

Amino-functionalized MOFs based thin films as sensory platforms for detection of aldehydes

mgr Martyna Mańka

Promotor: Prof. dr hab. Violetta Patroniak (UAM)

Promotor: dr Artur Ciesielski (HDR) (Unistra)

Promotor pomocniczy: dr Marta Fik-Jaskółka (UAM)

Streszczenie

Współczesna nauka oferuje szeroki wachlarz zaawansowanych technik analitycznych, takich jak spektroskopia, chromatografia i spektrometria atomowa, które są powszechnie stosowane w monitoringu środowiska oraz wykrywaniu substancji niebezpiecznych. Jednakże, metody te wiążą się często ze znacznymi kosztami i wyzwaniem logistycznym. Przewyciężenie tych ograniczeń staje się możliwe dzięki rozwojowi technik analitycznych pozwalających na prowadzenie pomiarów *in situ*, które eliminują konieczność skomplikowanego przygotowania próbek, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej czułości i dokładności. Przykładem takiej technologii są czujniki elektrochemiczne oferujące szereg zalet takich jak wysoka czułość, szybki czas reakcji, niska waga pozwalająca na przenoszenie urządzeń, niskie koszty, selektywność oraz biokompatybilność. Ich opracowanie i dalsza optymalizacja mogłyby znacząco usprawnić wykrywanie analitów przy jednoczesnym obniżeniu kosztów operacyjnych.

Znaczna część substancji zanieczyszczających środowisko stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego oraz ekosystemów. Zaliczające się do nich aldehydy, będące głównym przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej, zajmują wśród zanieczyszczeń szczególne miejsce ze względu na swoje podwójne pochodzenie, zarówno z procesów przemysłowych jak i naturalnych zjawisk.¹ Ich powszechne występowanie oraz potencjalna toksyczność wymuszają konieczność opracowania niezawodnych metod umożliwiających monitorowanie środowiska oraz ludzkiego zdrowia.

W wielu dotychczas opisanych elektrochemicznych czujnikach aldehydów rolę warstwy wykrywającej pełnią ogniwa paliwowe lub nanodruty palladowe², których działanie polega głównie na katalitycznym utlenianiu aldehydów do kwasów karboksylowych lub ich redukcji do alkoholi. Nieliczne prace opisują zastosowanie materiałów sfunkcjonalizowanych grupami aminowymi, które wykrywają aldehydy poprzez tworzenie wiązania iminowego.

Badano również sieci metaliczno-organiczne (MOF), jednakże głównie w kontekście czujników luminescencyjnych, a nie elektrochemicznych.

MOFy zbudowane z ligandów organicznych i węzłów metalicznych oferują wyjątkową możliwość modyfikacji strukturalnej, umożliwiając dopasowanie sieci do konkretnych zastosowań. Ich wysoka porowatość i duża powierzchnia właściwa sprzyjają wykrywaniu analitu poprzez różnorodne oddziaływania, takie jak wiązanie kowalencyjne, oddziaływanie van der Waalsa, wiązanie wodorowe czy oddziaływania π - π . Co więcej, niektóre MOFy wykazują wyjątkową stabilność w środowisku naturalnym i mogą być syntezowane z tanich, łatwo dostępnych prekursorów.³ Dzięki tym właściwościom MOFy są obiecującymi materiałami w kontekście opracowywania ekonomicznych, selektywnych i wytrzymałych elektrochemicznych czujników aldehydów.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest opracowanie nowatorskich czujników elektrochemicznych, których działanie zakłada selektywne wykrywanie aldehydów przez MOFy. Główny mechanizm detekcji polega na utworzeniu kowalencyjnego wiązania iminowego (zasady Schiffa) pomiędzy grupą karbonylową aldehydu a grupą aminową MOFa. Dodatkowo badania przeprowadzone w ramach realizacji pracy doktorskiej mają na celu ocenę potencjału MOFów niesfunkcjonalizowanych grupami aminowymi do wykrywania aldehydów na skutek innych oddziaływań, takich jak wiązanie wodorowe, oddziaływania van der Waalsa, oddziaływania π - π czy oddziaływania elektrostatyczne. **(Schemat 1)** W ramach rozprawy doktorskiej przeprowadzono systematyczną ocenę wpływu różnych mechanizmów wykrywania na parametry czujników, takich jak czułość, selektywność i stabilność. Analiza porównawcza czujników wykorzystujących MOFy z wolnymi grupami aminowymi dostarcza podstawowej wiedzy na temat zależności między strukturą a aktywnością w elektrochemicznym wykrywaniu aldehydów.



Schemat 1. Cel pracy doktorskiej.

Niniejsza rozprawa doktorska została podzielona na pięć kompleksowych rozdziałów. Rozdział wprowadzający stanowi podstawę do przeprowadzonych badań, zawiera szczegółowe opisy metod syntezy oraz zagadnień związanych ze stabilnością MOFów. Przedstawiono w nim również przegląd literatury dotyczącej czujników, w których wykorzystano MOFy do

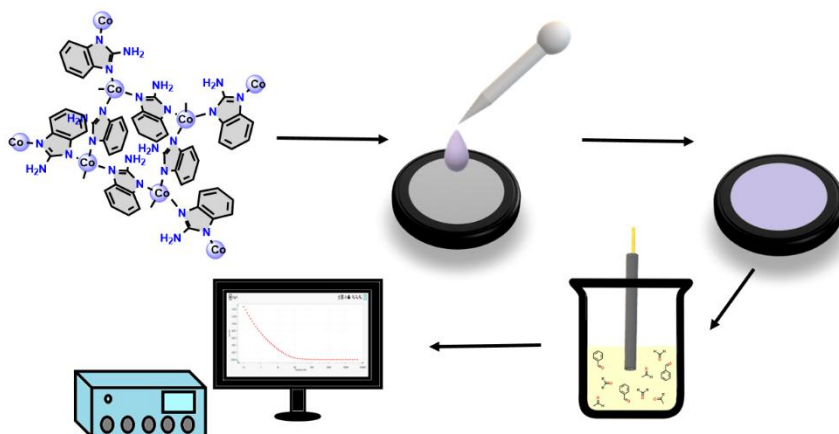
wykrywania biologicznie istotnych analitów, ze szczególnym uwzględnieniem układów wykrywających aldehydy. W kolejnym rozdziale opisane zostały techniki analityczne wykorzystane podczas realizacji pracy.

W rozdziale trzecim zaprezentowano oryginalne wyniki dotyczące zastosowania Zeolitycznych Sieci Imidazolatowych (ZIFs) w roli elektrochemicznych czujników aldehydów, ze szczególnym uwzględnieniem detekcji aldehydu octowego, benzaldehydu oraz formaldehydu. ZIFy, będące podrodziną MOFów, zawierają organiczne ligandy w postaci pochodnych imidazolu, skoordynowane z jonami metali przejściowych, zazwyczaj Zn^{2+} lub Co^{2+} , tworząc trójwymiarowe struktury przypominające swoją topologią zeolity. Materiały te łączą w sobie strukturalną elastyczność i porowatość charakterystyczną dla MOFów z wyjątkową odpornością chemiczną i termiczną typową dla zeolitów. Ich znakomita stabilność w środowisku wodnym, kwasowym, zasadowym oraz w rozpuszczalnikach organicznych zapewnia integralność strukturalną podczas ich stosowania w roli czujników.⁴ W celu zbadania zależności między strukturą ZIFa a jego właściwościami, zsyntezowano cztery różne ZIFy: ZIF-8 i ZIF-67 zbudowane z 2-metyloimidazolu oraz jonów Zn^{2+} i Co^{2+} , a także NH_2 -ZIF-7 i NH_2 -ZIF-9 zsyntezowane z 2-aminobenzimidazolu i odpowiednio tych samych jonów metali. Taki dobór materiałów umożliwił systematyczne badanie wpływu rodzaju centrum metalicznego oraz struktury ligandu, a w szczególności obecności bądź braku grupy aminowej i pierścienia aromatycznego na czułość i selektywność czujników.

Szczegółowa charakterystyka materiałów, przeprowadzona przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) zgodnej z symulacjami wykonanymi metodą teorii funkcjonału gęstości (DFT), a także wyniki zarejestrowane podczas pomiarów spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) oraz spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS) potwierdziły prawidłowy przebieg syntezy oraz strukturę zsyntezowanych ZIFów. Analiza morfologiczna za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) ujawniła odmienną geometrię cząstek, przy czym 2-metyloimidazolowe ZIFy wykazywały morfologię cząsteczkową, a analogi na bazie 2-aminobenzimidazolu tworzyły wyraźnie zdefiniowane kryształy. Analiza termogravimetryczna (TGA) wykazała, że ZIF-8 i ZIF-67 ulegają rozkładowi w odpowiednio 530 i 500 °C, podczas gdy ich analogi posiadające grupy aminowe są stabilne do ok. 200 °C. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu wykazały, że badane materiały są mezoporowate. ZIF-8 i ZIF-67 charakteryzują się najwyższą powierzchnią właściwą, wynoszącą około 1575 m²/g, największą objętością porów, odpowiednio 0,84 i 0,59 cm³/g oraz średnicą mikroporów wynoszącą 1,23 i 1,20 nm. Stabilność ZIFów w obecności wody i aldehydów potwierdzono za pomocą analiz XRD i FT-IR. Zmiany w wysokorozdzielczych

widmach XPS azotu N1s wykazały, że w trakcie wykrywania aldehydów przez NH₂-ZIF-7 i NH₂-ZIF-9 dochodzi do utworzenia wiązania iminowego między grupą karbonylową aldehydu a grupą aminową ZIFa. Niewielka objętość porów NH₂-ZIF-7 i NH₂-ZIF-9 (odpowiednio 0,02 i 0,12 cm³/g) uniemożliwia uwięzienie cząsteczek aldehydów w ich strukturze. Obecność pików C=O w wysokorozdzielczych widmach XPS węgla C1s tych materiałów sugeruje, że wykrywanie odbywa się również poprzez adsorpcję aldehydów na powierzchni ZIFów. Dla porównania, w przypadku ZIF-8 i ZIF-67 cząsteczki aldehydów mogą być zatrzymywane w porach, co potwierdzają analizy widm C1s XPS, gdzie intensywność pików C=O jest znacznie mniejsza niż w przypadku NH₂-ZIF-7 i NH₂-ZIF-9, co świadczy o niższej zawartości aldehydów na powierzchni. Należy zauważyć, że technika XPS pozwala na analizę jedynie w zakresie 3–10 nm w głąb próbki, dlatego aldehydy uwięzione w porach pozostają niewidoczne dla tej metody.

Pomiary elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) przeprowadzono w układzie trójelektrodowym, w którym ZIFy pełniły rolę elektrod pracujących, a jako elektrolit zastosowano heksacyjanożelazian(III) potasu. (**Schemat 2**) Zaobserwowano, że we wszystkich przypadkach pojemność elektryczna rosła przy częstotliwości 0,1 Hz wraz ze wzrostem stężenia aldehydu. W niemal wszystkich próbach osiągnięto poziom nasycenia w okolicy 100 μM stężenia aldehydu. Odporność czujników elektrochemicznych opartych na ZIFach została oceniona z użyciem próbek rzeczywistych, w postaci wody z kranu. Najwyższe wartości odzysku, przekraczające 90%, odnotowano w przypadku NH₂-ZIF-7 i NH₂-ZIF-9.



Schemat 2. Przygotowanie czujnika poprzez osadzenie materiału wykrywającego MOF na elektrodzie z węgla szklistego (GCE) i pomiary elektrochemiczne.

W rozdziale czwartym opisano zastosowanie MOFów zsyntezowanych z kwasu 2-aminotereftalowego oraz jonów Co²⁺, Cu²⁺ i Ni²⁺. Teoretycznie, MOFy otrzymane z tego

monomeru mogłyby zostać zaklasyfikowane do rodziny MOFów syntezowanych przez naukowców z Uniwersytetu w Oslo (UiO) lub Materiałów Instytutu Lavoisiera (MIL), jednakże MOFy typu UiO składają się z klastrów metali Zr^{4+} lub Hf^{4+} , z których każdy połączony jest z dwunastoma linkerami, tworząc wtórną jednostkę budulcową $Zr_6O_4(OH)_4$ o kubicznej topologii typu *face-centered*, natomiast struktury MIL zazwyczaj składają się z jonów Al^{3+} , Fe^{3+} lub Cr^{3+} , tworzących trójjądrowe klastry M_3O . Ponadto, w przeciwieństwie do MOFów typu MIL, synteza MOFów typu UiO wymaga zastosowania modulatorów, takich jak poliwinylpirolidon (pvp), kwas octowy lub kwas solny, aby uzyskać materiały krystaliczne. MOFy opisane w rozdziale czwartym zostały zsyntetyzowane z dodatkiem kwasu solnego jako modulatora, jednak użyto jonów metali innych niż cyrkon i hafn. Z drugiej strony, MOFy te nie są również w pełni kompatybilne z topologią rodziny MIL.⁵

W projekcie zastosowano jony Co^{2+} (Co-MOF), Cu^{2+} (Cu-MOF) oraz Ni^{2+} (Ni-MOF) w celu określenia wpływu rodzaju jonu metalu na czułość MOFa. Struktury uzyskanych MOFów potwierdzono za pomocą metod XRD, FT-IR oraz XPS. Analiza TGA potwierdziła, że Ni-MOF, Cu-MOF i Co-MOF są stabilne odpowiednio do 350, 270 i 340°C. SEM uwidoczniał, że płatki wszystkich MOF mają nieregularne kształty, ale płatki Cu-MOF aglomerują i przyjmują kształt kulisty. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu wykazały, że powierzchnia właściwa Ni-MOF, Cu-MOF i Co-MOF wynosi odpowiednio 29,57, 18,91 i 27,19 m²/g, a objętość ich porów 0,1155, 0,0682 i 0,0525 cm³/g. Zmiany w widmach N1s XPS oraz FT-IR wykazały, że w przypadku Cu-MOF detekcja formaldehydu, a w przypadku Ni-MOF detekcja wszystkich badanych aldehydów (aldehyd octowy, benzaldehyd, formaldehyd), zachodziła poprzez tworzenie wiązania iminowego pomiędzy grupą karbonylową aldehydu a grupą aminową w strukturze MOF. W pozostałych przypadkach widma FT-IR pozostały niezmienione, mimo zauważalnych zmian w widmach N1s XPS po ekspozycji na aldehydy.

Pomiary elektrochemiczne przeprowadzono w analogiczny sposób jak w rozdziale trzecim. Ze względu na obecność grup karboksylowych w strukturze monomerów, jako elektrolit zastosowano bufor octowy o pH 5,8. W przypadku wszystkich MOFów, podczas ekspozycji na formaldehyd, a także Ni-MOF i Cu-MOF po ekspozycji na aldehyd octowy, zaobserwowano wzrost pojemności elektrycznej przy częstotliwości 0,1 Hz wraz ze wzrostem stężenia aldehydu. Natomiast w przypadku benzaldehydu oraz Co-MOF z aldehydem octowym, wzrost stężenia aldehydu prowadził do spadku pojemności. Sprawdzone również czułość MOFów w zakresie nanomolowych (ppb) stężeń aldehydów. Dla niemal wszystkich związków uzyskano granicę detekcji poniżej 1 ppb. Odporność czujników elektrochemicznych,

tak jak w rozdziale trzecim sprawdzono z wykorzystaniem próbek rzeczywistych, tj. wody z kranu. Wartości odzysku przekraczające 90%, odnotowano dla wszystkich MOFów.

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono skuteczną syntezę i zastosowanie dwóch różnych klas MOFów jako wysoce efektywnych elektrochemicznych czujników aldehydów. Uzyskane wyniki eksperymentalne wykazały, że czujniki wykorzystujące MOFy w roli materiału wykrywającego charakteryzują się wysokimi wskaźnikami odzysku oraz dużą niezawodnością w analizie rzeczywistych próbek, umożliwiając detekcję na poziomie nanomolowym. Wykrywanie aldehydów zachodzi na skutek współdziałania wielu mechanizmów oddziaływań, w tym wiązań wodorowych, oddziaływań π - π , oddziaływań van der Waalsa oraz tworzenia wiązań koordynacyjnych lub kowalencyjnych. Choć oddziaływania niekowalencyjne pozwalają na wykrycie aldehydów, często brakuje im selektywności, ponieważ różne cechy strukturalne mogą wpływać na zmiany pojemności podczas pomiarów. W przeciwieństwie do tego, tworzenie wiązań iminowych w reakcji Schiffa zapewnia wyraźną selektywność względem aldehydów, a specyficzna architektura MOFów dodatkowo wpływa na mechanizm detekcji. Opracowane elektrochemiczne czujniki osiągnęły imponujące granice detekcji, od zakresu mikromolowego (w przypadku ZIFów), aż po nanomolowy (Ni-MOF, Co-MOF i Cu-MOF). Co istotne, czujniki te skutecznie działają w złożonych próbkach rzeczywistych, bez potrzeby skomplikowanego przygotowania próbek, jak ma to miejsce w konwencjonalnych technikach chromatograficznych.

Przedstawione badania stanowią solidną podstawę dla przyszłych prac nad rozwojem czujników elektrochemicznych, w których wykorzystuje się MOFy. Dalsza optymalizacja tych materiałów może prowadzić do zwiększenia ich czułości oraz rozszerzenia zastosowań w monitoringu środowiska i diagnostyce biomedycznej.

Literatura:

- (1) Catalano, A.; Mariconda, A.; D'Amato, A.; Iacopetta, D.; Ceramella, J.; Marra, M.; Saturnino, C.; Sinicropi, M. S.; Longo, P. Aldehydes: What We Should Know About Them. *Organics* **2024**, 5 (4), 395-428.
- (2) Theerthagiri, J.; Karuppasamy, K.; Park, J.; Rahamathulla, N.; Kumari, M. L. A.; Souza, M. K. R.; Cardoso, E. S. F.; Murthy, A. P.; Maia, G.; Kim, H.-S.; et al. Electrochemical conversion of biomass-derived aldehydes into fine chemicals and hydrogen: A review. *Environ. Chem. Lett.* **2023**, 21 (3), 1555-1583.
- (3) Udourioh, G. A.; Solomon, M. M.; Epelle, E. I. Metal Organic Frameworks as Biosensing Materials for COVID-19. *Cel. Mol. Bioeng.* **2021**, 14 (6), 535-553.

- (4) Sun, Y.; Zhang, N.; Yue, Y.; Xiao, J.; Huang, X.; Ishag, A. Recent advances in the application of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) in environmental remediation: a review. *Environ. Sci.: Nano* **2022**, *9* (11), 4069-4092.
- (5) Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Liu, T.-F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle Iii, T.; et al. Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5561-5593.