

SZKIELETY METALO-ORGANICZNE DO ZASTOSOWAŃ W ZAKRESIE OCHRONY ŚRODOWISKA

METAL-ORGANIC FRAMEWORKS FOR ENVIRONMENTAL APPLICATIONS

**Mateusz Adam Baluk, Patrycja Jutrzenka
Trzebiatowska, Aleksandra Pieczyńska***

*Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,
Ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: aleksandra.pieczynska@ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

- Budowa i właściwości
- Metody syntezy
- Metody modyfikacji MOF-ów
- Zastosowania środowiskowe MOF-ów
 - Oczyszczanie wody i powietrza
 - Analityka zanieczyszczeń
 - Produkcja i magazynowanie paliw
 - Inne zastosowania środowiskowe
 - Konwersja biomasy lignocelulozowej
 - Cykloadycja CO₂
 - Transestryfikacja triglicerydów do biodiesla
 - Depolimeryzacja


Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane


Mgr Mateusz Adam Baluk jest doktorantem Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończył studia magisterskie na kierunku chemia w 2020 roku na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jego praca doktorska jest związana z otrzymywaniem nowych kompozytów na bazie szkieletów metalo-organicznych oraz badaniu ich właściwości w procesach fotokatalitycznych. Obecnie jest kierownikiem grantu PRELUDIUM, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Od 2015 roku jest popularyzatorem nauki (finalista konkursu PAP) oraz od 2023 członkiem zespołu ds. popularyzacji Krajowej Reprezentacji Doktorantów.



 <https://orcid.org/0000-0003-1174-5182>


Dr inż. Patrycja Jutrzenka Trzebiatowska jest pracownikiem badawczym Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku inżynieria materiałowa w 2014 na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, a w 2018 r. otrzymała stopień doktora nauk technicznych. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad recyklingiem chemicznym tworzyw sztucznych, zastosowań struktur metaloorganicznych w reakcjach degradacji polimerów, zastępowania surowców petrochemicznych tymi pochodzenia naturalnego bądź z recyklingu oraz identyfikacji mikroplastików. Jest współautorką 16 publikacji opublikowanych w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej, a także 3 patentów oraz skryptu akademickiego. Odebrała staże zagraniczne w wiodących jednostkach badawczych: Uniwersytecie Kraju Basków (Hiszpania), Instytucie Chemii Makromolekularnej (Czechy). Była wyróżniona m.in. stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za osiągnięcia naukowe. Obecnie kieruje projektem w ramach programu SONATINA, finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki.



 <https://orcid.org/0000-0002-9247-2624>

Dr inż. Aleksandra Pieczyńska jest pracownikiem naukowo-dydaktycznym w Katedrze Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jest współautorką 28 oryginalnych prac naukowych w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej (H indeks = 18, ilość cytowań > 1100) oraz 1 rozdziału w książce (Elsevier). Odebrała staże zagraniczne w wiodących jednostkach badawczych: Center for Environmental Research and Sustainable Technology (UFT) Uniwersytetu w Bremen (Niemcy), Uniwersytet Blaise Pascal w Clermont-Ferrand (Francja), Uniwersytet w Barcelonie (Hiszpania). Ponadto, wzięła udział w wyjazdach szkoleniowych i dydaktycznych w ramach programów Erasmus+ w Chorwacji, Ekwadorze i na Malcie. Kierownik 1 grantu (Sonata 10) finansowanego przez NCN oraz wykonawca w projekcie finansowanym przez Horizon Europa. Autor/współautor kilkunastu wystąpień ustnych oraz kilkudziesięciu posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Wyróżnienie za wybitne osiągnięcia naukowe nagrodą Rektora Uniwersytetu Gdańskiego.



 <https://orcid.org/0000-0003-0920-8118>

ABSTRACT

Current challenges related to climate change, environmental degradation, and the increasing energy demand impose an urgent need for society to seek innovative solutions in environmental protection. In response to these issues, scientists have been developing areas related to novel functional nanomaterials for years. Among these materials, particular attention is drawn to metal-organic frameworks (MOFs), a new type of porous coordination polymers built from metal centers and organic ligands. The exceptional properties of MOFs come from their porous structure exhibiting high surface area, low density, large pore volume, also recyclability and the ability to regulate pore size and activity by selecting appropriate building blocks.

MOFs can be synthesized by various routes and the most popular methods are the following: solvo-(hydro)thermal, mechanochemical, electrochemical, sonochemical or microwave-assisted synthesis. The type of synthesis influences the MOFs properties such as crystal size, specific surface area or possibility of scalable. Furthermore, MOFs activity in sorption or catalysis can be enhanced by post-synthetic modification (PSM), which enables the introduction of new functional groups or particles on/into MOF.

Thanks to these properties and tunability, MOFs are finding increasingly broad applications in various processes that can serve different functions such as catalysts, photocatalysts, or sorbents. Due to the possibility of control of pore structure, their adsorption properties, and the nature of active sites, lately, MOFs and MOF-based materials have been investigated in gas adsorption and separation, hydrogen storage, CO₂ capture, chemical sensing, electrochemical water splitting, biomass conversion, polymerization and drug delivery.

This article will provide general information about the structure and key properties of MOFs, as well as methods of their synthesis and possibilities for modification. However, the focus will primarily be on indicating the various applications of MOFs in environmental applications (Figure 1). The use of MOFs in processes for removing organic and inorganic pollutants from water, air purification, gas separation, pollutant detection, and fuel generation and storage will be discussed. Additionally, the potential uses of MOFs as catalysts in transesterification processes, CO₂ fixation, depolymerization, or biomass conversion will be highlighted.

Keywords: metal-organic frameworks, environmental application, pollutants removal, fuel production, catalysis

Słowa kluczowe: szkielety metalo-organiczne, zastosowania środowiskowe, usuwanie zanieczyszczeń, produkcja paliw, kataliza

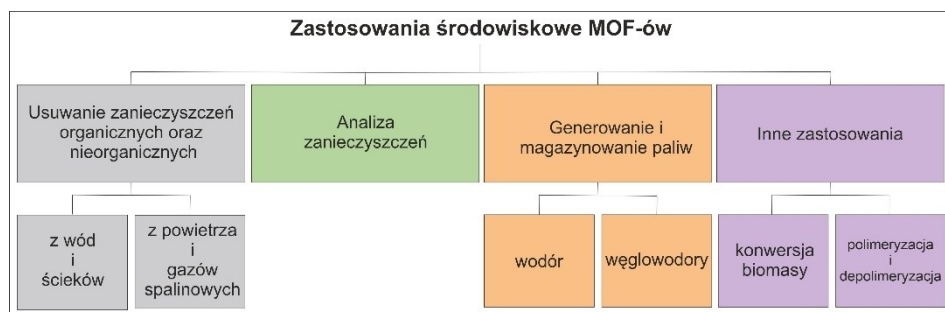
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

AOP	– <i>ang.</i> advanced oxidation processes (procesy zaawansowanego utleniania)
BASF	– Badische Anilin- und Soda-Fabrik
BET	– Brunauer-Emmett-Teller
BHET	– bishydroksytereftalanu etylu
CCDC	– <i>ang.</i> Cambridge Crystallographic Data Centre (Centrum danych krystalograficznych w Cambridge)
CUS	– <i>ang.</i> coordinatively unsaturated sites (skoordynowane miejsca nienasycone)
DMF	– dimetyloformamid
EC	– synteza elektrochemiczna
EtOH	– etanol
HKUST	– <i>ang.</i> Hong Kong University of Science and Technology (Uniwersytet Nauki i Technologii w Hongkongu)
HMF	– hydroksymetylofurfural
HOCO	– <i>ang.</i> highest occupied crystal orbital
IL	– <i>ang.</i> Ionic liquids (ciecze jonowe)
LUCO	– <i>ang.</i> lowest unoccupied crystal orbital (najniższy nieobsadzony orbital krystaliczny)
MC	– synteza mechanochemiczna
MeOH	– metanol
MIL	– <i>ang.</i> Materials of Institute Lavoisier (Materiały Instytutu Lavoisier)
MOF	– <i>ang.</i> metal-organic framework (szkielety metalo-organiczne)
MW	– synteza wspomagana mikrofalami
OAc	– octan
OMS	– <i>ang.</i> open metallic site (otwarte miejsca metaliczne)
PET	– poli(tereftalan etylenu)
PMS	– <i>ang.</i> persulfate (nadsiarczany)
PSM	– <i>ang.</i> post-synthetic modification (modyfikacja postsyntetyczna)
Q	– współczynnik sorpcji
SBU	– <i>ang.</i> secondary building units (drugorzędowe jednostki budulcowe)
SC	– synteza sonochemiczna
SR-AOP	– <i>ang.</i> sulfate-radical based advanced oxidation processes (procesy zaawansowanego utleniania oparte na rodnikach siarczanowych)
ST	– synteza solwotermalna
UiO	– <i>norw.</i> Universitetet i Oslo (Uniwersytet w Oslo)
UMCM	– <i>ang.</i> University of Michigan Crystalline Material (materiał krystaliczny Uniwersytetu Michigan)
VOC	– <i>ang.</i> Volatile Organic Compounds (lotne związki organiczne)
ZIF	– <i>ang.</i> Zeolitic Imidazolate Frameworks (zeolityczne struktury imidazolowe)

WPROWADZENIE

Współczesne wyzwania związane ze zmianami klimatycznymi, degradacją środowiska oraz rosnącym zapotrzebowaniem na energię nakładają na społeczeństwo pilną potrzebę poszukiwania innowacyjnych rozwiązań w dziedzinie ochrony środowiska. W odpowiedzi na te problemy, naukowcy od lat rozwijają obszary związane z nowymi funkcjonalnymi nanomateriałami. Wśród tych materiałów szczególną uwagę zwracają szkielety metalo-organiczne (*ang.* metal-organic framework, MOF) stanowiące nowy rodzaj porowatych polimerów koordynacyjnych zbudowanych z centrów metalicznych i organicznych ligandów. Wyjątkowe właściwości MOF-ów wynikają z ich porowatej struktury wykazującej dużą powierzchnię właściwą, niską gęstość, dużą objętość porów oraz możliwości regulacji wielkości porów i aktywności poprzez dobór odpowiednich jednostek budulcowych. Dzięki tym właściwościom znajdują one coraz szersze zastosowanie w kolejnych procesach, gdzie mogą spełniać różne funkcje tj. katalizatory, fotokatalizatory czy sorbenty.

W artykule zostaną przedstawione ogólne informacje na temat budowy i najważniejszych właściwości MOF-ów oraz metody ich syntezy i możliwości modyfikacji. Jednakże, praca skupia się przede wszystkim na wskazaniu różnych zastosowań tych materiałów w aplikacjach środowiskowych (Rysunek 1). Omówione zostanie wykorzystanie MOF-ów w procesach usuwania organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń z wód, oczyszczania powietrza, separacji gazów, detekcji zanieczyszczeń oraz generowania i przechowywania paliw. Ponadto, wskazane zostaną możliwości wykorzystania MOF-ów jako katalizatorów w procesach transestryfikacji, cykloaddycji CO₂, depolimeryzacji czy konwersji biomasy.



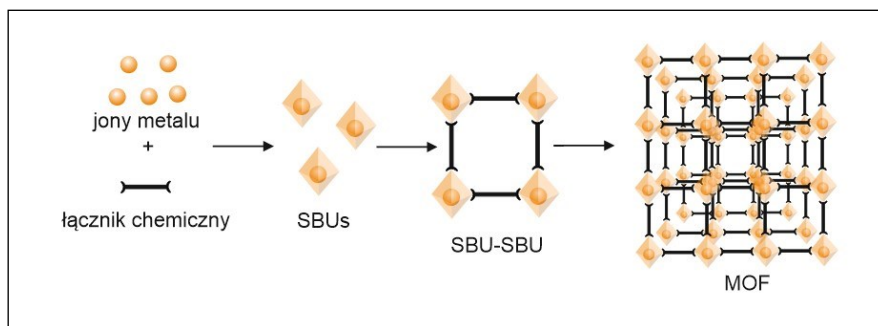
Rysunek 1. Zastosowania MOF-ów w zakresie ochrony środowiska

Figure 1. Environmental application of MOF

1. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI

Szkielety metalo-organiczne to porowate hybrydy zbudowane z nieorganicznych centrów metalicznych oraz organicznych jednostek o zróżnicowanej

budowie strukturalnej [1]. Rolą organicznych łączników (ligandów) jest wspieranie węzłów metalicznych, nazywanych drugorzędowymi jednostkami budulcowymi (*ang.* secondary building units, SBUs) oraz łączenie tych jednostek w przestrzenne struktury krystaliczne. Jako łączniki organiczne najczęściej stosuje się karboksylany, rzadziej fosforany, pirazolany, tetrazolany, katecholany i imidazolany [2,3]. Różnorodność bloków budulcowych umożliwia tworzenie nieskończonej liczby struktur dwu- lub trójwymiarowych. Do tej pory opisano wiele MOF-ów o zróżnicowanej morfologii, w tym sfery, pręty, arkusze, kostki, oktaedry i złożone struktury hierarchiczne [4]. Do 2017 roku opisano około 70 000 MOF-ów, które zostały zarejestrowane w Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) [5]. Do najbardziej rozpowszechnionych zaliczyć można te z grupy UiO (*norw.* Universitetet i Oslo), ZIF (*ang.* Zeolitic Imidazolate Frameworks) oraz MIL (*ang.* Materials of Institute Lavoisier) [6].

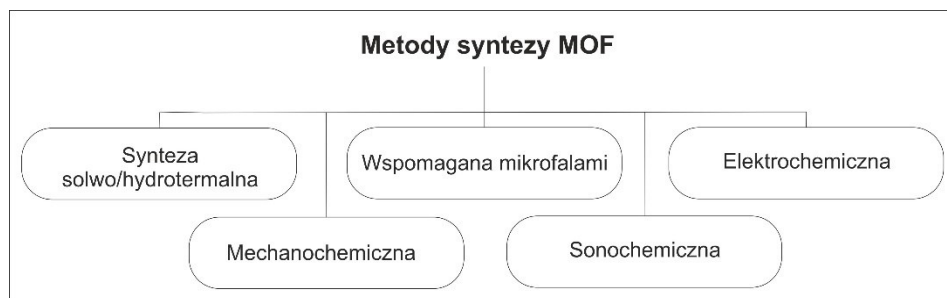


Rysunek 2. Ogólna budowa MOF-ów
Figure 2. General MOF structures

W wysoko uporządkowanych strukturach MOF-ów, ze względu na sztywność komponentów, łatwo tworzą się swobodne przestrzenie, które odpowiadają za dużą objętość porów (do 90% wolnej przestrzeni) i powierzchnię właściwą Brunauer-Emmett-Teller (BET) wynoszącą nawet ponad 6000 m²/g oraz niską gęstość sięgającą do 0,13 g/cm³ [4]. Szeroki wybór łączników organicznych i centrów metalicznych daje możliwość tworzenia stabilnych chemicznie i termicznie struktur krystalicznych o właściwościach półprzewodnikowych, co umożliwia zastosowanie w procesach fotokatalitycznych [7]. Warto podkreślić, że regulując parametry syntezy możemy modulować właściwości MOF-ów odpowiednio do potrzeb procesu [2]. Co więcej, istnieje możliwość funkcjonalizowania tych materiałów poprzez modyfikacje pre- lub post-syntetyczne.

2. METODY SYNTEZY

Synteza MOF-ów jest obszarem aktywnych badań, które doprowadziły do opracowania szeregu metod umożliwiających wytworzenie szerokiego zakresu struktur i właściwości tych materiałów. Zazwyczaj, synteza obejmuje reakcję jonów metali z łącznikami organicznymi w odpowiednim środowisku reakcji (w obecności rozpuszczalnika lub jego braku), w określonych warunkach temperatury i ciśnienia oraz przez określony czas. W większości przypadków syntezę MOF-a przeprowadza się w fazie ciekłej poprzez mieszanie roztworu łącznika organicznego i soli metalu. Prowadzana reakcja w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia określana mianem metody solwo(hydro)termalnej, to tzw. „klasyczna” metoda przygotowywania materiału typu MOF. W ostatnich latach opracowano także alternatywne techniki syntezy, takie jak mechanochemiczne, elektrochemiczne, mikrofalowe i sonochemiczne (Rysunek 3) [8,9].



Rysunek 3. Metody syntezy szkieletów metalo-organicznych

Figure 3. Methods of synthesizing metal-organic frameworks

Oprócz wspomnianych metod syntezy MOF-ów, w literaturze można znaleźć inne metody takie jak chemiczne osadzanie z fazy ciekłej (do wytwarzania cienkowarstwowych MOF-ów), metoda jonotermiczna (jako rozpuszczalnik stosuje się ciecze jonowe), dyfuzja, synteza z suszeniem rozpyłowym czy metody chemii przepływowej [10].

Wybór metody syntezy zależy od tego, jakie są pożądane właściwości MOF-ów, skalowalność procesu i docelowe zastosowanie. W Tabeli 1 przedstawiono materiał typu HKUST-1 syntezowany różnymi metodami oraz wartości powierzchni właściwej BET otrzymanych materiałów.

Tabela 1. Porównanie warunków syntez i wyników powierzchni właściwej BET dla HKUST-1
 Table 1. Comparison of synthesis conditions and resulting BET of HKUST-1

Metoda	Skład	Środowisko	Warunki	BET (m ² /g)	Lit.
ST	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O H ₃ BTC	H ₂ O/ EtOH	110°C; 18 h	1009	[11]
MW	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O H ₃ BTC	EtOH	300W; 140°C; 1 h	1656	[12]
SC	Cu(OAc) ₂ ·2H ₂ O H ₃ BTC	DMF/EtOH/ H ₂ O	40 kHz; 1 h,	1100	[13]
EC	Płytką miedziana	MeOH	12-19V; 1,3 A; 150 min	1649/1820*	[14]
MC	Cu(OAc) ₂ ·2H ₂ O H ₃ BTC	Brak rozpuszczalnika/ EtOH	25/40 Hz; 25 min	758/ 1713*	[15]

ST-synteza solwotermalna; MW- synteza wspomagana mikrofalami; SC- synteza sonochemiczna; EC-synteza elektrochemiczna; MC- synteza mechanochemiczna; *po aktywacji

Jedną z najbardziej popularnych metod otrzymywania szkieletów metalo-organicznych jest tzw. synteza hydro- (gdy jako środowisko reakcji stosowana jest woda) oraz solwotermalna (gdy stosowane są rozpuszczalniki organiczne). Reakcje prowadzi się zazwyczaj w polarnych rozpuszczalnikach, w zamkniętych naczyniach (autoklawach) w temperaturze z zakresu 50–300 °C i dość długim czasie (od godziny do kilku dni). Dzięki autogennemu ciśnieniu, rozpuszczalnik można ogrzać powyżej temperatury wrzenia, co zwiększa rozpuszczalność soli biorących udział w reakcji. Wyróżnia się trzy główne kroki prowadzenia reakcji: i) równomierne rozprowadzenie substratów (prekursor metalu i łącznik organiczny) w wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych (np. DMF, acetonitryl, metanol czy etanol); ii) przeniesienie mieszaniny do autoklawu i ustawienie temperatury reakcji; oraz iii) schładzanie, przemywanie rozpuszczalnikiem, odwirowywanie i ostatecznie suszenie w celu uzyskania końcowego materiału - MOF. Zaletą tej procedury jest możliwość całkowitej kontroli warunków syntezy, co pozwala na otrzymanie powtarzalnych wyników. Na morfologię i wielkość porów otrzymanych kryształów mają wpływ następujące czynniki: temperatura, rodzaj użytego rozpuszczalnika czas reakcji, stężenie reagentów i pH roztworów. Materiały typu MOF, syntezowane metodą solwotermalną, charakteryzują się wysoką powierzchnią właściwą i dużym objętościowym rozmiarem porów. Metoda ta również pozwala na otrzymywanie pojedynczych kryształów [16,17].

Synteza mechanochemiczna polega na zastosowaniu sił mechanicznych, zamiast rozpuszczalnika, do tworzenia wiązań koordynacyjnych. Mieszaninę soli metalu i łącznika organicznego uciera się w moździerz lub mieli się w młynie kulowym, następnie mieszaninę podgrzewa się w celu odparowania wody lub innych lotnych

związków, które powstały jako produkty uboczne reakcji. Stanowi ona przyjazną dla środowiska metodę wpisującą się w zasady zielonej chemii, która pozwala uzyskać materiały o wysokiej czystości i dużej wydajności przy krótkim czasie reakcji 10-60 min. Metoda ta pozwala także na wykorzystanie prekursorów o niskiej rozpuszczalności, takich jak tlenki, wodorotlenki i węglany. Główną wadą tej metody jest otrzymywanie niewielkiej ilości produktu. Ponadto należy zauważyć, że pomimo syntezy „bezzropuszczałnikowej” może być konieczne oczyszczanie otrzymanego MOF-a z wykorzystaniem rozpuszczalników [10,18].

Szkielety metalo-organiczne mogą być syntetyzowane za pomocą metod elektrochemicznych, gdzie prąd elektryczny jest używany do wspomaganie reakcji. Do roztworu elektrolitu zawierającego łącznik organiczny umieszcza się elektrodę pomocniczą oraz anodę będącą źródłem jonów metalu. Po przyłożeniu napięcia dochodzi do wydzielania jonów metalu do roztworu elektrolitu, które natychmiast reagują z organicznym łącznikiem obecnym w roztworze. Materiały typu MOF powstają blisko powierzchni anody. Zastosowanie rozpuszczalnika protonowego pozwala uniknąć redukcji jonów metali na przeciwelektrodzie, jednakże wytwarzany jest H_2 [10,17]. Główną zaletą tej metody są niższe temperatury reakcji i skrócony czas syntezy (nawet do kilku minut lub godzin) w porównaniu do reakcji solwotermalnej. Wadą tego procesu jest konieczność kontrolowania parametrów takich jak napięcie i natężenie prądu. Metoda została opatentowana przez BASF w 2005 i jest najczęściej stosowana do produkcji MOF-ów na skalę przemysłową, ze względu na możliwość prowadzenia procesu w trybie ciągłym. Tą metodą produkowane były MOF-y takie jak HKUST-1, ZIF-8, MIL-100(Al), MIL-53(Al) i NH_2 -MIL-53(Al) [8].

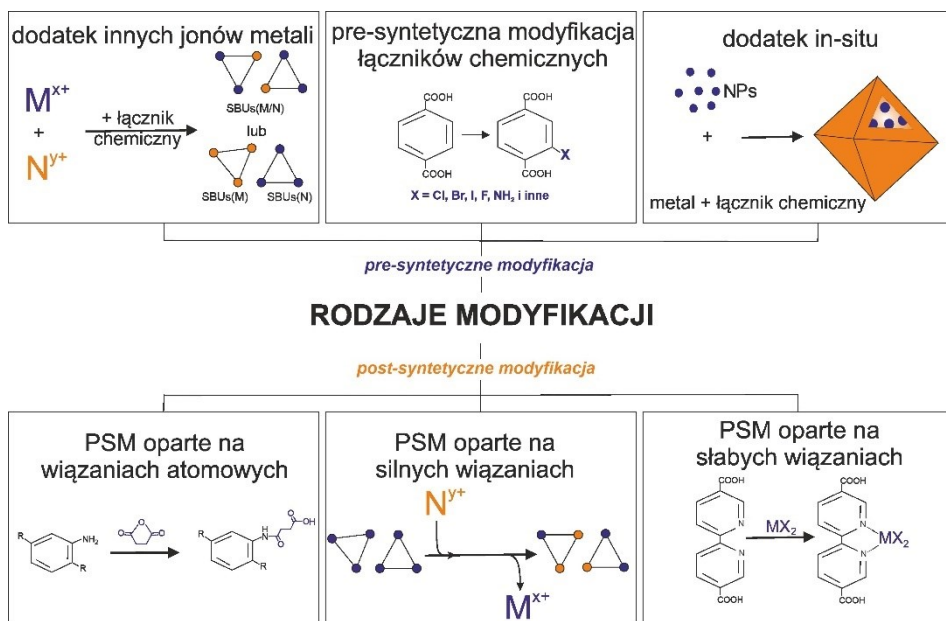
W kolejnej metodzie, energia do reakcji dostarczana jest w postaci promieniowania mikrofalowego. Prekursory metalu oraz łącznik organiczny są mieszane i wystawiane na działanie promieniowania mikrofalowego, co prowadzi do lokalnego podgrzewania i przyspieszenia reakcji. Mikrofałe ułatwiają ruch cząsteczek, prowadząc do zarodkowania i tworzenia kryształów o kontrolowanym kształcie i wielkości przy odpowiednim dostosowaniu stężenia reagentów i temperatury. Szybka krystalizacja, selektywność fazowa, wąski rozkład wielkości cząstek i kontrola morfologiczna to tylko niektóre z zalet tej metody [9,17].

W metodzie sonochemicznej, roztwór mieszaniny prekursorów metalu i łącznika poddaje się działaniu fal ultradźwiękowych (20 kHz - 10 MHz). To powoduje powstanie zjawiska kawitacji tworzącego lokalne gorące miejsca o krótkim czasie życia, ale o wysokiej temperaturze i ciśnieniu. Te warunki sprzyjają reakcjom chemicznym oraz natychmiastowemu powstawaniu jąder krystalizacji, przez które cząsteczki ulegają zmianom. W krótkim czasie reakcji można uzyskać MOF-y o małych rozmiarach kryształów. Wśród zalet tej metody wymienia się przede wszys-

tkim to, że jest stosunkowo szybką metodą, dającą powtarzalne wyniki oraz jest opłacalna ekonomicznie i przyjazna dla środowiska [9,17].

3. METODY MODYFIKACJI MOF-ÓW

W celu polepszenia lub zmiany właściwości szkieletów metalo-organicznych coraz częściej stosuje się różne modyfikacje, tworząc MOF-y o określonych parametrach i właściwościach. Szczegółowy podział rodzaju modyfikacji przedstawia Rysunek 4. Modyfikacje pre-syntetyczne polegają na (i) funkcjonalizacji łącznika organicznego, (ii) dodatku do syntezy różnych jonów metali – tworząc polimetaliczne MOF-y oraz (iii) dodaniu *in-situ* innych materiałów np. nanocząstek metali. Modyfikacje post-syntetyczne (*ang.* post-synthetic modification, PSM) można podzielić ze względu na siłę i rodzaj oddziaływań, którymi modyfikator wpływa na strukturę MOF-a. W tej grupie można wyróżnić: (i) PSM oparte na wiązaniach kowalencyjnych, (ii) PSM oparte na silnych i (iii) słabych wiązaniach [1].



Rysunek 4. Podział metod modyfikacji pre- i post-syntetycznej MOF-ów

Figure 4. Division of pre- and post-synthetic modification methods of MOFs

Modyfikacja typowych syntez MOF-ów poprzez dodatek różnych jonów metali może prowadzić do powstania MOF-ów, w których drugorzędowe jednostki budulcowe zawierają wszystkie jony metali lub wyróżniają się dwa rodzaje SBU

zawierające tylko jeden rodzaj jonów metali wspólnie istniejące w tej samej sieci. Pre-syntetyczna modyfikacja łączników organicznych polega na funkcjonalizacji poprzez dodanie do niego różnych podstawników. Wykorzystanie sfunkcjonalizowanych łączników powoduje otrzymanie materiałów o izoretikularnym szkielecie. Popularne jest stosowanie aminopodstawionych związków, które mogą mieć wpływ na właściwości MOF-ów, czego przykładem jest MIL-125 (Ti) oraz NH₂-MIL-125 (Ti)[2]. Przy projektowaniu MOF-ów należy uwzględnić właściwości fizykochemiczne modyfikowanych łączników organicznych, ponieważ wiele grup funkcyjnych może zakłócić tworzenie docelowej struktury typu MOF lub nie być kompatybilne z warunkami syntezy [1]. Kolejną modyfikacją jest enkapsulacja m.in. nanocząstek metali lub dużych molekuł organicznych w szkielecie MOF-a (tzw. gość). Jest to możliwe poprzez dodanie tej molekuly *in-situ* do syntezy. Aby tak zamknąć materiały, MOF-y powinny charakteryzować się mniejszą aperturą porów niż średnica gościa, ponadto w strukturze MOF-a wewnątrz porów powinny być miejsca wiązania, które unieruchamiają cząsteczki modyfikatora[1,3].

Modyfikacje PSM pozwalają na otrzymanie izostrukuralnych MOF-ów z dołączonymi bardziej złożonymi grupami funkcyjnymi, omijając ograniczenia, które stawiają metody pre-syntetyczne. PSM oparte na wiązaniach kowalencyjnych zazwyczaj polegają na wykorzystaniu grup funkcyjnych łączników (np. grupy aminowe) do dołączenia różnych związków chemicznych (kwasy karboksylowe, aminy, karbaminy, mocznik, azydki) za pomocą wiązań amidowych lub iminowych [1]. Metody te nie ograniczają się tylko do organicznej części szkieletu, czego przykładem jest reakcja silylowania mostków -OH w SBU MIL-53 (Al) [4]. Modyfikacje post-syntetyczne oparte na silnych wiązaniach opierają się głównie, na przyłączeniu dodatkowych łączników chemicznych [5] lub grup funkcyjnych [6] do SBU, lub pomiędzy łącznikami organicznymi obecnie tworzącymi szkielet [7,8]; jak również częściową wymianę ligandu w celu uzyskania izostrukuralnych MOF-ów o określonych grupach funkcyjnych, których nie można otrzymać w typowych reakcjach syntezy [9]. Popularną metodą w tej grupie jest również wymiana jonowa, która polega na połowicznej (lub całkowitej w specjalnie dobranych warunkach) wymianie jonu metalu o większym promieniu jonowym, na mniejszy z zachowaniem struktury architektonicznej [10]. Do PSM o słabych wiązaniach zaliczają się metody takie jak: enkapsulacja cząstek gościa (np. jonów soli w celu jej zredukowania do nanocząstek) [11], koordynacyjna funkcjonalizacja otwartych miejsc metalicznych [12], lub łączników organicznych przez grupy lub atomy obecne w łączniku [13]. Innymi przykładami post-syntetycznej modyfikacji MOF-ów mogą być również wszystkie sposoby zmiany powierzchni materiału m.in. częściowa hydroliza MOF-ów w celu wytworzenia kompozytu tlenek metalu – MOF [14,15]; MOF modyfiko-

wany powierzchniowo nanocząstkami metali [15] lub półprzewodnikami [16] czy modyfikacja drugim rodzajem MOF-a [17].

4. ZASTOSOWANIA ŚRODOWISKOWE

4.1. OCZYSZCZANIE WODY I POWIETRZA

Szkielety metalo-organiczne, za względu na swoje właściwości sorpcyjne oraz katalityczne znajdują zastosowanie w usuwaniu coraz większej grupy zanieczyszczeń, zarówno z wód jak i powietrza [3,7,19–21]. W Tabeli 2 przedstawiono przykłady zastosowania MOF-ów do oczyszczania wód, gdzie dominują dwa procesy: i) usuwanie zanieczyszczeń poprzez sorpcję na powierzchni MOF-ów oraz ii) degradacja w obecności MOF-ów pełniących funkcje katalizatorów lub fotokatalizatorów. Jednym z najważniejszych aspektów podczas zastosowania MOF-ów do usuwania zanieczyszczeń jest ich stabilność strukturalna w środowisku wodnym [3]. Nie wszystkie MOF-y wykazują odporność na działanie wody. Badania wskazały, że stabilność znacząco zależy od siły wiązań między metalem a organicznym łącznikiem oraz od stopnia utlenienia klastra metalu. Wytworzenie silnych wiązań koordynacyjnych w MOF-ach jest możliwe w przypadku stosowania silnych kwasów i silnych zasad lub słabych kwasów i słabych zasad jako ich komponentów [6]. Przykładem może być zastosowanie karboksylanów, będących silnymi zasadami, jako łączniki organiczne oraz silnie kwaśnych jonów metali takich jak Al^{3+} , Cr^{3+} i Zr^{4+} . Do tego typu MOF-ów należą między innymi serie z grupy UiO (UiO-66, UiO-67 i UiO-68) oraz MIL (MIL-53, MIL-100, MIL-101). Kolejnym przykładem wykazującym stabilność w środowisku wodnym są struktury ZIF, zbudowane z imidazolotowych łączników i Zn^{2+} .

Tabela 2. Przykłady zastosowania MOF-ów do usuwania zanieczyszczeń z wód
Table 2. Examples of the MOFs application to remove pollutants from water

Zanieczyszczenie	MOF	Proces	Pojemność sorpcyjna / Efektywność degradacji, czas procesu	Lit.
Nieorganiczne				
As(V)	MIL-53(Al)	Sorpcja	106 mg/g	[22]
Cd(II)	$Cu_3(BTC)_2-SO_3H$	Sorpcja	89 mg/g	[23]
Hg(II)	Bio-MOF	Sorpcja	900 mg/g	[24]

Cr(VI)	ZIF-67	Sorpcja	15 mg/g	[25]
Pb(II)	MOF-5	Sorpcja	659 mg/g	[26]
U(IV)	UIO-68	Sorpcja	217 mg/g	[27]
Cs(I)	MOF	Sorpcja	145 mg/g	[28]
Organiczne				
Naproksen	MIL101(Cr)	Sorpcja	132 mg/g	[29]
Diklofenak	UIO-66(Zr)	Sorpcja	189 mg/g	[30]
Karbamezapina	UIO-66(Zr)	Sorpcja	37 mg/g	[31]
Fenol	ZIF-67	Sorpcja	378 mg/g	[32]
Bisfenol A	MIL-53(Cr)	Sorpcja	325 mg/g	[33]
Kwas benzoesowy	MIL-101(Cr)	Sorpcja	769 mg/g	[34]
Glufosynat	UIO-67(Zr)	Sorpcja	537 mg/g	[35]
Oranż metylowy	MOF-235	Sorpcja	477 mg/g	[36]
Bisfenol A	MOF-525(Zr)	Fotokataliza	100%, 60 min	[37]
Błękit metylenowy	Zn[TPP]@MIL-101	Fotokataliza	99,26%, 60 min	[38]
Ofloksacyna	UiO-66/NH ₂ -MIL-125/g-C ₃ N ₄	Fotokataliza	99,1%, 90 min	[39]
Sulfametoksazol	MIL-88A(Fe)	Foto-Fenton	100%, 25 min	[40]
Tetracyklina	Fe ₃ O ₄ @TMU-32(Zn)	Foto-Fenton	96%, 60 min	[41]
Ibuprofen	MIL-88B(Fe)	Fotokataliza/PMS	94%, 180 min	[42]
Metoprolol	MIL-100(Fe)	Ozonowanie fotokatalityczne	90%, 180 min	[43]
Anilina	MIL-101(Cr)@Ti/TiO ₂	Elektroliza	97,4%, 360 min	[44]
Sulfametoksazol	Mn _{0.67} Fe _{0.33} -MOF-74@CF	Elektroliza	96%, 90 min	[45]
Rodamina B	MOF(2Fe/Co)/CA	Fotoelektrokataliza	100%, 45 min	[46]
Ciprofloksacyna	g-C ₃ N ₄ /MIL-101(Fe)	Fotoelektrokataliza	78,55%, 240 min	[47]

W procesach sorpcyjnych MOF-y znalazły zastosowanie do usuwania szerokiej grupy zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. W Tabeli 2 przedstawiono tylko wybrane przykłady z obydwu grup. Do badanych zanieczyszczeń organicznych zaliczały się farmaceutyki, wśród których znalazły się leki przeciwbólowe i przeciwzapalne, antybiotyki oraz środki ochrony osobistej, przemysłowe związki odpadowe takie jak związki fenolowe oraz leki weterynaryjne, pestycydy i barwniki. Jako zanieczyszczenia nieorganiczne badano głównie metale ciężkie takie jak arsen, ołów, chrom, kadm i rtęć oraz inne jony metali jak żelazo, cynk, miedź, nikiel, srebro i kobalt [21]. Ponadto, MOF-y wykazały dobre właściwości do usuwania radionuklidów takich jak U(IV), Cs(I), Sr(II), Se(IV), Re(VII), Tc(VII) i Th(IV) z roztworów wodnych [6]. Interakcje odpowiedzialne za proces adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni MOF-ów to oddziaływania elektrostatyczne, kwasowo-zasadowe, kompleksowanie, wiązania wodorowe, hydrofobowość oraz koordynacja z otwartymi centrami metalicznymi. Do opisanego mechanizmu adsorpcji i wyznaczenia odpowiednich parametrów sorpcji zanieczyszczeń na powierzchni MOF-ów posługiwano się najczęściej modelami izoterm Langmuira, Freundlicha i Sipsa [48]. Wyznaczone współczynniki sorpcji (Q) wahały się od kilku do kilkuset mg/g w zależności od zanieczyszczenia i rodzaju MOF-a. W niektórych przypadkach istotny wpływ miał odczyn pH oczyszczanego roztworu.

W porównaniu do tradycyjnych adsorbentów, takich jak materiały węglowe, zeolity, materiały mezoporowate, MOF-y wykazują korzystne cechy takie jak duża porowatość i powierzchnia aktywna, możliwość dostosowywania struktury krystalicznej i geometrii porów oraz zwiększenie interakcji pomiędzy zanieczyszczeniami a powierzchnią poprzez liczne centra metaliczne i zmodyfikowane grupami funkcyjnymi łączniki organiczne [3]. Dalsze badania nad wykorzystaniem MOF-ów jako sorbentów będą skupiały się nie tylko nad poprawą stabilności i pojemności sorpcyjnej poprzez modyfikacje MOF-ów i tworzenie kompozytów z innymi materiałami, ale również nad ich regeneracją [6].

Drugi rodzaj procesów usuwania zanieczyszczeń organicznych, w których MOF-y są szeroko badane, obejmuje metody zaawansowanego utleniania (*ang.* Advanced Oxidation Processes, AOP), opierające się na degradacji związków organicznych poprzez generowanie silnych i nieselektywnych utleniaczy, takich jak rodniki hydroksylowe, rodniki ponadtlenkowe i siarczanowe [49]. W procesach AOP, MOF-y pełnią funkcję katalizatora aktywującego pomocniczy utleniacz (nadtlenek wodoru, nadtlenomonosiarczan, nadtlenosiarczan, ozon itp.) lub są aktywowane bezpośrednio przez energię zewnętrzną (ciepło, światło, prąd elektryczny) w celu wytworzenia wolnych rodników. Przykłady zastosowania MOF-ów do procesów AOP takich jak metoda Fentona, ozonowanie katalityczne, fotokataliza, elektroliza i fotoelektroliza przedstawiono w Tabeli 2. Wśród degrado-

wanych zanieczyszczeń znalazły się farmaceutyki, barwniki i inne związki będące odpadami w procesach technologicznych [50].

W konwencjonalnej metodzie Fentona i metodach AOP opartych na rodnikach siarczanowych (*ang.* sulfate-radical based advanced oxidation processes, SR-AOP) generowanie wolnych rodników hydroksylowych lub siarczanowych, wymaga reakcji odpowiednio nadtlenu wodoru, nadtlenosiarczanów lub nadtlenodisiarczanów z katalizatorem, którym są najczęściej jony Fe, rzadziej Co, Cu, Ni, Mn i innych metali przejściowych [49]. MOF-y stosowane do metody Fentona i SR-AOP stanowiły głównie struktury krystaliczne MIL (tj. MIL-53, MIL-88A, MIL-88B, MIL-100, MIL-101) oparte na jonach żelaza. W przypadku ozonowania, wprowadzając katalizator również możemy zwiększyć efektywność degradacji zanieczyszczeń poprzez generowanie rodników hydroksylowych. Do tego celu stosowano MOF-y oparte na Fe, Co, Ni i Ce. Zaletą MOF-ów w tych reakcjach w porównaniu z konwencjonalnie stosowanymi materiałami jest ich unikalna morfologia, regulowana struktura porów, wysoka powierzchnia właściwa i wolne metaliczne miejsca aktywne, które są kluczowe dla reakcji katalizacyjnych.

Oprócz roli katalizatorów heterogenicznych, MOF-y dzięki posiadaniu charakteru półprzewodnikowego, zostały zastosowane do fotokatalizacyjnej degradacji zanieczyszczeń organicznych [50]. Główne właściwości, dzięki którym MOF-y mogą być używane jako fotokatalizatory to: i) organiczne ligandy odpowiedzialne za absorpcję promieniowania oraz transfer generowanego ładunku z łącznika do centrów metalicznych; ii) obecność klastrów nieorganicznych ograniczających rekombinację generowanych ładunków oraz możliwość przekształcania występujących form tlenu w bardziej aktywne; iii) krystaliczna, porowata struktura zapewniająca dużą powierzchnię aktywną. Warto zauważyć, że stosowane w MOF-ach łączniki organiczne można modyfikować poprzez wprowadzenie pewnych struktur koordynacyjnych w celu osiągnięcia bardziej efektywnej absorpcji promieniowania [49]. Dodatkowo, w celu ograniczenia rekombinacji i zwiększenia długości życia generowanych ładunków stosuje się tworzenie heterozłączy pomiędzy MOF-ami, a cząsteczkami metalicznymi, półprzewodnikami lub przewodnikami. Do MOF-ów badanych w fotokatalizie należały głównie MIL-53, MIL-88, MIL-100, MIL-125, UIO-67 oraz UIO-66.

Kolejnymi metodami AOP są utlenianie elektrochemiczne i fotoelektrokatalizacyjne, w których MOF-y znalazły zastosowanie jako materiał elektrodowy [49]. W procesach tych, degradacja zanieczyszczeń jest wynikiem działania utleniaczy generowanych za pośrednictwem elektrody pracującej. MOF-y stosowane były głównie jako katody w procesach elektro-Fentona, gdzie odpowiadały za generowanie nadtlenu wodoru i regenerację katalizatorów. W przypadku procesów elektrochemicznych, gdzie anody były elektrodami pracują-

pracującymi, MOF-y stosowano w połączeniu z innym bardziej przewodzącym materiałem lub prowadzono ich karbonizację, co zwiększało ich stabilność.

Jakość powietrza bezpośrednio wpływa na nasze zdrowie i jakość życia, dlatego ciągle poszukuje się efektywnych technologii usuwania szkodliwych zanieczyszczeń [19]. Do tej pory MOF-y stosowano do usuwania rtęci i pyłu PM_{2,5}, katalitycznego utleniania VOC (*ang.* Volatile Organic Compounds), desulfuryzacji oraz denitryfikacji. Przykłady przedstawiono w Tabeli 3. Usuwanie rtęci, pyłu PM_{2,5}, VOC, SO₂ i NO_x zachodziło głównie poprzez sorpcję na powierzchni MOF-ów. W przypadku zanieczyszczeń SO₂ i H₂S możliwa była również katalityczna konwersja do siarki elementarnej. Natomiast, usuwanie NO_x prowadzone było głównie na drodze selektywnej redukcji katalitycznej.

Tabela 3. Przykłady zastosowania MOF-ów do usuwania zanieczyszczeń z powietrza

Table 3. Examples of the MOFs application to remove pollutants from water

Zanieczyszczenie	MOF	Proces	Lit.
Hg	MIL-101(Cr)	Sorpcja	[51]
NO	MIL-100(Fe)	Redukcja katalityczna	[52]
H ₂ S	NH ₂ -MIL-53(Fe)	Selektywne utlenianie	[53]
Toluen	MnOx-CeO ₂ from MOF-74	Utlenianie katalityczne	[54]
PM _{2,5}	ZIF-67@PAN	Sorpcja	[55]

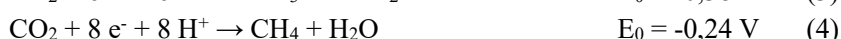
4.2. ANALITYKA ZANIECZYSZCZEŃ

Zastosowanie MOF-ów w sensorach wykorzystywane jest w kontekście wykrywania określonych substancji w wodzie lub innych rozpuszczalnikach oraz detekcji samej wody jako niepożądanego zanieczyszczenia w produktach naftowych, alkoholowych i gazach przemysłowych [6]. Biorąc pod uwagę konieczność dostarczania wysokiej jakości wody do odbiorców i wciąż rosnące zanieczyszczenie środowiska, istotne jest dokładne zidentyfikowanie konkretnych zanieczyszczeń obecnych w wodzie. Czujniki wykorzystujące MOF-y zdobywają coraz większe zainteresowanie ze względu na szybką odpowiedź i selektywne działanie [2,56]. Taka aktywność wynika z dużej powierzchni aktywnej z wielofunkcyjnymi centrami metalicznymi, co przekłada się na bardzo dobre właściwości transferu elektronów, umożliwiając łatwe wykrywanie analitów poprzez obserwację zmian optycznych i elektrochemicznych.

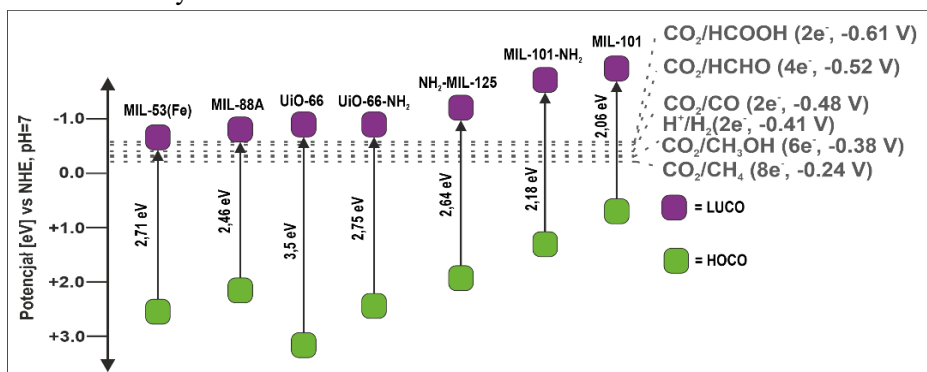
Pośród zanieczyszczeń, do detekcji których wykorzystano MOF-y, znalazły się zanieczyszczenia organiczne obejmujące związki fenolowe takie jak nitrofenole czy chlorofenole [57], farmaceutyki m.in. z grupy antybiotyków i opioidów [2] oraz pestycydy w tym związki fosforoorganiczne [58,59]. W ramach zanieczyszczeń nieorganicznych skupiano się przede wszystkim na metalach ciężkich takich jak Cr(VI), Pb(II), Fe(III), Hg(II), Cd(II), As(III), Cu(II), Co(III) i Al(III) [20]. W sensorach bardzo często wykorzystywano kompozyty MOF-ów z grup MOF-5 [60], MOF-801 [61], MIL-101[62], MIL-88B [63], HKUST-1 [64], UIO-66 [65], ZIF-8 [66] z materiałami węglowymi takimi jak włókna węglowe [62], nanorurki węglowe [60] i nanostruktury tlenku grafenu [64]. Materiały węglowe są znane z bardzo dobrych właściwości elektrycznych, a ich modyfikacja MOF-ami pozwalała na zwiększenie selektywności, czułości i szybkości oznaczania badanych analitów. W celu poprawy aktywności MOF-ów w detekcji poddawano je również modyfikacjom nanocząstkami metalicznymi Au [62], magnetycznymi [61] oraz metalami ziem rzadkich [67,68].

4.3. PRODUKCJA I MAGAZYNOWANIE PALIW

Szkielety metalo-organiczne coraz częściej są stosowane do produkcji użytecznych paliw poprzez reakcje fotokatalityczne. Materiały, które posiadają odpowiedni potencjał najwyższego zajętego orbitalu kryształu (*ang.* highest occupied crystal orbital, HOCO) oraz najniższego niezajętego orbitalu kryształu (*ang.* lowest unoccupied crystal orbital, LUCO) mogą być używane do fotoredukcji CO₂ do organicznych paliw (takich jak kwas mrówkowy, metanol, metan, lekkie węglowodory) lub fotogenerowania wodoru. W wyniku wzbudzenia MOF-ów promieniowaniem elektromagnetycznym powstają reaktywne pary elektron-dziura. Te indywidualne chemiczne reagują z zaadsorbowanymi na powierzchni lub w porach składnikami środowiska (medium), w którym są zdyspergowane. Elektrony uczestniczą w redukcji CO₂ do związków o niższym stopniu utlenienia węgla lub reagują z kationami wodoru tworząc cząsteczkowy wodór. Dziury utleniają wodę tworząc cząsteczkowy tlen [18]. Poniżej znajdują się równania reakcji redoks (1) - (6) produkcji paliw z podanym potencjałem (vs. Normalnej Elektrody Wodorowej, pH 7) [18]:



Aby MOF-y mogły pełnić rolę efektywnych fotokatalizatorów w produkcji użytecznych paliw, powinny być stabilne w medium reakcyjnym, wykazywać niską wartość przerwy energetycznej, wysoką separację otrzymanych w wyniku wzbudzenia reaktywnych par elektron-dziura oraz mieć bardziej ujemny potencjał pasma LUCO i bardziej dodatni potencjał pasma HUCO niż potencjał fotoredukcji [19]. Przykłady MOF-ów wraz z położeniem pasm HUCO i LUCO zostały przedstawione na Rysunku 5.



Rysunek 5. Przykłady MOF-ów z położeniem pasm HOCO-LUCO potencjalnie aktywnych w fotokatalitycznych procesach produkcji paliw [69]

Figure 5. Examples of MOFs with HOCO-LUCO band structure potentially active in photocatalytic fuel production processes [69]

Najbardziej popularnym materiałem wśród MOF-ów, stosowanym w badaniach generowania użytecznych paliw jest $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ (Ti). Jest to MOF zbudowany z tytanowych SBU połączonych ze sobą anionem 2-aminotereftalowym [20]. Ze względu na obecność wiązań $-\text{O-Ti-O}-$ wykazuje właściwości półprzewodnikowe, generując reaktywne formy elektron-dziura na powierzchni pod wpływem promieniowania. Dodatkowo, charakteryzuje się polimorfizmem kształtu cząstek, od płaskich płytek po oktaedry, w zależności od warunków syntezy [21]. W porównaniu do większości MOF-ów, wykazuje on wysoką stabilność mechaniczną, termiczną oraz fotostabilność w roztworach wodnych. W Tabeli 4. przedstawiono przykłady MOF-ów oraz ich kompozytów stosowane do fotokatalitycznego generowania węglowodorów i wodoru.

Tabela 4. Przykłady MOF-ów i kompozytów na bazie MOF-ów oraz efektywność generowania paliw
 Table 4. Examples of MOFs (or MOFs composites) and fuel generation efficiency

Nazwa materiału	Rodzaj promieniowania	Produkt i wydajność ($\mu\text{mol/h/g}_{\text{cat}}$)	Lit..
NH ₂ -MIL-125 (Ti)	AM 1.5G	CO: 8,25 CH ₄ : 1,01	[70]
NH ₂ -MIL-125 (Ti/Ni)	UV > 350 nm	CO: 5 CH ₄ : 0,5 H ₂ : 0,25	[71]
NH ₂ -MIL-125 (Ti/Co)	Vis > 420 nm	HCOOH: 38,4	[72]
PCN-222	Vis > 420 nm	HCOOH: 60	[73]
PCN-222 (Fe)	Vis > 420 nm	CO: 153,7 CH ₄ : 3,17	[74]
NH ₂ -UiO-66 (Zr)	Vis > 420 nm	HCOOH: 26,4	[75]
MIL-88B (Fe)	Vis > 420 nm	HCOOH: 67,5	[76]
t-C ₃ N ₄ /ZIF-8	UV-Vis	CH ₃ OH: 0,75	[77]
NH ₂ -MIL-125 (Ti)	UV-Vis	H ₂ : 33	[78]
TiO ₂ /NH ₂ -MIL-125 (Ti)	UV-Vis	H ₂ : 93	[78]
Pt/NH ₂ -MIL-125 (Ti)	Vis > 420 nm	H ₂ : 29	[79]
ZIF-8/g-C ₃ N ₄	Vis > 420 nm	H ₂ : 309,5	[80]
TiO ₂ @ZIF-8	UV-Vis	H ₂ : 254	[81]

Obok produkcji paliw, MOF-y coraz częściej stosuje się do magazynowania energii w postaci wodoru czy metanu [82]. Ze względu na swoją klatkową budowę, MOF-y są świetnymi adsorbentami gazów, których skłonność do magazynowania można kontrolować poprzez zmianę kształtu i średnicy porów, obecność otwartych miejsc metalicznych, oraz tworzenie interakcji między cząstką gazu a strukturą MOF-a [82,83]. Oprócz wysokiej pojemności sorpcyjnej, MOF-y do magazynowania wodoru i metanu, powinny spełniać wymagania, do których należą niski koszt produkcji, stabilność w wielu cyklach adsorpcji-desorpcji oraz stabilność chemiczna [83].

W wielu MOF-ach obecność otwartych miejsc metalicznych (*ang.* open metallic site, OMS) bardzo mocno wpływa na wydajność magazynowania wodoru, ze względu na integrację gazu z atomami metalu. Oddziaływania te polegają na przyciąganiu elektronów w orbitalach σ H₂ do pustych orbitali *d* centrów metalicznych z jednoczesnym oddawaniem elektronów zajętych orbitali *d* metalu do antywiążących orbitali σ^* cząsteczki wodoru. Typowymi rodzajami drugorzędowych jednostek budulcowych, które mogą silnie oddziaływać z cząsteczkami wodoru przez obecność OMS są: kwadratowo-tetrapopowa SBU M₂L₂(-COO)₄, trójkątne pryzmatyczne heksatopowe SBU M₃O₃(-COO)₆, prętopodobne SBU M₃OL₃(-Py)₃, oraz sześciennie oktatopowe SBU M₄Cl(L₄)(-tetrazolat)₈ SBU [84].

Choć, podobnie jak wodór, metal również oddziałuje z OMS zwiększając przy tym ciepło adsorpcji, to kluczową właściwością zwiększającą pojemność magazynową metanu w MOF-ach jest objętość porów. W Tabeli 5 przedstawiono przykłady zastosowania MOF-ów do magazynowania metanu. Większość MOF-ów wraz z zwiększającą się objętością porów zazwyczaj zwiększa pojemność sorpcyjną metanu osiągając maksimum pojemności przy 1 cm³/g objętości porów (przy większej objętości sorpcja maleje)[83]. Wyjątek stanowią MOF-y o akronimie HKUST-1 [85] oraz MOF-74 (Mg) i MOF-74 (Ni) [86], których pojemność magazynowania CH₄ osiąga maksimum przy objętości porów > 1 cm³/g, co jest związane z obecnością wielu OMS oraz UTSA-76, posiadających grupy pyrimidinowe [87].

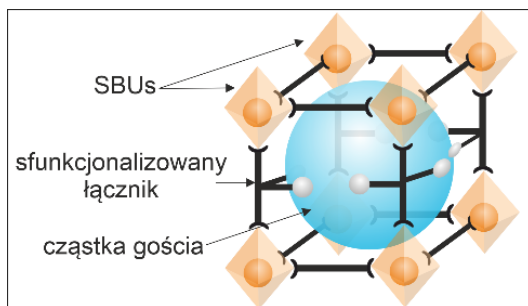
Tabela 5. Wpływ wielkości porów i obecności OMS w MOF-ach na pojemność magazynowania metanu
Table 5. Effect of pore size and presence of OMS in MOFs on methane storage capacity

Nazwa materiału	Objętość porów (cm ³ /g)	Obecność OMS	Pojemność magazynowania metanu z warunkami ciśnienia	Lit.
MOF-519	0,94	Nie	200 cm ³ /cm ³ przy 35 bar	[88]
HKUST-1	0,78	Tak	303 cm ³ /cm ³ przy 35 bar	[85]
MOF-74 (Mg)	0,69	Tak	200 cm ³ /cm ³ przy 35 bar	[86]
UTSA-76	1,09	Nie	211 cm ³ /cm ³ przy 35 bar	[87]
MOF-5	2,39	Nie	37,3 wt% przy 80 bar	[89]
MOF-177	1,83	Nie	344 cm ³ /cm ³ przy 80 bar	[89]

4.4. INNE ZASTOSOWANIA ŚRODOWISKOWE

Poza wspomnianymi przeznaczeniami, szeroko badanym obszarem zastosowań szkieletów metalo-organicznych jest kataliza w reakcjach organicznych. Właściwości, które czynią MOF-y odpowiednimi katalizatorami heterogenicznymi to: i) duża powierzchnia właściwa, umożliwiająca adsorpcję dużej ilości reagentów i zwiększająca dostępność katalizujących aktywnych miejsc dla substratów; ii) łatwa modyfikacja struktury, zarówno centrów metalicznych, jak i organicznych łączników; iii) selektywność; iv) porowatość, zwiększająca powierzchnię aktywną do reakcji chemicznych; v) stabilność strukturalna, pozwalająca na wielokrotne stosowanie bez utraty aktywności.

Osiągnięcie wewnętrznej aktywności katalitycznej następuje głównie poprzez: i) wprowadzenie otwartych węzłów metalowych (skoordynowane miejsca nienasycone, *ang.* coordinatevely unsaturated site, CUS); ii) utworzenie defektów oraz iii) bezpośrednie lub pośrednie (PSM rusztowania MOF) zastosowanie ligandu organicznego jako katalizatora [90]. Węzły metalowe MOF-ów działają jak kwasy Lewisa, ale istnieje również możliwość podstawienia łączników kwasem Brønsteda lub miejscami zasadowymi, które mogą uczestniczyć w katalizie. Defekty w MOF-ie powstają w wyniku usunięcia łącznika i prowadzą do niestechiometrycznych stosunków metalu do łącznika, co powoduje powstanie wolnych pozycji koordynacyjnych, które mogą stanowić miejsce aktywne. Szkielety metalo-organiczne mogą również odgrywać rolę pasywną jako nośniki o dużej powierzchni dla innych substancji odpowiedzialnych za aktywność katalityczną np. nośników zawierających nanocząstki lub jako prekursorzy do tworzenia nanocząstek [91]. Materiały na bazie struktur typu MOF mogą pełnić rolę jako wielofunkcyjne katalizatory ze względu na posiadanie więcej niż jednego miejsca aktywnego tj. w metalowych węzłach, na łącznikach organicznych, albo posiadanie zamkniętego gościa w porach struktury (Rysunek 6). W niektórych przypadkach stwierdzono synergiczne oddziaływanie wynikające z współpracy różnych typów miejsc aktywnych, takich jak węzły metaliczne i nanocząsteczki metali.



Rysunek 6. Różne typy miejsc aktywnych w MOF-ach: węzły metalowe, funkcjonalne łączniki organiczne i gatunki gościnnie w porach. Przygotowano na podstawie [92]

Figure 6. Various types of active sites in MOFs: metal nodes, functional organic linkers, and guest species in pores. Prepared based on [92]

W ostatnich latach katalizatory na bazie MOF-ów, zaczęto stosować również w reakcjach o znaczeniu środowiskowym ukierunkowanych na wykorzystanie surowców odnawialnych, wykorzystanie CO₂, czy depolimeryzację tworzyw sztucznych. Poniżej opisano wybrane reakcje katalityczne o znaczeniu środowiskowym, w których MOF-y pełnią rolę katalizatora.

4.4.1. Konwersja biomasy lignocelulozowej

Wykorzystanie biomasy do produkcji wysokowartościowych chemikaliów i paliw, stało się popularnym tematem badań naukowych w ciągu ostatniej dekady, wpisując się w trend stosowania zrównoważonych surowców i gospodarki o obiegu zamkniętym. Konwersja biomasy lignocelulozowej obejmuje następujące reakcje: odwodnienie cukrów, takich jak glukoza, fruktoza i ksyloza do furanów; uwodornienie furanów do wartościowych substancji chemicznych oraz przekształcenie cukrów w alkohole cukrowe. Zwykle te reakcje są katalizowane za pomocą kwasów (kwas solny, kwas maleinowy), stałych katalizatorów kwasowych (SAPO, HUSY, węgiel sulfonowany), zeolity (ZSM-5, HMOR), żywicy jonowymiennych (Amberlyst-15), katalizatorów na nośniku metalicznym (Ru/C, Pt/C, Pd/C), czy cieczy jonowych ([BMIM][Cl]). W ostatnim czasie, do tej grupy katalizatorów dołączyły MOF-y. Okazały się one efektywnym katalizatorem dla hydrolizy celulozy do glukozy, izomeryzacji glukozy, dehydratacji glukozy i fruktozy, uwodornienia hydroksymetylofurfural (HMF), utleniania HMF, konwersji fruktozy w 2,5-diformylfuran (DFF) oraz estryfikacji HMF [93,94].

W wielu publikacjach związanych z waloryzacją biomasy omówiono właściwości katalityczne struktur typu MOF, do których należą przede wszystkim HKUST-1, MIL-101 (Cr), UiO-66 i UiO-67 [91]. Ich struktury mają skoordynowane miejsca nienasycone (otwarte) o kwasowych właściwościach Lewisa w węzłach

metalicznych szkieletu, co umożliwia aktywność katalityczną [95]. Zbadano szereg MOF-ów, m.in. MIL-100 (Cr), MIL-101 (Cr), UiO-66 (Zr), MIL-53 (Al), MIL-125 (Ti), HKUST-1 (Cu), w reakcji degradacji karbometylocelulozy do HMF. Zastosowanie modyfikacji w postaci przyłączenia grupy sulfonowej (-SO₃H) pozwoliło uzyskać wysokie wydajności HMF (powyżej 79%) [96]. Wykazano, że MIL-101 (Cr) charakteryzował się lepszą aktywnością katalityczną w reakcji izomeryzacji glukozy niż MIL-100 (Cr) ze względu na większy rozmiar porów, co ułatwia dyfuzję glukozy w pory. Dodatkowo funkcjonalizacja grupami -NO₂ i -SO₃H zwiększyła aktywność katalityczną i pozwoliła na otrzymanie fruktozy z wyższą wydajnością (odpowiednio 18,4 i 21,6%) [97]. M-MOF-74 (gdzie M: Co, Ni, Mg, Zn) zastosowano do konwersji cukrów do mleczanu metylu. Wydajność otrzymywania produktu wynosiła 16, 19, 20 i 47% odpowiednio dla MOF-74 (Ni), MOF-74 (Zn), MOF-74 (Co) i MOF-74 (Mg), wykazując iż MOF-74 (Mg) posiada najlepsze właściwości katalityczne w tej reakcji, wyraźnie pokazując wpływ jonów metali na aktywność MOF-a [98]. Wartość ta dla la reakcji referencyjnej (bez katalizatora) wynosiła 7,8%, przy czym uzyskano większą ilość produktów ubocznych. Tę samą reakcję przeprowadzono w obecności ZIF-8(Zn) i ZIF-67(Co), otrzymując odpowiednio 42 i 19,1% mleczanu metylu [95]. Powodem mogą być dwa czynniki: kwasowość Lewsa węzłów metalowych (wyższa w ZIF-8) oraz wielkość kryształów, gdzie mniejsze kryształy ZIF-8 (o wielkości 150 nm) pozwalają na większą dostępność substratów do miejsc aktywnych w porównaniu z kryształami ZIF-67 (o wielkości 1 μm).

4.4.2. Cykloaddycja CO₂

Dwutlenek węgla może być alternatywnym źródłem C₁ i można go przekształcić w przydatne chemikalia np. wprowadzając CO₂ do epoksydów w celu wytworzenia cyklicznych węglanów poprzez chemiczne wiązanie. Cykliczne węglany, znajdują szerokie zastosowanie, np. jako środki alkilujące, elektrolity w akumulatorach wtórnych, monomery do syntezy poliwęglanów i polarne rozpuszczalniki aprotonowe. Do tej reakcji niezbędne są zarówno miejsca kwasowe, jak i zasadowe Lewisa. CO₂ jest aktywowany w miejscach zasadowych, tworząc karbaminiany, które reagują z epoksydami zaadsorbowanymi w miejscach kwasowych [99], dlatego MOF-y świetnie wpisują się jako katalizatory tej reakcji. Reakcje cykloaddycji mogą być katalizowane za pomocą MOF-ów, w obecności lub bez kokatalizatora np. bromku tetrabutylamoniowego (TBAB), wykorzystując różne miejsca aktywne [100]. Około 20 różnych MOF-ów, m.in. MOF-5, ZIF-8, ZIF-67, ZIF-95, MIL-101 (Cr, Fe), NU-1000 (Hf), HKUST-1, UiO-66, UMCM-1, PCN-224, VPI-100 (Cu, Ni) i ich modyfikacje [100,101], zostało przetestowanych pod kątem addycji CO₂.

ZIF-8 był pierwszym zastosowanym MOF-em jako katalizator cykloaddycji CO₂ do epichlorohydryny. Dzięki kwaśnemu centrum Lewisa-Zn i zasadowym ugrupowaniom-N, ZIF-8 pozwolił na wytworzenie węglanu chloropropylenu z wydajnością 44% przy 80 °C i 6,86 atm. CO₂. Funkcjonalizowany ZIF-8 etylenodiaminą poprawił wydajność i selektywność otrzymywania węglanu (73% i 73%) w podobnych warunkach [102]. MOF na bazie Hf, NU-1000 (Hf), został wykorzystany jako katalizator reakcji cykloaddycji CO₂ do tlenku styrenu pod ciśnieniem 1 atm., w temperaturze pokojowej w 56 h tworząc węglan styrenu. W tych samych warunkach reakcji bez katalizatora nie udało się otrzymać produktu. Katalizator był użyty 5-krotnie bez spadku aktywności [103].

Do reakcji katalitycznych w defektach strukturalnych zastosowano ZIF-8 (Zn), EN-ZIF-8 (Zn) i ZIF-67 (Co) uzyskując wydajność otrzymania cyklicznego węglanu z epichlorohydryny odpowiednio 44, 73 [102] i 97% [104]. HKUST-1 pozwolił na uzyskanie ok. 64% wydajności, w ramach cykloaddycji CO₂ do epichlorohydryny, bez kokatalizatora, katalizowanej przez centrum metaliczne [105]. Reakcje katalityczne zachodzące na łącznikach organicznych MOF-a, w szczególności funkcjonalizowanych, pozwalają na uzyskiwanie wyższych konwersji niż w przypadku ich analogów, nie zawierających dodatkowej grupy funkcyjnej. Przykładowo otrzymanie epichlorohydryny w obecności NH₂-UMCM-1 w ciągu 24 h pozwoliło na osiągnięcie wydajności 78% [106], zaś UiO-67-IL w ciągu 8 h - 95% [107].

4.4.3. Transestryfikacja triglicerydów do biodiesla

Transestryfikacja to proces, w którym ester przekształca się w inny poprzez wymianę ugrupowania alkoksylogowego, a obecność katalizatora zasadowego może przyspieszyć konwersję. Reakcja ta jest powszechnie stosowana do produkcji biodiesla. W przypadku reakcji oleju roślinnego z metanolem, ZIF-8 był w stanie całkowicie przekształcić olej roślinny w monoglicerydy w ciągu 2 h, podczas gdy w tych samych warunkach konwersja pod wpływem ZnAl₂O₄ wyniosła tylko około 55% [108]. Ze względu na kwasowość Lewisa wynikającą z obecności CUSs, MOF-5, IRMOF-10 i NH₂-MIL-53(Al) wykazywały słabą aktywność katalityczną w reakcji transestryfikacji trioctanu glicerolu metanolem, osiągając odpowiednio 10,4%, 9,2% i 3,9% konwersji. Po post-syntetycznej modyfikacji za pomocą amin (etylenodiamina, dimetyloaminopirydyna) oraz chlorowodoru (chlorowodorek 2-chlorodimetyloetyloaminy), wszystkie trzy MOF-y wykazały znacznie lepszą aktywność, uzyskując prawie 100% konwersji [109]. Cirujano i in. porównali katalityczne właściwości UiO-66 i NH₂-UiO-66, które różnią się łącznikiem (kwas tereftalowy vs. Kwas 2-aminotereftalowy), w estryfikacji kwasów tłuszczowych

i etanolu. $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ (99%) wykazywał wyższą aktywność katalityczną niż UiO-66 (64%), mimo iż wykazuje bardziej kwasowy charakter. Mechanizm opisano następująco: kwas Lewisa $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ absorbuje kwasy tłuszczowe, wzmacniając elektrofilowy charakter atomu węgla karboksylowego, zaś grupa funkcyjna $-\text{NH}_2$ działając dodatkowo poprawia nukleofilowy charakter atomu O w alkoholu poprzez addukty z wiązaniami wodorowymi, zwiększając w ten sposób aktywność katalityczną [110].

W literaturze można znaleźć doniesienia o innych MOF-ach, katalizujących tę reakcję z wysokimi wydajnościami np. $\text{ZIF-90}(\text{Zn})$ (konwersja oleju sojowego - 95.4%), modyfikowany cieczą jonową HKUST-1 (konwersja oleju sojowego - 92.3%); $\text{SO}_3\text{H-MIL-101}(\text{Fe})$ (konwersja kwasu oleinowego 95,8%), MIL-100-IL (94,6%), UiO-66-NH_2 (99%). W przypadku tych związków miejscami katalitycznymi jest łącznik organiczny, przed lub po post-syntetycznej modyfikacji łącznika z dołączonymi nowymi ugrupowaniami [111,112]. W celu zapobiegania wymywaniu miejsc aktywnych i braku utraty katalitycznych właściwości przez katalizator, MOF-y są poddawane funkcjonalizacji np. sulfonowanymi cieczami jonowymi, gdzie miejsce aktywne jest zamknięte w strukturze MOF-a bądź kapsułkowaniu aktywnych grup funkcyjnych.

4.4.4. Depolimeryzacja

Depolimeryzacja chemiczna pozwala na rozkład polimerów do ich wyjściowych oligomerów, monomerów lub innych użytecznych substancji chemicznych [113]. Glikoliza, będąca reakcją transestryfikacji, jest zwykle katalizowana za pomocą homogenicznych i heterogenicznych katalizatorów, w celu uzyskania wysokich konwersji i odzysku substratów. W literaturze istnieje niewiele prac dotyczących wykorzystania MOF-ów do recyklingu poli(tereftalanu etylenu) (PET). Jako katalizatory glikolizy PET-u zastosowano MOF-y, takie jak ZIF-8 , ZIF-67 , MOF-5 , MAF-32 i MAF-6 [114,115]. Stwierdzono, że na wydajność katalityczną wpływa powierzchnia właściwa MOF-a, a zaletą katalizatorów na bazie MOF-ów jest łatwość oddzielenia katalizatora od mieszaniny reakcyjnej poprzez wirowanie i ponowne użycie w tej samej reakcji nawet 5-krotnie [114,115]. Kompozyty na bazie MOF, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@/\text{ZIF-8}/\text{ZIF-67}$, pozwoliły na uzyskanie wysokiej konwersji PET-u i odzysku 84% monomeru, bishydroksytereftalanu etylu (BHET), w ciągu 1 h reakcji [116]. Wu i in. zastosowali Zr-MOF na bazie cyrkonu (UiO-66 , $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ i F-UiO-66) w reakcji uwodornienia PET-u do kwasu tereftalowego i tereftalanu monometylu [117]. Podczas reakcji z UiO-66 i F-UiO-66 następuje wymiana łącznika organicznego pochodzącego ze struktury MOF-a (kwas tereftalowy, kwas 2-aminoterftalowy i kwas 2-fluoroterftalowy) z powstającym w wyniku reakcji kwasem tereftalowym, powodując przejście w nową strukturę, $\text{MIL-140A}(\text{Zr})$. Ten

MOF również sprawdza się jako aktywny katalizator tej reakcji osiągając 88% wydajności, podczas gdy dla UiO-66 całkowita wydajność wynosiła 98%. Aminowy analog, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ nie przechodzi w inną formę. Wynika to prawdopodobnie z różnic w stałej dysocjacji kwasu łączników (pK_a), ligand (kwas 2-aminoteraftalowy) o wyższej pK_a , będzie trudniejszy do wymiany.

UWAGI KOŃCOWE

W pracy przedstawiono ogromne możliwości zastosowania MOF-ów w procesach służącym poprawie jakości środowiska poprzez usuwanie zanieczyszczeń, ograniczanie ich emisji, generowanie paliw czy wspomaganie reakcji organicznych wpisujących się w zasady zielonej chemii. Szerokie możliwości dopasowania właściwości MOF-ów przez regulacje parametrów syntezy lub ich modyfikację zwiększa potencjał zastosowania w różnego rodzaju procesach jako materiały funkcjonalne. Mimo, iż badania nad MOF-ami są prowadzone bardzo intensywnie od ponad dwóch dekad i wskazują na duży potencjał to potrzeba jeszcze wielu prac nad rozszerzeniem aplikacyjności i zwiększeniu ich aktywności, a także zwiększenia skali syntezy i prowadzenia samych procesów.

PODZIĘKOWANIE

P. Jutrzenka Trzebiatowska dziękuje za wsparcie finansowe w ramach grantu SONATINA finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (numer umowy: UMO 2021/40/C/ST4/00096).

M. A. Baluk dziękuje za wsparcie finansowe w ramach grantu PRELUDIUM finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (numer umowy: UMO 2023/49/N/ST5/01046).

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] O.M. Yaghi, M.J. Kalmutzki, C.S. Diercks, Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks, 2019.
- [2] B. Mohan, R. Kumari, G. Singh, K. Singh, Environ. Int., 2023, **175**, 107928.
- [3] S. Dhaka, R. Kumar, A. Deep, M.B. Kurade, S. Ji, B. Jeon, Coord. Chem. Rev., 2019, **380**, 330.
- [4] J. Łuczak, M. Kroczevska, M. Baluk, J. Sowik, P. Mazierski, A. Zaleska-Medynska, Adv. Colloid Interface Sci., 2023, **314**, 102864.
- [5] P.Z. Moghadam, A. Li, S.B. Wiggin, A. Tao, A.G.P. Maloney, P.A. Wood, S.C. Ward, D. Fairen-Jimenez, Chem. Mater., 2017, **29**.
- [6] T. Rasheed, Chemosphere, 2023, **313**, 137607.
- [7] S. Naval, A. Dhakshinamoorthy, A. Mercedes, H. Garc, 2023.
- [8] V.R. Remya, M. Kurian, Int. Nano Lett. 2018 91, 2018, **9**, 17.
- [9] C.P. Raptopoulou, Materials (Basel), 2021, **14**, 1.
- [10] M. Rubio-Martinez, C. Avci-Camur, A.W. Thornton, I. Imaz, D. Maspoeh, M.R. Hill, Chem. Soc. Rev., 2017, **46**, 3453.

- [11] K.S. Lin, A.K. Adhikari, C.N. Ku, C.L. Chiang, H. Kuo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 13865.
- [12] Y.K. Seo, G. Hundal, I.T. Jang, Y.K. Hwang, C.H. Jun, J.S. Chang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **119**, 331.
- [13] Z.Q. Li, L.G. Qiu, T. Xu, Y. Wu, W. Wang, Z.Y. Wu, X. Jiang, *Mater. Lett.*, 2009, **63**, 78.
- [14] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Armdt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.*, 2006, 626–636.
- [15] M. Klimakow, P. Klobes, A.F. Thünemann, K. Rademann, F. Emmerling, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5216.
- [16] S.S. 1, P.K.B. 2, C.A. 2, *Charact. Appl. Nanomater.*, 2018, **2**.
- [17] V.F. Yusuf, N.I. Malek, S.K. Kailasa, *ACS Omega*, 2022, **7**, 44507.
- [18] A. Pichon, S.L. James, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 1839.
- [19] H. He, R. Li, Z. Yang, L. Chai, L. Jin, S. Issaka, L. Ren, H. Wang, L. Huang, *Catal. Today*, 2020, **0**.
- [20] Y. Qian, F. Zhang, D.J. Kang, H. Pang, 2023, **1**.
- [21] P.A. Kobielska, A.J. Howarth, O.K. Farha, S. Nayak, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **358**, 92.
- [22] Z. Li, J. Yang, K. Sui, N. Yin, *Mater. Lett.*, 2015, **160**.
- [23] A. Chakraborty, S. Bhattacharyya, A. Hazra, A. Ghosha, T. Chandra Ashta, K. Maji, *ChemComm*, 2016, **13**.
- [24] M. Mon, F. Lloret, J. Ferrando-soria, C. Martí-gastaldo, D. Armentano, E. Pardo, *Angew. Chemie*, 2016, **55**, 11167.
- [25] L. Aboutorabi, A. Morsali, E. Tahmasebi, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**.
- [26] J.M. Rivera, S. Rincón, C. Ben Youssef, A. Zepeda, *J. Nanomater.*, 2016, **2016**.
- [27] M. Carboni, C.W. Abney, S. Liub, W. Lin, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 2396.
- [28] Y. Wang, Z. Liu, Y. Li, Z. Bai, W. Liu, Y. Wang, X. Xu, C. Xiao, D. Sheng, J. Diwu, J. Su, Z. Chai, T.E. Albrecht-Schmitt, *S. Wang, J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **10**.
- [29] Z. Hasan, J. Jeon, S.H. Jung, *J. Hazard. Mater.*, 2012, **209–210**, 151.
- [30] Z. Hasan, N.A. Khan, S.H. Jung, *Chem. Eng. J.*, 2015.
- [31] C. Chen, D. Chen, S. Xie, H. Quan, X. Luo, L. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**.
- [32] Y. Pan, Z. Li, Z. Zhang, X. Tong, H. Li, C. Jia, B. Liu, *J. Environ. Manage.*, 2016, **169**, 167.
- [33] A.M. Zhou, M. Wu, Yi-nan, J. Qiao, J. Zhang, A. Mcdonald, G. Li, F. Li, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **405**, 157.
- [34] A.B.A.A. Safekordi, F. Khorasheh, *J. Porous Mater.*, 2016, **21**.
- [35] X. Zhu, B. Li, J. Yang, Y. Li, W. Zhao, J. Shi, J. Gu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014.
- [36] E. Haque, J.W. Jun, S.H. Jung, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **185**, 507.
- [37] Z. Wang, Z. Liu, J. Huang, Y. Chen, R. Su, J. He, G. Lv, B. Gao, W. Zhou, Y. Wang, Z. Wang, Q. Li, *Chem. Eng. J.*, 2022, **15**.
- [38] S.H. Ghoochani, A. Heshmati, H.A. Hosseini, M. Darroudi, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2022, **101**, 34406.
- [39] H. Sepehrmansourie, H. Alamgholiloo, N.N. Pesyan, M.A. Zolfigol, *Appl. Catal. B Environ.*, 2023, **321**.
- [40] Fu-Xue Wang, C.-C. Wang, X. Du, Y. Li, F. Wang, P. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2022, **429**.
- [41] N. Abdollahi, A. Ostovan, K. Rahimi, M. Zahedi, A.Z. Moshfegh, *Inorg. Chem.*, 2021, **60**.
- [42] N. Liu, J. Wu, F. Fei, J. Lei, W. Shi, G. Quan, S. Zeng, X. Zhang, L. Tang, *Chem. Eng. J.*, 2022, **499**.
- [43] A.M. Chávez, A. Rey, J. López, P.M. Álvarez, F.J. Beltrán, *Sep. Purif. Technol.*, 2021, **255**.
- [44] Z. Zhang, Y. Li, L. Dong, Z. Yin, Z. Tian, W. Yang, Z. Yang, *Chinese Chem. Lett.*, 2023, **34**.
- [45] D. Wu, T. Hua, S. Han, X. Lan, J. Cheng, W. Wen, Y. Hu, *Chemosphere*, 2023, **327**.
- [46] H. Zhao, Y. Chen, Q. Peng, Q. Wang, G. Zhao, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, **203**.
- [47] Yiming Qin, S. Yang, X. You, Y. Liu, L. Qin, Y. Li, W. Zhang, W. Liang, *Sep. Purif. Technol.*, 2022, **296**.
- [48] S. Naghdi, M. Moheb, M. Zendeabad, 2023, **442**.
- [49] Z. Wang, H. Wang, P. Wang, X. Liu, X. Lei, R. Guo, *Coord. Chem. Rev.*, 2024, **499**, 215506.
- [50] Y. Pi, X. Li, Q. Xia, J. Wu, Y. Li, J. Xiao, Z. Li, *Chem. Eng. J.*, 2018, **337**, 351.
- [51] S. Zhao, J. Mei, H. Xu, W. Liu, Z. Qu, Y. Cui, N. Yan, *J. Hazard. Mater. J*, 2018, **351**.
- [52] P. Wang, H. Zhao, H. Sun, H. Yu, X. Quan, *RCS Adv.*, 2014, **4**, 48912.
- [53] X.-X. Zheng, L.-J. Shen, X.-P. Chen, X.-H. Zheng, C.-T. Au, L.-L. Jiang, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**.
- [54] H. Sun, X. Yu, X. Ma, X. Yang, M. Lin, M. Ge, *Catal. Today*, 2020, **355**.
- [55] Y. Bian, R. Wang, S. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2018, 15807.
- [56] B. Mohan, Riyanka, G. Singh, A. Chauhan, A.J.L. Pombeiro, P. Ren, *J. Hazard. Mater.*, 2023, **453**.
- [57] L. Yang, Y. Liu, C. Liu, F. Ye, Y. Fu, *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, **122**, 108272.
- [58] Z. Zhou, S. Li, W. Wang, D. Ma, H. Zhao, L. Jia, Y. Jia, B. Yu, *J. Mol. Struct.*, 2023, **1273**, 134310.
- [59] L. Zhang, Y. Sun, Z. Zhang, Y. Shen, Y. Li, T. Ma, Q. Zhang, Y. Ying, Y. Fu, *Biosens. Bioelectron.*, 2022, **216**, 114659.

- [60] Y. Liu, J. Fan, F. He, X. Li, T. Tang, H. Cheng, L. Li, *Surfaces and Interfaces*, 2021, **27**, 101488.
- [61] T. Wan, W. Li, Z. Chen, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2021, **199**.
- [62] J. Song, M. Huang, X. Lin, S.F.Y. Li, N. Jiang, Y. Liu, H. Guo, Y. Li, *Chem. Eng. J.*, 2022, **427**.
- [63] S. Palanisamy, D.S. Raja, B. Subramani, T.-H. Wu, Y.-M. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**.
- [64] Y. Xing, C. Zhang, X. Chen, H. Zhao, Z. Guo, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2021, **206**.
- [65] S. Ghosh, S. Biswas, *Dalt. Trans.*, 2021, **50**, 11631.
- [66] P. Wu, Q. Du, L. Chen, M. Yang, Y. Sun, H. Zhi, P. Dramou, H. He, *Microchem. Acta*, 2021, **188**.
- [67] S. Hu, J. Liu, Y. Wang, Z. Liang, B. Hu, J. Xie, W. Wong, K. Wong, B. Qiu, W. Peng, *Sensors Actuators B. Chem.*, 2023, **380**, 133379.
- [68] L. Zhang, Y. He, Y. Wu, J. Zhang, S. Li, Z. Zhang, *Food Chem.*, 2024, **436**, 137717.
- [69] R.R. Ikreedeegh, M. Tahir, *J. CO2 Util.*, 2021, **43**, 101381.
- [70] X.M. Cheng, X.Y. Dao, S.Q. Wang, J. Zhao, W.Y. Sun, *ACS Catal.*, 2021, **11**, 650.
- [71] S. Chen, G. Hai, H. Gao, X. Chen, A. Li, X. Zhang, W. Dong, *Chem. Eng. J.*, 2021, **406**, 126886.
- [72] Y. Fu, H. Yang, R. Du, G. Tu, C. Xu, F. Zhang, M. Fan, W. Zhu, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 42819.
- [73] H.Q. Xu, J. Hu, D. Wang, Z. Li, Q. Zhang, Y. Luo, S.H. Yu, H.L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 13440.
- [74] Q. Huang, Q. Niu, X.F. Li, J. Liu, S.N. Sun, L.Z. Dong, S.L. Li, Y.P. Cai, Y.Q. Lan, *Sci. Adv.*, 2022, **8**.
- [75] D. Sun, Y. Fu, W. Liu, L. Ye, D. Wang, L. Yang, X. Fu, Z. Li, *Chem. – A Eur. J.*, 2013, **19**, 14279.
- [76] I. Hod, M.D. Sampson, P. Deria, C.P. Kubiak, O.K. Farha, J.T. Hupp, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 6302.
- [77] S. Liu, F. Chen, S. Li, X. Peng, Y. Xiong, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, **211**, 1.
- [78] M.A. Baluk, P. Mazierski, A. Pieczyńska, K. Nikiforow, G. Trykowski, T. Klimczuk, A. Zaleska-Medynska, *Catal. Sci. Technol.*, 2023.
- [79] D. Sun, W. Liu, Y. Fu, Z. Fang, F. Sun, X. Fu, Y. Zhang, Z. Li, *Chem. – A Eur. J.*, 2014, **20**, 4780.
- [80] L. Tian, X. Yang, Q. Liu, F. Qu, H. Tang, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **455**, 403.
- [81] M. Zhang, Q. Shang, Y. Wan, Q. Cheng, G. Liao, Z. Pan, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **241**, 149.
- [82] Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5657.
- [83] O.M. Yaghi, M.J. Kalmutzki, C.S. Diercks, *Introd. to Reticular Chem. Met. Fram. Covalent Org. Fram.*, 2019, 1.
- [84] M. Dincă, J.R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, **47**, 6766.
- [85] A.D. Wiersum, J.S. Chang, C. Serre, P.L. Llewellyn, *Langmuir*, 2013, **29**, 3301.
- [86] J.A. Mason, M. Veenstra, J.R. Long, *Chem. Sci.*, 2013, **5**, 32.
- [87] B. Li, H.M. Wen, H. Wang, H. Wu, M. Tyagi, T. Yildirim, W. Zhou, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6207.
- [88] F. Gándara, H. Furukawa, S. Lee, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 5271.
- [89] C.C. Liang, Z.L. Shi, C.T. He, J. Tan, H.D. Zhou, H.L. Zhou, Y. Lee, Y.B. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 13300.
- [90] A. Bavykina, N. Kolobov, I.S. Khan, J.A. Bau, A. Ramirez, J. Gascon, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 8468.
- [91] A. Dhakshinamoorthy, A.M. Asiri, H. García, *Trends Chem.*, 2020, **2**, 454.
- [92] Y.B. Huang, J. Liang, X.S. Wang, R. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 126.
- [93] Y. Te Liao, B.M. Matsagar, K.C.W. Wu, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6**, 13628.
- [94] R. Fang, A. Dhakshinamoorthy, Y. Li, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 3638.
- [95] V.I. Isaeva, O.M. Nefedov, L.M. Kustov, *Catal. 2018, Vol. 8, Page 368*, 2018, **8**, 368.
- [96] G. Zi, Z. Yan, Y. Wang, Y. Chen, Y. Guo, F. Yuan, W. Gao, Y. Wang, *J. Wang, Carbohydr. Polym.*, 2015, **115**, 146.
- [97] G. Akiyama, R. Matsuda, H. Sato, S. Kitagawa, *Chem. - An Asian J.*, 2014, **9**, 2772.
- [98] X. Lu, L. Wang, X. Lu, *Catal. Commun.*, 2018, **110**, 23.
- [99] J. Liang, Z. Liang, R. Zou, Y. Zhao, J. Liang, Y.L. Zhao, Z. Liang, R. Zou, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1701139.
- [100] W.G. Cui, G.Y. Zhang, T.L. Hu, X.H. Bu, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **387**, 79.
- [101] M.L. Hu, V. Safarifard, E. Doustkhah, S. Rostamnia, A. Morsali, N. Nouruzi, S. Beheshti, K. Akhbari, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2018, **256**, 111.
- [102] C.M. Miralda, E.E. MacLs, M. Zhu, P. Ratnasamy, M.A. Carreon, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 180.
- [103] M.H. Beyzavi, N.A. Vermeulen, A.J. Howarth, S. Tussupbayev, A.B. League, N.M. Schweitzer, J.R. Gallagher, A.E. Platero-Prats, N. Hafezi, A.A. Sarjeant, J.T. Miller, K.W. Chapman, J.F. Stoddart, C.J. Cramer, J.T. Hupp, O.K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 13624.
- [104] B. Mousavi, S. Chaemchuen, B. Moosavi, Z. Luo, N. Gholampour, F. Verpoort, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 5170.
- [105] E.E. MacLs, P. Ratnasamy, M.A. Carreon, *Catal. Today*, 2012, **198**, 215.

- [106] R. Babu, A.C. Kathalikkattil, R. Roshan, J. Tharun, D.W. Kim, D.W. Park, *Green Chem.*, 2015, **18**, 232.
- [107] L.G. Ding, B.J. Yao, W.L. Jiang, J.T. Li, Q.J. Fu, Y.A. Li, Z.H. Liu, J.P. Ma, Y. Bin Dong, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 2337.
- [108] C. Chizallet, S. Lazare, D. Bazer-Bachi, F. Bonnier, V. Lecocq, E. Soyer, A.A. Quoineaud, N. Bats, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 12365.
- [109] J. Chen, R. Liu, H. Gao, L. Chen, D. Ye, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 7205.
- [110] F.G. Cirujano, A. Corma, F.X.L.I. Xamena, *Catal. Today*, 2015, **257**, 213.
- [111] X. Ma, F. Liu, Y. Helian, C. Li, Z. Wu, H. Li, H. Chu, Y. Wang, Y. Wang, W. Lu, M. Guo, M. Yu, S. Zhou, *Energy Convers. Manag.*, 2021, **229**.
- [112] L. Zhu, X.Q. Liu, H.L. Jiang, L.B. Sun, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 8129.
- [113] P.J. Trzebiatowska, 2022, **76**, 3.
- [114] Q. Suo, J. Zi, Z. Bai, S. Qi, *Catal. Letters*, 2017, **147**, 240.
- [115] R.X. Yang, Y.T. Bieh, C.H. Chen, C.Y. Hsu, Y. Kato, H. Yamamoto, C.K. Tsung, K.C.W. Wu, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, **9**, 6541.
- [116] T. Wang, C. Shen, G. Yu, X. Chen, *Fuel*, 2021, **304**, 121397.
- [117] Y. Wu, X. Wang, K.O. Kirlikovali, X. Gong, A. Atilgan, K. Ma, N.M. Schweitzer, N.C. Gianneschi, Z. Li, X. Zhang, O.K. Farha, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2022, **61**, e202117528.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 stycznia 2024 r.

