

Kutatások a nemlineáris kémia területén és alkalmazások

NÉMET Norbert,^{a,b,*} HOLLÓ Gábor,^c Hugh Shearer LAWSON^a és LAGZI István László^{a,d}

^aBudapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME), Természettudományi Kar, Fizika Tanszék, Kémiai Fizika Kutatócsoport, Budafoki út 8., 1111 Budapest, Magyarország

^bBudapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME), Vegyész- és Biomérnöki Kar, Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Műegyetem rkp. 3, 1111 Budapest, Magyarország

^cLausanne-i Egyetem, Fundamentális Mikrobiológia Tanszék, Lausanne, Svájc

^dHUN-REN–BME Kondenzált Anyagok Fizikája Kutatócsoport, Budafoki út 8., 1111 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A BME Önrendeződés és Önszerveződés Kutatócsoport régóta foglalkozik az irodalomból ismert diffúzió-kontrollált, óratípusú és pH-oszcillációs reakciók tanulmányozásával és esetleges felhasználási területeivel kémiai instabilitást okozó időbeli és/vagy térbeli önrendeződésben (pl. arany nanorészecskék kialakulása és aggregációja vagy zeolittípusú szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek kialakítása és morfológiájának, átlag részecskeméretének tanulmányozása). Kutatásainak főbb célkitűzései között szerepel, hogy időben „programozhatóan” változtatható pH-környezettel irányítottan tudják befolyásolni a csatolt önrendeződési folyamatok során keletkező részecskék göcképződését (nukleációját) és átlag részecskeméretét.

A nemlineáris kémiai dinamika témakörébe tartozó jelenségesoportok (például oszcillációs reakciók, periodikus csapadékmintázatok, kémiai hullámok) kutatása az elmúlt, közel 60 év során jelentős eredményeket mutatott fel mind a kinetikai modellek megalkotásában, mind a jelenségek mélyebb megértésében. A széleskörű érdeklődés ezen tudományterület iránt elsősorban az új kísérleti és számítógépes technikák fejlődésének is köszönhető. Alkalmazási lehetőségeiről viszont csak az utóbbi 10 évben találunk példát az irodalomban. Ezen törekvéseket erősítette többek között Orbán Miklós és Irving R. Epstein munkássága is, akik egy stabilan működő autonóm pH-oszcillátor segítségével hajtottak meg egy másik, önmagában oszcillációra képtelen kémiai rendszert.¹

Az oszcilláló vagy másnéven időben periodikusan változó jelenségeket régóta ismerik és tanulmányozzák mind a fizikában, a biológiában és a csillagászatban is. Elég csak például egy rugó harmonikus rezgőmozgására, vagy az elektromos rezgőkörökben fellépő áram és feszültség oszcillációjára gondolni a fizikából, de biológiai példaként felhozható a természetes bioritmus vagy az egyes állatfajok populáció dinamikája is. Nem véletlen, hogy a kémiai oszcilláció leírására az egyik legismertebb és elfogadottabb Lotka–Volterra modell^{2,3} éppen biológiai példát hozz fel, nevezetesen a „ragadozó-préda” jelenséget, ahol egy izolált környezetben (például szigeten) a két állatfaj populációjában az egyedszám időszakos oszcillációja figyelhető meg.

A nemlineáris kémiai dinamika alkalmazása mind az anyagtudományban, mind a gyógyszerfejlesztésben rengeteg lehetőséget rejt, viszont ezt az alkalmazási területet még nem sikerült teljesen feltérképezni. Míg a klasszikus rendszerek közül sok vagy homogén, folyadék fázisú rendszer (pl. a Belouszov–Zsobotyinszkij-reakció vagy röviden BZ-reakció⁴), vagy heterogén katalízisen keresztül gázokkal reagál (pl. a szén-monoxid oxidációja platina felületen), csak néhány esetben tapasztalunk tartósan megmaradó termékeket, például műanyagokat, géleket, amorf szilárd anyagokat, kristályokat.

Jelen közleményben különféle nemlineáris kémia (dinamikai) rendszerek alkalmazásáról: önszerveződéssel járó folyamatok vezérléséről és új szintézis technikák kidolgozásáról értekezünk. A közlemény Német Norbert 2025 januárjában megvédett PhD disszertációjának néhány fejezetét dolgozza fel.⁵

A kontrollált önszerveződés során kialakuló anyagok vizsgálata lehetőséget biztosít, akár újfajta kristályformák és biológiai rendszerek kialakításához, legyen szó például olajsav és egyéb hosszú szénláncú molekulákból alkotott vezikulákról, stabilizált arany nanorészecskékről, átmenetifém-hidroxid komplexekről vagy az anyagtudományban az utóbbi 30–40 évben előtérbe kerülő szerves-szerveetlen hibrid vegyületek, a szerves-fémkoordinációs vázszerkezetekről (MOF).^{6,7} Utóbbi vegyületcsalád nagy fajlagos felülettel és termikus-mechanikai stabilitással rendelkezik, így kiválóan alkalmasak elsősorban gázok biztonságosabb tárolására és szeparálására, de félvezetőként, gyógyszerhordozóként és katalitikus szerves kémiai reakcióknál is alkalmazzák. Alkalmazhatóságukat erősen meghatározza szintézisük körülményei, így a hőmérséklet, a szintézis ideje, az alkalmazott oldószer(ek), a komponensek egymáshoz képesti aránya, egyes esetekben a pH-környezet is. Adott vázszerkezetek szintézise során elsősorban a göcképződés és a göcnövekedés sebessége a meghatározó a végleges szerkezet kialakítása és felhasználhatósága szempontjából. Jelen közleményben a zeolittípusú imidazolát váz-szerkezetek közé tartozó ZIF-8 önszerveződéssel járó szintézisével foglalkozunk, mely cinkion központból és 2-metil-imidazol heteroaromás szerves linker molekulákból áll és alkot termikusan és mechanikailag is stabil vázszerkezetet.

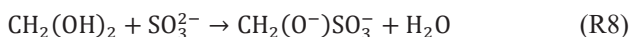
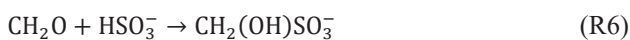
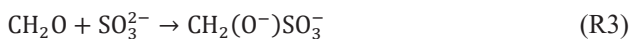
* Tel.: +36 1 463 1341; e-mail: nemet.norbert@ttk.bme.hu

2. Az óratípusú reakciók és felhasználásuk

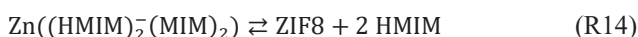
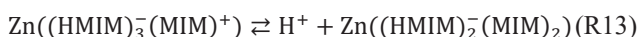
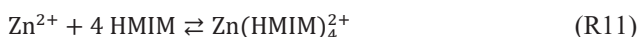
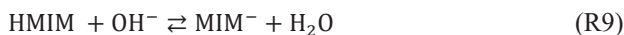
Az óratípusú reakciók (vagy egyszerűen órareakciók) több, egymással reagáló vegyület többlépcsős reakcióinak összetett folyamata, amelyben egy bizonyos indukciós idő elteltével általában szemmel érzékelhető (pl. elszíntelenedés vagy elszíneződés, esetleg gázfejlődés) és/vagy műszeresen nyomon követhető (pl. elektród-potenciál, pH, ionszelektív elektród alkalmazása esetén adott komponens(ek) koncentrációja) változás figyelhető meg.^{8,9} A reakciók során átmeneti közttermékek jelennek meg, melyek részt vesznek a folyamatokban, autokatalitikus vagy inhíbeáló tulajdonsággal rendelkeznek adott komponensek reakcióira nézve. Több típus is ismert⁹, melyek közül egy autokatalitikus, valamint egy enzimkinetikát követő óratípusú reakciót és felhasználását ismertetjük. Mindkét esetben ugyanazt a kísérleti elrendezést használtuk (ld. 4. Kísérleti rész).

2.1. A metilén-glikol–szulfít–metabiszulfít–ZIF-8 rendszer

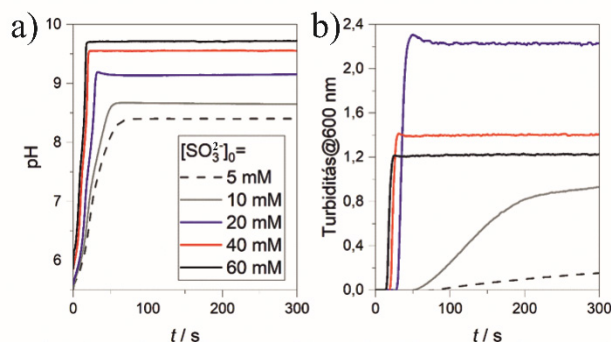
Ezen rendszer esetén a pH felfutását a nátrium-szulfít és nátrium-metabiszulfít keverék kiindulási oldathoz hozzáadott formaldehid oldat indítja el kezdetben savas pH-ról.¹⁰ A folyamat számos reakciólépést tartalmaz, míg a szokatlan dinamikai viselkedésért az autokatalitikus lépés felel. Összeségében a formaldehid, valamint a vizes oldatában kialakuló metilén-glikol (R1) elreagál a szulfittal (R3), illetve metabiszulfittal (R5-R6) és a közttermékek hidrogéniont nyelnek el (R4) biztosítva a pH emelkedését:



A kezdeti pH-t a szulfít, illetve metabiszulfít egymáshoz képesti koncentráció aránya szabja meg, nagyobb mennyiségű metabiszulfít savasabb kezdeti pH-t ad (R2). Az időben növekvő pH környezet a 2-metil-imidazol (HMIM) szabad fémionhoz (Zn^{2+}) történő koordinálódásához és a göcképződés megvalósulásához szükséges fémkomplex kialakulásához vezet, melyek elengedhetetlenek a ZIF-8 vázszerkezet képződéséhez:



A 2-metil-imidazolnak az irodalom alapján két pK_a értéke ismert ($pK_{a1}=15,1$, illetve $pK_{a2}=8,2$), ennek megfelelően vizes oldatban két domináns formában létezik: HMIM és H_2MIM^+ . A deprotonált 2-metil-imidazol (MIM^-) mennyisége elhanyagolható még magas pH érték esetén is (pH ~ 11), ezért Zn^{2+} a semleges HMIM-al koordinálódik töltött komplexet hozva létre (R11). Az ezt követő szakaszban a komplex deprotonizációja történik, mely pH környezetfüggő és a folyamat végére HMIM kilépésével a göcképződés után kialakulnak a ZIF-8 részecskék és csapadékként leválnak.¹⁰

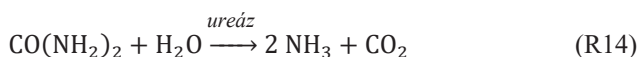


1. Ábra. A metilén-glikol–szulfít–metabiszulfít órareakcióhoz csatolt ZIF-8 csapadékképződés a) pH- és b) turbiditás görbéi különböző kezdeti szulfít koncentráció esetén. $c_{\text{HMIM}}^0 = 100 \text{ mM}$; $c_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 2 \text{ mM}$; $c_{\text{formaldehid}}^0 = 1200 \text{ mM}$ és $c_{\text{metabiszulfít}}^0 = 600 \text{ mM}$.^{5,10}

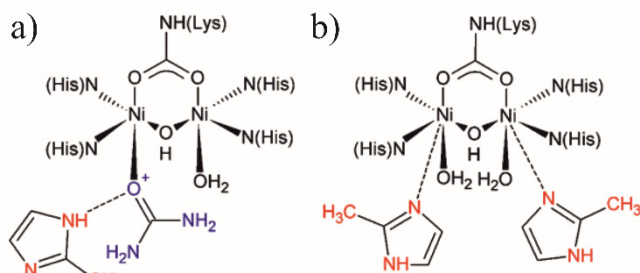
Tapasztalataink alapján azonos körülmények között, a kezdeti szulfít koncentráció változtatásával (5, 10, 20, 40 és 60 mM) nemcsak a reakcióelegy kezdeti pH-ját tudjuk beállítani, de az órareakció indukciós idejét (mely a reakció elindításától a legmagasabb reakciósebesség eléréséig tart), valamint a keletkezett ZIF-8 csapadék mennyiségét is befolyásolni tudjuk (1. Ábra). A pH nagyjából 5,5-6-ról indult minden esetben, és szulfítkoncentráció függvényében akár 4 pH egységet is változik. A magasabb kezdeti szulfitkoncentráció rövidebb indukciós periódust eredményez, és a ZIF-8 is hamarabb jelenik meg. A folyamat során nagyjából pH = 8,5 környékén a csapadék jelentős mértékben keletkezik, és abszorbancia (turbiditás) növekedést tapasztalunk. Amint a pH-növekedés telítésben végződik, a turbiditás változás is megáll vagy lelassul. Az indukciós idő tapasztalatunk alapján 7 és 22 másodperc között változik a kezdeti szulfít-koncentráció függvényében.

2.2. A karbamid–ureáz–Zn²⁺–2-metil-imidazol rendszer

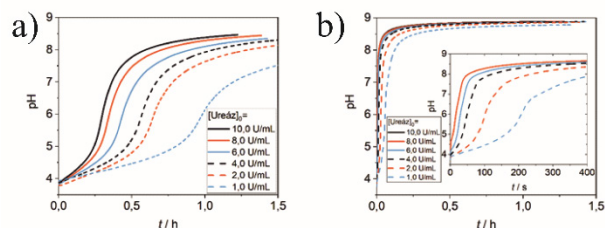
Ezen rendszer esetén a karbamid ureáz enzimmel történő bontását alkalmaztuk a pH-környezet megváltoztatásához és a vázszerkezet kialakításához, mely a fent említett példával ellentétben zöldkémiai megoldás lenne a ZIF-8 előállítására.¹¹ A folyamat során szén-dioxid és ammónia keletkezik, utóbbi felel a pH környezet változásáért:



A kísérletek megkezdése előtt ismert volt a reakció inhibíciója cinkion jelenlétében¹², viszont szükséges volt feltérképezni a reakció viselkedését 2-metil-imidazol jelenlétében is. Feltételezésünk szerint a 2-metil-imidazol az ureáz enzim aktív részének nikkell központjához a cinkionhoz hasonlóan képes koordinálódni, illetve befolyással van a karbamid bomlásának mérséklésére (2. Ábra).

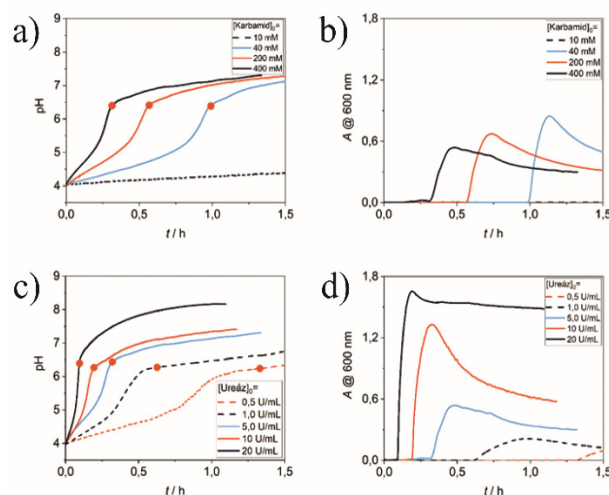


2. Ábra. A 2-metil-imidazol inhibíciója a karbamid–ureáz enzimreakció esetén: a) a linker koordinálása az enzim-szubsztrát komplexhez, b) a linker koordinálása közvetlenül az enzim aktív részének nikkellközpontjához.⁵



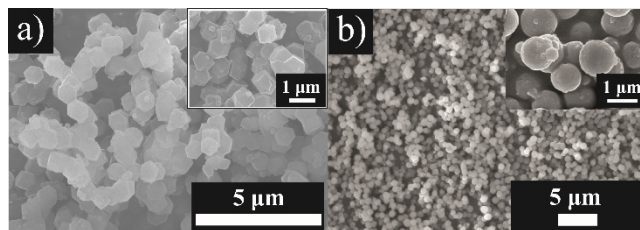
3. Ábra. A karbamid–ureáz óratípusú reakció különböző enzimkoncentrációk esetén a) 2-metil-imidazol ($c_{\text{HMIM}}^0 = 30 \text{ mM}$) jelenlétében és b) nélkül állandó karbamid ($c_{\text{karbamid}}^0 = 390 \text{ mM}$) és ecetsav ($c_{\text{HA}}^0 = 81 \text{ mM}$) jelenlétében.¹¹

A mért eredményeink alapján a 2-metil-imidazolnak valóban van inhibíciós hatása a karbamid-ureáz rendszerre, így a pH felfutása (indukciós ideje) lelassul, akár fél-egy órával is a linker nélküli reakció felfutásához képest (3. Ábra).



4. Ábra. Karbamid–ureáz enzimreakcióhoz csatolt csapadék-képződés különböző kezdeti karbamid a)-b) és ureáz enzimkoncentráció c)-d) esetén. a) és c) a pH-görbék, míg b) és d) a hozzájuk tartozó turbiditásgörbéket jelölik különböző mérések esetén. A piros pontok a pH-görbékben a csapadék keletkezésének kezdetét jelölik. $c_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 1 \text{ mM}$; $c_{\text{HMIM}}^0 = 4 \text{ mM}$; $c_{\text{ecetsav}}^0 = 80,9 \text{ mM}$; a) és b) $c_{\text{ureáz}}^0 = 5 \text{ U mL}^{-1}$ c) és d) $c_{\text{karbamid}}^0 = 400 \text{ mM}$.¹¹

Az eredmények alapján jól megfigyelhető, hogy a kezdeti karbamid koncentráció növelésével csak az indukciós időt csökkentjük le, a turbiditás növekedése csak kis mértékben változik (4. Ábra a)-b)). A kezdeti ureáz koncentráció változtatásával viszont a turbiditás görbe már intenzívebben nő, a reakcióelegy zavarosabb lesz (4. Ábra c)-d)). Ez arra enged minket következtetni, hogy az ureáz enzim valamilyen beépül a kialakuló csapadékba, így növelve az abszorbanciát, turbiditást. A metilén-glikol–szulfít–metabiszulfít rendszerrel ellentétben itt nem pH = 8 környékén, hanem pH = 6,5 környékén tapasztaljuk a csapadék kialakulásának kezdetét, ami közel semleges pH tartomány és az elektronmikroszkópos felvételek alapján (5. Ábra b)) egyértelműen nem ZIF-8 keletkezik, hanem egyfajta ureáz–cink–HMIM hibrid vegyület.



5. Ábra. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek: a) metilén-glikol–szulfít–metabiszulfít óratípusú reakcióval (HMIM–Zn²⁺ jelenlétében) kialakított szodalittípusú (SOD) ZIF-8; b) karbamid–ureáz–HMIM–Zn²⁺ enzim reakció során előállított ZIF-8@ureáz hibrid vegyület.^{10,11}

A ZIF-8-ra jellemző szodalittípusú (SOD) romboéderez nanorészecske kristályok kialakulását nagyban befolyásolja az alkalmazott oldószer közeg és reakcióidő. Vizes környezetben ráadásul a kialakult ZIF-8 kristályok képesek részlegesen degradálódni is hosszas állást követve.¹³

A metilén-glikol–szulfit–metabiszulfid óreakció esetén SOD típusú részecskéket kaptunk, de csak $c^0_{\text{szulfit}} = 20 \text{ mM}$ alkalmazása esetén (5. Ábra a)). Karbamid–ureáz reakció esetén ureáz-ZIF-8 hibrid vegyület keletkezését tapasztaltuk, mely a pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján gömbszimmetrikus részecskéket eredményezett (5. Ábra b)).

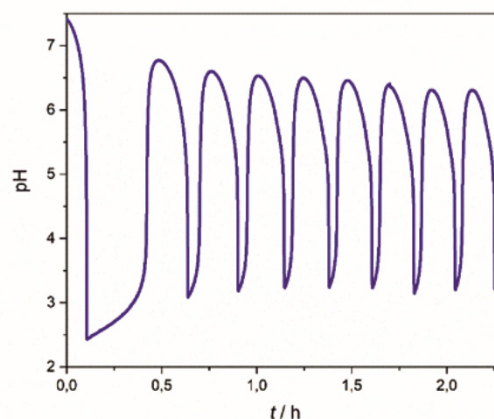
3. Autonóm és nem-autonóm pH-oszcillátorok és felhasználásuk

Általánosságban kémiai oszcillációról akkor beszélünk, ha egy kémiai rendszerben a résztvevő komponensek koncentrációja időben nem monoton, hanem periodikusan változik. A periodikus változást színes kezdeti komponensek, illetve közti- vagy végtermékek esetén akár szabad szemmel vagy UV-látható spektroszkópiával is nyomon követhetjük adott hullámhossz tartományban. Ionszelektív üvegelektrod segítségével akár az oldatban lévő pH-változást is mérhetjük az időben. A pH- (vagy H^+ ion) oszcillátorok esetén sorozatos vagy párhuzamos kémiai reakciók által bekövetkező pH-változás idézi elő azokat a pozitív, illetve negatív visszacsatolós folyamatokat, amelyek az oszcillációs ciklust kialakítják. Egy autonóm (emberi beavatkozás mentes) pH-oszcillátorban a pH akár 3-4 egységet is változhat egy oszcillációs ciklusban. Egy pH-oszcillátor két lényeges részreakciót tartalmaz: egy hidrogénion-termelő (vagy hidroxidion-termelő) autokatalitikus reakciót, valamint egy a visszacsatolásért felelős hidroxidion-nyelő (vagy hidrogénion-nyelő) reakciót. Amennyiben ez a két részreakció időben elkülönülve játszódik le, akkor a pH-változás periodikus, oszcilláció lép fel. Nem autonóm oszcillációk esetén a pH környezetének periodikus változásának fő motorját hidrogén- és hidroxidionok programozott, szinkronizált betáplálásával oldhatjuk meg sav, illetve lúg törzssoldatok adagolásával. Előnye az autonóm oszcillátorokkal szemben, hogy szélesebb pH-tartományt tudunk biztosítani. Jelen közleményben elsősorban a nem autonóm pH-oszcillátorok alkalmazására mutatnánk gyakorlati példákat.

3.1. Az autonóm pH-oszcillátorok

Autonóm pH-oszcillátor esetén a folyamatban résztvevő, egymással reagáló komponensek reakciói során alakul ki az időben periodikus pH-változás nyílt kémiai rendszerekben (CSTR). Ezek a reakciók elsősorban az óratípusú pH-reakciók tovább gondolásából származnak, melyek tartalmaznak egy visszacsatolásért felelős reakciólépést is. A komponensek koncentrációinak és betáplálási sebességeik változtatásával befolyásolhatjuk a periódusidőt és az amplitúdót is. Az oszcillációs folyamatok több reakciólépésen keresztül zajlanak le. A köztitermékek időbeli megjelenése autokatalitikus hatással van az egyes reakciólépésekre. Adott pH-tartomány elérése után pedig a visszacsatolásért felelős folyamatok aktiválódnak, majd a folyamat előlről kezdődik. Az idő előrehaladtával az oszcilláció csillapodni kezd, a periódusidő és az amplitúdó folyamatosan csökken, majd véglegesen meg is szűnik.

Tipikus autonóm pH-oszcillátorok közé tartoznak például a szulfitot, mint redukáló reagensként felhasználó rendszerek: a hidrogén-peroxid–szulfit–hidrogén-karbonát és a bromát–szulfit–hidrogén-karbonát (6. Ábra), valamint a metilén-glikol–szulfit–metabiszulfid– δ -glükonolakton rendszerek. Ez a jelenség folyamatos reagens betáplálás mellett, nyílt rendszerek esetén is megfigyelhető, ugyanis a részt vevő, vizes oldatban instabil reagens (elsősorban szulfit, metabiszulfid ionok) részlegesen elbomlanak.^{14,15,16}



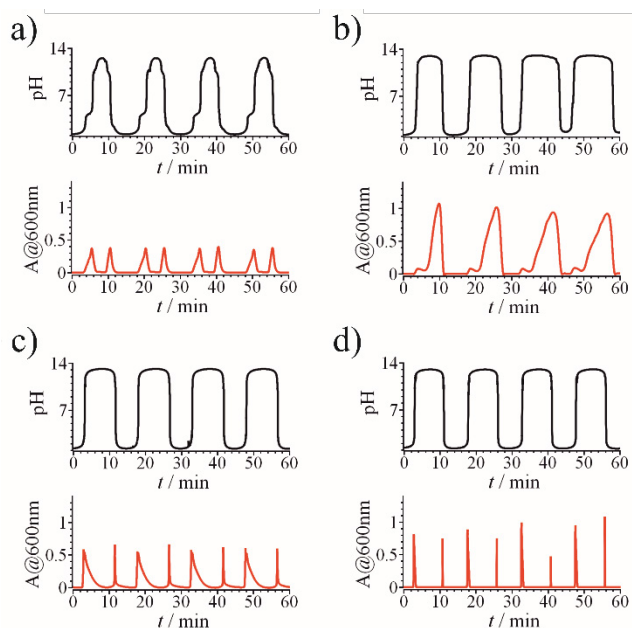
6. Ábra. Bromát–szulfit–hidrogén-karbonát pH-oszcillátor, amely közel 15 perces periódusidővel és 3-3,5-es pH-tartománnyal rendelkezik a komponensek állandó áramlási sebességű ($r = 0,28 \text{ mL/min}$), folyamatos betáplálás mellett.⁵

Mivel az autonóm pH-oszcillátorok pH-tartománya viszonylag szűk a nem autonóm oszcillátorokéhoz képest, valamint más idegen reagensok erősen befolyásolják az oszcillációt, ezért nehezebben is alkalmazhatóak önszerveződéssel járó kémiai rendszerek befolyásolására, vizsgálatára.

Ugyanakkor lehetőség nyílik arra, hogy autonóm pH-oszcillátorokkal meghajthassunk olyan kémiai rendszereket, amelyek önmagukban nem mutatnának oszcillációs tevékenységet^{16,17}, illetve befolyásolhatunk működő oszcillációkat.¹⁵

3.2. A nem autonóm pH-oszcillátorok

Ezen oszcillációk esetén a reakciókörnyezet periodikus pH változását nem a reakció-mechanizmus váltja ki, hanem savas és lúgos oldatok egymással ellentétes fázisú programozott adagolása. Mivel az oszcillációs pH-változást imitálni tudjuk ezzel a módszerrel, így lehetőségünk nyílik koncentrációkra vonatkozóan, a fizikából ismert, vizuálisan hasonló rezgési jelenségeket (például lebegés és interferencia) vizsgálnunk kémiai rendszerekben, ezenfelül önszerveződéssel és/vagy önrendeződéssel járó kémiai folyamatok időben pH-oszcilláló környezetben történő vizsgálatának lehetősége is adott az autonóm pH-oszcillációs folyamatokhoz képest stabilabb oszcillációs környezetben és szélesebb pH-tartományban.



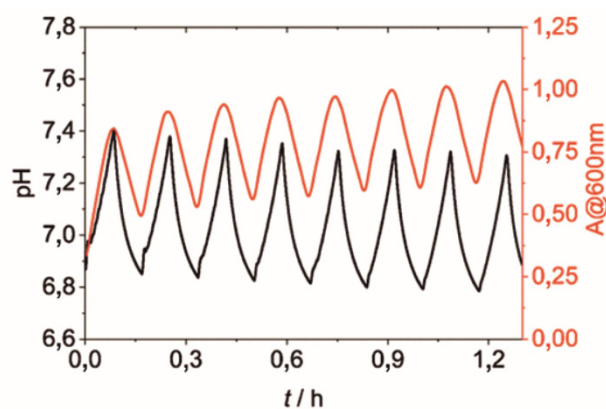
7. Ábra. Nem autonóm sósav-nátronlúg pH-oscillátorokban vizsgált amfoter fém-hidroxid–fémhidroxó-komplex periodikus csapadékképződés. Az ábrán a fekete görbék a pH-oscillációt mutatják, míg a vörös színnel jelölt görbék $\lambda = 600$ nm hullámhosszon spektrofotometriásan mért periodikusan változó turbiditást, melyet a keletkező és visszaoldódó fémhidroxid csapadék okoz a) alumínium(III) ($c_{\text{Al}^{3+}} = 20$ mM); b) cink(II) ($c_{\text{Zn}^{2+}} = 5$ mM); c) ón(II) ($c_{\text{Sn}^{2+}} = 4$ mM) és d) ólom(II) ($c_{\text{Pb}^{2+}} = 0,5$ mM) $c_{\text{HCl}}^0 = c_{\text{NaOH}}^0 = 0,3$ M.¹⁸

Talán a legegyszerűbb példa a sósav és a nátrium-hidroxid oldat periodikus adagolásával előállított nem autonóm pH-oscilláció, melynek vizsgálható pH-tartománya akár $\text{pH} = 1\text{--}13$ közötti is lehet. Ebben a rendszerben megfigyelhetjük például amfoter fémionok (pl. cink(II), alumínium(III), ón(II) vagy ólom(II)) egyéni karakterisztikájú turbiditás oszcillációs görbéit: egy pH periódus alatt két csúcsot figyelhetünk meg az abszorbanciamérés során, mely könnyen értelmezhető a különböző fém-hidroxid csapadékok fém-hidroxó-komplexxé történő ideiglenes átalakulásával. Azonos körülmények között a négy különböző fémion esetén négy különböző karakterisztikájú turbiditásgörbét kapunk ugyanazon hullámhosszon mérve az abszorbanciát (7. Ábra).¹⁸ Megfigyelhetjük továbbá MUA-arany nanorészecskék periodikus aggregációját, illetve olajsav vezikulák-micellák periodikus képződését is ebben a széles pH-tartományban.¹⁹

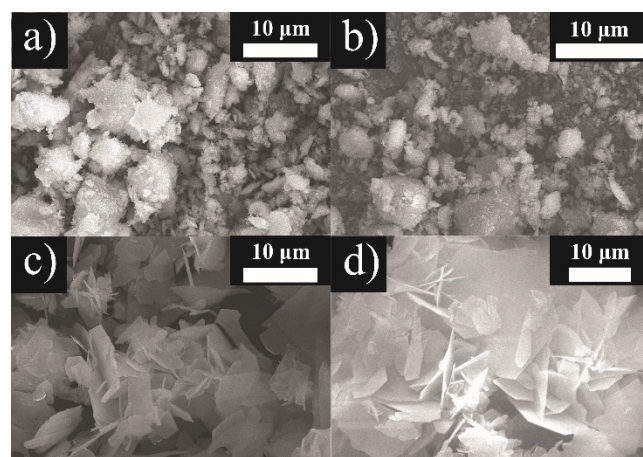
Hasonlóan gyenge savakat (pl. ecetsav oldat), illetve bázisokat (pl. ammónia oldat) is alkalmazhatunk nem autonóm pH-oscillátorok létrehozására, viszont ebben az esetben számolnunk kell az esetleges pufferhatás miatt bekövetkező pH-tartomány szűkülésére.

Szintén nem autonóm pH-oscilláció hozható létre akár az átmenetifém-imidazolát típusú MOF-ok komponenseinek antifázisú periodikus adagolásával is, bár a vizsgált pH-változás szűkebbé válik: $\Delta\text{pH} \sim 0,2\text{--}0,6$ (8. Ábra). Ennek az összeállításnak a fő motorját az alkalmazott átmenetifém-só (pl. cink-acetát) savas-, míg az imidazolát típusú szerves

linker (pl. 2-metil-imidazol) bázikus karaktere adja. A pH környezet periodikus változása mellett a keletkező MOF-csapadék periodikus megjelenése és részleges degradációja is megfigyelhető. A pumpák által irányítható periódus- és tartózkodási idő változtatásával kontrollálhatóbbá válik a MOF morfológiájának kialakítása a hagyományos szolvotermális eljárással²⁰ ellentétben, mely során a komponensek egyidejű beadagolása után adott hőmérsékleten termosztált és állandó keverés mellett homogenizált környezetben hamarabb beáll a termodinamikai- és kémiai egyensúly és adott pH környezet mellett a csapadék önszerveződése, reprodukálható kristályszerkezet kialakulása megy végbe. A komponensek ellentétes fázisú adagolása esetén viszont a komponensek egymáshoz viszonyított koncentráció aránya folyamatosan változik az időben és linker felesleg esetén a MOF csapadék kialakulásáról, míg fémion feleslegben részleges degradációjáról beszélünk.²¹



8. Ábra. Cink-acetát és 2-metil-imidazol oldatok ellentétes fázisú periodikus adagolásával imitált nem autonóm pH-oscilláció (fekete) és a keletkező ZIF-8 fehér csapadék által létrehozott periodikus abszorbancia (turbiditás) változása (piros) $\lambda = 600$ nm hullámhosszon mérve, $c_{\text{HMIM}}^0 = c_{\text{ZnSO}_4}^0 = 20$ mM. $T = 10$ perc; $r_0 = 15$ $\mu\text{L s}^{-1}$, a maximális áramlás $r_{\text{max}} = 25,9$ $\mu\text{L s}^{-1}$, a minimális áramlás: $r_{\text{min}} = 0,5$ $\mu\text{L s}^{-1}$.²¹

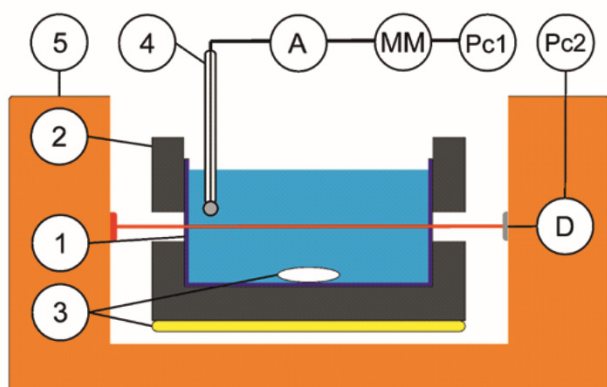


9. Ábra. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek két különböző periodusidejű nem autonóm ZIF-8 oszcilláció két szélső értéke esetén. (a)–(c) maximum, illetve (b)–(d) minimum szélsőértékeknél vet minták esetén (a)–(b) $T = 10$ perc, (c)–(d) $T = 3$ óra periódusidő. A betáplált oldatok koncentrációja: $c_{\text{HMIM}}^0 = c_{\text{ZnSO}_4}^0 = 20$ mM, (a) és (b) esetén moduláris áramlás, $r_0 = 15$ $\mu\text{L s}^{-1}$, a maximális áramlás $r_{\text{max}} = 25,9$ $\mu\text{L s}^{-1}$, a minimális áramlás: $r_{\text{min}} = 0,5$ $\mu\text{L s}^{-1}$, míg (c) és (d) esetén $r_0 = 1$ $\mu\text{L s}^{-1}$, $r_{\text{max}} = 1,9$ $\mu\text{L s}^{-1}$, $r_{\text{min}} = 0,1$ $\mu\text{L s}^{-1}$.²¹

Eredményeink alapján az alkalmazott periódusidő hatással van a kialakult ZIF-8 szerkezetére. Rövidebb periódusidő (kb. 10 perc) esetén a keletkező ZIF-8 amorf szerkezetű (9. **Ábra a-b**)), míg hosszabb periódusidő esetén réteges (ún. diamond-like *dia*) struktúrát kapunk (9. **Ábra c-d**)), aminek oka lehet a hosszabb tartózkodási idő a reaktorban.

4. Kísérleti rész

4.1. A metilén-glikol–szulfít–metabiszulfít–ZIF-8 órátípusú reakciók



10. Ábra. Az órátípusú reakciók és a hozzájuk csatolt ZIF-8 képződés vizsgálatának kísérleti elrendezése. A 100 mL-es kvarc küvétát (1) egy termosztálható fémblokkban (2) rögzítettük, a reakcióelegy homogenizálásához mágneses keverést (3) alkalmaztunk. A pH-változást üvegelektrod (4) segítségével mértük, melyet jelerősítő (A) és multiméteren (MM) keresztül kötve csatlakoztattunk számítógéphez (Pc1). A turbiditás változást adott hullámhosszon abszorpciós spektrofotométerrel (5) mértük, a detektor (D) jelváltozást szintén számítógéppel rögzítettük (Pc2).¹⁰

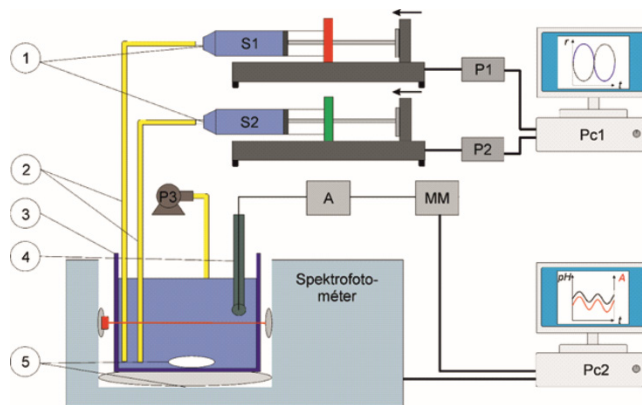
Az órareakciókkal történő csapadékképződéses kísérleteket a **10. Ábra**-n látható összeállításban végeztük el és monitoroztuk. Frissen elkészített szulfít-metabiszulfít oldatot töltöttük be ($c^0_{\text{metabiszulfít}} = 1,2 \text{ M}$, illetve $c^0_{\text{szulfít}} = 5\text{--}60 \text{ mM}$) a küvétába, majd a 2-metil-imidazol oldatot ($c^0_{\text{HMIM}} = 100 \text{ mM}$), és ekkor ellenőriztük le a kezdeti pH-ját a reakcióelegynek, majd hozzáadtuk a cink-szulfát oldatot ($c^0_{\text{ZnSO}_4} = 2 \text{ mM}$), végül a reakciót a formaldehid (metilén-glikol) oldat ($c^0_{\text{formaldehid}} = 1,2 \text{ M}$) hozzáadásával indítottuk el és párhuzamosan mértük a pH-változást a csapadékképződésből származó turbiditás változással állandó szobahőmérséklet és 350 rpm kevertetés mellett. Egy esetben ($c^0_{\text{szulfít}} = 20 \text{ mM}$) az órareakciót nagyobb méretben is végrehajtottuk, hogy a röntgendiffrakciós vizsgálatokhoz elegendő csapadékmin-tánk legyen. A reakció végeztével a keletkezett csapadékot fecskendő szűrővel szűrtük, desztillált vízzel és DMF-el átmostuk, majd szobahőmérsékleten szárítottuk, később SEM felvételt készítettünk róla (**5. Ábra a**).

4.2. Karbamid–ureáz–2-metil-imidazol–Zn²⁺ órátípusú reakciók

A kísérletek során szintén a **10. Ábra** szerinti elrendezést használtuk. A küvetta reakció térfogata 22 mL volt, a hőmérsékletet termosztáttal $20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten tartottuk és a keverés is állandó volt, 300 rpm, a reakció során végbemelő turbiditás változást $\lambda = 600 \text{ nm}$ hullámhosszon követtük kinetikai módban. Minden esetben az alap karbamid oldathoz először a cink-acetát és az ecetsav oldatot adtuk a kezdeti savas pH beállításához. A 2-metil-imidazol oldattal történő homogén elegyítés és termosztálás után a reakciót elindítottuk az ureáz enzim frissen készített kb. 200 μL hideg vizes oldatával. A karbamid bomlása során keletkező ammónia koncentrációjának növekedése pH növekedést eredményez és idővel fehér csapadék kiválását észleljük.

4.3. A nem autonóm sav-bázis és ZIF-8 oszcillációk

Kutató munkánk során sósav és nátrium-hidroxid egyidejű periodikus antifázisú adagolását választottuk, mivel ezen vegyületek vizes oldatai könnyen kezelhetők egyértékű, erős savként és bázisként viselkednek és akár $\Delta\text{pH} = 13$ tartományban is vizsgálhatjuk a bennük oldott komponensek viselkedését. A kísérleti elrendezés a **11. Ábra**-n látható.



11. Ábra. A nem autonóm oszcillációs folyamatok kísérleti elrendezése. P1-2 programozható fecskendőpumpák, melyek Pc1 számítógépről vezérelhetők, és a S1-2 sav-, illetve lúg oldatokat (melyek tartalmazhatnak amfoter fémsókat, illetve a ZIF-8 komponenseit) egyidejűleg időben változó sebességgel adagolják 100 mL térfogatú fecskendőkből (1) Tygon csöveken át (2) 100 ml térfogatú kvarc küvétában (3) lévő reakcióelegybe. A reakcióelegy állandó térfogatát egy P3 pumpa biztosítja a felesleg elvezetésével. Az időben változó pH-t egy kalibrált üvegelektroddal (4) mérjük, melyet egy erősítővel (A) és egy multiméterrel (MM) kötünk össze Pc2 számítógéppel, ezzel egyidőben a reakcióelegy zavarosságának változását spektrofotometriásan mérjük adott hullámhosszon, melyet szintén összekötünk Pc2-vel. A reakcióelegy homogenitását mágneses keverővel (5) biztosítottuk.²¹

A 7 mL térfogatú CSTR-ban lévő reakcióelegyet 800 rpm-el kevertettük mágneses keverővel, és két programozott pumpa segítségével 0,3 M koncentrációjú sósav, illetve nátrium-hidroxid oldatokat injektáltunk. Az oldatok adagoláskor a pumpák programozott szinusz matematikai jelalak mentén időben változó sebességgel mozogtak π -fázisdifferenciával számítógép vezérléssel:

$$r(t) = r_0 + r_a \sin(2\pi t T^{-1}) \quad (1)$$

ahol $T = 15$ perc a periódusidő, illetve $r_0 = r_a = 15 \mu\text{L s}^{-1}$. Ezzel a módszerrel különböző amplitúdójú és periódusidejű nem autonóm pH-oszcillációt hoztunk létre. A sav és lúgoldatokba azonos koncentrációban oldottuk fel mérésenként a különböző amfoter fém sókat: alumínium-kloridot ($c_{\text{Al}^{3+}} = 20 \text{ mM}$), cink-kloridot ($c_{\text{Zn}^{2+}} = 5 \text{ mM}$), ón(II)-kloridot ($c_{\text{Sn}^{2+}} = 4 \text{ mM}$) és ólom(II)-nitrátot ($c_{\text{Pb}^{2+}} = 0,5 \text{ mM}$).

Nem autonóm ZIF-8 oszcilláció esetén sav oldatként cink-acetát, míg lúgoldatként 2-metil-imidazol törzsoldatát adagoltuk antifázisban és figyeltünk meg turbiditás-változást szintén $\lambda = 600 \text{ nm}$ hullámhosszon. $c_{\text{HMIM}}^0 = c_{\text{ZnSO}_4}^0 = 20 \text{ mM}$. $T = 10$ perc illetve $T = 3$ óra periódusidő mellett az adagolás sebessége szinusz függvény alapján $r_0 = 15 \mu\text{L s}^{-1}$, a maximális áramlás $r_{\text{max}} = 25,9 \mu\text{L s}^{-1}$, a minimális áramlás: $r_{\text{min}} = 0,5 \mu\text{L s}^{-1}$.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnénk köszönetet mondani a Szegedi Tudomány Egyetem (Dr. Schusztér Gábor, Dr. Tóth Ágota, Dr. Horváth Dezső), a Siena-i Egyetem (Dr. Federico Rossi, Ylenia Miele, Nadia Valletti), munkatársainak, valamint az MTA, Wigner Jenő Kutató Intézetből Dr. Horváth Róbertnek a közreműködéséért.

Hivatkozások

- Orbán, M.; Kurin-Csörgei, K.; Epstein, I. R. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (3), 593–601, <https://doi.org/10.1021/ar5004237>
- Peacock-López, E. *Chem. Educator* **2000**, *5* (5), 216–222, <https://doi.org/10.1007/s00897000413a>
- Takeuchi, Y.; Du, N. H.; Hieu, N. T.; Sato, K. *Journal of Mathematical Analysis and Applications* **2006**, *323* (2), 938–957, <https://doi.org/10.1016/j.jmaa.2005.11.009>
- Cassani, A.; Monteverde, A.; Piumetti, M. *J Math Chem* **2021**, *59* (3), 792–826, <https://doi.org/10.1007/s10910-021-01223-9>
- Német, N. Nemlineáris Kémiai Jelenségek Felhasználása Csatolt Kémiai Rendszerekben És Szintézis Módszerekben; Ph.D. Dissertation, Budapest University of Technology and Economics, **2024**, <http://hdl.handle.net/10890/58648>
- Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 673–674, <https://doi.org/10.1021/cr300014x>
- Yusuf, V. F.; Malek, N. I.; Kailasa, S. K. *ACS Omega* **2022**, *7* (49), 44507–44531, <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05310>
- Lente, G.; Bazsa, G.; Fábrián, I. *New J. Chem.* **2007**, *31* (10), 1707, <https://doi.org/10.1039/b708846a>
- Horváth, A. K.; Nagypál, I. *ChemPhysChem* **2015**, *16* (3), 588–594, <https://doi.org/10.1002/cphc.201402806>
- Német, N.; Holló, G.; Schusztér, G.; Horváth, D.; Tóth, Á.; Rossi, F.; Lagzi, I. *Chem. Commun.* **2022**, *58* (38), 5777–5780, <https://doi.org/10.1039/D2CC01139E>
- Német, N.; Miele, Y.; Shusztér, G.; Tóth, E. L.; Maróti, J. E.; Szabó, P. J.; Rossi, F.; Lagzi, I. *React Kinet Mech Cat* **2022**, *135* (1), 15–28, <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02139-w>
- Shaw, W. H. R.; Raval, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (15), 3184–3187, <https://doi.org/10.1021/ja01476a004>
- Jian, M.; Liu, B.; Liu, R.; Qu, J.; Wang, H.; Zhang, X. *RSC Adv.* **2015**, *5* (60), 48433–48441, <https://doi.org/10.1039/C5RA04033G>
- Lawson, H. S.; Holló, G.; Horváth, R.; Kitahata, H.; Lagzi, I. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (8), 3014–3019, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c00586>
- Holló, G.; Lagzi, I. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (8), 1498–1504, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b11321>
- Német, N.; Holló, G.; Lagzi, I.; *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124* (51), 10758–10764, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c09632>
- Holló, G.; Dúzs, B.; Szalai, I.; Lagzi, I. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (17), 3192–3198, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b00179>
- Német, N.; Lawson, H. S.; Itatani, M.; Rossi, F.; Suematsu, N. J.; Kitahata, H.; Lagzi, I. *Molecules* **2025**, *30* (6), 1323, <https://doi.org/10.3390/molecules30061323>
- Lawson, H. S.; Holló, G.; Német, N.; Teraji, S.; Nakanishi, H.; Horváth, R.; Lagzi, I. *Sci Rep* **2021**, *11* (1), 11011, <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90301-8>
- Lee, Y.-R.; Jang, M.-S.; Cho, H.-Y.; Kwon, H.-J.; Kim, S.; Ahn, W.-S. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *271*, 276–280, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.094>
- Német, N.; Lawson, H. S.; Holló, G.; Valletti, N.; Rossi, F.; Schusztér, G.; Lagzi, I. *Sci Rep* **2023**, *13* (1), 11029, <https://doi.org/10.1038/s41598-023-37954-9>

Research in the field of nonlinear chemistry and applications

During our research work, we managed to produce ZIF8 in several series of experiments using various non-linear chemical systems (an autocatalytic and an enzymatic clock type reactions, autonomous and non autonomous pH-oscillations). Based on the results obtained, the time varying pH environment has an influence on the morphology and average particle size of the framework structures. At the same time the presence of MOF components (metal ion and organic linker) in some cases has an inhibiting effect on the kinetics and progress of the controlling reactions, partly due to the possible buffering effect of the system.

We are able to create non autonomous pH-oscillating acid-base systems by adding acidic and alkali solutions at a time-varying rate, which, in contrast to autonomous pH-oscillations, can show oscillatory activity in a wider pH range, thus opening up the possibilities for the examination of various extremely pH-sensitive substances (e.g. investigation of aggregation of MUA modulated gold nanoparticles, formation of oleic acid micelles, precipitation of amfoter type metal hydroxides).