

**POLIMERY KOORDYNACYJNE WANADU
- STAN OBECNY I PERSPEKTYWY**

**VANADIUM COORDINATION POLYMERS
- STATE OF ART AND PERSPECTIVES**

Adam W. Augustyniak

*Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: adam.augustyniak@chem.uni.wroc.pl

*Pisząc ten artykuł wracałem, ze wzruszeniem myślami do naszych spotkań,
rozmów o nauce i o świecie z Panią Profesor Zofią Janas, a zwłaszcza do naszego
ostatniego spotkania, które pozostanie na zawsze w mojej pamięci.
Pani Profesor nie tak się umawialiśmy...*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Jednostki budulcowe drugiej generacji SBUs struktur MOP wanadu
2. Przykłady wielościanów metaliczno-organiczných typu MOP wanadu
3. Przykłady sieci metaliczno-organiczných typu MOF wanadu
4. Możliwości praktycznego wykorzystania materiałów MOP oraz MOF wanadu

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr Adam Augustyniak w roku 2010 ukończył studia na kierunku chemii środowiska na Uniwersytecie Wrocławskim. W 2013 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej. Obecnie pracuje jako adiunkt w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Głównym tematem jego zainteresowań naukowych jest synteza sieci metaliczno-organiczych MOF oraz ich wykorzystanie w katalizie.



<https://orcid.org/0000-0003-1963-3978>

ABSTRACT

Vanadium ions are very attractive building units owing to their coordination diversity. In recent years, metal-organic polyhedra (MOP) and metal-organic frameworks (MOFs) have gradually become attractive materials in various fields due to their unique properties. However, despite this, structures based on vanadium ions are scarce. This short perspective review paper describes representative examples of MOP and MOFs based vanadium, focusing on their structure and their applications.

Keywords: vanadium, metal-organic frameworks, metal-organic polyhedra

Słowa kluczowe: wanad, sieci metaliczno-organiczne MOFs, wielościany metaliczno-organiczne MOP

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

BDC	– ang. <i>Benzene-1,4-dicarboxylic acid</i>
BPDC	– ang. <i>Biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid</i>
BTC	– ang. <i>Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid</i>
BTEC	– ang. <i>1,2,4,5-Benzenetetracarboxylate</i>
DMBDC	– ang. <i>Benzene-1,4-dicarboxylic acid</i>
IA	– ang. <i>Benzene-1,3-dicarboxylic acid</i>
MBT	– ang. <i>Methyl phenyl sulfide</i>
MIL	– ang. <i>Material of Institut Lavoisier</i>
MOF	– ang. <i>Metal-Organic Framework</i>
MOP	– ang. <i>Metal-Organic Polyhedra</i>
NDC	– ang. <i>Naphthalene-2,6-dicarboxylic acid</i>
TBHP	– ang. <i>tert-Butyl hydroperoxide</i>

WPROWADZENIE

Historia odkrycia wanadu jest tak barwna jak jego chemia. Przyjmuje się, że wanad został odkryty dwukrotnie, po raz pierwszy w 1801 r. przez mineraloga Andrésa Manuela del Río y Fernándezę oraz w 1830 r. przez Nilsa Sefströma. Ostatecznie to szwedzki chemik Jöns Berzelius potwierdził, że każde z tych odkryć dotyczy tego samego pierwiastka. Warto wspomnieć, że oryginalnie Sefström nazwał odkryty pierwiastek nazwą *Odinuium*, następnie wraz z Berzeliusem zmienili nazwę na *Erian*. W 1831 Wohler zaproponował nazwę Sefstromium, jednak Sefström ostatecznie wybrał nazwę *Vanadin* na cześć nordyckiej bogini Vanadis [1]. Wanad jest dwudziestym najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem w skorupie ziemskiej, gdzie stanowi około 0,01% i choć jego zawartość jest podobna do zawartości Zn czy Ni, jest bardziej rozproszony w skorupie ziemskiej, w związku z czym jego występowanie jest rzadkie. Nie występuje w naturze jako wolny metal, a pochodzi ze źródeł pierwotnych, takich jak rudy, żużle metalurgiczne oraz pozostałości ropopochodne. Najważniejszymi nośnikami wanadu są minerały takie jak patronit $V(S_2)_2$, karnotyt $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, karelianit V_2O_3 , wanadynit $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(VO_4)_2$. Warto wspomnieć również, że wanad występuje w wodzie morskiej, która zawiera rozpuszczony wanadan(V) w postaci par jonowych $Na^+ [H_2VO_4]^-$ przy średnich stężeniach 35 nM, dzięki czemu wanad jest drugim najbardziej rozpowszechnionym metalem przejściowym w oceanach. Wanad w tworzonych związkach przyjmuje różne stopnie utlenienia, przeważnie od 0 do +V [2].

Kluczowy dla rozwoju związków wanadu jest rok 1927, kiedy wyizolowano wysokiej czystości metal (99,3–99,8%). Związki wanadu są powszechnie używane w wielu dziedzinach przemysłu, m.in. jako dodatek do produkcji stali, gdzie dodane w postaci węgla i azotu znacznie zwiększają jej wytrzymałość [3]. Ponadto związki wanadu, takie jak V_2O_5 i $NaVO_3$ są stosowane w ceramice jako barwniki [4]. Związki wanadu mają również dość długą tradycję w zastosowaniach katalitycznych, które dotyczą głównie reakcji utleniania, w tym procesów technicznych na dużą skalę np. katalizowana V_2O_5 produkcja kwasu siarkowego przez utlenianie SO_2 [5]. Bogactwo potencjalnych katalitycznych zastosowań związków wanadu dotyczy również reakcji polimeryzacji olefin [6], katalitycznego usuwania tlenków azotu, co ma szczególne znaczenie zwłaszcza w aspektach środowiskowych [7].

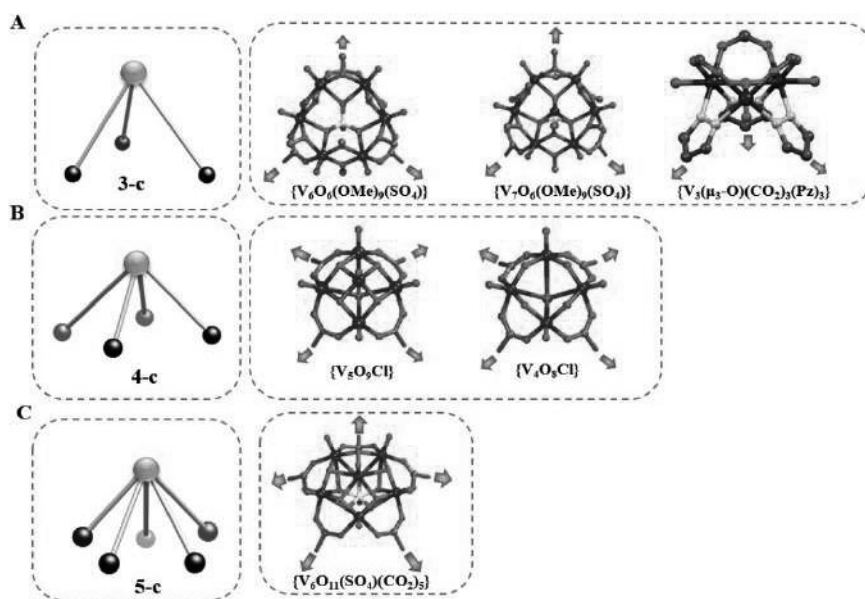
W dwóch ostatnich dekadach zaobserwowano wyraźny wzrost zainteresowania szczególną grupą związków koordynacyjnych, którymi są polimery koordynacyjne. Dowodem tego jest wciąż rosnąca liczba doniesień literaturowych w tym zakresie, zwłaszcza dotyczących tzw. sieci metaliczno-organiczných typu MOF (ang. *Metal-Organic Framework*) [8] oraz wielościanów metaliczno-organiczných typu MOP (ang. *Metal-Organic Polyhedra*) [9].

Kationy wanadu, mogą przyjmować wiele liczb koordynacji od 4 do 8, którym odpowiadają różnorodne geometrie. Stwarza to możliwość otrzymania wielo-

wymiarowych polimerów koordynacyjnych o różnorodnych topologiach, a tym samym o różnych właściwościach. Choć możliwe jest występowanie szerokiej gamy kompleksów oraz klastrów tworzonych przez wanad, zaskakująco nie ma w literaturze zbyt wielu doniesień dotyczących tej klasy związków. Praca ta przedstawia otrzymane do tej pory polimery koordynacyjne wanadu, skupiając się na ich strukturze, porowatości oraz omawiając ich praktyczne zastosowanie.

1. JEDNOSTKI BUDULCOWE DRUGIEJ GENERACJI SBUs STRUKTUR MOP WANADU

Wysokosymetryczne klastry wielordzeniowe o charakterze klasycznych wielościanów foremnych, nazwane zostały jednostkami budulcowymi drugiej generacji SBUs (ang. *Secondary Building Units*) [10]. Jony wanadu na różnych stopniach utlenienia (III-V) są idealnym wyborem do tworzenia takich struktur, ponieważ chemia koordynacyjna wanadu oferuje w tym zakresie duże możliwości. W takich strukturach można zaobserwować zarówno jednostki tetraedryczne $\{VO_4\}$, piramidy kwadratowe $\{VO_5\}$ oraz oktaedryczne $\{VO_6\}$.



Rysunek 1. Ważniejsze jednostki budulcowe drugiej generacji SBUs wanadu. Strzałkami oznaczono punkty propagacji wzrostu szkieletu koordynacyjnego

Figure 1. Vanadium representative SBUs

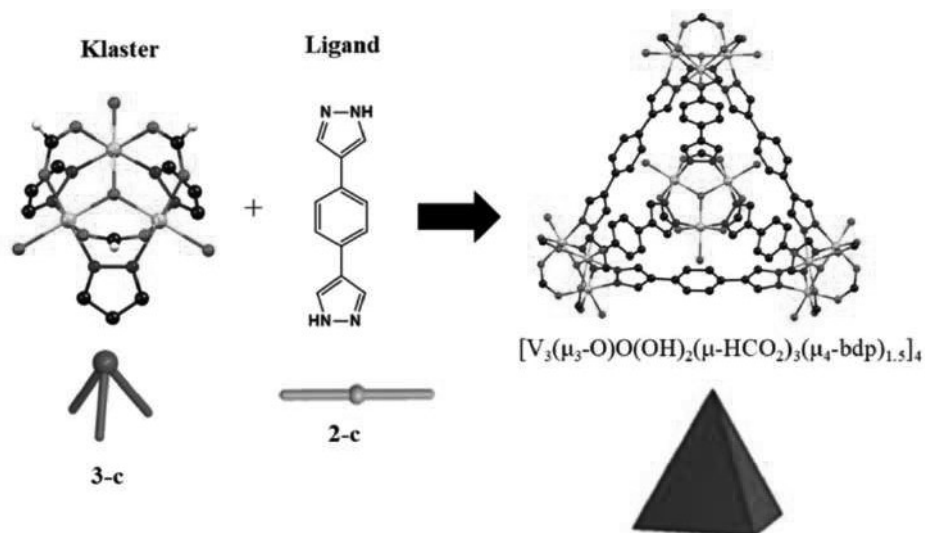
Wybrane przykłady SBUs jako jednostek drugiej generacji składające się z jonów wanadu przedstawiono na Rysunku 1 [11]. W tej grupie wyróżnia się bloki budulcowe o możliwej dołączalności wynoszącej 3, 4 oraz 5. Unikatowym przykładem klastra o dołączalności równej 3 jest układ $V_3-\mu^3$ -okso o znanym motywie trójkąta równobocznego, w którym chelatujące 3 grupy mrówczanowe oraz 3 pirazolowe skierowane są ku narożom pryzmatu trójkątnego [12]. Najbardziej popularną grupę połączeń wielordzeniowych stanowią jednak polioksowanadanowe klastry z udziałem ligandów karboksylowych. Jednym z przykładów tego typu o dołączalności równej 3 są układy alkoksy-polioksowanadanowe $\{V_6S\}$ oraz $\{V_7S\}$. W tym przypadku wzrost szkieletu koordynacyjnego możliwy jest przez trzy chelatujące grupy karboksylowe, dodatkowo struktura wewnętrzna tego klastra jest zbudowana w oparciu o mostek μ_6 -SO₄ [13-14]. Innym przykładem klastrów o dołączalności równej 4 są dwa układy $\{V_5O_9Cl\}$ oraz $\{V_4O_8Cl\}$ [15]. Pierwszy z nich posiada wierzchołkowy atom wanadu o geometrii piramidy kwadratowej i jest na +V stopniu utlenienia, natomiast cztery pozostałe posiadają geometrię oktaedryczną. Pozostałe centra wanadu połączone są przy pomocy mostka μ^4 -Cl i znajdują się na +IV stopniu utlenienia. Drugi zawiera jony wanadu(IV) połączone mostkiem μ_2 -O²⁻ znajdującym się w centralnej części klastra, oraz mostkiem μ^4 -Cl, który znajduje się poniżej płaszczyzny 4 jonów wanadu. Całość dopełniają 4 chelatujące grupy karboksylowe znajdujące się na obrzeżach klastra.

2. PRZYKŁADY WIEŁOŚCIANÓW METALICZNO-ORGANICZNYCH TYPU MOP WANADU

Projektowanie i synteza wielościanów metaliczno-organiczných typu MOP (ang. *Metal-Organic Polyhedra*) jest fascynującym obszarem badawczym [9]. Struktury MOP składają się z węzłów w postaci klastrów metali tzw. SBU jednostek budulcowych drugiej generacji oraz łączników, którymi są ligandy organiczne. Bloki budulcowe związków MOP przypominają inną klasę materiałów, którymi są sieci metaliczno-organiczne typu MOF. Takie skojarzenie jest w pewnym sensie uzasadnione, ponieważ MOP można uznać jako skończony fragment związków MOF [2].

Biorąc pod uwagę niezwykle bogatą rodzinę połączeń koordynacyjnych wanadu, nie przedstawiono w literaturze dotychczas wielu związków typu MOP zawierających jony wanadu(IV) i (V). Konstrukcja wielościanów metaliczno-organiczných typu MOP jest zgodna z regułami metody bloków budulcowych. Jednak warunkiem koniecznym do istnienia struktury MOP jest aby jednostki SBUs posiadały odpowiedni kąt zgięcia koordynujących ligandów politopowych [11]. Staranny dobór zarówno łączników organiczných oraz SBUs jest kluczem do zbudowania pożądanej topologii MOP.

Można to zilustrować w oparciu o jedyny do tej pory przedstawiony w literaturze związek wanadu z grupy MOP [12]. W obrębie sieci koordynacyjnej tego polimeru występują cztery jednostki $[V_3O_2(OH)_2(COOH)_3]$, które koordynują sześć pirazolowych mostków μ_4 -bdp (gdzie bdp = benzeno-1,4-dipirazol) stanowiących krawędzie oktaedrów. Każda jednostka SBU jest 3-dołączalna, a linker 2-koordynacyjny, w wyniku czego powstaje sieć trójwymiarowa (Rysunek 2).

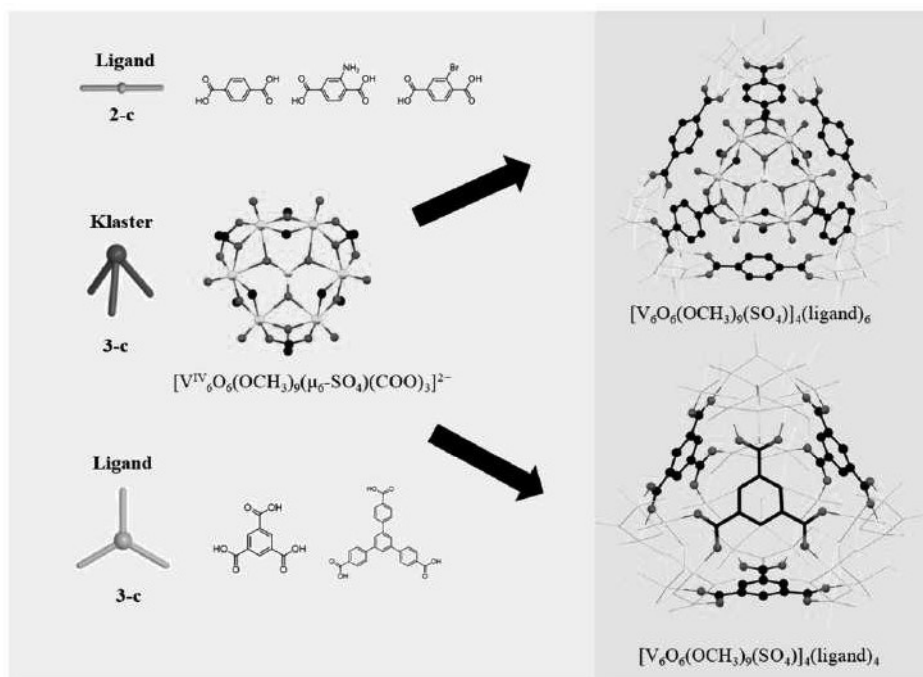


Rysunek 2. Struktura związku MOP z motywem klastra typu $V_3(\mu_3-O)$

Figure 2. Structure of MOP with $V_3(\mu_3-O)$ type cluster motif

Warto nadmienić, że jednostka SBU o dołączalności 3 powstała *in situ* w mieszaninie reakcyjnej zawierającej chlorek wanadu(III) VCl_3 , ligand BDP oraz DMF jako rozpuszczalnik. DMF odegrał tutaj podwójną rolę zarówno rozpuszczalnika, ale także jako źródło mrówczanu skoordynowanego do klastra, który powstał na skutek hydrolizy DMF w tak dobranych warunkach reakcji.

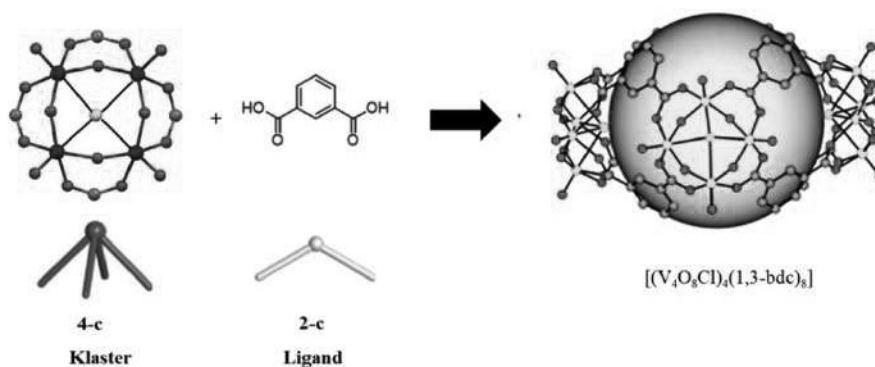
Inny doskonale ilustrujący przykład tworzenia się *in situ* innego rodzaju SBU został przedstawiony na Rysunku 3 [13].



Rysunek 3. Struktura związków MOP zawierających klaster polioksowanadany $\{V_6S\}$
 Figure 3. Structure of MOP materials based on $\{V_6S\}$ polyoxovanadate cluster

Dzięki odpowiednio dobranym warunkom syntetycznym pierwszy raz udało się otrzymać związki MOP oparte o 3-dołączalny klaster alkoksy-polioksowanadany $[V_6O_6(OCH_3)_9(\mu_6-SO_4)]$. Kluczową kwestią dla tworzenia tych struktur był dodatek do mieszaniny reakcyjnej metanolu jako rozpuszczalnika oraz użycie $VOSO_4$ jako prekursora wanadu. Podczas reakcji metanol ulega deprotonacji, w rezultacie czego powstaje mostkująca grupa metoksy $-CH_3O^-$, natomiast rdzeń klastra stabilizowany jest przez grupę μ_6-SO_4 pochodzącą z $VOSO_4$. Cechą charakterystyczną tych układów jest powstawanie tetraedrycznych klatek różniących się ligandami. Kiedy użyte zostają 2-koordynacyjne ligandy karboksylowe otrzymuje się układ typu V_4E_6 , gdzie V to wierzchołki w postaci 4 klastrów $\{V_6S\}$, a E to 6 cząsteczek liganda tworzących krawędzie tetraedru. Układ typu V_4E_6 uzyskuje się stosując ligandy o dołączalności 3, gdzie V to wierzchołki tetraedru w postaci klastrów wanadu, natomiast F oznacza ściany tetraedru tworzone przez ligandy karboksylowe.

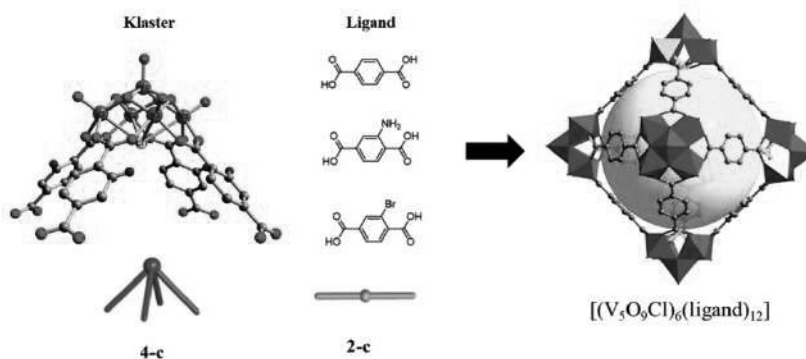
Reakcja pomiędzy VCl_3 oraz ligandem 1,3-benzenodikarboksylowym w mieszaninie wody oraz DMF prowadzi do powstania struktury przedstawionej na Rysunku 4 [16].



Rysunek 4. Struktura związków MOP zawierających klaster polioksowanadany $\{V_4Cl\}$
 Figure 4. Structure of MOP materials based on $\{V_4Cl\}$ polyoxovanadate cluster

W obrębie sieci koordynacyjnej tego polimeru występują jednostki $[V_4O_8Cl(COO)_4]^-$, które koordynują cztery karboksylanowe mostki μ -[1,3-bdc], stanowiące krawędzie klastra. Każda jednostka jest 4-dołączalna, natomiast ligand jest 2-koordynacyjny.

Niezwykle interesujące struktury MOP uzyskano w reakcji VCl_3 oraz pochodnych kwasu tereftalowego stosując mieszaninę DMF oraz etanolu jako rozpuszczalnik (Rysunek 5) [17].



Rysunek 5. Struktura związków MOP zawierających klaster polioksowanadany $\{V_5Cl\}$
 Figure 5. Structure of MOP materials based on $\{V_5Cl\}$ polyoxovanadate cluster

Powstałe oktaedryczne klatki składają się z sześciu klastrów $\{V_5O_9Cl\}$ tworzących wierzchołki oktaedru oraz 12 łączników. Każdy rdzeń $\{V_5O_9Cl\}$ jest 4-dołączalny i jest mostkowany przez 4 grupy karboksylowe tworząc anion

$[\text{V}_5\text{O}_9\text{Cl}(\text{COO})_4]^{2-}$. Ładunek anionów równoważony jest przez 12 kationów $[\text{NH}_2\text{Me}_2]^+$ powstałych z rozkładu DMF w trakcie reakcji.

3. PRZYKŁADY WIEŁOŚCIANÓW METALICZNO-ORGANICZNYCH TYPU MOF WANADU

Sieci metaliczno-organiczne MOF to krystaliczne materiały porowate, które ze względu na wyjątkowe właściwości są aktualnie niezwykle eksplorowanym obszarem badawczym [8]. W literaturze możemy spotkać zaledwie kilka przykładów sieci metaliczno-organicznych MOF wanadu. Warto zauważyć, że w porównaniu do wielościanów metaliczno-organicznych MOP, związki MOF wanadu zawierają jak do tej pory tylko dwa rodzaje węzłów metalicznych. Pierwszy z nich zawiera motyw łańcucha w postaci oktaedrów wanadu, które mostkowane są grupami $-\text{OH}$ lub $-\text{F}$, drugi natomiast to trimer wanadu mostkowany $_{3-}\text{O}^{2-}$ tzw. trójkąt karboksylanowy [18].

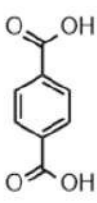
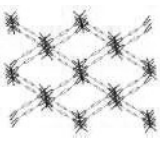
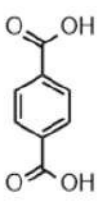

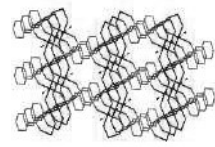

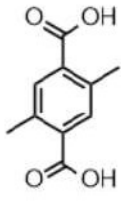
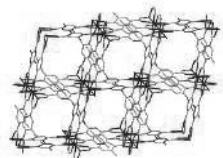
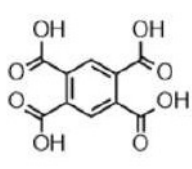
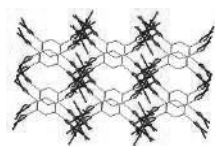
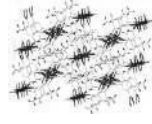
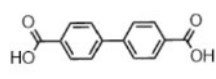
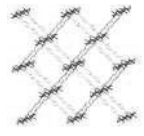
Związek o akronimie MIL-47 (MIL - akronim od *Materials of Institute Lavoisier*) był pierwszym opisanym w literaturze porowatym materiałem MOF zawierającym jony wanadu(IV) [19].

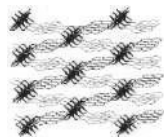
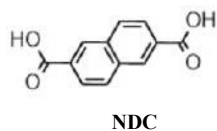
Przykłady związków MOF wanadu, które zawierają w swojej budowie nieskończone łańcuchy oktaedrów o wspólnych narożach OH^- lub F^- $[\text{V}^{\text{III}}(\text{OH}/\text{F})(\text{R}-(\text{CO}_2)_2)]$ przedstawiono w Tabeli 1. Oktaedry połączone są ze sobą przez politopowe ligandy karboksylanowe, tworząc trójwymiarowe struktury o różnych topologiach.

Co ciekawe, aktywacja termiczna tych struktur w celu usunięcia z porów cząsteczek rozpuszczalnika powoduje utlenienie jonów wanadu z +III na +IV stopień utlenienia, wówczas ugrupowanie $\text{V}^{\text{III}}-\text{OH}$ transformuje do formy wanadylowej $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$, ale topologia szkieletów pozostaje niezmienną. W przypadku MIL-47 oczekiwano występowania tzw. elastyczności szkieletu. Zauważono jednak, że forma zawierająca wanad na +IV stopniu utlenienia wykazuje znikomą elastyczność. Jednak dokładniejsze badania strukturalne wykazały, że elastyczność występuje tylko w formie związku zawierającej wanad na +III stopniu utlenienia.

W Tabeli 2 przedstawiono struktury związków MOF wanadu oparte na bryle pryzmatu trójkątnego o wzorze ogólnym $[\text{V}_3(\mu_3-\text{O})(\text{L})_6]$.

Tabela 1. Przykłady struktur MOFs wanadu
 Table 1. Overview of the reported vanadium MOFs

Klaster	Ligand	Struktura V-MOF/Akronim	Ref.
			MIL-47 [19]
			MIL-68 [20]
	BDC		MIL-71 [21]
			MOF-48 [22]
	DMBDC		
$\{V-O-V\}_\infty$			MIL-60 [23]
	BTEC		MIL-61 [23]
			COMOC-2 [24]
	BPDC		

**COMOC-3**

[25]

Tabela 2. Przykłady struktur MOFs wanadu
Table 2. Overview of the reported vanadium MOFs

Klaster	Ligand	Struktura MOF	Akronim	Ref.
	<p style="text-align: center;">IA</p>		MIL-59	[26]
$[V_3(\mu_3-O)(L)_6]$ 	<p style="text-align: center;">BTC</p>		MIL-100	[27]
	<p style="text-align: center;">BDC</p>		MIL-101	[28]

Do tej pory przedstawiono w literaturze tylko trzy związki zawierające motyw klastra w postaci tzw. trójkąta karboksylanowego. Do syntezy tych związków wykorzystano tzw. metodę hydro/solwotermalną. Przy użyciu VCl_3 jako prekursora

wanadu oraz wody jako rozpuszczalnika uzyskano MIL-59 oraz MIL-100 natomiast związek MIL-101 otrzymano używając DMF jako rozpuszczalnik. Warto podkreślić, iż odpowiednie do pomiarów rentgenostrukturalnych monokryształy otrzymano tylko dla MIL-59. Wspólną cechą strukturalną dla materiałów MIL-100 oraz MIL-101 jest występowanie 2 charakterystycznych mezoporowatych klatek. Rozmiar mniejszych klatek wynosi odpowiednio 25 i 29 Å dla MIL-100 i MIL-101. Są one zbudowane z wnek o kształcie pentagonalnym. Większe natomiast składają się z wnek o kształcie pentagonalnym i heksagonalnym.

Wykonane pomiary izoterm niskotemperaturowych N_2 pozwoliły na wyznaczenie powierzchni właściwej dla siedmiu materiałów MOF wanadu (Tabela 3). Warto zwrócić uwagę na wartości osiągnięte dla MIL-100 ($2320 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) oraz MIL-101 ($2118 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), są to najwyższe wartości jakie otrzymano do tej pory dla związków MOF wanadu.

Tabela 3. Wartości powierzchni właściwych dla związków MOF wanadu
Table 3. Surface area of Vanadium MOFs

MOF	Powierzchnia właściwa (m^2g^{-1}) ^a
MIL-47	930
MIL-48	180
MIL-68	603
MIL-71	72
COMOC-2	2335 ^b
MIL-100	2320
MIL-101	2118

^a Powierzchnia wg modelu BET (Brunauer-Emmett-Teller)

^b Powierzchnia wg modelu Langmuira

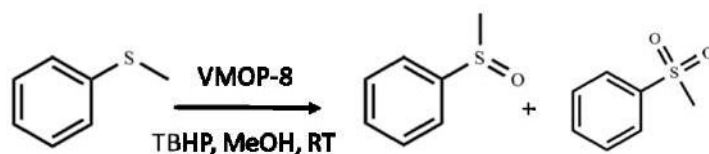
4. MOŻLIWOŚCI PRAKTYCZNEGO ZASTOSOWANIA MATERIAŁÓW MOP ORAZ MOF WANADU

Ograniczona liczba opisanych struktur zarówno MOP jak i MOF wanadu powoduje, że aplikacyjny charakter tych materiałów jest stosunkowo niewielki. Z racji tego, że są to materiały porowate część aplikacyjna dotyczyła właściwości sorpcyjnych względem cząsteczek gazowych, w tym również separacji mieszanin gazów. Część prac przedstawionych w literaturze skupia się głównie na ocenie związków MOF wanadu jako heterogenicznych katalizatorów w reakcjach katalitycznego utleniania.

Niezwykle interesujący przykład wykorzystania porowatego związku MOP o powierzchni właściwej BET wynoszącej $260 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ do rozdzielania mieszaniny gazów N_2/CO_2 oraz par benzenu/cykloheksenu przedstawiono w opracowaniu [12].

Przedstawione wyniki wskazują, że materiał absorbuje CO₂ z selektywnością α względem N₂ $\alpha_{(CO_2/N_2)} = 60-25$, w zależności od ciśnienia. Dodatkowo wykazano, że możliwe jest rozdzielanie mieszaniny par benzenu i cykloheksanu, co jest niezwykle obiecującą właściwością ze względu na zbliżone temperatury wrzenia tych związków, które uniemożliwiają rozdział tradycyjną destylacją.

Procesy katalityczne odgrywają aktualnie kluczową rolę w przemyśle farmaceutycznym. Produkty takich reakcji są ważnymi surowcami w produkcji leków oraz ich komponentów. Związki zawierające sulfotlenową grupę funkcyjną znane są jako leki stosowane do leczenia np. choroby wrzodowej. Su i wsp. [11] ocenili aktywność katalityczną związku MOP wanadu oznaczonego jako VMOP-8 w reakcji sulfooksydacji siarczków. Jako modelową reakcję autorzy wybrali utlenianie prochiralnego siarczku fenylo-metylowego (MBT = *ang. methyl phenyl sulfide*) (Rysunek 6). Konwersja MBT wynosiła 90% w ciągu zaledwie 10 min, kiedy reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej.



Rysunek 6. Utlenianie siarczku fenylo-metylowego katalizowane VMOP-8
Figure 6. Sulfoxidation reaction with MBT as an example under VMOP-8

Materiały MOF na bazie wanadu takie jak MIL-47, MOF-48, COMOC-3 wykorzystano również jako katalizatory utleniania w fazie ciekłej cykloheksenu z dobrą wydajnością używając TBHP jako utleniacz. Dla związku MIL-47 autorzy zaproponowali najbardziej prawdopodobny mechanizm reakcji. TBHP w pierwszej kolejności koordynuje do centrów wanadowych z utworzeniem kompleksu alkiloperoakso. Następnie możliwe są dwie ścieżki reakcji, pierwsza prowadzi do bezpośredniego powstania tlenku cykloheksenu. Druga natomiast obejmuje mechanizm rodnikowy, gdzie następuje homolityczne rozszczepienie wiązania nadtlenowego, a wanad zmienia stopień utlenienia z +IV na +V. Warto zaznaczyć fakt, że autorzy potwierdzili stabilność strukturalną badanego materiału po reakcji katalitycznej, ponieważ powszechnie wiadomo, że materiały tego typu charakteryzują się dość dużą nietrwałością w trakcie zazwyczaj wymagających warunków reakcji.

Inny rodzaj wykorzystania materiałów MOF na bazie wanadu obejmował adsorpcję oraz separację gazów takich jak N₂, CO₂ oraz CH₄. Materiały te wykorzystano również do rozdziału izomerów ksyleny oraz etylobenzenu. Szczegóły tych eksperymentów czytelnik znajdzie w opracowaniach [18].

UWAGI KOŃCOWE

W artykule przedstawiono aktualny przegląd przedstawionych w literaturze wielościanów metaliczno-organicznych typu MOP oraz sieci metaliczno-organicznych typu MOF zawierających jony wanadu(III) i (IV). Jak dotąd przedstawiono ograniczoną liczbę aplikacji związków MOP oraz MOF na bazie wanadu. Jest to prawdopodobnie spowodowane niewielką liczbą zgłoszonych materiałów. W ostatnim czasie jednak liczba prac dotyczących wielościanów metaliczno-organicznych MOP sukcesywnie rośnie, co z pewnością przyczyni się do rozszerzenia aplikacji tych związków. Z przytoczonych przykładów jednoznacznie wynika, że nowe materiały MOP oraz MOF oparte o jony wanadu(III-V) mają ogromny potencjał i warto poszukiwać nowych materiałów tego typu, dlatego synteza polimerów koordynacyjnych wanadu powinna się stale rozwijać.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] D. Rehder, *Bioinorganic Vanadium Chemistry*, John Wiley & Sons, 2008.
- [2] D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta*, 2017, **455**, 378.
- [3] B. Li, B. Qian, Y. Xu, Z. Liu, J. Zhang, F. Xuan, *Mat. Sci. Eng. A*, 2019, **745**, 495.
- [4] M. Llusar, J.B. Vicent, J. Badenes, M.A. Tena, G. Monrós, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **15**, 2647.
- [5] I.E. Wachs, *Appl. Catal. A*, 2011, **391**, 36.
- [6] J.Q. Wu, Y.S. Li, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2303.
- [7] S.G. Lee, H.J. Lee, I. Song, S. Youn, D.H. Kim, S.J. Cho, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 12702.
- [8] A.W. Augustyniak, A.M. Trzeciak, *Wiadomości Chemiczne*, 2019, **73**, 221.
- [9] S. Lee, H. Jeong, D. Nam, M. Soo Lah, W. Choe, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 528.
- [10] Z. Stasicka, G. Stochel, *Podstawy i perspektywy chemii koordynacyjnej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, tom II, 2017.
- [11] H.M. Gan, Ch. Qin, L. Zhao, C. Sun, Xi.-L. Wang, Z. M. Su, *Cryst. Growth Des.*, 2021, doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01375.
- [12] A.W. Augustyniak, M. Fandzloch, I. Łakomska, M. Domingo, J.A.R. Navarro, *Chem. Comm.*, 2015, **51**, 14724.
- [13] Y.T. Zhang, X.L. Wang, S.B. Li, Y.R. Gong, B.Q. Song, K.Z. Shao, Z.M. Su, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 9632.
- [14] Y.T. Zhang, S.B. Li, X.L. Wang, Y.R. Gong, K.Z. Shao, Z.M. Su, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 14898.
- [15] Y.T. Zhang, X.L. Wang, S.B. Li, B.Q. Song, K.Z. Shao, Z.M. Su, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 8770.
- [16] Z.X. Zhang, W.Y. Gao, L. Wojtas, Z.J. Zhang and M.J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 9223.
- [17] Y.T. Zhang, X.L. Wang, E.L. Zhou, X. S. Wu, B.Q. Song, K.Z. Shao, Z.M. Su, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 3698.
- [18] P. Van Der Voort, K. Leus, Y.Y. Liu, M. Vandichel, V. Van Speynroeck, M. Waroquier, S. Biswas, *New. J. Chem.*, 2014, **38**, 1853.
- [19] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Ferey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 281.
- [20] K. Barthelet, J. Marrot, G. Ferey, D. Riou, *Chem. Commun.*, 2004, 520.
- [21] K. Barthelet, K. Adil, F. Millange, C. Serre, D. Riou, G. Ferey, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 2208.
- [22] A. Phan, A.U. Czaja, F. Gandara, C.B. Knobler, O.M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 7388.
- [23] K. Barthelet, D. Riou, M. Nogues, G. Ferey, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 1739.

-
- [24] Y.Y. Liu, S. Couck, M. Vandichel, M. Grzywa, K. Leus, S. Biswas, D. Vollmer, J. Gascon, F. Kapteijn, J.F. M. Denayer, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, P. Van der Voort, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 113.
- [25] Y.Y. Liu, K. Leus, M. Grzywa, D. Weinberger, K. Strubbe, H. Vrielinck, R. Van Deun, D. Volkmer, V. Van Speybroeck, P. Van der Voort, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 2819.
- [26] K. Barthelet, D. Riou, G. Ferey, *Chem. Commun.*, 2002, 1492.
- [27] A. Lieb, H. Leclerc, T. Devic, C. Serre, I. Margiolaki, F. Mahjoubi, J.S. Lee, A. Vimont, M. Daturi, J.S. Chang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **157**, 18.
- [28] S. Biswas, S. Couck, M. Grzywa, J. F. M. Denayer, D. Volkmer, P. Van der Voort, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 2481.

Praca wpłynęła do Redakcji 25 stycznia 2021 r.