 100 rpm, 300 rpm, 500 rpm, 700 rpm i 900 rpm. Sinteza pri svakoj brzini treba trajati 15 min, 30 min, 45 min i 60 min (tablica 2). Planetarni kuglični mlin korišten za sintezu je Fritsch Pulverisette Premium 7 line (Slika 9).

Tablica 2: Brzina i vrijeme trajanja sinteze, te dobivene mase uzorka.

	15 min	30 min	45 min	60 min
100 rpm	0.4 g	0.38g	0.41 g	0.32 g
300 rpm	0.35 g	0.26 g	0.37 g	0.38 g
500 rpm	0.35 g	0.33 g	0.45 g	0.37 g
700 rpm	0.41 g	0.32 g	0.29 g	0.45 g
900 rpm	0.42 g	0.44 g	0.4 g	0.41 g

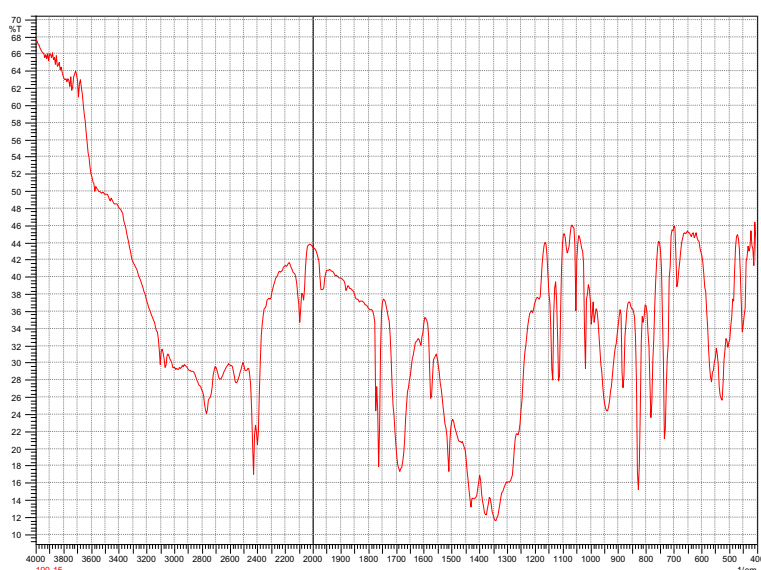


Slika 9: Planetarni kuglični mlin Fritsch Pulverisette Premium 7.

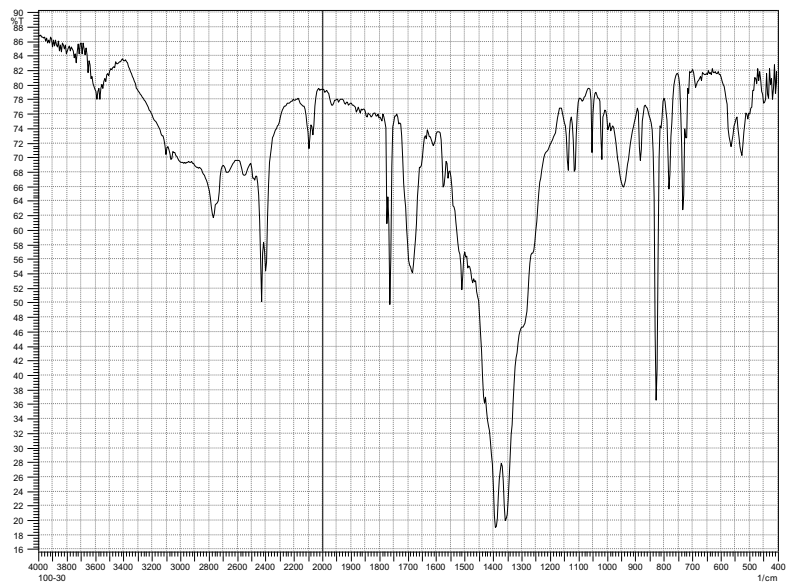
4 REZULTATI I RASPRAVA

4.1 FTIR analiza uzoraka

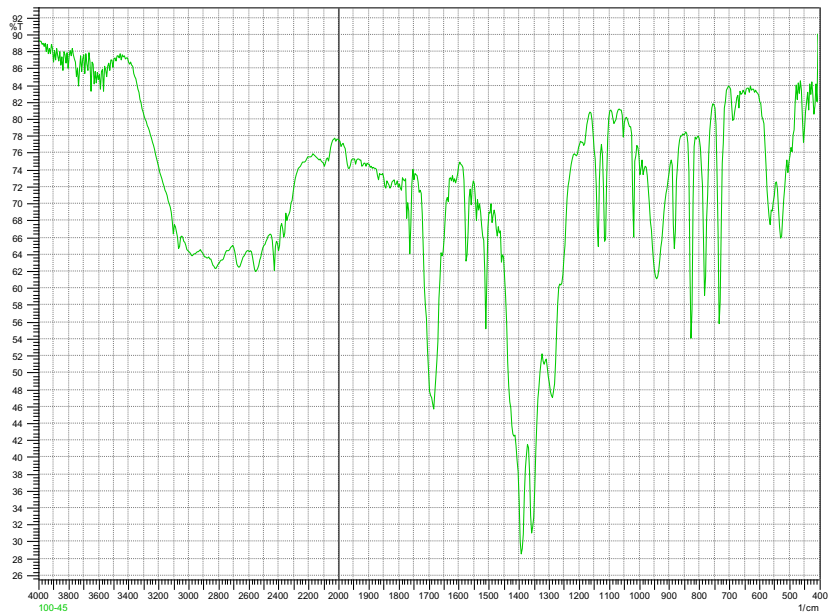
Kako bi se ustanovila optimalna brzina i trajanje reakcije mehanokemijske sinteze MOF-5 mijenjala se brzina reakcije koja je ukupno trajala 60 minuta. Tijekom svake mehanokemijske sinteze pri određenoj brzini uzorak se izdvojio iz reakcijske posude svakih 15 minuta. Uzorci su analizirani FTIR spektrofotometrom i u svrhu jasnog prikaza rezultata analize izrađeni su grafički prikazi pojedinog FTIR spektra.



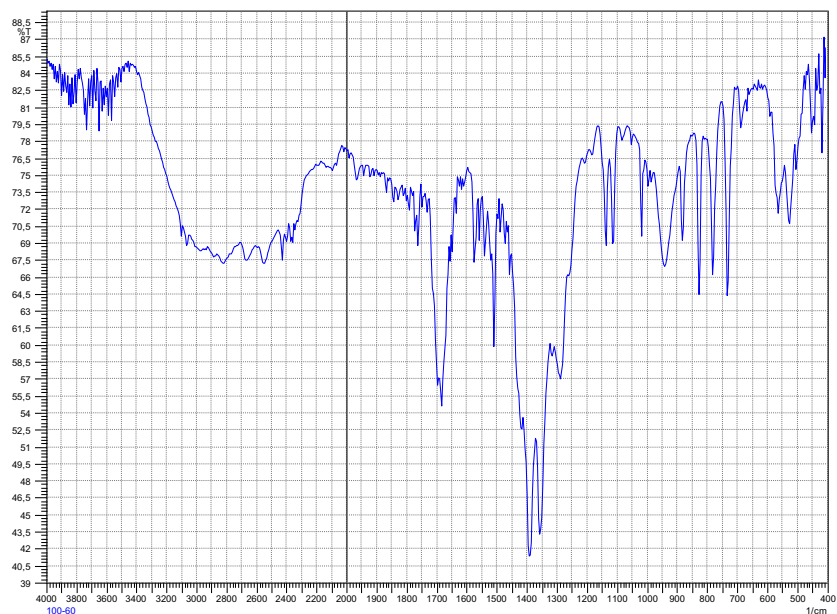
Slika 10: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 15 min na 100 rpm.



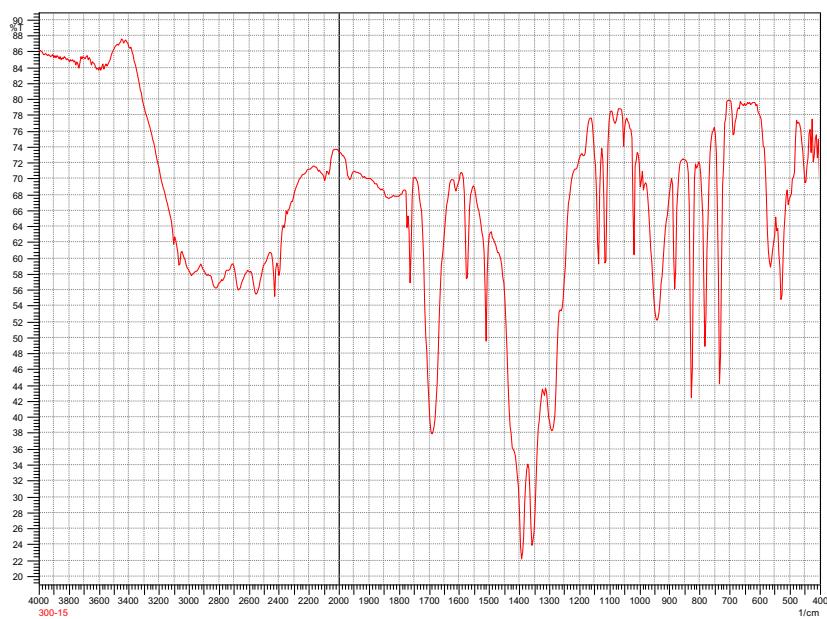
Slika 11: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 30 min na 100 rpm.



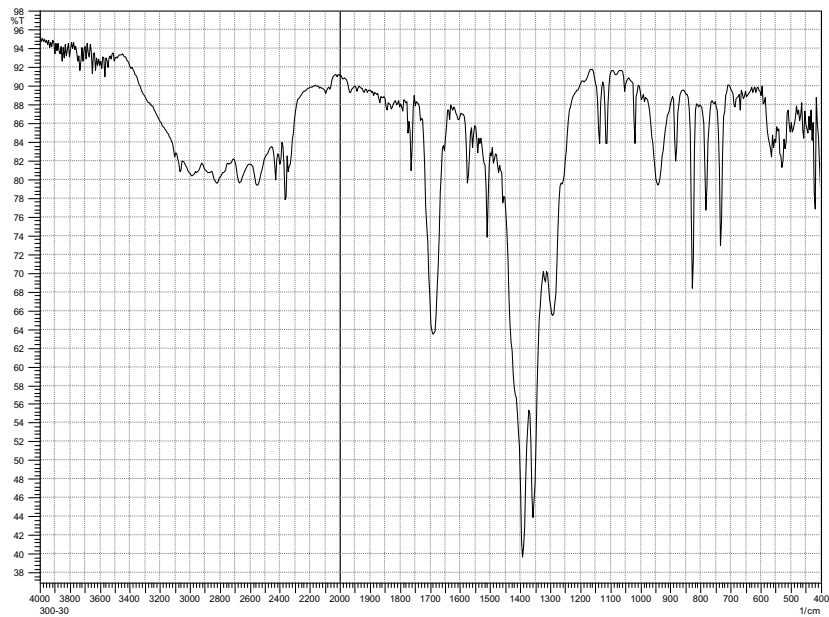
Slika 12: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 45 min na 100 rpm.



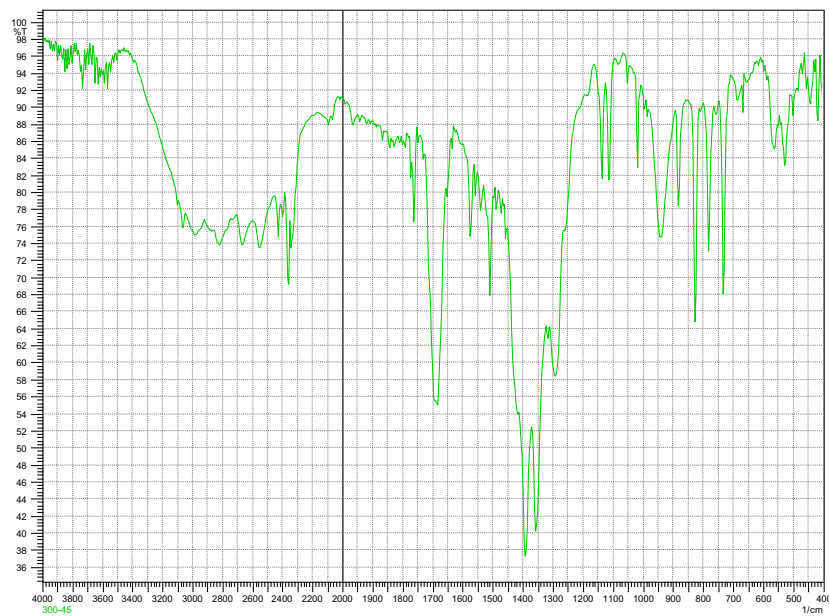
Slika 13: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 60 min na 100 rpm.



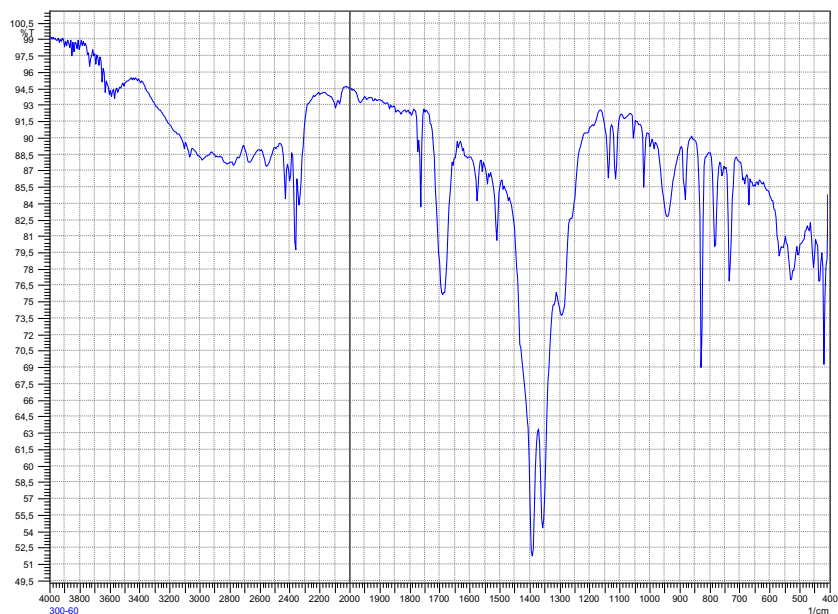
Slika 14: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 15 min na 300 rpm.



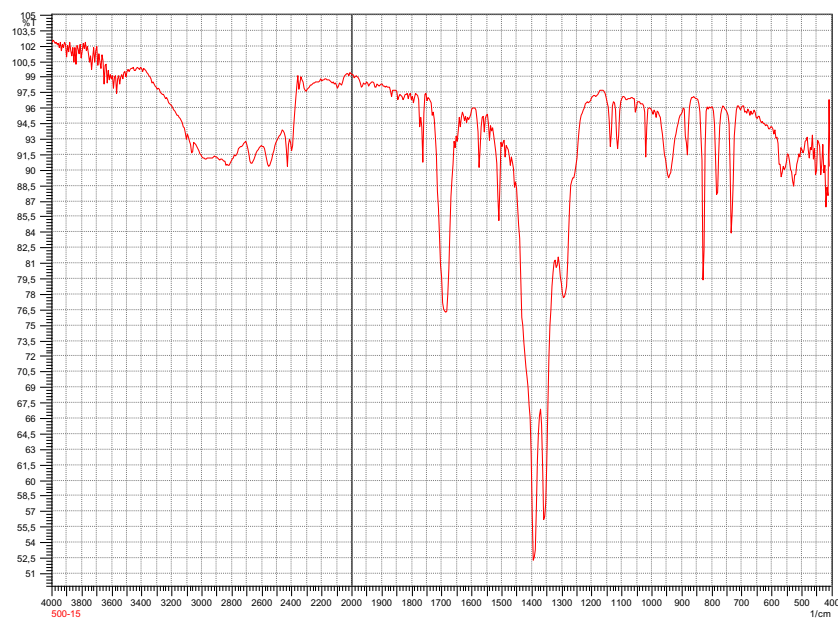
Slika 15: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 30 min na 300 rpm.



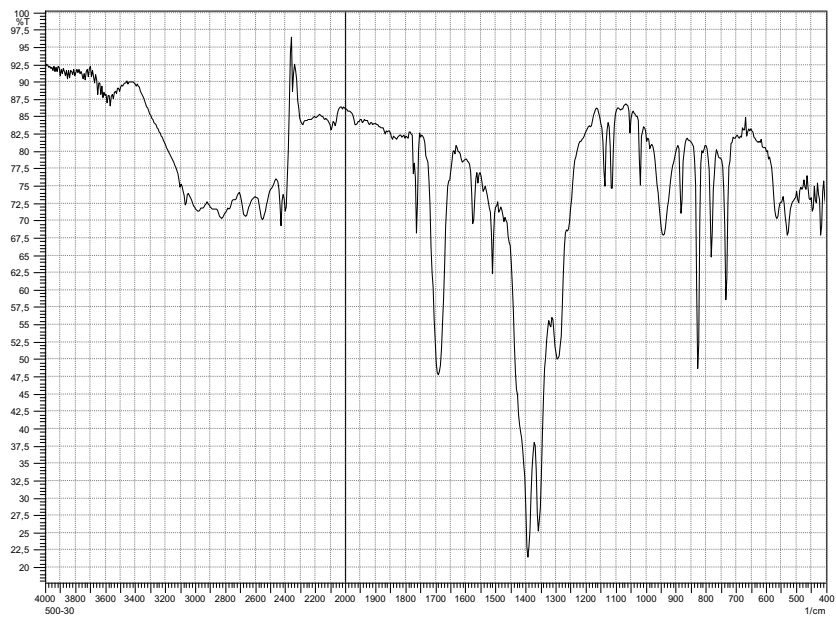
Slika 16: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 45 min na 300 rpm.



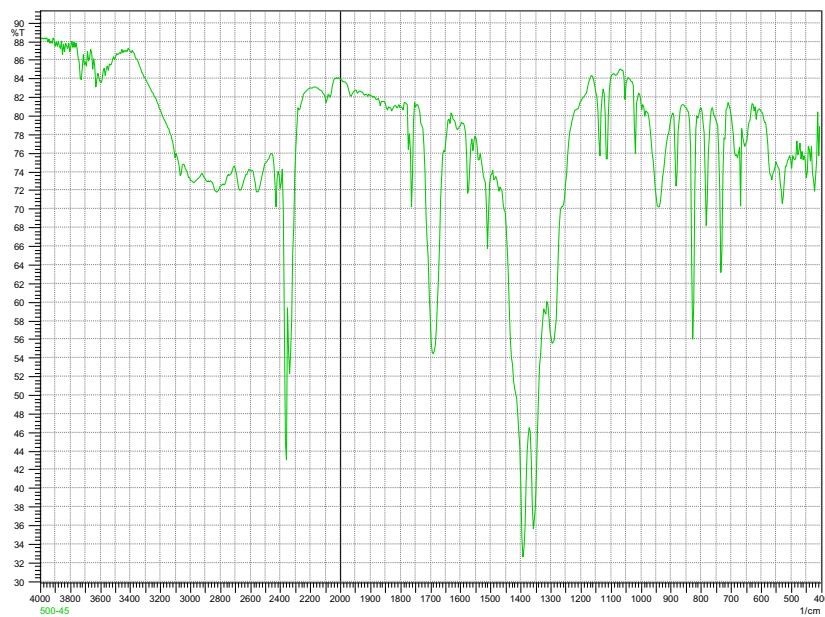
Slika 17: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 60 min na 300 rpm.



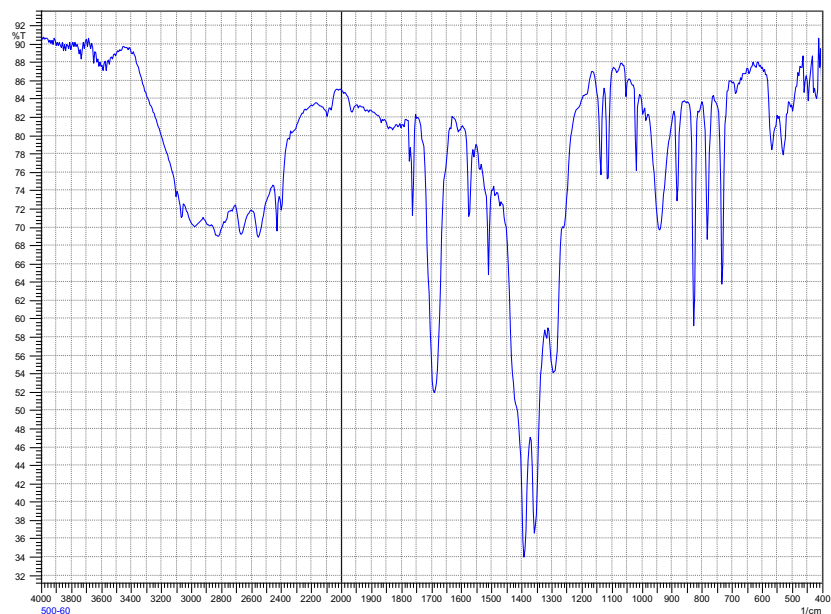
Slika 18: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 15 min na 500 rpm.



Slika 19: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 30 min na 500 rpm.



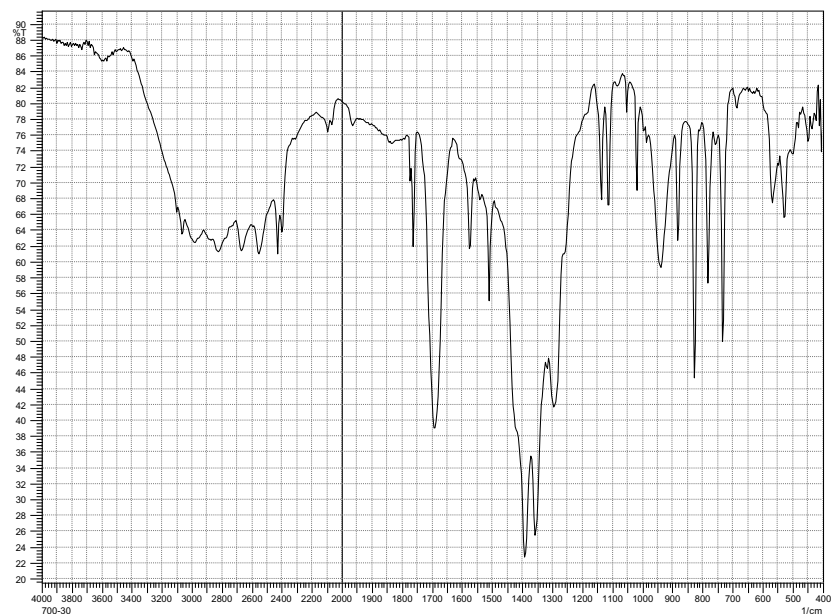
Slika 20: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 45 min na 500 rpm.



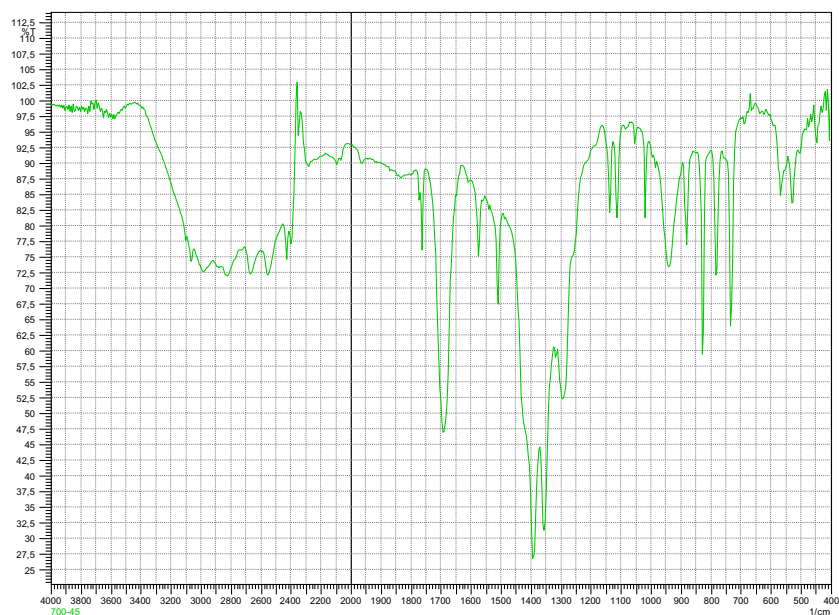
Slika 21: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 60 min na 500 rpm.



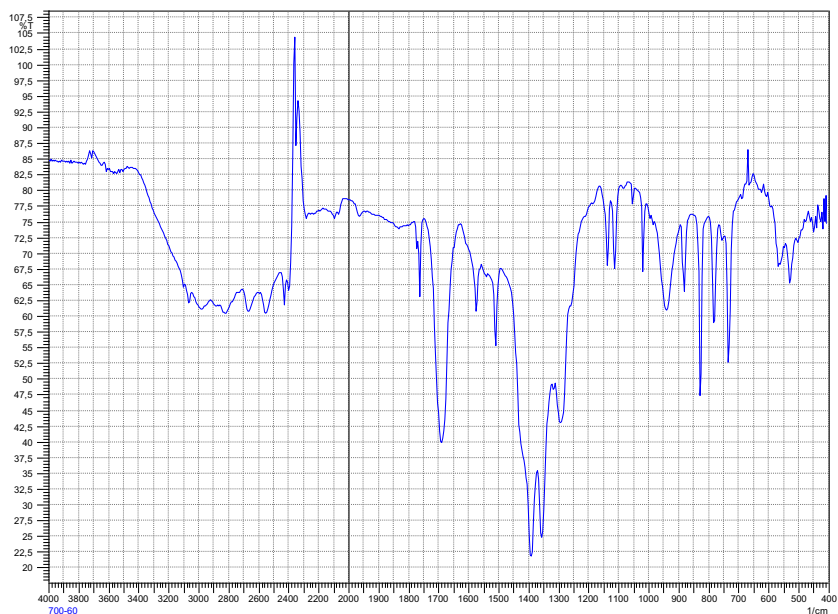
Slika 22: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 15 min na 700 rpm.



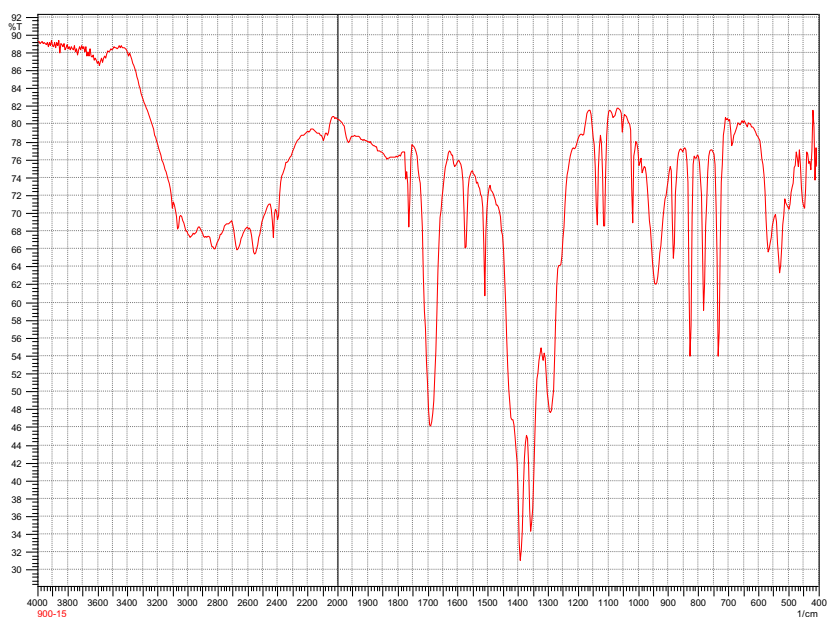
Slika 23: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 30 min na 700 rpm.



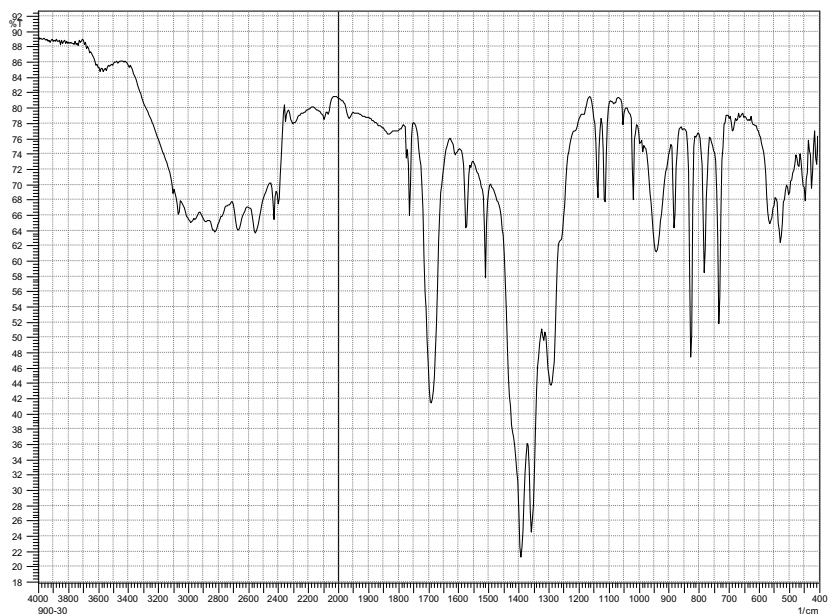
Slika 24: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 45 min na 700 rpm.



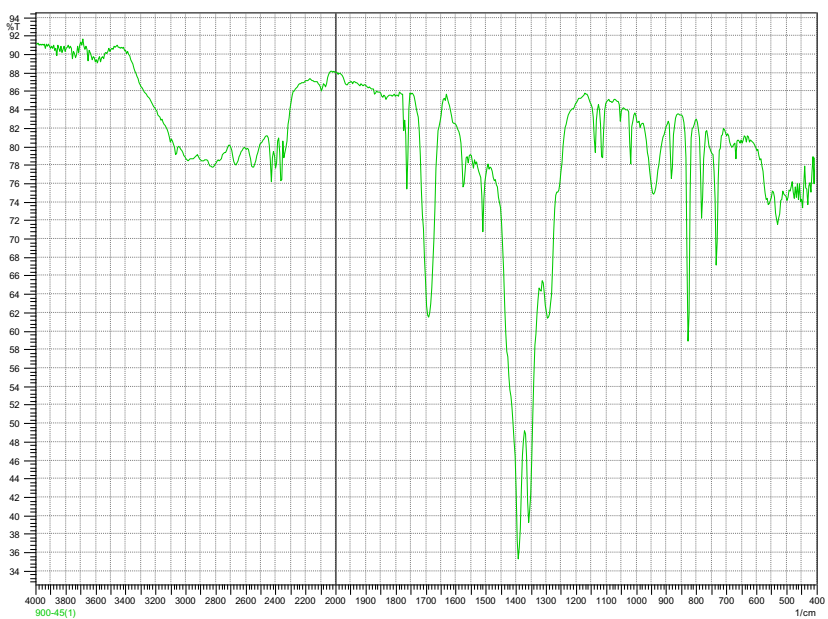
Slika 25: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 60 min na 700 rpm.



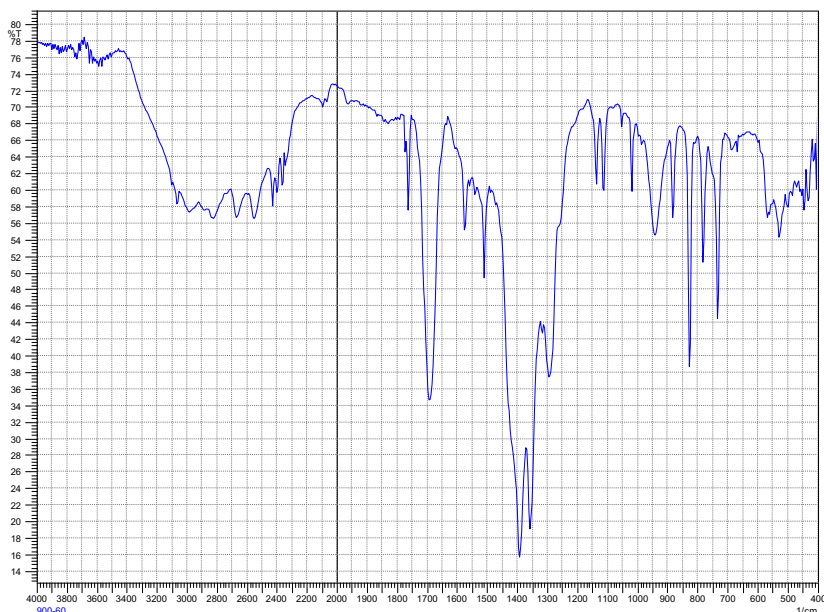
Slika 26: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 15 min na 900 rpm.



Slika 27: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 30 min na 900 rpm.



Slika 28: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 45 min na 900 rpm.



Slika 29: FTIR spektar MOF-5 sintetiziranog 60 min na 900 rpm.

Na slikama od 10 do 29 prikazani su spektri svakog pojedinog uzorka. Pri određenoj brzini analizirana su po četiri uzorka iz različitih vremenskih intervala (15, 30, 45 i 60 minuta).

Iz spektara vidljiva je velika sličnost većine uzoraka. Sinteze u trajanju od 15 min i 30 min pri 100 rpm pokazale su se najmanje produktivnima. Pri tim uvjetima jedan dio smjese ostao je ne izmiješan, odnosno nije stupio u reakciju.

Vibracije dijelimo na vibracije istezanja i deformacije. Najuočljivija vrpca u spektru je vrpca karboksilne skupine u širokom području od 3300 do 2500 cm^{-1} , a ista odgovara i vibraciji istezanja O–H veze. Vibracija O–H veza daje jači signal od vibracija C–H veze jer je polarnija. Navedene vibracije ubrajaju se u vibracije istezanja i najvažnije su za identifikaciju spoja u FTIR spektru. Vibracije deformacije navedenih veza pripadaju deformacijama u ravnini, a nalaze se u području otiska prsta ($1440 - 1395\text{ cm}^{-1}$ i $1320 - 1210\text{ cm}^{-1}$). Karboksilatni anion stabiliziran je rezonancijom, odnosno ima dvije djelomično dvostruke veze između C i O. Takva veza je jača i kraća od C–O, a slabija i dulja od C=O veze [16]. Pikovi oko 800 cm^{-1} produkt su vibracije istezanja C–H benzenskog prstena organske poveznice [4].

5 ZAKLJUČAK

Mehanokemijska sinteza metoda je budućnosti i u skladu je s ciljevima zaštite okoliša. Solvotermalna sinteza MOF-5 u autoklavu traje i do 7 sati, dok je u ovom eksperimentu mehanokemijska sinteza trajala 15-60 min. Otapalo nije korišteno, pa je nije potrebno koristiti metode aktivacije. Upravo zato što je uzorak aktiviran poprima smeđu boju. Za ovaj eksperiment korištena je jednaka količina kuglica u svakoj sintezi, no za daljnju optimizaciju metode broj kuglica može biti jedna od varijabli. Zanemareno je i eventualno zagađenje produkta nastalo zbog trošenja čeličnih kuglica. Mehanokemijski sintetiziran MOF-5 u pravilu ima veći adsorpcijski kapacitet od solvotermalno sintetiziranog, jer u strukturi nema ukomponiran DMF. Na osnovu FTIR spektara može se zaključiti da pri višim brzinama nema značajne razlike u sastavu uzorka, pa nije potrebno izvoditi dugotrajne sinteze pri višim brzinama. Dovoljno je izvoditi sintezu 30 min na 500 rpm. Na taj način štedi se vrijeme i energija.

6 LITERATURA

- [1] M. Aghajanloo & A.M. Rashidi, *Synthesis of Zinc-Organic Frameworks Nano Adsorbent and their Application for Methane Adsorption*, Journal of Chemical Engineering & Process Technology, 05(2014.), 1-4.
- [2] C. F. Burmeister, A. Kwade, **Process engineering with planetary ball mills**, Journal The Royal Society of Chemistry, 42(2013.), 1-8.
- [3] A. D. Burrows, K. Cassar, R. M. W. Friend, M. F. Mahon, S. P. Rigby & J. E. Warren, *Solvent hydrolysis and templating effects in the synthesis of metal–organic frameworks*, CrystEngComm, 7(2005.), 548.
- [4] G. Chen, J. Luo i dr., *Investigation of Metal-Organic Framework-5 (MOF-5) as an Antitumor Drug Oridonin Sustained Release Carrier*, Molecules, 24(2019.),
- [5] N. B. Colthup, *Infrared Spectroscopy. Encyclopedia of Physical Science and Technology* (R. Mayers), Academic Press, New York, 2003.,793–816.
- [6] J.-L. Do & T. Friščić, *Mechanochemistry: A Force of Synthesis. ACS Central Science*, 3(2016.), 13–19.
- [7] W. Fan, X. Liu, X. Wang, Y. Li, C. Xing, Y. Wang, ... D. Sun,(2018). *A Fluorine-functionalized Microporous In-MOF with Highly Physicochemical Stability for Efficient Light Hydrocarbon Storage and Separation. Inorganic Chemistry Frontiers* (Song Gao), Chinese Chemical Society, China, 5(2018.), 2445-2449
- [8] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks*, Science, 341 (2013), 6149.
- [9] M. Gustafsson, *Metal organic frameworks for heterogenous catalysis*, Doctoral Thesis, Stockholm, 2012.
- [10] S. S. Han, J. L. Mendoza-Cortés & W. A. Goddard III, *Recent advances on simulation and theory of hydrogen storage in metal–organic frameworks and covalent organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 38(2009.), 1460.

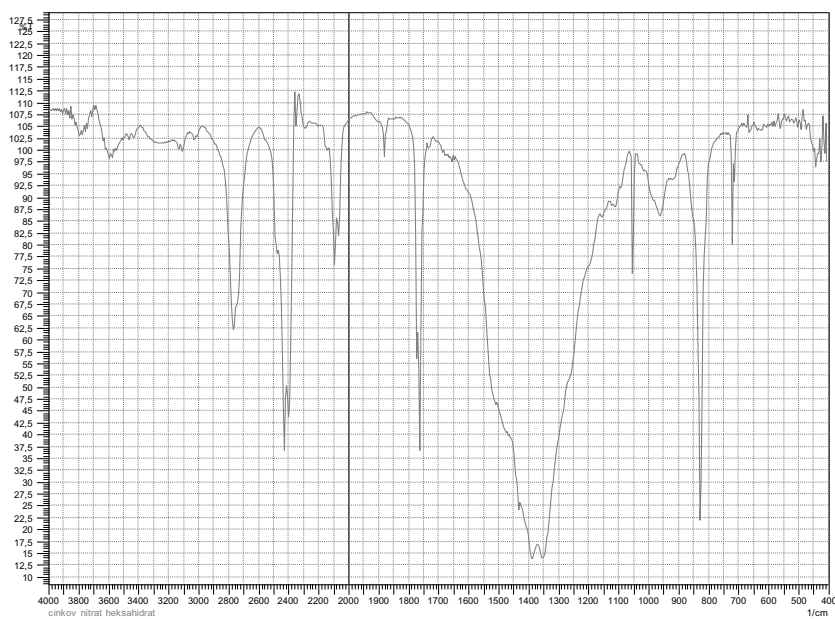
- [11] Z. Hasan & S. H. Jhung, *Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions*. Journal of Hazardous Materials, 283(2015.), 329–339.
- [12] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, ... D. C. Waddell, *Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis*. Chem. Soc. Rev., 41(2012), 413–447.
- [13] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi & J. R. Long, *Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of Zn₄O(1,4-benzenedicarboxylate)₃(MOF-5)*, Journal of the American Chemical Society, 129(2007.), 14176–14177.
- [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] V. Pascanu, *Catalytic Processes Mediated by Metal–Organic Frameworks*, Doctoral Thesis, Stockholm University, Stockholm, 2016., 1-39.
- [16] Z. Popović: *Infracrvena spektroskopija*, Prirodoslovno matematički fakultet, Zavod za opću i anorgansku kemiju, 1999., 2-12.
- [17] Rowsell i O.M. Yaghi, *Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks*, *Angewandte Chemie*, 44(2005.), 4670–4679.
- [18] L. Shen, *Synthesis, characterization and application of metal-organic frameworks*, **Doctoral Thesis**, University of Illinois at Urbana Champaign, Urbana, Illinois, 2012.
- [19] 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.
- [20] G. Xiuying, X. Dong, D. Guanghong i M. Peng, *A review of mechanochemistry applications in waste management*, Journal Elsevier, 30(2009.), 4-10.
- [21] L. Zhang & Y. H. Hu, *Structure distortion of Zn₄O₁₃C₂₄H₁₂ framework (MOF-5)*, Materials Science and Engineering: B, 176(2011), 573–578.

[22] P. Zhang, Q. Wang, Y. Fang, W. Chen, A. A. Kirchon, M. Baci, ... H.-C. Zhou, *Metal-organic frameworks for capture and degradation of organic pollutants. Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Environmental Applications (Sujit Ghosh)*, Elsevier, Pune, India 2019., 203–229.

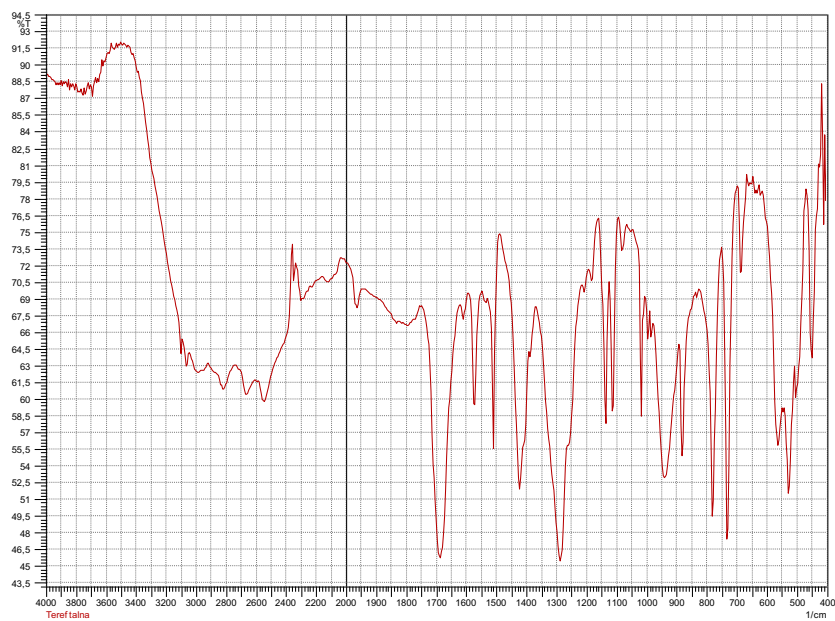
[23] <https://www.911metallurgist.com/equipment/planetary-ball-mill/> (20.7.2020)

[24] <https://www.nanochemazone.com/product/chromium-metal-organic-framework/>
(24.7.2020)

7 PRILOZI



Slika 30: FTIR spektar cinkova nitrata heksahidrata.



Slika 31: FTIR spektar tereftalne kiseline.



Slika 32: Sintetizirani uzorci. Brzina raste u stupcu prema dolje, a vrijeme raste u redu na desno.